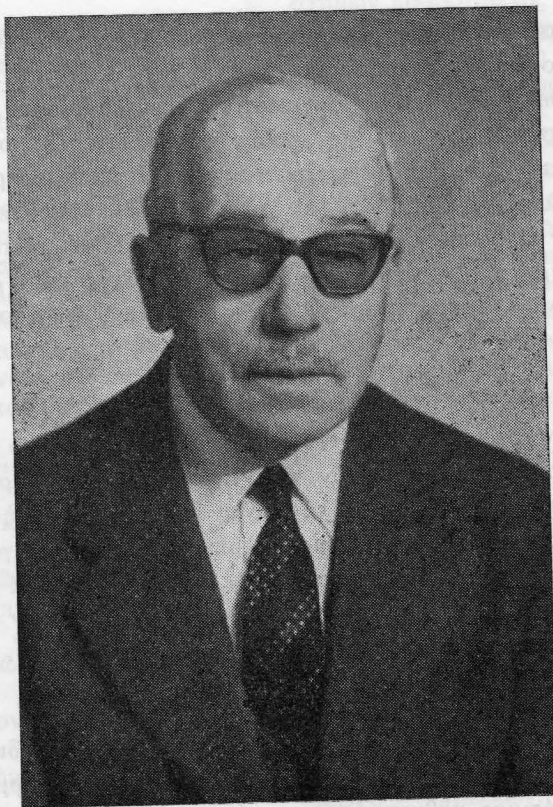


## Η ΕΒΔΟΜΗΚΟΝΤΑΕΤΗΡΙΣ ΤΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΤΡΥΦΩΝΟΣ ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ \*



Ο έορτασμός τής εβδομηκονταετηρίδος του καθηγητού κ. Καραντάση συμπίπτει μ' ένα άλλο αξιοσημείωτον γεγονός τής ζωής του. Προσεχώς συμπληροῦνται πενήκοντα ἔτη ἀπὸ τότε, πὸ εἰσηλθεν εἰς τὴν Δημοσίαν Ὑπηρεσίαν. Ἐπὶ ἥμισυ περίπου αἰῶνα ὑπηρέτησεν ὁ κ. Καραντάσης τὸ Ἑλληνικὸν Κράτος, ἐν εἰρήνῃ καὶ ἐν πολέμοις, εἰς ἐνδόξους καὶ τραγικὰς περιόδους, ὡς ἀξιωματικὸς, ὡς ἐπιμελητὴς πανεπιστημιακῶν ἐργαστηρίων, ἐπὶ μίαν σχεδὸν τριακονταετίαν ὡς καθηγητὴς τῶν Πανεπιστημίων μας.

Τὸ «ὕπηρετεῖν» εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ κ. Καραντάση δὲν ἐπισημαίνει ἀπλῶς ὑπαλληλικὴν ιδιότητα, ἀλλὰ σημαίνει κυρίως ἀπεριόριστον ἀγάπην εἰς τὴν Πατρίδα, πλήρη ἀφοσίωσιν εἰς τὸ καθῆκον, ὑποδειγματικὴν ἀξιοπρέπειαν καὶ ἀρετὴν εἰς τὴν δημοσίαν καὶ ἰδιωτικὴν ζωὴν.

\* Σημ. Διευθ. Τὸ παρὸν ἄρθρον ἐστάλη ὑπὸ τοῦ καθηγητού κ. Λ. Ζέρβα ἐξ Ἠνωμένων Πολιτειῶν Ἀμερικῆς, (Laboratory of Biochemistry, National Cancer Institute, Bethesda 14, Md.).

Κύριον μέλημα τοῦ κ. Καραντάση, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς πανεπιστημιακῆς του δράσεως, ὑπῆρξεν ἡ ἐξυπηρέτησις τοῦ φοιτητοῦ, τὸ δὲ πάθος του ἦτο ἡ στοργὴ πρὸς αὐτόν. Ἔχει πάντοτε προσωπικὴν ἀντίληψιν, ὄχι μόνον τῶν ἱκανοτήτων, ἀλλὰ καὶ τοῦ χαρακτῆρος, τῆς ἰδιορρυθμίας, ἀκόμη καὶ τῶν προσωπικῶν ὑποθέσεων τῶν φοιτητῶν του. Καὶ ὅταν κάποτε ὑψώνει τὴν φωνὴν του, οὐδεὶς δυσανασχετεῖ. Ὁ φοιτητὴς εἶναι πεπεισμένος περὶ τοῦ ἀμερίστου ἐνδιαφέροντος τοῦ καθηγητοῦ πρὸς αὐτόν.

Ὅταν ἀνέλαβε τὰ καθήκοντά του ὡς καθηγητῆς τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, τὸ ἐργαστήριόν του ἀπετελεῖτο ἀπὸ ἓν μικρὸν γραφεῖον καὶ δύο καθίσματα. Ἐντὸς δύο ἐτῶν, χάρις εἰς τὰς ἀόκνους προσπάθειάς του καὶ τὰς ὀργανωτικὰς του ἱκανότητας, τὸ ἐργαστήριον Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης δὲν ἦτο ἀπλῶς τὸ καλλίτερον τοῦ εἴδους του ἐν Ἑλλάδι, ἀλλὰ ἠδύνατο νὰ παραβληθῆ, ἀπὸ ἀπόψεως ἐγκαταστάσεων καὶ λειτουργίας, μὲ πολλὰ τῆς Δυτικῆς Εὐρώπης. Παραλλήλως, τὴν ἀφοσίωσιν εἰς τὸ καθῆκον μετέδιδε εἰς κάθε συνεργάτην του καὶ οὕτω τὸ ἐργαστήριον δὲν ἔκαμνε ἐντύπωσιν μουσείου, ἀλλὰ ζωντανοῦ ὀργανισμοῦ. Πάντα ταῦτα — δημιουργία συγχρονισμένου ἐργαστηρίου καὶ ὑποδειγματικὴ λειτουργία αὐτοῦ — συνέχισε καὶ ὡς καθηγητῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν καὶ Διευθυντῆς τοῦ Ἐργαστηρίου Ἀνοργάνου Χημείας αὐτοῦ.

Ὁ κ. Καραντάσης δὲν ἐθεώρει τὸν ἑαυτὸν του ὡς ἐκπληροῦντα τὸ καθῆκον του μὲ διδασκαλίαν καὶ μὲ τὴν πρότυπον λειτουργίαν τῶν φροντιστηριακῶν καὶ ἐργαστηριακῶν ἀσκήσεων. Συγκαταλέγεται εἰς τοὺς ὀλίγους Ἑλληνας, οἱ ὅποιοι παρουσιάζουν τὴν Ἑλλάδα εἰς τὸν διεθνεῆ στίβον τῆς ἐπιστημονικῆς ἀμίλλης. Σωρεῖα πρωτοτύπων ἀξιολόγων ἐργασιῶν ἐξεπονήθησαν ὑπὸ τὴν διεύθυνσίν του εἰς τὰ ἐργαστήρια Θεσσαλονίκης καὶ Ἀθηνῶν καὶ ἐδημοσιεύθησαν εἰς ἐπίσημα καὶ ἔγκυρα περιοδικὰ τοῦ ἐξωτερικοῦ. Καὶ μόνον τὸ τελευταῖον τοῦτο γεγονός, θὰ ἦρκει νὰ καταστήσῃ τὸν κ. Καραντάσην ἄξιον ἐθνικῆς ἀναγνώρισεως.

Οἱ συνάδελφοί του, οἱ συνεργάται του καὶ οἱ φοιτηταὶ χαίρουν ἰδιαιτέρως, διότι ὁ τερματισμὸς τῆς ἐπισήμου ὑπηρεσίας τοῦ κ. Καραντάση δὲν σημαίνει καὶ τερματισμὸν τοῦ πανεπιστημιακοῦ του ἔργου. Ὡς ὁμότιμος καθηγητῆς προσφέρει, καὶ εὐχόμεθα νὰ προσφέρῃ ἀκόμη ἐπὶ μακρὸν, τὰς σπουδαίας ὑπηρεσίας του εἰς τὸ Ἴδρυμα καὶ εἰς τοὺς φοιτητάς.

ΛΕΩΝΙΔΑΣ Θ. ΖΕΡΒΑΣ

Ὁ κ. Τ.  
 Φαρμακευ  
 κοσμημα  
 τῶν. Πτυχ  
 τῶν καὶ μ  
 sporat d  
 επιστημ  
 Διετέλε  
 εἰς τὸ Φα  
 Ἀθηνῶν.  
 Ἀστυχ  
 τῆς τῆς  
 Σχολῆν, τ  
 παρελητέ  
 κομικῶν  
 Ἀπὸ τ  
 ἴσσε τακ  
 επιστήμ  
 μέχρι τοῦ  
 σο Χημ  
 Διετέλε  
 λονίκης.  
 τοῦ Πανε  
 Θεσικομ  
 ἰτην.  
 Μέλος  
 τοῦ 1922  
 Μέλος  
 τοῦ 1946  
 Ἐτυχε  
 1. Che  
 2. Στρ  
 3. Διο  
 4. Στο  
 5. Στο  
 6. Με  
 7. Ἐπ  
 8. πielle  
 9. Διετέ  
 10. Το κα  
 11. πείναι  
 12. εἰς τῆς  
 13. τῶν  
 14.  
 15.  
 16.  
 17.  
 18.  
 19.  
 20.

Ὁ κ. Τρύφων Καραντάσης εἶναι πτυχιούχος τοῦ Φαρμακευτικοῦ καὶ Χημικοῦ Τμήματος τῆς Φυσι-  
κομαθηματικῆς Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθη-  
νῶν. Πτυχιούχος τοῦ Ἐργαστηρίου τῶν Νομισμά-  
των καὶ μεταλλείων τῶν Παρισίων. Διδάκτωρ (Do-  
ctorat d' État) τῆς Faculté des Sciences τοῦ Πα-  
νεπιστημίου τῶν Παρισίων.

Διετέλεσε βοηθὸς καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐπιμελητὴς  
εἰς τὸ Φαρμακευτικὸν Χημεῖον τοῦ Πανεπιστημίου  
Ἀθηνῶν.

Ἀστυχημικὸς Ἀθηνῶν καὶ Θεσσαλονίκης, καθη-  
γητὴς τῆς Χημείας εἰς τὴν Στρατιωτικὴν Ἱατρικὴν  
Σχολήν, τὴν Σχολὴν Ἐφαρμογῆς Ἀξιωματικῶν Ἐ-  
πιμελητείας καὶ τοῦ Σχολείου Ἐφαρμογῆς Ὑγειο-  
νομικῶν Ἀξιωματικῶν.

Ἀπὸ τοῦ ἔτους 1928 μέχρι τοῦ ἔτους 1939 διετέ-  
λεσε τακτικὸς καθηγητὴς τῆς Χημείας εἰς τὸ Πα-  
νεπιστήμιον Θεσσαλονίκης, ἀπὸ δὲ τοῦ ἔτους 1939  
μέχρι τοῦ 1957 τακτικὸς καθηγητὴς τῆς Ἀνοργά-  
του Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

Διετέλεσε Πρύτανης τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσα-  
λονίκης, Κοσμητῶρ τῆς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς  
τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Κοσμητῶρ τῆς  
Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀ-  
θηνῶν.

Μέλος τῆς Société Chimique de France ἀπὸ  
τοῦ 1922.

Μέλος τῆς American Chemical Society ἀπὸ  
τοῦ 1946.

Ἔτυχε τῶν κάτωθι τιμητικῶν διακρίσεων :

1. Chevalier de l'ordre Nationale de la Légion  
d'Honneur (1937).
2. Στρατιωτικὰ μετάλλια τῶν Βαλκανικῶν πολέ-  
μων 1912—1913.
3. Διασμμαχικὸν μετάλλιον τοῦ πρώτου Παγκο-  
σμίου πολέμου 1914—1918.
4. Σταυρὸς τῶν Ταξιαρχῶν τοῦ Τάγματος τοῦ  
Φοίνικος.
5. Σταυρὸς τοῦ Σωτήρος.
6. Μετάλλιον Στρατιωτικῆς ἀξίας.
7. Ἐπίτιμον μέλος τῆς Société de Chimie Indus-  
trielle.

Διετέλεσεν ὑπουργὸς τῶν Μεταφορῶν (1945).

Τὸ καθαρῶς ἐπιστημονικὸν ἔργον τοῦ κ. Καραντά-  
ση εἶναι ἀξιολόγον καὶ ἐπεκτείνεται εἰς πολλοὺς το-  
μῆς τῆς Χημείας. Μεγάλος ἀριθμὸς πρωτοτύπων ἐρ-  
γασίων του ἐδημοσιεύθη εἰς τὰ ἀκόλουθα περιοδικά :

- I. Comptes Rendus de Séances de l'Académie  
des Sciences (Paris).
- II. Bulletin de la Société Chimique de France.
- III. Journal de Pharmacie et de Chimie.
- IV. Bulletin des Sciences Pharmacologiques.
- V. Journal de Physique et de Radium.
- VI. Annales de Chimie.
- VII. Physica.

Τὸ γεγονός ὅτι ὑπῆρξε μαθητὴς καὶ ἐπὶ σειρὰν  
τῶν συνεργάτης τῶν καθηγητῶν G. Urbain καὶ  
V. Auger, οἱ ὅποιοι ὑπῆρξαν ἐκ τῶν σημαντικωτέ-  
ρων ἐρευνητῶν εἰς τὸν τομέα τῶν συμπλόκων ἀλά-  
των, εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὸν ἀρχικὸν προσανατο-

λισμὸν τοῦ κ. Καραντάση εἰς τὴν Χημείαν τῶν  
συμπλόκων ἐνώσεων εἰς τὴν ὁποίαν καὶ ἔχει νὰ  
παρουσιάσῃ σημαντικὸν ἀριθμὸν ἀξιολόγων πρωτο-  
τύπων ἐργασιῶν. Ἠσχολήθη κυρίως μὲ τὰ ἀλογο-  
νοῦχα καὶ ἰδίᾳ τὰ ἰωδιοῦχα καὶ τὰ κυανιοῦχα σύμ-  
πλοκα ἄλατα τῶν στοιχείων μεταβλητοῦ σθένους,  
τὰ ὅποια ἀποτελοῦν ἓνα ἐκ τῶν δυσκόλων τομέων  
τῆς Ἀνοργάνου Χημείας τόσον ἀπὸ πειραματικῆς  
ὄσον καὶ ἀπὸ θεωρητικῆς ἀπόψεως. Μόνον δὲ ἐπι-  
στήμων προικισμένος μὲ τὴν ἐργατικότητα, ἐπιμο-  
νὴν καὶ εὐσυνειδησίαν τοῦ κ. Καραντάση θὰ ἦτο  
δυνατὸν νὰ ἀναπτύξῃ τὸν δύσκολον αὐτὸν τομέα.

Ὁ μέγας ἀριθμὸς συμπλόκων ἐνώσεων, τὰς  
ὁποίας παρεσκεύασε καὶ ἐμελέτησεν, εἶναι ἀποτέ-  
λεσμα μακρᾶς καὶ δυσκόλου πειραματικῆς ἐργα-  
σίας. Αἱ ὡς ἄνω ἐργασίαι ἀναφέρονται καὶ εἰς  
κλασσικὰ συγγράμματα Χημείας.

Ἐκτὸς ὅμως τοῦ τομέως τῶν συμπλόκων διπλῶν  
κ.λ. ἀλάτων αἱ ἐπιστημονικαὶ ἐργασίαι τοῦ κ. Κα-  
ραντάση ἀναφέρονται καὶ εἰς τὴν γενικὴν Χημείαν  
μετ' ἀξιολόγων ἀποτελεσμάτων ἐπὶ τοῦ μηχανισμοῦ  
ἀντιδράσεων ἀναφερομένων εἰς τὴν ἀμοιβαίαν ἀν-  
τικατάστασιν τῶν ἀλογόνων πλείστων ἀλογονού-  
χων ἐνώσεων μεγάλου ἀριθμοῦ στοιχείων.

Εἰς τὸν τομέα τῆς τοξικολογίας ὁ κ. Καραντά-  
σης ἠσχολήθη μὲ τὴν μελέτην τῆς τοξικότητος  
τῶν ἐνώσεων τοῦ βολφραμίου καὶ μολυβδαινίου αἱ  
ὁποῖαι, ὡς διεπίστωσε, παρουσιάζουν βραδείαν δη-  
λητηριώδη δρᾶσιν προκαλοῦσαν τὸν θάνατον δι'  
ἀσφυκτικῶν φαινομένων. Ἠσχολήθη ἐπίσης μὲ τὴν  
προέλευσιν τῶν μικρῶν ποσοτήτων ἀρσενικοῦ εἰς  
ἀλκοολοῦχα ποτὰ ὑποδείξας μέθοδον προσδιορι-  
σμοῦ αὐτοῦ.

Εἰς τὴν ἀναλυτικὴν Χημείαν εἰσήγαγε τὴν χρη-  
σιμοποίησιν τοῦ τετραχλωριοκασσιτερώδους κα-  
λίου διὰ τὴν τιτλοδότησιν ὑπερμαγγανικῶν διαλυ-  
μάτων καὶ εἰς τὸν ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν  
διαφόρων μετάλλων. Ἡ μέθοδος δὲ αὐτὴ ἐφηρμό-  
σθη ὑπὸ πλείστων ἐρευνητῶν.

Πλείσται τέλος ἐπιστημονικαὶ ἐργασίαι τοῦ κ.  
Καραντάση ἀναφέρονται εἰς τὸν τομέα τῆς μαγνη-  
τοχημείας.

Ἀναλυτικῶς αἱ ὑπὸ τοῦ κ. Καραντάση δημοσι-  
ευθεῖσαι πρωτότυποι ἐργασίαι εἰς τοὺς ὡς ἄνω ἀνα-  
φερθέντας ἐπιστημονικοὺς τομεῖς εἶναι αἱ ἀκό-  
λουθοι :

**Τομεὺς συμπλόκων, διπλῶν κ.λ. ἀλάτων.**

1. Recherches sur les complexes de l'iodure  
stannique. (Συνεργ. V. Auger).
2. Sels complexes de l'iodure stanneux avec  
les iodures de rubidium et de césium. (Συνεργ.  
V. Auger).
3. Sur la préparation du biiodure d'arsenic.
4. Essais de préparation de composés iodés et  
soufrés.
5. Recherches sur les complexes de l'iodure  
stanneux.
6. Recherches sur le chloro — iodure, le bro-  
mo — iodure et chloro — bromure stanneux.

7. Recherches sur les complexes des idures stannique et stanneux.

8. Action de l' ammoniac et des amines sur le tétraïodure de germanium. (Συνεργ. Α. Καπάτου).

9. Action de l'acide cyanhydrique sur les halogénures des métaux trivalents et tétravalents.

10. Sur le tétraïodure de germanium et son action sur l' urotropine et la caféine. (Συνεργ. Α. Καπάτου).

11. Sur quelques complexes du bromure germaneux avec le bromure de césium et les bromures de bases organiques. (Συνεργ. Α. Καπάτου).

12. Sur les complexes iodés du germanium divalent. (Συνεργ. Α. Καπάτου).

13. Sur les hexaïodotellurates des amines aromatiques et des bases hétérocycliques. (Συνεργ. Α. Καπάτου).

14. Sur la préparation des diiodures de stannolcoyles et leur action sur les amines aromatiques. (Συνεργ. Κ. Βασιλειάδου).

15. Sur des nouvelles combinaisons oxyiodés des dérivés dialcoylés de l' étain. (Συνεργ. Κ. Βασιλειάδου).

16. Sur les chromithiocyanates de thallium, argent, plomb, mercure et platine. (Συνεργ. Π. Σακελλαρίδη).

17. Action de l'acide amidosulfonique sur l' iodure d' ammonium. Préparation du triiodure d' ammonium. (Συνεργ. Π. Σακελλαρίδη).

18. Sur les nickelocyanures de glucinium, zinc, cadmium, gallium, thallium et néodyme. (Συνεργ. Π. Σακελλαρίδη).

#### Τομὲς Γενικῆς Χημείας.

1. Doubles décompositions entre les halogénures d' étain, arsenic, antimoine, bismuth, silicium, titane.

2. Doubles décompositions entre les halogénures de phosphore étain, arsenic, antimoine, plomb, bismuth, silicium, titane, zirconium et thorium.

3. Doubles décompositions entre les halogénures de germanium et les halogénures des éléments trivalents, tétravalents et bivalents.

#### Τομὲς Τοξικολογίας.

1. Pain consommé par des soldats grecs prisonniers en Asie - Mineure.

2. Sur la toxicité de composés du tungstène et du molybdène.

3. Dosage de l' Arsenic dans le vin.

#### Τομὲς Ἀναλυτικῆς Χημείας.

1. Emploi dans l' analyse titrimétrique du Stannochlorure de potassium dihydraté. (Συνεργ. Α. Καπάτου).

2. Emploi du Stannochlorure de potassium dihydraté dans le dosage volumétrique du vanadium et du molybdène. (Συνεργ. Αικ. Στάθη).

#### Τομὲς Μαγνητοχημείας.

1. Mesure du moment atomique du rhénium tétravalent. (Συνεργ. Ν. Περάκη - Α. Καπάτου).

2. Sur les cobaltcyanures des Terres rares. Préparation et propriétés magnétiques (Συνεργ. Ν. Περάκη - Κ. Βασιλειάδου).

3. Déviations à la loi de Curie - Weiss dans les composés cuivrés. (Συνεργ. Ν. Περάκη - Ε. Serres).

4. Étude thermomagnétique des amidosulfonates de nickel, de cobalt et de fer ions divalents. (Συνεργ. Ν. Περάκη).

5. L' influence des champs cristallins sur les propriétés magnétiques du cobaltcyanure de néodyme anhydre et des nickelocyanures de beryllium et néodyme hydratés. (Συνεργ. Ν. Περάκη).

6. Sur le magnétisme anormal de l' acétate cuivrique monohydraté. (Συνεργ. Ν. Περάκη - G. Foëx).

7. Sur le comportement magnétique des ions cobaltique ferrique et chromique coordonnés. (Συνεργ. Ν. Περάκη - J. Wucher).

8. Couplage des spins dans les cobaltcyanures à trois ions magnétiques. (Συνεργ. Ν. Περάκη).

9. Sur le comportement magnétique des ions du premier groupe de transition de  $3d^5$  à  $3d^{10}$  à l' état d' amidosulfomate. (Συνεργ. Ν. Περάκη).

10. Propriétés thermomagnétiques de l' acétate complexe mixte Fe - Gr. (Συνεργ. Η. Gijzman - J. Wucher).

Αί περισσότεραι τῶν ἀνωτέρω πρωτοτύπων ἐργασιῶν ἐξετελέσθησαν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὑπηρεσίας του εἰς τὰ Πανεπιστήμια Θεσσαλονίκης καὶ Ἀθηνῶν.

Παρὰ τὴν ὀργάνωσιν τῶν Ἐργαστηριακῶν Ἀσκήσεων, τὴν ὁποίαν διεξήγαγε μετὰ τοῦ διδακτικοῦ προσωπικοῦ του, παρὰ τὴν συνεχῆ ἀπασχόλησίν του μὲ τοὺς φοιτητάς, οἱ ὅποιοι ἀπετέλουν πάντοτε τὴν σημαντικώτεραν φροντίδα του, παρὰ τὸν φόρτον τῶν μαθημάτων του, ὁ κ. Καραντάσης εἶχε πάντοτε ὡς πρώτην ἀπασχόλησιν τὴν συνεργασίαν μετὰ τοῦ προσωπικοῦ τῶν ἐργαστηρίων του δι' ἐπιστημονικὴν ἔρευναν. Μετέδιδε εἰς τὸ περιβάλλον του τὴν ἀνυπέβλητον ἐργατικότητά του καὶ ἐβοήθησε τὰ μέγιστα ὅλους τοὺς συνεργάτας του εἰς τὴν ἐπιστημονικὴν τῶν ἀνάπτυξιν.

Ἀκούραστος συνεχίζει τὸ ἐπιστημονικόν του ἔργον καὶ σήμερον. Ἡ ἐγκατάστασις τῆς πηγῆς τοῦ ραδιοκοβαλτίου εἰς τὸ Ἐργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας καὶ ἡ ἐργασία του μετὰ τῶν συνεργατῶν του εἰς τὸν τομέα τῆς ραδιοχημείας μαρτυροῦν τὴν ἀγάπην καὶ τὸ ἀμείωτον ἐνδιαφέρον του διὰ τὴν ἐπιστημονικὴν πρόοδον τῆς χώρας μας, εἰς τὴν ὁποίαν ὅλοι τοῦ εὐχόμεθα νὰ συμμετέχη πάντοτε ἐπὶ μακρόν.

ΣΠΥΡΙΔΩΝ Δ. ΓΑΛΑΝΟΣ

ΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΝ ΤΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

Από τινος χρόνου ἔχω τὴν εὐκαιρίαν νὰ ἀσχολοῦμαι ὀλίγον μὲ τὸ Ἔργαστήριον τῆς Ἀνοργάνου Χημείας. Τὴν εὐκαιρίαν αὐτὴν μοῦ ἔδωκεν ἡ Φυσικομαθηματικὴ Σχολὴ μὲ τὴν ἀνάθεσιν τῆς προσωπικῆς διευθύνσεως τοῦ Ἐργαστηρίου, ἐν ἀναμονῇ τῆς πληρώσεως τῆς κενωθείσης διὰ τῆς ἀποχωρήσεως τοῦ κ. Καραντάση ἔδρας.

Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν θεωρῶ ἐπιβεβλημένον νὰ ἀσχοληθῶ δι' ὀλίγων μὲ τὴν κατάστασιν καὶ τὴν λειτουργίαν τοῦ Ἐργαστηρίου τούτου καὶ τὴν ἐν αὐτῷ δρᾶσιν τοῦ ἀπὸ τοῦ 1939 διευθύναντος αὐτὸ κ. Καραντάση.

Κατὰ τὸ ἔτος τῆς ὑπὸ τοῦ κ. Καραντάση ἀναλήψεως τῆς διευθύνσεως τοῦ Ἐργαστηρίου του, καὶ ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ ἐκείνῃ, ἐδημοσιεύετο εἰς τὰ «Χημικὰ Χρονικά» ἔρευνα τῆς Διοικουσίας Ἐπιτροπῆς τῶν ἐπὶ τῆς καταστάσεως τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀνοργάνου Χημείας<sup>(1)</sup>, ὡς καὶ ἄλλων τινῶν Πανεπιστημιακῶν Ἐργαστηρίων, ἐκθέτουσα καὶ τονίζουσα τὰς παρατηρουμένας ἐλλείψεις.

Πρέπει εὐθὺς ἀμέσως νὰ τονίσω ὅτι ἡ εἰκὼν, ἡ ὁποία παρείχετο διὰ τοῦ ἄρθρου ἐκείνου ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀνοργάνου Χημείας καὶ τὰς ἐλλείψεις του, ἦτο ὑπερβολικὴ καὶ ἐν πολλοῖς ἄδικος, ὡρισμένοι δὲ χαρακτηρισμοὶ ἀπαράδεκτοι, δι' ὃ καὶ εὐλόγως διετυπώθησαν ἀντιρρήσεις ἐπὶ τῶν γραφέντων<sup>(2)</sup>.

Σκοπὸς πάντως τοῦ δημοσιεύματος ἦτο, προφανῶς, νὰ ἐπισημάνῃ τὴν ἀνάγκην ἐνισχύσεως τοῦ Ἐργαστηρίου διὰ τὴν βελτίωσιν τῶν ἐγκαταστάσεών του ἐπὶ τῷ σκοπῷ τῆς ἀρτιωτέρας καταρτίσεως τῶν σπουδαστῶν. Εἶναι ἄλλως τε γνωσταὶ αἱ ἀνεκαθεν παρατηρούμεναι δυσχερεῖαι, οἰκονομικῆς κατὰ πρῶτον λόγον φύσεως, μὲ τὰς ὁποίας πάντοτε παλαίουν οἱ διευθύνοντες τὰ ἐκπαιδευτικὰ παραρτήματα.

Ὁ κ. Καραντάσης, ὅπως ἦτο φυσικόν, ἐπεδίωξε κατὰ πρῶτον τὴν βελτίωσιν τῶν ἐγκαταστάσεων εἰς τὰς αἰθούσας ἀσκήσεων τῶν φοιτητῶν. Ἐπιτυχὸν δὲ δι' ἐνεργειῶν του εἰδικῆν οἰκονομικὴν ἐνίσχυσιν ἐκ μέρους τοῦ Πανεπιστημίου, προέβη εἰς ἀνακαινίσιν τῆς μεγάλης αἰθούσης ἀσκήσεων τῆς προοριζομένης διὰ τοὺς δευτεροετῆς φοιτητὰς τοῦ χημικοῦ τμήματος, διὰ τοποθετήσεως νέων χημικῶν τραπεζῶν μὲ συγχρονισμένας ἐγκαταστάσεις, ἐν ᾧ συγχρόνως ηὔξάνοντο αἱ θέσεις ἀσκήσεων ἀπὸ 40 εἰς 60.

Ἦτο τοῦτο μία σοβαρὰ βελτίωσις, ἀλλ' ἀπηγοῦντο καὶ ἄλλαι πολλαί, ἐπιβαλλόμεναι καὶ ἐκ τῶν ἐπιστημονικῶν ἐξελίξεων, δὲν ἦτο δὲ εὐκόλον νὰ ἀναμένεται καὶ νέα, ἔξω τῶν κανονικῶν πιστώσεων, ἀνίσχυσις ἐκ μέρους τοῦ Πανεπιστημίου. Διὰ τοῦτο ἐπεζητήσεν ὁ κ. Καραντάσης τὴν συμπλήρωσιν τῆς ἀνακαινίσεως τοῦ Ἐργαστηρίου του καὶ τὴν ἐκτέλε-

σιν νέων ἔργων δι' ἰδιωτικῶν δωρεῶν. Καὶ κατάρθωσε νὰ ἐπιτύχῃ πολλὰς τοιαύτας.

Οὕτω κατέστη δυνατόν διὰ τοιούτων δωρεῶν :

α) Νὰ διαμορφωθῇ ὁ χώρος τὸν ὁποῖον κατελάμβανεν ἡ ἐγκατάστασις καὶ λειτουργία τοῦ ὑδροθείου—μετὰ τὴν κατάργησίν του—εἰς ἔργαστήριον βοηθητικοῦ προσωπικοῦ.

β) Νὰ συμπληροῦνται αἱ ἐγκαταστάσεις τῶν αἰθουσῶν ἀσκήσεων καὶ νὰ διατηρητῆται τὸ ἔργαστήριον εἰς ἐξαίρετον κατάστασιν.

γ) Νὰ ἐπεκταθῇ καὶ νὰ ἐπισκευασθῇ καὶ ἡ δευτέρα αἰθουσα ἀσκήσεων, ἡ προοριζομένη διὰ τοὺς πρωτοετῆς φοιτητὰς.

δ) Νὰ ἐγκατασταθῶν πρό τινων ἐτῶν, ἄνευ δαπάνης τινὸς τοῦ Πανεπιστημίου, πηγὴ ραδιοκοβαλτίου<sup>(3)</sup> καὶ ἄλλα ἐπιστημονικὰ ὄργανα, ὅπως π.χ. φασματοφωτόμετρον, ἀτομικὰ δοσίμετρα, ἀπαριθμητὴς Geiger κ.λ., τῆς συνολικῆς ἀξίας τῶν δωρεῶν τούτων ἀνελθούσης εἰς 200 000 δραχμάς.

Ἡ δραστηριότης καὶ ἡ πλήρης ἐπιτυχία τοῦ κ. Καραντάση εἰς τὴν βελτίωσιν τοῦ ἐξοπλισμοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου του φρονῶ ὅτι καταφαίνεται πλήρως ἐκ τῆς ἀπλῆς ἀπαριθμήσεως τῶν ἀνωτέρω.

Ἐκ παραλλήλου ὅμως πρέπει ἀναμφιβόλως νὰ ἐξαρθῇ ἡ προσωπικὴ συμβολὴ τοῦ κ. Καραντάση εἰς τὴν ἐκτέλεσιν τῶν ἐργαστηριακῶν ἀσκήσεων ἑκατοντάδων φοιτητῶν τοῦ Χημικοῦ, τοῦ Φυσικοῦ καὶ τοῦ Φυσιογνωστικοῦ τμήματος. Μὲ τὴν ἀκούραστον προσωπικὴν ἐργασίαν του καὶ τὴν ἄμεσον διεύθυνσιν τῶν ἀσκήσεων κατάρθωσε, μετὰ τοῦ ἀρτιώτατα ἐκπαιδευθέντος προσωπικοῦ του, νὰ ἀντεπεξέλθῃ εἰς τὴν πληθώραν τῶν κατὰ τὴν κατοχὴν, ὡς καὶ βραδύτερον, εἰσαχθέντων φοιτητῶν, διὰ συνεχοῦς, καθημερινῆς, πολυώρου λειτουργίας τοῦ Ἐργαστηρίου. Ἦδυνήθη οὕτω νὰ ἀντιμετωπίσῃ ἐπιτυχῶς τὸ μέγα τοῦτο διὰ τὰ πανεπιστημιακὰ ἔργαστήρια πρόβλημα καὶ νὰ ἐπιτύχῃ βαθμηδὸν τὴν ἐπάνοδον εἰς τὸν παλαιὸν ρυθμὸν ἀσκήσεων τῶν φοιτητῶν.

Τοιαύτη ὑπῆρξεν, εἰς ἀπλῆν ἀπαρίθμησιν, ἡ ἐν τῷ ἔργαστηρίῳ του δρᾶσις τοῦ κ. Καραντάση. Τὸ παράδειγμά του ἔγινεν ὑπόδειγμα διὰ τοὺς μαθητὰς του, οἱ ὅποιοι ἀποτελοῦν σήμερον τὸ προσωπικὸν τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀνοργάνου Χημείας καὶ οἱ ὅποιοι κατὰ τὸ ἔτος τοῦτο τῆς ἀποχωρήσεως τοῦ καθηγητοῦ τῶν ἐκ τῆς ἐνεργοῦ ὑπηρεσίας συνεχίζουσι ἀκόπως καὶ ἄνευ τῆς παραμικρᾶς ἀνωμαλίας ἢ δυσχερείας τὸ ἐκπαιδευτικὸν ἔργον του.

Ἐξηγεῖται λοιπὸν, νομίζω, ἐπαρκῶς διατί, ὅπως ἐν ἀρχῇ τοῦ ἄρθρου μου ἔγραφα, εἶναι πράγματι ὀλίγη ἡ ἀπασχόλησίς μου αὐτὸν τὸν καιρὸν μὲ τὸ Ἐργαστήριον τῆς Ἀνοργάνου Χημείας.

ΙΩΑΝΝΗΣ Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

<sup>(1)</sup> Χημικὰ Χρονικά 4 Β (1939), 66 - 68.

<sup>(2)</sup> Χημικὰ Χρονικά 4 Β (1939), 78 - 79.

<sup>(3)</sup> Χημικὰ Χρονικά 21 Α (1956), 36 - 40.

# Effet magnéto-chromatique induit par des neutrons thermiques dans un quartz fondue magnétiquement pure

Par NIKOLAS PERAKIS

Un effet magnétique complexe doublé d'un effet de couleur a été observé dans de la silice fondue magnétiquement pure, après irradiation prolongée par des neutrons thermiques et aussi par des neutrons d'énergie supérieure à  $\frac{3}{2}$  kT. L'effet magnéto-chromatique a entièrement disparu par chauffage vers 600° C.

1. Sensiblement de mêmes dimensions, cylindriques et pleines, les ampoules A et B utilisées provenaient du même tube de silice fondue magnétiquement pure, leurs masses étant respectivement 1,0656g et 1,0167g. Voici leurs susceptibilités à 16° C, dans l'air:  $10^6 \chi_A = -0,4095 \pm 0,0045$  et  $10^6 \chi_B = -0,407 \pm 0,005$ . Chacune de ces valeurs est la moyenne de quatre valeurs obtenues dans quatre champs différents compris entre 7700 et 3200 oersteds. Indépendante du champ, la susceptibilité du quartz utilisé l'était aussi de la température, celle de l'ampoule «témoin» A étant représentée, entre 196 et 880° K, par la droite (A) de la figure:  $10^6 \chi = -0,402 \pm 0,002$ . Mesurés\*, pour plus de précision, dans les champs les plus forts, les  $\chi$  du graphique sont corrigés de l'influence de l'air\*\*, négligeable au-dessus de 150° C. Le symbole  $\square$  y figure la susceptibilité à la température ambiante de l'ampoule B:  $\chi_0 = -0,400 \cdot 10^{-6}$ .

2. Vierge de tout traitement thermique, l'ampoule B a été irradiée par des neutrons de faible énergie, de l'ordre de  $\frac{3}{2}$  kT, pendant plusieurs mois.

Sans présenter de radioactivité appréciable, colorée en violet foncé, l'ampoule irradiée était devenue sensiblement moins diamagnétique, sa susceptibilité passant de  $-0,400 \cdot 10^{-6}$  à  $-0,383 \cdot 10^{-6}$ . La différence  $\chi_i^{290^\circ\text{K}} = +0,017 \cdot 10^{-6}$  mesure la susceptibilité à la température ordinaire de la phase magnétique induite, très stable à la température ambiante et au-dessous. En fait, bien que l'ampoule irradiée eût fait l'objet d'une étude cryomagnétique, sa couleur et la différence  $\chi_i^{290^\circ\text{K}}$  n'avaient pas varié, aussi longtemps qu'elle n'avait pas été chauffée.

3. L'étude cryomagnétique de l'ampoule irradiée avait déjà révélé la nature complexe du magnétisme que les neutrons thermiques y avaient induit. Si le diamagnétisme de l'ampoule décroît

avec la température, suivant le tronçon *oa* de la courbe (B) entre 290 et 90°K, il décroît moins vite que ne l'indique la relation  $\chi = \chi_0 + CT^{-1}$  ( $C = 0,017 \cdot 10^{-6} \cdot 290^\circ\text{K} = 4,9 \cdot 10^{-6}$  et  $\chi_0 = -0,400 \cdot 10^{-6}$ ), représentée dans le même intervalle de température par le tronçon *oa'*. Il s'agit donc d'un magnétisme en grande partie invariable aux basses températures, contrairement à ce qu'on pouvait attendre après l'essai de Stevens (1). Comme Mc Clelland et Donogue (2), Stevens a observé une nette diminution de diamagnétisme dans un cristal de quartz irradié, et coloré, par des neutrons rapides, diminution identifiée, entre 90 et 300°K, dans sa totalité — quantitativement, semble-t-il — avec un paramagnétisme de Curie. Toutefois, le comportement de cet effet magnéto-chromatique n'a pas été déterminé au-dessus de 300°K.

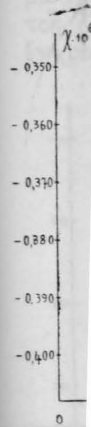
Le tronçon *obc* de la courbe, obtenu par températures croissantes, traduit l'évolution du diamagnétisme apparent de l'ampoule irradiée entre 290 et 950°K. La susceptibilité croît d'abord, devenant maximum vers 500°K, pour décroître ensuite jusqu'à la valeur initiale  $\chi_0 = -0,400 \cdot 10^{-6}$ , atteinte vers 900°K, qu'elle conserve après retour de l'ampoule à la température ambiante. En recouvrant vers 600°C la susceptibilité qu'elle avait avant d'être irradiée, l'ampoule s'est complètement décolorée; elle ne contient plus de magnétisme induit, comme le montre bien l'étude thermomagnétique détaillée (81-945°K) que représente la droite (B') du graphique.

Décoloration et dissipation totale de l'aimantation à haute température ont été aussi observées dans un quartz fondu de provenance différente irradié par des neutrons rapides.

4. La forme de la courbe (B) est conditionnée par la variation thermique du magnétisme induit et sa disparition au-dessus d'une température donnée. Si, comme c'est vraisemblable, cette température était celle du maximum de susceptibilité, le tronçon *bc* traduirait la dissipation progressive de l'effet magnétique, le reste de la courbe sa variation thermique. L'allure de la courbe pourrait alors trouver une explication dans la formation et la destruction, par capture

\* Au moyen du pendule de translation, les températures étant repérées à l'aide de couples étalonnés magnétiquement.

\*\* Déterminée en opérant successivement dans l'air et l'hydrogène.



Σχ. 1. matique

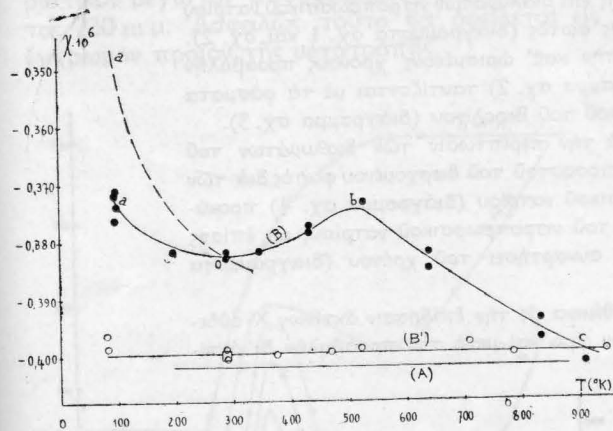
tronç rama T<sup>-1</sup>) croiss paire non spins rama le re tion son

5 l'eff

(Lat

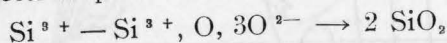
et recombinaison d'électrons, de centres paramagnétiques couplés. Si cet échange d'électrons avait lieu entre deux ions  $Si^{4+}$  et un ion  $O^{2-}$ , le

le quartz serait plutôt complexe. D'autant plus prononcé, pour une quantité d'énergie donnée, que le quartz est plus diamagnétique, il serait nettement plus grand, pour un même état diamagnétique, dans le cristal que dans la substance amorphe (2). L'effet magnétique semble être toujours doublé d'un effet de couleur, l'effet total, très stable à la température ambiante, disparaissant entièrement vers  $600^{\circ}C$ ; température significative, d'après une étude récente (3) des effets des neutrons rapides sur les constantes physiques du quartz cristallisé et amorphe.



Σχ. 1. Evolution thermique d'un effet magnéto-chromatique induit dans de la silice fondue par des neutrons thermiques.

tronçon *oa* pourrait traduire la variation du paramagnétisme normal de l'oxygène ( $\chi_M = 0,993 T^{-1}$ ) et le tronçon *ob*, avec cette variation, la croissance du paramagnétisme *anormal* de la paire  $Si^{3+} - Si^{3+}$  entre deux états, un singlet non magnétique (basses températures), avec les spins ( $S = 1/2$ ) antiparallèles, et un triplet paramagnétique; le tronçon *bc* exprimerait alors le retour progressif à l'état initial par dissociation thermique des paires suivie de recombinaison électronique:



5. Observé par différents expérimentateurs, l'effet magnétique induit par les neutrons dans

(Laboratoire Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg).

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Μαγνητο - χρωματικών φαινομένων προκαλούμενων υπό θερμικών νετρονίων εις μαγνητικώς καθαρών τετηκός διοξειδίων πυριτίου.

Υπό ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΠΕΡΑΚΗ

Έν μαγνητικών σύμπλοκον φαινόμενον συνδεόμενον μετά φαινομένου χρώματος παρατηρήθη εις μαγνητικώς καθαρών τετηκός διοξειδίων του πυριτίου κατά την παρατεταμένη ακτινοβολήσιν αυτού υπό θερμικών νετρονίων, καθώς επίσης και υπό νετρονίων ένεργείας μεγαλύτερας του  $\frac{3}{2}k T$ . Το μαγνητο - χρωματικόν αυτό φαινόμενον εξαφανίζεται καθ' ολοκληρίαν διά θερμάνσεως εις  $600^{\circ}C$ .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Stevens D. K.: *Phys. Rev.*, **98**, 1541 (1955).
2. McClelland J. D. et Donogue J. J.: *J. Applied Phys.*, **24**, 963 (1953).
3. Mayer G. et Gigon J.: *J. Phys.*, **18**, 109 (1957).

(Manuscrit reçu le 26 Mars 1958)

# Ἐπίδρασις ὑπεριώδους φωτὸς ἐπὶ διαλυμάτων νιτροπρωσσικοῦ νατρίου

## I. Φασματοφωτομετρικὴ μελέτη

Ὑπὸ ΛΕΑΝΔΡ. ΚΑΠΑΤΟΥ, ΕΜΜ. ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΗ καὶ ΔΗΜ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ

Ἐγένοντο φασματοφωτομετρικαὶ μετρήσεις ἐπὶ διαλυμάτων νιτροπρωσσικοῦ νατρίου πρὸ καὶ μετὰ τὴν προσβολὴν δι' ὑπεριώδους φωτὸς (διαγράμματα σχ. 1 καὶ σχ. 2). Τὰ συνολικὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως μετὰ τὴν καθ' ὄρισμένους χρόνους προσβολὴν διαλυμάτων νιτροπρωσσικοῦ νατρίου (διάγραμμα σχ. 2) ταυτίζονται μὲ τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως ἀραιωτῶν διαλυμάτων κυανοῦ τοῦ Βερολίνου (διάγραμμα σχ. 3).

Ἐπὶ τῇ βῆσει τοῦ Νόμου τοῦ Beer, διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων τοῦ κυανοῦ τοῦ Βερολίνου, καὶ ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ ποσοστοῦ τοῦ διερχομένου φωτὸς διὰ τῶν προσβληθέντων διαλυμάτων τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου (διάγραμμα σχ. 4) προκύπτει ἡ ἐξέλιξις τῆς ἀντιδράσεως μετατροπῆς τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου, ὡς ἐπίσης καὶ ἡ πορεία τῆς μεταβολῆς τῆς ταχύτητος συναρτήσεως τοῦ χρόνου (διαγράμματα σχ. 5 καὶ σχ. 6).

Διαλύματα νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐκτιθέμενα εἰς τὴν ἐπίδρασιν ἀκτίνων X οὐδεμίαν ὑφίστανται μεταβολήν. Τὸ φάσμα αὐτῶν πρὸ καὶ μετὰ τὴν προσβολὴν δι' ἀκτίνων X εἶναι ἀπολύτως τὸ αὐτό.

Παρατηρήθη ὅτι διαλύματα νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐκτιθέμενα εἰς τὸ ἀμεσον ἡλιακὸν φῶς διασπῶνται ὑπὸ ἔκλυσιν ὀξειδίου τοῦ ἄζωτου. Ταῦτα μεταβάλλονται κατ' ἀρχὰς ἀπὸ ἐρυθροκίτρινα εἰς πράσινα καὶ κατόπιν εἰς κυανᾶ, ἐμφανιζομένου τελικῶς κυανοῦ ἰζήματος.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐμελετήθη ποιοτικῶς ἐπὶ διηθητικοῦ χάρτου ὑπὸ τοῦ Justin Mueller (1). Κατ' αὐτὸν ἡ μεταβολὴ τοῦ χρώματος τῶν διαλυμάτων ὀφείλεται εἰς τὴν μετατροπὴν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου, τῇ ἐπίδρασει ἡλιακοῦ φωτὸς, πρὸς κυανοῦν τοῦ Βερολίνου.

Διὰ τὴν συστηματικὴν μελέτην τοῦ φαινομένου ἐλήφθη τὸ συνολικὸν φάσμα ἀπορροφῆσεως διαλυμάτων νιτροπρωσσικοῦ νατρίου διαφόρων συγκεντρώσεων διὰ τὴν περιοχὴν ἀπὸ 220 μμ ἕως 1000 μμ. Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη φασματοφωτόμετρον τύπου Beckman DU. (Ὡς πηγὴ φωτὸς διὰ τὴν περιοχὴν ἀπὸ 220 — 350 μμ χρησιμοποιεῖται λυχνία ὑδραργῶνου, διὰ δὲ τὴν περιοχὴν ἀπὸ 350 — 1000 μμ λυχνία βολφραμίου). Ἐχρησιμοποιήθησαν δύο εἰδῶν κυφέλαι, κυφέλαι ἐκ χαλαζίου διὰ τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν καὶ κυφέλαι ἐξ ὑάλου Corex διὰ τὴν ὀρατὴν περιοχὴν (πάχους στοιβάδος 1 cm).

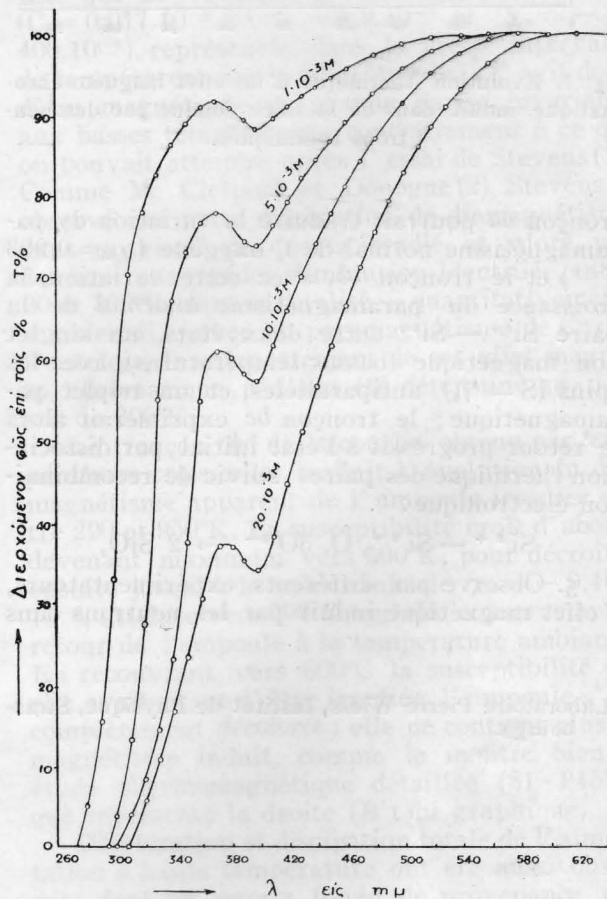
Ἐκ τῶν μετρήσεων τοῦ ποσοστοῦ τοῦ διερχομένου φωτὸς ( $T\%$ ) διὰ διαλυμάτων νιτροπρωσσικοῦ νατρίου συγκεντρώσεων:

$1 \cdot 10^{-3} M$ ,  $5 \cdot 10^{-3} M$ ,  $10 \cdot 10^{-3} M$  καὶ  $20 \cdot 10^{-3} M$ , καὶ διὰ τὴν θερμοκρασίαν τῶν  $25^\circ C$ , ἐλήφθη τὸ παραπλεύρως διάγραμμα (σχ. 1.)

Ἐκ τοῦ διαγράμματος (σχ. 1) συνάγεται ὅτι τὰ διαλύματα τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἀπορροφοῦν τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ προσπίπτοντος φωτὸς εἰς τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν τοῦ φάσματος, ἐμφανιζομένου χαρακτηριστικοῦ μεγίστου ἀπορροφῆσεως (ἐλαχίστου διαπερατότητος) εἰς μῆκος κύματος 395 μμ.

Διὰ μῆκη κύματος μικρότερα τῶν 280 μμ, δι' ὅλας τὰς συγκεντρώσεις, ἡ ἀπορρόφησις εἶναι ὀλοκληρωτικὴ. Ἐπομένως αἱ κυρίως φωτοδραστικαὶ ἀκτίνες εἶναι αἱ ἔχουσαι μῆκος κύματος μικρότερον τῶν 280 μμ.

Ἐν συνεχείᾳ ἐλήφθησαν τὰ διαγράμματα τῶν



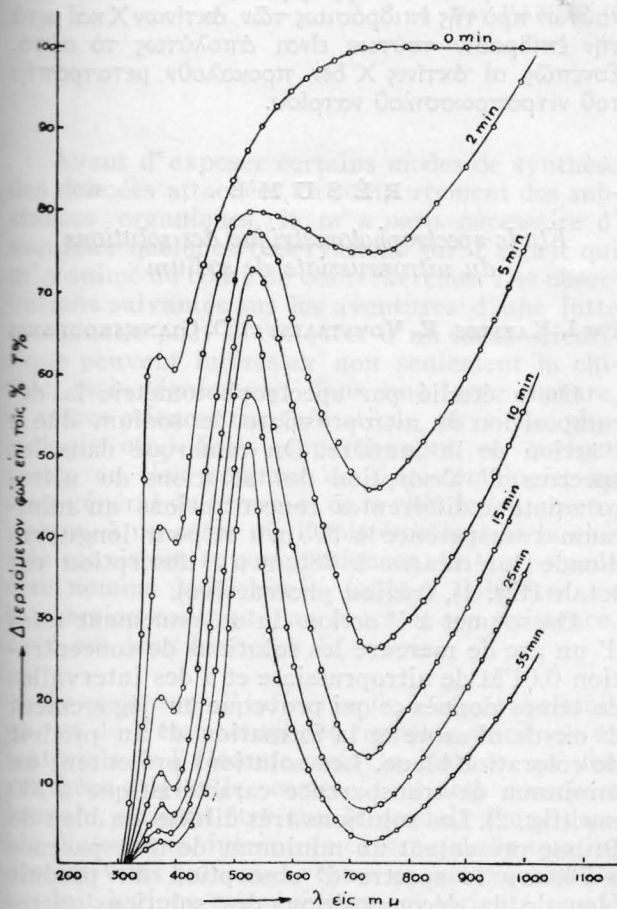
Σχ. 1. Φάσματα ἀπορροφῆσεως τῶν διαλυμάτων νιτροπρωσσικοῦ νατρίου.

συνολικῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως διαλύματος νιτροπρωσσικοῦ νατρίου συγκεντρώσεως  $0,01 M$ , πρὸ καὶ μετὰ τὴν καθ' ὄρισμένους χρόνους προσβολὴν διὰ τοῦ συνολικοῦ φάσματος λυχνίας ὑδραργῶρου.

Ἐκ τοῦ διαγράμματος (σχ. 2) ἐμφαίνεται ὅτι τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως τῶν διαλυμάτων τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μετὰ τὴν ἔκθεσιν εἰς ὑπεριώδεις

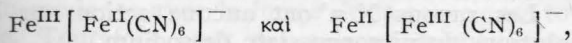


άκτινας, εμφανίζει το χαρακτηριστικόν μέγιστον άπορροφήσεως (ελάχιστον διαπερατότητος) εις μήκος κύματος 395 mμ, αλλά και έν έτερον χαρακτηριστικόν μέγιστον άπορροφήσεως εις μήκος κύματος 730 mμ. Ασφαλώς τούτο θα όφείλεται εις τό έγχρωμον προϊόν τής μετατροπής.



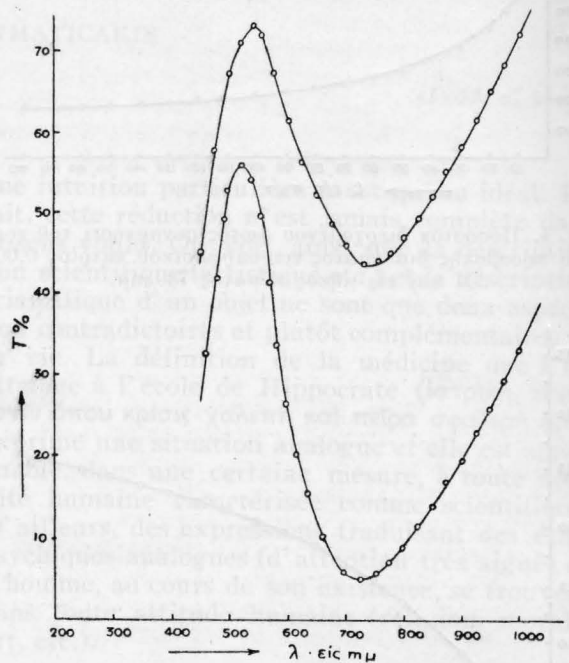
Σχ. 2. Φάσμα άπορροφήσεως διαλύματος νιτροπρωσσικού νατρίου μετά την έκθεσιν εις υπεριώδεις άκτινας.

Διά τήν διαπίστωσιν τής φύσεως του προϊόντος τής μετατροπής του νιτροπρωσσικού νατρίου έλήφθησαν τά φάσματα άπορροφήσεως άραιοτάτων διαλυμάτων κυανού του Βερολίνου και του Turnbull. Οι Schaepri και W. Treadwell (2) απέδειξαν ότι εις διαλύματα, άν και τά ίόντα των ένώσεων τούτων έχουν τήν αύτήν συνολικήν σύστασιν :



έν τούτοις δέν εμφανίζουν τό αύτό φάσμα άπορροφήσεως. Έκ των δύο φασμάτων άπορροφήσεως τό τοιούτον του κυανού του Βερολίνου ταυτίζεται με τό φάσμα άπορροφήσεως των προσβληθέντων δι' υπεριώδους φωτός διαλυμάτων νιτροπρωσσικού νατρίου (διάγραμμα σχ. 3). Έπομένως πρέπει να δεχθώμεν ότι τό προϊόν τής μετατροπής του νιτροπρωσσικού νατρίου, τή έπιδράσει υπεριώδους φωτός, είναι σιδηροκυανιούχος σίδηρος (κυανούν του Βερολίνου).

Έφ' όσον εις τό μήκος κύματος των 730 mμ. ή άπορροφήσις των διαλυμάτων του νιτροπρωσσικού νατρίου δι' όλας τάς χρησιμοποιηθείσας συγκεντρώσεις είναι 0%, έπεται ότι ή παρατηρουμένη άπορροφήσις του φωτός των προσβληθέντων διαλυμάτων του νιτροπρωσσικού νατρίου δι' υπεριώ-



Σχ. 3. Φάσμα άπορροφήσεως διαλύματος κυανού του Βερολίνου διά συγκεντρώσεις  $6 \cdot 10^{-5}$  και  $1,7 \cdot 10^{-5}$  M.

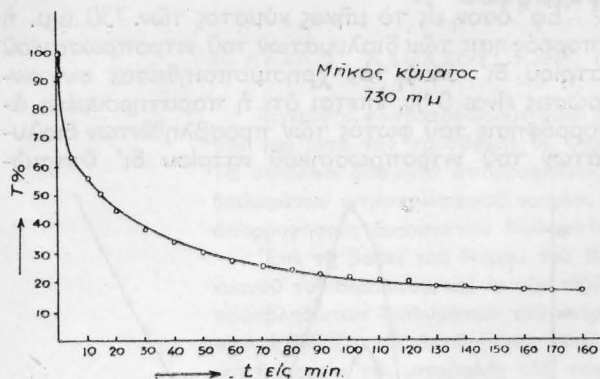
δους φωτός, όφείλεται εις τό σχηματιζόμενον προϊόν.

Πρός παρακολούθησιν τής πορείας τής αντίδράσεως έλήφθησαν αί τιμαί του ποσοστού του διερχόμενου φωτός διά διαλύματος νιτροπρωσσικού νατρίου συγκεντρώσεως  $1 \cdot 10^{-3}$  M και διά τό μήκος κύματος των 730 mμ., μετά τήν καθ' ώρισμένους χρόνους προσβολήν δι' υπεριώδους φωτός (διάγραμμα σχ. 4).

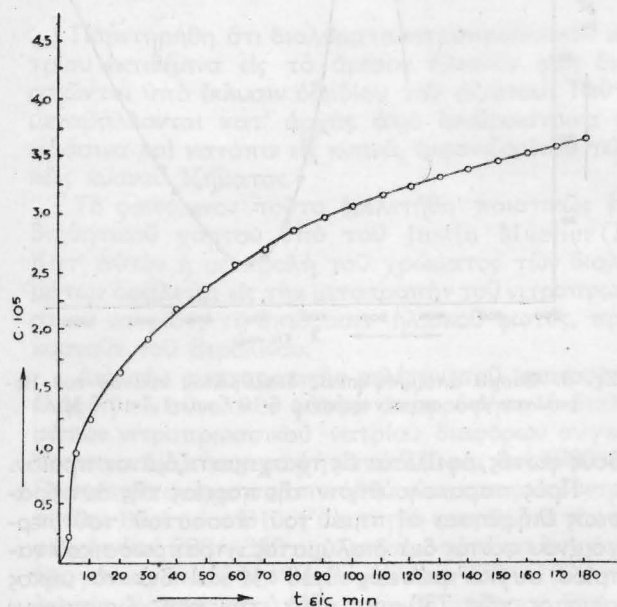
Έκ του διαγράμματος (σχ. 4) και επί τή βάσει του νόμου του Beer, έλήφθησαν αί συγκεντρώσεις του σχηματιζόμενου σιδηροκυανιούχου σιδήρου εις Mol/Lit. Διεπιστώθη πειραματικώς ότι τά άραιά διαλύματα του κυανού του Βερολίνου, εις τό μέγιστον τής άπορροφήσεως (730 mμ), άκολουθούν τον νόμον του Beer.

Η μεταβολή τής συγκεντρώσεως του σχηματιζόμενου σιδηροκυανιούχου σιδήρου κατά τήν μετατροπήν του νιτροπρωσσικού νατρίου παρέχεται εις τό διάγραμμα σχ. 5. Έκ τής μεταβολής τής συγκεντρώσεως του σχηματιζόμενου σιδηροκυανιούχου σιδήρου συναρτήσει του χρόνου, υπελογίσθησαν αί ταχύτητες σχηματισμού του κυανού του Βερολίνου. Εις τό διάγραμμα σχ. 6 παρέχεται ή έξάρτησις τής ταχύτητος σχηματισμού του κυανού του Βερολίνου εκ του χρόνου.

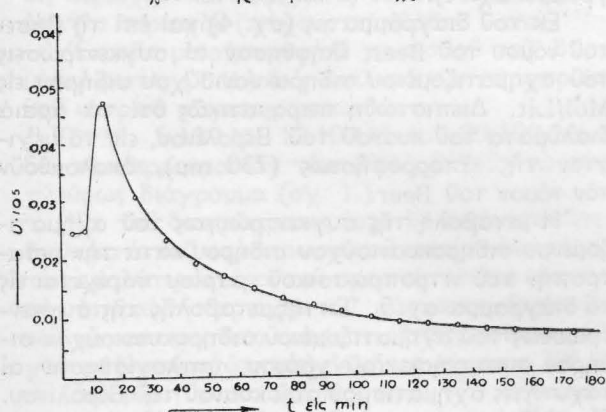
Έκ του διαγράμματος (σχ. 6) προκύπτει ότι εις τήν άρχήν τής αντίδράσεως μετατροπής του νιτροπρω-



Σχ. 4. Ποσοτὸν διερχομένου φωτὸς συναρτῆσει τοῦ χρόνου προσβολῆς διαλύματος νιτροπρωσσικοῦ νατρίου 0,001 Μ καὶ εἰς μῆκος κύματος 730 mμ.



Σχ. 5. Συγκέντρωση τοῦ σχηματιζομένου σιδηροκυανίου-χου σιδήρου μετὰ τοῦ χρόνου.



Σχ. 6. Μεταβολὴ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως μετατροπῆς τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μετὰ τοῦ χρόνου.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

σικοῦ νατρίου, ἐμφανίζεται ἐκκολαπτικὸν φαινόμενον.

Τέλος ἐξετέθησαν διαλύματα νιτροπρωσσικοῦ νατρίου εἰς τὴν ἐπίδρασιν ἀκτίνων Χ (ἀντικαθόδος Cu, μ. κ.  $K_{\alpha} = 1,5418^{\circ}\text{A}$ ).

Ταῦτα καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἀκτίνων Χ οὐδεμίαν ὑπέστησαν μεταβολὴν χρώματος. Τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως τῶν διαλυμάτων τούτων πρὸ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἀκτίνων Χ καὶ μετὰ τὴν ἐπίδρασιν τούτων εἶναι ἀπολύτως τὸ αὐτό. Συνεπῶς αἱ ἀκτίνες Χ δὲν προκαλοῦν μετατροπὴν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου.

## R É S U M É

### Étude spectrophotométrique des solutions du nitroprussiate de sodium

Par L. ΚΑΡΑΤΟΣ, E. VOYATZAKIS et D. GIANNAKOUDAKIS

On a étudié par spectrophotométrie la décomposition du nitroprussiate de sodium due à l'action de la lumière. On remarque dans les spectres d'absorption des solutions du nitroprussiate à différentes concentrations un minimum de transparence à 395 mμ et pour longueurs d'onde inférieures à 280 mμ l'absorption est totale (fig. 1), (région photoactive).

On soumet à l'action du rayonnement total d'un arc de mercure les solutions de concentration 0,01 M de nitroprussiate et à des intervalles de temps donnés ce qui provoque un dégagement d'oxyde d'azote et la formation d'un produit de coloration bleue. Les solutions présentent un minimum de transparence caractéristique à 730 mμ (fig. 2). Les solutions très diluées du bleu de Prusse présentent un minimum de transparence à 730 mμ le spectre d'absorption du produit bleu de la décomposition des solutions nitroprussiate s'identifie avec celui du bleu du Prusse (fig. 2 et 3). Les solutions très diluées du bleu de Prusse suivent la loi de Beer. Ce qui permet à partir de la transparence des solutions attaquées (fig. 4) d'étudier les variations des concentrations du bleu de Prusse formé (fig. 5) en fonction du temps et l'évolution de la réaction de décomposition du nitroprussiate par la variation de la vitesse de formation en fonction du temps (fig. 5 et 6).

Les rayons X n'ont aucune action sur les solutions du nitroprussiate de sodium.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Mueller Justin: *Bul. de la Soc. Chim. de France* **5**, 1932 (1935).
2. Schaeppi, Treadwell W.: *Helv. Chim. Acta* **31**, 577 (1948).

(Εἰσῆχθη τῇ 26ῃ Μαρτίου 1958)

# Considérations générales sur les théories de la structure des composés organiques d'après leur comportement chimique et physique.

## I. Introduction

Par PANOS GRAMMATICAKIS

«Γνωθι σ' αὐτόν»

Avant d'exposer certains modes de synthèse des données attachées au comportement des substances organiques, il m'a paru nécessaire d'esquisser quelques observations sur l'esprit qui m'a animé au cours de ces recherches. Les observations suivantes sur les aventures d'une lutte continuelle pour la conquête d'un idéal scientifique peuvent intéresser non seulement la chimie, mais, également, dans une large mesure, d'autres sciences (mathématique, physique, physiologie etc.). Elles appartiennent en quelque sorte, au lieu commun de l'épistémologie, au sens général du terme, et de la chimie, ou, mieux encore, à un corps où l'épistémologie et la chimie coexistent et communiquent. Ce corps peut être nommé Métachimie. Celle-ci doit être en interaction constante, au cours de son existence, avec ces deux branches du savoir.

Je crois, sous l'influence de l'esprit hellénique et de l'état actuel des rapports spirituels et matériels de l'Homme avec la Nature, qu'une synthèse originelle, comme tout acte conscient humain, ne peut être que le produit d'une double dialectique, interne et externe, de la totalité des activités humaines vécues et conscientes. Ce produit logique est, évidemment, orienté par l'Idéal poursuivi, qui est l'essence première de l'Homme en progrès; ce produit n'est au fond autre chose qu'un aspect de l'idiosyncrasie de chaque Vie, le terme Vie étant pris dans son sens le plus général et, à la fois, le plus concret.

Par suite la forme exprimée (ou la théorie) de l'intuition d'un objet (p. ex. d'un ensemble de faits chimiques etc.) est en relation généralement très compliquée ou, plus précisément, transcendante avec la forme de la conscience totale. Toutefois, pour des raisons scientifiques, cette relation doit être simplifiée et, en général, homomorphisée. Le moment, essentiellement singulier de la simplification ou, plus précisément, de la réduction de la Conscience totale est à l'origine de la grandeur et de la misère de toute science.

Remarquons que la réduction de la forme de la Conscience totale à celle de la conscience d'

une intuition particulière n'est qu'un idéal. En fait, cette réduction n'est jamais complète dans le sens voulu. On voit ainsi que la description non scientifique (artistique etc.) et la description scientifique d'un objet ne sont que deux aspects non contradictoires et plutôt complémentaires de sa vie. La définition de la médecine que l'on attribue à l'école de Hippocrate (ιατρική τέχνη ἐστὶν ὅπου κρίσις χαλεπή καὶ πείρα σφαλερὴ etc.) exprime une situation analogue et elle est applicable, dans une certaine mesure, à toute activité humaine caractérisée comme scientifique. D'ailleurs, des expressions traduisant des états psychiques analogues (d'attention très aiguë) de l'homme, au cours de son existence, se trouvent dans toute attitude humaine (religion, morale, art, etc.).

D'après ce qui précède, la distinction naturelle de la science des autres activités humaines est impossible. Toutefois, en accord avec l'idéal de l'Homme en progrès, et, par convention, on peut définir un objet (description d'une classe des phénomènes etc.) comme scientifique, lorsque accepté comme tel, il est fécond dans les mains de la classe des savants: classe préparée spécialement par l'humanité à chaque époque de son histoire. Il n'est pas de ma compétence d'étudier le statut du corps des savants. Cependant, il me semble que l'autoformation continue, en tenant compte de la vie et de l'oeuvre des princes de la science, est indispensable pour celui qui veut participer honnêtement à l'oeuvre de cette classe sociale.

Les observations précédentes sur quelques points particuliers des relations concernant les savants, la science et l'humanité, nous conduisent à la conclusion, que l'idéal fondamental de la science, justifiant son existence, doit être de rendre l'humanité autonome au maximum. Cet idéal est partagé par les différentes branches de la science. Je précise plus particulièrement ici la fonction de la chimie organique au sein de l'organisation scientifique du progrès de l'humanité. Son but doit être la contribution à l'étude chimique des phénomènes du monde vivant et

l'application de ses résultats pour la solution de quelques problèmes matériels de l'homme.

La distinction de la chimie organique en pure et appliquée, n° a essentiellement qu° un sens éducatif. D°après la conception admise ici, la chimie organique pure (ou chimie du carbone) n° est qu° une méthode chimique auxiliaire de la chimie organique appliquée. C° est cette dernière qui est la raison d'être de la chimie organique. Par suite, la valeur des théories des composés organiques dépend, essentiellement, de leur efficacité à l'accomplissement de leur rôle.

En résumé, j° ai essayé dans cette Note d° esquisser quelques traits essentiels de l° esprit de la méthode concernant la réduction de la forme de la Conscience totale en forme de la Conscience

(Par Laboratoire de Chimie Organique. I. Faculté des Sciences. 1, Rue Victor Cousin, Paris V)

des activités du chimiste organicien. C° est dans ce climat que sera développée dans des Notes ultérieures l° étude systématique des théories de la chimie organique.

#### Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Γενικαὶ παρατηρήσεις ἐπὶ τῶν θεωριῶν τῆς συντάξεως τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐκ τῆς χημικῆς καὶ φυσικῆς συμπεριφορᾶς αὐτῶν. I. Εἰσαγωγή

Ὑπὸ ΠΑΝΟΥ ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΑΚΗ

Ἐκθεσις μερικῶν σημείων μεταχημικῆς φύσεως ἀναφερομένων εἰς τὴν ἀναγωγὴν τῆς μορφῆς τῆς καθολικῆς συνειδήσεως εἰς τὴν μορφήν τῆς συνειδήσεως τῆς δράσεως τοῦ Ὀργανικοῦ Χημικοῦ.

(Manuscrit reçu le 26 Mars 1958)

## Preparation of colloidal gold

By E. C. STATHIS and A. FABRIKANOS

This paper describes a method for the preparation of stable gold sols, which contain no stabilising colloidal additives. The solution of the gold sol prepared by the present method can be employed as reagent in biochemical analysis.

It has been reported in previous papers (1,2) that when a solution of gold chloride is treated with ascorbic acid, a red sol of colloidal gold will be produced. The reaction has been applied to the detection and estimation of gold.

Although the preparation of colloidal gold is mentioned in most text books and many reducing agents have been used for this purpose, it is difficult to prepare, with no special precautions, stable gold sols, which do not contain some stable colloidal as stabilizing agent.

In attempting to find a simple method for the preparation of stable gold sols, which could be employed as reagents for the *colloidal gold test* in the liver diseases, the reduction of gold solutions by ascorbic acid has been studied. This paper describes a method for the preparation of stable gold sols which contain no stabilising colloidal additives.

Aqueous solutions of chloroauric acid ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 1% and of ascorbic acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) 0,07% were employed to study the conditions under which sols can be prepared.

The solutions were made up in common distilled water and no special care (as for example

steaming) was taken for the glass beakers and flasks.

Various portions of chloroauric acid solution were pipetted, diluted with distilled water and the reduction was carried out at room temperature by ascorbic acid. The reduction proceeds with the formation of coloured sols.

Preliminary experiments showed that variations in the hydrogen-ion concentration of the chloroauric acid solution accounted for the differences of the produced colour. pH measurements of the chloroauric acid solution were therefore made and the influence of potassium carbonate (N/5 solution) was tested.

In the vicinity of pH 7 red sols are formed and the resulting solutions are perfectly clear.

Measurements of light absorbed by gold sols, in relation to the time, by means of the Spekker photoelectric absorptiometer, showed the dependence of the stability upon hydrogen-ion concentration. The graphic representation is shown in fig. 1.

In accordance with the graphs, gold sols formed between pH 2 and 5,5 are unstable. The most stable sols are formed near the neutral po-



Fig. 1. Measurements of light absorbed by gold sols, in relation to the time.

int and are those which are most rapidly reduced.

The investigation of the reaction and the study of the conditions under which gold sols are formed, led to the procedures given below.

a) *Gold sol 0,005%*. (Reagent for the colloidal gold test in the liver diseases). To 1 ml of chloroauric acid solution (0,005 gr. Au) in a 100 ml volumetric flask, 25 ml of distilled water were added followed by 1,5 ml. of N/5 potassium carbonate. To the resulting solution, 10 ml of ascorbic acid (0,07%) were added with constant stirring. The volume was made up to 100 ml with distilled water.

b) *Gold sol 0,025%*. 5 ml of chloroauric acid solution (0,025 gr. Au) in 100 ml volumetric flask were neutralized with 5 ml N/5 potassium carbonate and diluted with water. To the resulting solution 5 ml of ascorbic acid (0,7%) were added with constant stirring. The volume was made up to 100 ml with distiller water.

(Chemistry Department, Athens University, Athens, Greece).

The pH of the red sols obtained by procedures (a) and (b) is 6,80 and 6,70 respectively.

The red sols with low concentration remained stable for six months, whereas those with high concentration remained stable for one week only. By addition of gelatin the red sols with high concentration were stabilized.

The sensitivity of the reagent, in the liver diseases, has been tested by Dr. M. Kavanozis.

Complete details of the above work together with the method of preparation of colloidal solutions for other elements will be published shortly.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Παρασκευή Κολοειδοῦς Χρυσοῦ

Υπό Ε. Κ. ΣΤΑΘΗ καὶ Α. ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΥ

Καίτοι ὁ σχηματισμὸς κολοειδοῦς χρυσοῦ δι' ἀναγωγικῶν μέσων ἀναφέρεται εἰς πλείστα συγγράμματα, ἐν τούτοις ἡ παρασκευὴ κολοειδῶν διαλυμάτων χρυσοῦ ἄνευ παρουσίας προστατευτικῶν κολοειδοῦς παρουσιάζει πολλὰς δυσκολίας.

Εἰς προσπάθειάν μας ὅπως ἐπιτύχομεν δι' ἀπλῆς μεθόδου σταθερὰ διαλύματα κολοειδοῦς χρυσοῦ, ἅτινα νὰ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῶσι ὡς ἀντιδραστήρια εἰς βιοχημικὰς ἀναλύσεις, ἐμελετήθη ἡ ἀναγωγὴ διαλυμάτων χρυσοῦ δι' ἀσκορβικοῦ ὀξέος.

Διὰ τῆς παρουσίας ἀνακοινώσεως προτείνεται νέα μέθοδος παρασκευῆς σταθερῶν κολοειδῶν διαλυμάτων χρυσοῦ ἄνευ προσθήκης προστατευτικῶν κολοειδῶν.

BIBLIOGRAPHY

1. Stathis C. E.: *Praktika Akad. Athenon*. April, 1942.
2. Stathis C. E. and Gatos C.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 801, (1949).

(Received 4 April 1958)

# The chemical behavior of semiconductor surfaces\*

## Germanium and A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> intermetallic compounds

By HARRY C. GATOS

The behavior of germanium surfaces in aqueous solutions and gaseous ambients is briefly discussed. Some differences and similarities between germanium and common metals are pointed out. Certain properties of the A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> semiconducting intermetallic compounds are outlined.

### INTRODUCTION

With the discovery of the transistor — the most significant semiconductor device at the present time — the chemical behavior of the surfaces of semiconductor elements (such as germanium and silicon) and intermetallic semiconductor compounds (such as InSb and GaAs) has become of considerable importance. The proper performance and life of semiconductor devices is strongly dependent on the chemical characteristics of their surfaces. Furthermore, the recent fundamental interest in the solid state and in particular the surface physics of semiconductors has provided the impetus for exploring their surface chemistry as well.

In many respects the surfaces of semiconductors resemble those of metals in their behavior in liquid and gaseous ambients. Thus, it has been found that germanium dissolution follows the pattern of many common metals, and its oxidation characteristics in air are similar to those of certain metals. The semiconducting nature of these materials, however, leads to distinct surface characteristics not encountered in metals. Some of these characteristics will also be considered.

Semiconducting materials like germanium form essentially covalent crystals with their electrons tightly bound in the valence band\*\*. A given amount of energy is necessary for these electrons to be promoted from the valence band into the conduction band, where they are free to conduct as in metals. The requisite energy, known as the energy gap, is a characteristic property of the various semiconductors. For example, the energy gap for germanium is 0.80 electron volt, that of silicon 1.10 e.v. and that of InSb 0.18 e.v. At room temperature enough

thermal energy is available in the crystal to make some of the electron conducting.

In the bulk of semiconductors there are no allowed electronic energy levels between the energy values corresponding to the top of valence and the bottom of conduction band (forbidden energy zone); at the surface, however, it has been shown both theoretically and experimentally, that energy levels can exist in the forbidden energy zone. Thus, the conduction characteristics of the bulk and the surface of a semiconductor can be appreciably different. These differences lead to chemical behavior of semiconductor surfaces which does not necessarily conform with the behavior that one would expect on the basis of the bulk properties. In addition, substitutional impurities can change the electrical characteristics of semiconductors by either supplying free electrons or detaching electrons from the semiconductor atoms. Arsenic atoms, for example, have five valence electrons and, when present in the lattice of germanium or silicon (which has four valence electrons), their fifth electron is not tightly bound and can conduct (n-type conduction). Gallium, on the other hand, has three electrons and can acquire one of the germanium or silicon electrons, thus, creating an electron deficiency or positive «hole» (p-type conduction).

The following discussion represents a summary of work performed primarily by members of the Solid State Chemistry and Metallurgy group of the Massachusetts Institute of Technology Lincoln Laboratory.

### METALLIC BEHAVIOR OF GERMANIUM SURFACES

Under certain conditions germanium behaves like typical metals in liquid as well as in gaseous media. This usually occurs when the conditions are such that the limited number of conducting electrons, characteristic of semiconductors, does not control the rate-determining step of a chemical reaction. In such cases chemical reactions of germanium are not significantly affected by its n- or p- character.

In all the experiments discussed below, unless

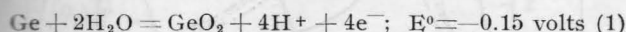
\* The research reported in this document was supported jointly by the U. S. Army, U. S. Navy and U.S. Air Force under contract with the Massachusetts Institute of Technology.

\*\* For an extensive treatment of semiconductor physics see: W. Shockley, «Electrons and Holes in Semiconductors», D. Van Nostrand Co., Inc., New York (1950).

otherwise specified, single crystal germanium specimens were employed having a well defined crystallographic orientation. The surfaces were carefully prepared by mechanical and chemical polishing. The reaction kinetics were determined either by analyzing the solutions for germanium or by weight loss measurements on the samples. Details of the experimental techniques employed in the studies discussed in this paper are described elsewhere<sup>1-7</sup>.

*The Reactions with Water*

The direct interaction of germanium with water is thermodynamically possible:



It was found in this laboratory, however, that germanium is inert to water from which oxygen has been removed<sup>1</sup>. No reaction was detected, even in water refluxing under nitrogen at 100°C. Furthermore, in the absence of dissolved oxygen and other strong oxidizing agents germanium was found inert to electrolyte solutions, e. g., Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH.

The presence of dissolved oxygen leads to measurable dissolution rates as shown in Fig. 1.

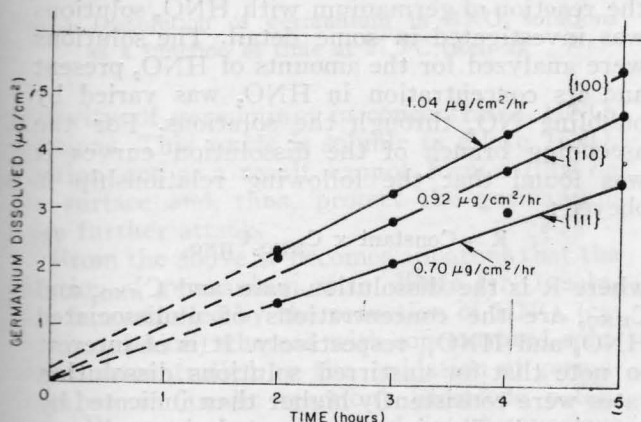


Fig. 1. Variation of germanium dissolution rate with orientation in O<sub>2</sub>-saturated water at 35°C (Ref. 3).

The dependence of the dissolution rate on the crystallographic orientation of the surfaces, temperature and oxygen partial pressure is shown in Figs. 1, 2 and 3. It is seen that the dissolution rate (slope of curves) remains constant with time. For the three principal crystallographic surfaces the order of observed dissolution rates is 100, 110, 111. From the dependence of the dissolution rate on temperature the activation energy of the dissolution reaction was found to be 19 ± 2 Kcal/mole. Within experimental error no consistent variation of the activation energy with surface orientation was found.

The concentration of dissolved oxygen was

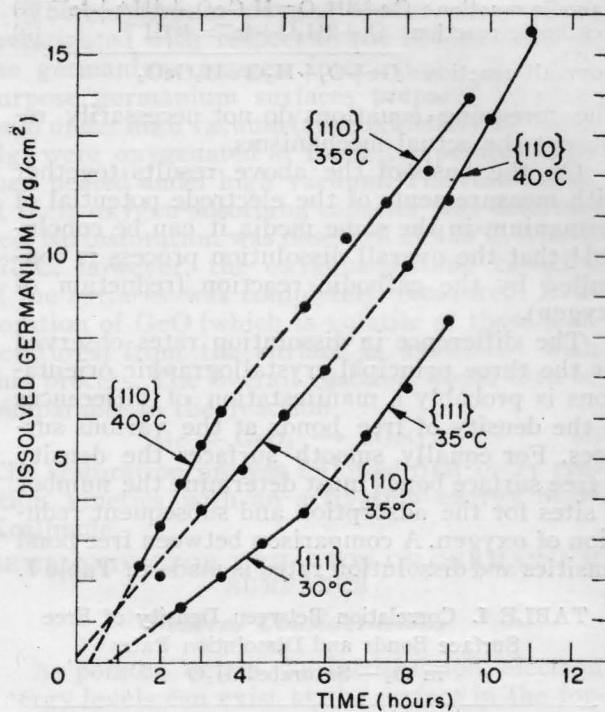


Fig. 2. Variation of germanium dissolution rate with temperature: O<sub>2</sub>-saturated water, 30°-40°C (Ref. 3).

varied by bubbling various mixtures of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through the reaction cells. For a given temperature the dissolution rate R was found to be related to the oxygen partial pressure p by an equation of the form:

$$R = ap/(1 + bp) \quad (2)$$

where a and b are constants (Fig. 3).

The overall dissolution reaction of germanium in water containing dissolved oxygen may be represented as follows:



As a result of local cell action this reaction can be considered as composed of an anodic and a cathodic reaction which may be represented as follows

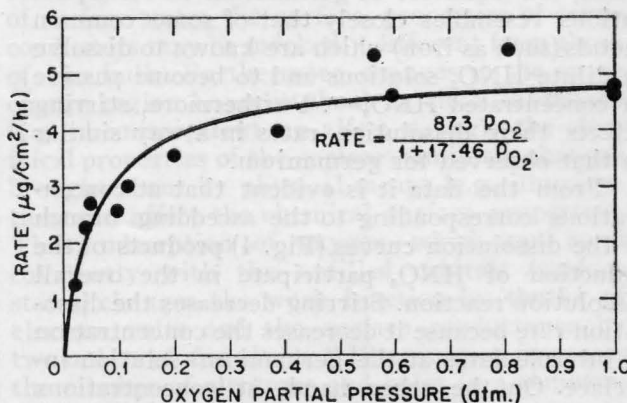
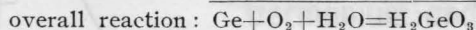
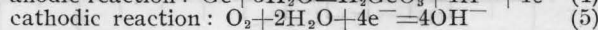
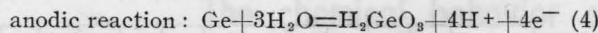


Fig. 3. Effect of oxygen partial pressure at 40°C (Ref. 3).



The foregoing equations do not necessarily represent the actual mechanisms.

On the basis of the above results together with measurements of the electrode potential of germanium in the same media it can be concluded<sup>8</sup> that the overall dissolution process is controlled by the cathodic reaction (reduction of oxygen).

The difference in dissolution rates observed for the three principal crystallographic orientations is probably a manifestation of differences in the density of free bonds at the various surfaces. For equally smooth surfaces the density of free surface bonds must determine the number of sites for the adsorption and subsequent reduction of oxygen. A comparison between free bond densities and dissolution rates is made in Table I.

TABLE I. Correlation Between Density of Free Surface Bonds and Dissolution Rates in O<sub>2</sub> - Saturated H<sub>2</sub>O

Orientation	Free Bonds/cm <sup>2</sup>	Relative Free Bond Density	Relative Dissolution Rates
[100]	1.25 × 10 <sup>15</sup>	1.00	1.00
[110]	8.83 × 10 <sup>14</sup>	0.71	0.89
[111]	7.22 × 10 <sup>14</sup>	0.58	0.62

#### The Reaction With Nitric Acid Solutions

Germanium reacts readily with dilute HNO<sub>3</sub> solutions but not with concentrated HNO<sub>3</sub>.<sup>9</sup> The dissolution rate of germanium is plotted in Fig. 4 as a function of HNO<sub>3</sub> concentration. It is seen that with or without stirring, the dissolution rate increases with increasing HNO<sub>3</sub> concentration, reaches a maximum and ultimately approaches zero at high HNO<sub>3</sub> concentrations. Thus, the behavior of germanium in HNO<sub>3</sub> solutions resembles closely that of some common metals (such as iron) which are known to dissolve in dilute HNO<sub>3</sub> solutions and to become passive in concentrated HNO<sub>3</sub>.<sup>9,10</sup> Furthermore, stirring affects their dissolution rates in a way similar to that observed for germanium.

From the data it is evident that at concentrations corresponding to the ascending branch of the dissolution curves (Fig. 4) products of the reduction of HNO<sub>3</sub> participate in the overall dissolution reaction. Stirring decreases the dissolution rate because it decreases the concentration of intermediates at the germanium-solution interface. On the other hand, at concentrations corresponding to the descending branch of the

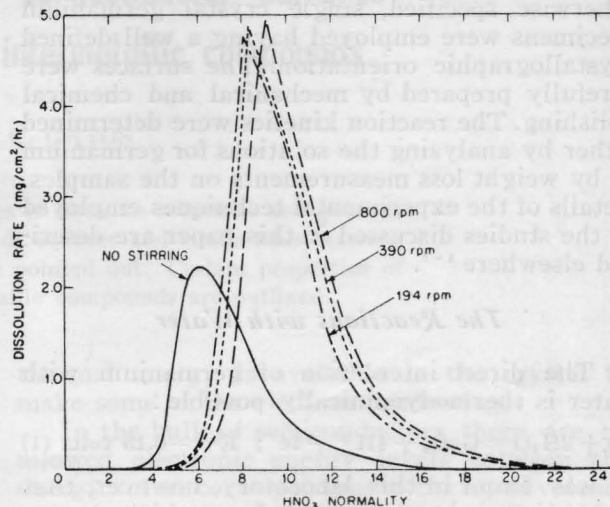


Fig. 4. Dissolution rate of germanium in HNO<sub>3</sub> as a function of HNO<sub>3</sub> concentration and stirring at 27.5°C (Ref. 2).

dissolution curves, stirring increases the dissolution rate as a result of decreased concentration polarization.

In view of the above, the role of HNO<sub>2</sub> in the reaction of germanium with HNO<sub>3</sub> solutions was investigated in some detail. The solutions were analyzed for the amounts of HNO<sub>2</sub> present and its concentration in HNO<sub>3</sub> was varied by bubbling NO<sub>2</sub> through the solutions. For the ascending branch of the dissolution curves it was found that the following relationship is obeyed:

$$R = \text{Constant} \times C_{\text{HNO}_3} C_{\text{HNO}_2} \quad (6)$$

where R is the dissolution rate and C<sub>HNO<sub>2</sub></sub> and C<sub>HNO<sub>3</sub></sub> are the concentrations of undissociated HNO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>, respectively. It is of interest to note that for unstirred solutions dissolution rates were consistently higher than indicated by equation (6). This is to be expected, since without stirring, the average HNO<sub>2</sub> concentration in the bulk of the solution is appreciably smaller than that in the immediate vicinity of the germanium surface.

In dilute HNO<sub>3</sub> solutions the dissolution rate remains constant for several hours. In concentrated HNO<sub>3</sub> solutions, however, it changes with time as shown in Fig. 5. The time corresponding to maximum weight loss is shorter in the more concentrated solution. The weight gain beyond this point results from the formation of a surface film. At concentrations greater than 18N this film forms immediately upon immersion. When thick, the film appears white and exhibits the properties of the soluble (hexagonal) modification of GeO<sub>2</sub>. The formation of the surface oxide film appears to be responsible for the



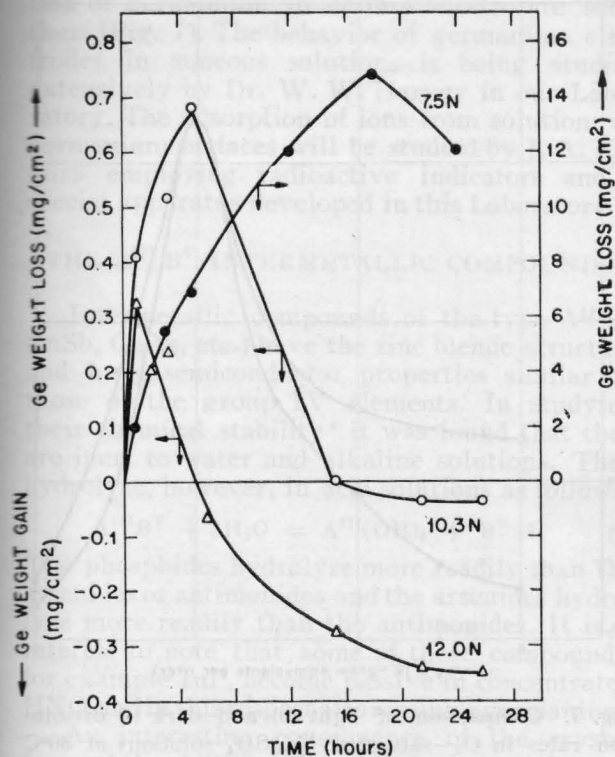


Fig. 5. Dissolution of germanium in HNO<sub>3</sub> solutions as a function of time at 27.5°C (Ref. 2).

passivity of germanium in concentrated HNO<sub>3</sub> solutions. This oxide is soluble in dilute HNO<sub>3</sub> solution and as a result cannot form a film on the surface and, thus, protect the germanium from further attack.

From the above it becomes apparent that the reaction of germanium with dilute HNO<sub>3</sub> solution is controlled by the reduction of HNO<sub>3</sub> (cathodic reaction) whereas with concentrated solution it is controlled by the oxidation of germanium atoms (anodic reaction). Electrode potentials of germanium measured in the various HNO<sub>3</sub> solutions are consistent with these views.

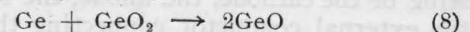
*The Reaction With Oxygen*

The interaction of germanium with oxygen was studied in this laboratory employing germanium surfaces formed by cleavage in vacuum.<sup>11</sup> Oxygen was admitted under pressures ranging from 1.5 × 10<sup>-2</sup> to 2.6 × 10<sup>-1</sup> mm Hg. The rate of oxygen up-take by germanium was found to obey the following relationship:

$$dN/dt = ae^{-bN} \tag{7}$$

where a and b are constants and N is the amount of oxygen taken up at time t. This type of oxygen interaction has been observed for some metal surfaces chemisorbing a limited amount of oxygen.

The germanium-oxygen system was further investigated with respect to the reversibility of the germanium-oxygen interaction<sup>4,5</sup>. For this purpose germanium surfaces prepared by cleavage under high vacuum (approximately 10<sup>-10</sup> mm Hg) were oxygenated at room temperature and then heated under high vacuum. The restoration of their oxygen-adsorbing capacity was determined. No restoration was observed at 425°C. Above 575°C, however, the oxygen adsorbing capacity of the surfaces was completely recovered. Evaporation of GeO (which is volatile at these temperatures) from the surface is associated with this process. The overall reaction would then be comparable to the reaction



The restoration process followed first order reaction kinetics with an activation energy of 56 Kcal/mole.

SEMICONDUCTOR BEHAVIOR OF GERMANIUM SURFACES

*General Considerations*

As pointed out in the introduction, electron energy levels can exist at the surface in the forbidden energy region between the highest filled band (valence band) and the lowest empty band (conduction band) of germanium. These surface states should form a band at the surface which in an ideal case should be conducting. There are indications<sup>12</sup> that the above surface states represent primarily the unfilled orbitals (dangling bonds) at the clean germanium surface. Adsorbed species on germanium may also lead to such surface states. These surface states can trap bulk electrons; the trapped negative charge draws an equivalent number of positive holes into the surface region making the surface p-type. In metals a corresponding space charge region fails to occur since the enormous excess of free electrons prevents the development of any internal electric field. In some respects the space charge region of semiconductor surfaces can be compared to the diffuse double layer formed at a metal-electrolyte interface. As a result of the existence of surface states the surface properties of semiconductors may be markedly different from those of the bulk. Furthermore changes in the space charge region brought about by chemical means (e.g. chemisorption) can affect strongly the electrical properties of the surface; similarly changes brought about by physical means (e.g. illumination) can affect the chemical surface properties. Thus, adsorption of oxygen which can bond covalently with the unfilled orbitals (surface states) changes the work function by tenths of electron volts and the surface conductance by two orders of magnitude.<sup>13</sup> Illumination increases the number of electrons and holes in a semiconductor, bringing about changes in the space

charge region which affect the chemical properties of germanium surfaces as will be discussed below.

### Electrochemical Considerations. Electrode Behavior in Aqueous Solutions

In cathodic processes electrons are transferred from the cathode to the species being reduced. In anodic processes, on the other hand, electrons are transferred to the cathode either from the species in solution undergoing oxidation or from atoms of the metal entering the solution as ions. In this way current flows in the circuit consisting of the cathode, the anode, the solution and the external conductor connecting the two electrodes. When metal electrodes and electrolytic solutions of moderate concentrations are employed, the electrical resistivity of the system is low and as a result the current flow is controlled by the rate of the reactions taking place at the anode or the cathode, or by electrical polarization occurring at one or both of the electrodes. This is not necessarily true when germanium rather than metallic electrodes are employed. In this case the supply of electrons at the cathode or the electron accommodation capacity of the anode may be limited to the extent that it may control the current flow in the electrolytic cell<sup>13</sup>. Thus, when p-type germanium serves as cathode in an electrolytic cell the current flow is limited by the supply of electrons at the cathode-electrolyte interface. Similarly, in the case of an n-type anode the current flow is limited by the supply

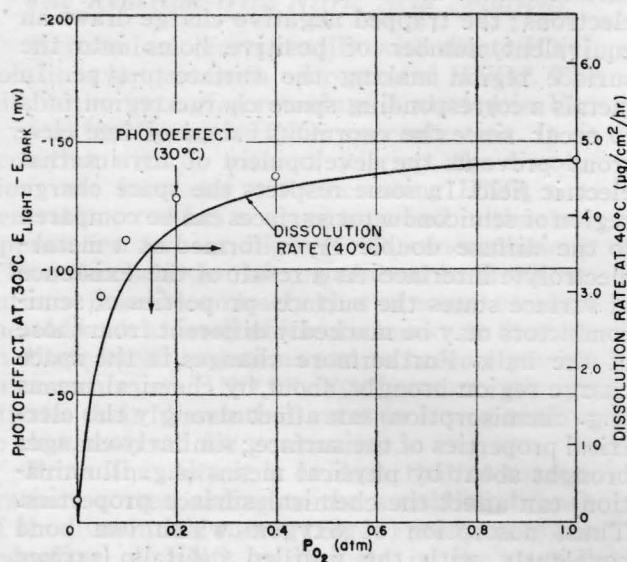


Fig. 6. Effect of illumination on the steady-state potential of n-type germanium in water at 30°C, at various oxygen partial pressures (open circles). Solid line represents dissolution rate at various oxygen partial pressures. (Ref. 15).

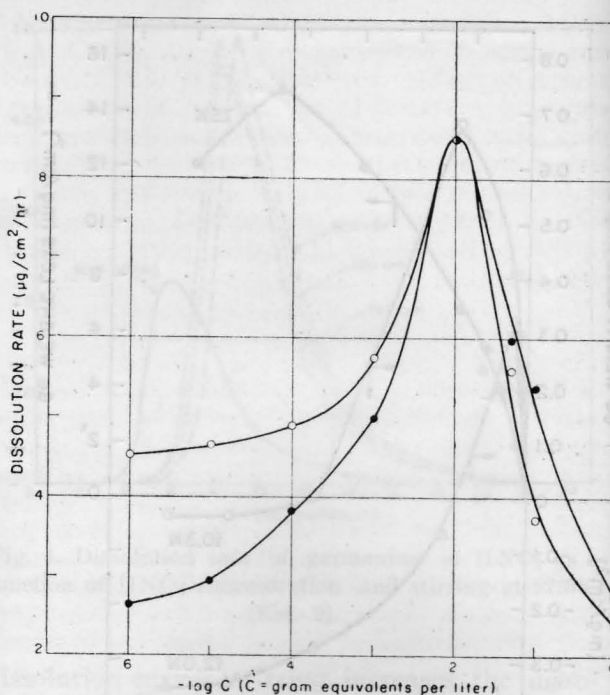


Fig. 7. Comparison of light (o) and dark (•) dissolution rates in  $O_2$ -saturated  $Na_2SO_4$  solutions at 30°C (germanium: n-type, [110],  $\sim 33$  ohm-cm). (Ref. 15).

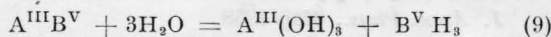
of holes (or accommodation of electrons) at the anode-electrolyte interface. In both of the above cases illumination increases the current flow because it increases the supply of current carriers, that is electrons in the case of the p-type cathode and holes in the case of the n-type anode.

In addition to the current flow the potential between a germanium electrode and an electrolyte is strongly affected by the semiconducting nature of germanium. This becomes apparent if we recall that when germanium is in contact with an electrolyte there is, in addition to the potential drop due to the double layer at the electrode-electrolyte interface, a potential drop in the space charge region just inside the germanium surface. The latter potential drop may be appreciably higher than the potential drop at the interface so that the overall electrode potential is primarily determined by the potential drop across the space charge region. This must in some way be responsible for the fact that illumination affects the electrode potential of germanium<sup>1</sup>. The effect of illumination depends upon the type and resistivity of germanium<sup>14</sup>. In addition, since the charge distribution in the space charge region is altered by adsorption involving electron exchange between semiconductor and adsorbate, the photoeffect is also a function of the nature and concentration of dissolved species as shown in Fig. 6. It is also of interest to note that light affects the dissolu-

tion of germanium in certain electrolyte solutions (Fig. 7). The behavior of germanium electrodes in aqueous solutions is being studied extensively by Dr. W. W. Harvey in our Laboratory. The adsorption of ions from solutions on germanium surfaces will be studied by J. A. Kafalas employing radioactive indicators and a special apparatus developed in this Laboratory<sup>16</sup>.

THE A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> INTERMETALLIC COMPOUNDS

Intermetallic compounds of the type A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (InSb, GaAs, etc.) have the zinc blende structure and have semiconductor properties similar to those of the group IV elements. In studying their chemical stability<sup>6</sup> it was found that they are inert to water and alkaline solutions. They hydrolyze, however, in acid solutions as follows:



The phosphides hydrolyze more readily than the arsenides or antimonides and the arsenides hydrolyze more readily than the antimonides. It is of interest to note that some of these compounds, for example InP, become passive in concentrated HNO<sub>3</sub> and in this respect also resemble germanium.

An interesting consequence of the crystal form of the A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> compounds is that on the two faces created by a cut perpendicular to a [111] direction, the surface atoms are differently bonded to the lattice. In the case of InSb on one of these surfaces any indium atom is triply bonded while any antimony atom is singly bonded. On the other surface any antimony atom is triply bonded while any indium atom is singly bonded. This can be seen in the two dimensional diagram of Fig. 8. Although the two faces, arbitrarily desi-

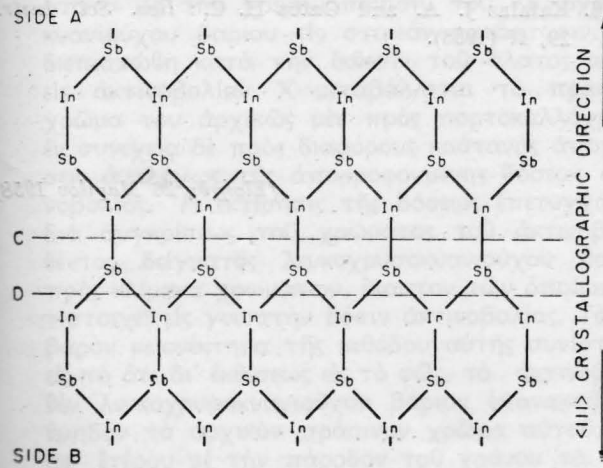


Fig. 8. Structure of InSb. Only three of the four equivalent bonds between In and Sb are shown in this representation. Note that like surface atoms on opposite, parallel [111] faces are differently bonded to the lattice. This difference is also apparent on the two faces produced by cutting (see C or D). (Ref. 7).

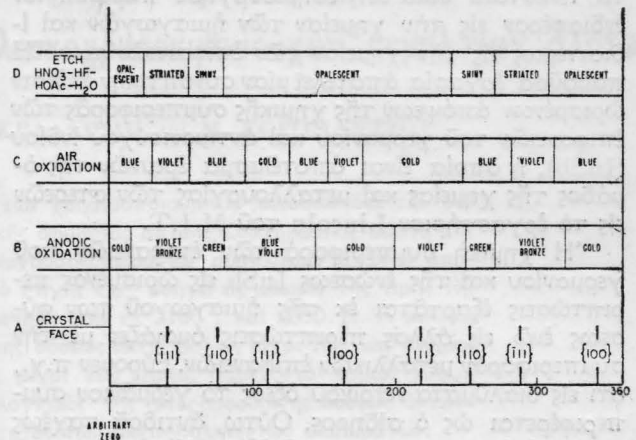


Fig. 9. Chemical behavior of InSb surfaces (Ref. 7).

gnated as [111] and  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ , are structurally indistinguishable, chemical differences would be expected in view of the different bonding relationship. Thus, it has been observed<sup>7</sup> that the opposite faces of single crystal wafers ground perpendicular to a [111] direction etched differently in different combinations of a number of chemical reagents (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Br<sub>2</sub>). Furthermore the rate of anodic and air oxidation of the two opposite faces has been found to be markedly different. This behavior together with the overall anisotropic chemical behavior of InSb single crystals is summarized in Fig. 9. These results were obtained by employing a cylinder of single crystal InSb with its base perpendicular to [110] direction. This orientation affords a pair each of [100], [110], [111] and  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  planes parallel to a [110] direction. The planes were identified by x-ray diffraction techniques. Further studies on the chemical behavior of InSb surfaces are being performed by Dr. A. J. Rosenberg and Mrs. M. C. Lavine of our Laboratory.

I wish to take this opportunity to express my gratitude to Professor Triphon Karantasis for his guidance and wise counsel in my first scientific endeavors. His devotion for several decades to chemistry and to the training of chemistry students has certainly been most inspiring.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν ἡμιαγωγῶν ἐπιφανειῶν. Γερμάνιον καὶ A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> διαμεταλλικαὶ ἐνώσεις.

Ἐπὶ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ ΓΛΑΤΟΥ

Τὸ μέγα ἐνδιαφέρον εἰς τὴν φυσικὴν καὶ τεχνολογίαν τῶν ἡμιαγωγῶν στοιχείων καὶ ἐνώσεων κατὰ

τὰ τελευταία δέκα ἔτη ἐδημιούργησε παράλληλον ἐνδιαφέρον εἰς τὴν χημείαν τῶν ἡμιαγωγῶν καὶ ἰσχυρῶς εἰς τὴν χημείαν τῶν ἐπιφανειῶν τῶν. Ἡ παρούσα ἐργασία ἀποτελεῖ μίαν συνοπτικὴν ἔκθεσιν ὠρισμένων ἀπόψεων τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς τῶν ἐπιφανειῶν τοῦ γερμανίου καὶ ἀντιμονιούχου ἰνδίου (InSb), ἡ ὁποία εἶναι ἀποτέλεσμα ἐρευνῶν τῆς ὁμάδος τῆς χημείας καὶ μεταλλουργίας τῶν στερεῶν εἰς τὸ ἐργαστήριον Lincoln τοῦ M.I.T.

Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν ἐπιφανειῶν τοῦ γερμανίου καὶ τῆς ἐνώσεως InSb εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἡμιαγωγῆς τῶν φύσεων ἐνῶ εἰς ἄλλας περιπτώσεις ὁμοιάζει με τὴν συμπεριφορὰν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν. Εὐρομεν π.χ., ὅτι εἰς διαλύματα νιτρικοῦ ὀξέος τὸ γερμάνιον συμπεριφέρεται ὡς ὁ σίδηρος. Οὕτω, ἀντιδρᾷ ταχέως με ἀραιὰ διαλύματα νιτρικοῦ ὀξέος ἐνῶ εἰς τὰ πυκνὰ διαλύματα μεταπίπτει εἰς παθητικὴν κατάστασιν. Εἰς τὰ ἀραιὰ διαλύματα ἡ ἀντίδρασις εἶναι συνάρτησις τῆς ἀναγωγῆς τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ γερμανίου· εἰς πυκνὰ διαλύματα ἡ παθητικὴ κατάστασις ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν ἀδιαλύτου καὶ προστατευτικοῦ διοξειδίου τοῦ γερμανίου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας.

Εἰς ὕδωρ ἢ εἰς ἀραιὰ διαλύματα μὴ ὀξειδωτικῶν ἠλεκτρολυτῶν τὸ δυναμικὸν καὶ ἡ ταχύτης διαλυτοποίησης τοῦ γερμανίου ἐπηρεάζεται ὑπὸ τοῦ φωτὸς ἐπειδὴ ἡ συγκέντρωσις τῶν ἠλεκτρικῶν φορέων αὐξάνει εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἢ ἀμέσως ὑπὸ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ γερμανίου. Ὁξυγόνον ἐν διαλύσει εἶναι ἀπαραίτητον διὰ τὴν ἀντίδρασιν εἰς τὰ διαλύματα αὐτά. Πιστεύομεν ὅτι χημικὴ προσρόφησις τοῦ ὀξυγόνου ὑπὸ τῆς ἐπιφανείας τοῦ γερμανίου εἶναι ἡ πλέον σημαντικὴ βαθμὶς εἰς τὴν ἐπίδρασιν διαλυτοποίησης.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸ InSb, τὸ ὁποῖον ἔχει τὴν κρυσταλλικὴν δομὴν τοῦ ἀδάμαντος παρουσιάζει ὠρισμένας σπανίας ιδιότητες. Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ οἰοῦδήποτε κρυσταλλογραφικοῦ ἐπιπέδου [111] εἶ-

ναι διάφορος τοῦ παραλλήλου του ἐπιπέδου. Ἡ συμπεριφορὰ αὕτη ἐξηγεῖται ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ κρυσταλλογραφικοῦ πλέγματος τοῦ InSb.

## REFERENCES

1. Harvey W. W. and Gatos H. C.: *submitted for publication to the J. Electrochem. Soc.*
2. Cretella M. C. and Gatos H. C.: *J. Electrochem. Soc., in press.*
3. Gatos H. C., Harvey W. W. and Lavine M. C.: *Revue de Metallurgie, in press.*
4. Robinson P. H., Rosenberg A. J. and Gatos H. C.: *J. Appl. Phys.*, **27**, 962 (1956).
5. Rosenberg A. J., Robinson P. H. and Gatos H. C.: *J. Appl. Phys.*, May 1958.
6. Kafalas J. A., Gatos H. C. and Button M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4260 (1957).
7. Lavine M. C., Rosenberg A. J. and Gatos H. C.: *Submitted for publication to the J. Appl. Phys.*
8. Gatos H. C.: *J. Electrochem. Soc.* **103**, 286 (1956).
9. Portevin A.: *Rev. Met.* **26**, 617 (1929).
10. Gatos H. C. and Uhlig H. H.: *J. Electrochem. Soc.* **99**, 250 (1952).
11. Green M., Kafalas J. A. and Robinson P. H.: «*Semiconductor Surface Physics*», p. 349, Edited by R. H. Kingston, University of Pennsylvania Press, Philadelphia (1957).
12. Handler P.: *Ref.* 11. p. 23.
13. Brattain W. H. and Garrett C. G. B.: *Bell Sys. Tech. J.* **34**, 129 (1955).
14. Harvey W. W. and Gatos H. C.: *Submitted for publication to the J. Appl. Phys.*
15. Harvey W. W. and Gatos H. C.: *Unpublished work.*
16. Kafalas J. A. and Gatos H. C.: *Rev. Sci. Instr.* **29**, 47 (1958).

(Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology Lexington, Massachusetts)

(Εἰσῆχθη 26 Ματίου 1958)

# Συμβολή εις τήν δοσιμετρίαν άκτινοβολίας γ δια χημικῆς όδοϋ. Χρησιμοποίησις ύδατικῶν διαλυμάτων λευκοχρυσοκυανιούχων συμπλόκων άλάτων.

Υπό Τ. ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ, Π. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ και Μ. ΚΟΡΟΜΑΝΤΖΟΥ

Εν αρχῇ αναφέρονται γενικά περι τῶν χρησιμοποιουμένων μεθόδων δια τήν δοσιμετρίαν άκτινοβολιῶν και τῆς πρακτικῆς σημασίας αὐτῶν. Συστηματικῆ μελέτη τῆς ραδιολύσεως ύδατικῶν διαλυμάτων λευκοχρυσοκυανιούχων συμπλόκων άλάτων αποδεικνύει ότι ἡ άκτινοβολία αὐτῶν υπό πηγῆς  $Co^{60}$  όδηγεί εις μείωσιν τῆς τιμῆς τῆς όπτικῆς πυκνότητος τῶν διαλυμάτων μετρηθείσης εις 2160  $\text{\AA}$  και 2550  $\text{\AA}$ . Ἡ μείωσις αὐτή είναι ανάλογος τῆς απορροφουμένης δόσεως άκτινοβολίας μέχρι 10<sup>6</sup>r και ανεξάρτητος τοϋ ρυθμοϋ δόσεως τουλάχιστον μέχρι 200 r/min. Παρέχονται άπλοί τύποι, βάσει τῶν όποίων είναι δυνατός ό ύπολογισμός τῆς απορροφουμένης δόσεως άκτινοβολίας εκ τῆς τιμῆς τῆς όπτικῆς πυκνότητος τῶν άκτινοβοληθέντων διαλυμάτων.

## Γενικά

Τό ενδιαφέρον δια τὰς χημικὰς μεθόδους δοσιμετρίας άκτινοβολιῶν ηϋξήθη τελευταίως με τήν ανάπτυξιν τῶν πυρηνικῶν αντιδραστήρων, ατομικῶν όπλων, και τῆς πειραματικῆς χρησιμοποιήσεως λίαν ισχυρῶν πηγῶν άκτινοβολίας (1) όπως τὰ Βήτατρον, αἱ πηγαὶ  $Co^{60}$  χιλιάδων curie, αἱ γεννήτριαι τῶν άκτίνων X Van Der Graft, κ. ά.

Αἱ χημικαὶ μέθοδοι δοσιμετρίας άκτινοβολιῶν συνίστανται, ὡς γνωστόν, εις τήν μετ' άκριβείας μέτρησιν τῆς αποδόσεως μιᾶς χημικῆς μεταβολῆς προκαλουμένης υπό τινος άκτινοβολίας συναρτήσεως τῆς προσλαμβανομένης δόσεως άκτινοβολίας, πλεονεκτοϋν δὲ τῶν φυσικῶν μεθόδων δοσιμετρίας ἰδίᾳ προκειμένου περι ισχυρῶν και μὴ όμογενῶν ραδιενεργῶν πηγῶν.

Ἡ πρώτη χημικῆ μέθοδος δοσιμετρίας, ἡ όποία ανεπτύχθη υπό πλείστων έρευνητῶν (2), συνίστατο εις τήν χρησιμοποίησιν τοϋ λευκοχρυσοκυανιούχου βαρίου εις στερεὰν κατάστασιν. Ὡς διεπιστώθη κατά τήν έκθεσιν τοϋ άλατος αὐτοϋ εις άκτινοβολίαν X μεταβάλλεται τό πράσινον χρῶμα του αρχικῶς μεν πρὸς πορτοκαλλόχρουν, εν συνεχείᾳ δὲ πρὸς διαφόρους καστανάς αποχρώσεις αναλόγως τῆς απορροφουμένης δόσεως άκτινοβολίας. Ἡ εκτίμησις τῆς δόσεως έπετυγχάνετο δια συγκρίσεως τοϋ χρώματος τοϋ άκτινοβοληθέντος δείγματος λευκοχρυσοκυανιούχου βαρίου πρὸς κλίμακα χρωμάτων, εκαστον τῶν όποίων αντιστοιχεῖ εις γνωστὴν δόσιν άκτινοβολίας. Τό σοβαρόν μειονέκτημα τῆς μεθόδου αὐτῆς συνίσταται εις τό ότι δι' εκθέσεως εις τό φῶς, τό άκτινοβοληθέν λευκοχρυσοκυανιούχον βάριον επανακτᾶ βαθμηδόν τό αρχικόν πράσινον χρῶμα αὐτοϋ, ενῶ άφ' έτέρου με τήν πάροδον τοϋ χρόνου τὰ χρώματα τῆς προτύπου κλίμακος ύφίστανται αλλοίωσιν με άποτέλεσμα νὰ παρέχουν συγκριτικά άποτέλεσματα όχι ακριβῆ.

Αργότερον έμελετήθη ἡ επίδρασις άκτίνων X επί διαφόρων ένώσεων τοϋ ἰωδίου (3). Οὕτω έχρησιμοποιήθη ὡς μέθοδος δοσιμετρίας ἡ επίδρασις

άκτινοβολίας X επί μίγματος ἰωδοφορμίου και χλωροφορμίου. Καὶ ἡ μέθοδος ὡμως αὐτή παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα καθόσον ἡ αντίδρασις, ἡ όποία προκαλεῖται υπό τῆς άκτινοβολίας (έλευθέρωσις ἰωδίου), άφ' ένός μεν λαμβάνει χώραν και υπό τῆς θερμότητος και τοϋ φωτός, άφ' έτέρου δὲ δὲν είναι ανάλογος τῆς απορροφουμένης δόσεως.

Εν συνεχείᾳ, ἡ μελέτη τῆς επίδράσεως τῆς άκτινοβολίας X καθὼς και τῆς άκτινοβολίας γ τοϋ ραδίου επί τοϋ χλωροφορμίου (4) ώδήγησεν εις νέαν μέθοδον δοσιμετρίας, ἡ όποία εύρεν πλείστας όσας εφαρμογὰς. Ἡ μέθοδος αὐτῆ συνίσταται εις τό γεγονός ότι ἡ ραδιόλυσις ἡ δι' άκτίνων X, ἡ δι' άκτίνων γ τοϋ χλωροφορμίου όδηγεῖ εις τόν σχηματισμόν ύδροχλωρίου εις ποσὰ τὰ όποία είναι ανάλογα τῆς απορροφουμένης δόσεως άκτινοβολίας. Διεπιστώθη δὲ ότι ό σχηματισμός τοϋ ύδροχλωρίου λαμβάνει χώραν εις μεγαλύτερον βαθμόν δια τῆς χρησιμοποίησεως χλωροφορμίου περιέχοντος μικρὰ ποσὰ ύδατος.

Εκτοτε και κατά τήν διάρκειαν τῶν τελευταίων τριάκοντα έτῶν έμελετήθησαν πλείσται όσαι αντιδράσεις προκαλούμεναι υπό άκτίνων X ἢ γ, όρισμένα εκ τῶν όποίων εύρον και εξακολουθοϋν νὰ εύρισκουν εφαρμογὰς ὡς χημικαὶ μέθοδοι δοσιμετρίας. Αἱ σπουδαιότεραι εξ αὐτῶν είναι: ἡ όξειδωσις τῶν ἰόντων  $Fe^{++}$  πρὸς ἰόντα  $Fe^{+++}$  (5, 6, 7) ἡ αναγωγή τῶν ἰόντων  $Ce^{++++}$  πρὸς ἰόντα  $Ce^{+++}$  (8), ἡ έλευθέρωσις ἰωδίου εξ ένώσεων ἰωδίου (9), ἡ ανενεργοποίησις ώρισμένων ένζύμων εις άραιὰ διαλύματα (10), ἡ έλευθέρωσις ύδροχλωρίου εξ ένύδρου χλωράλης (11), ἡ μετατροπὴ μείγματος βενζολίου-ύδατος πρὸς φαινόλην (12), ό πολυμερισμός τοϋ ακριλονιτριλίου (13) και ό αποχρωματισμός κυανοϋ τοϋ μεθυλενίου (14,15,16). Εἰς τήν τελευταίαν αὐτὴν περιπτώσιν είναι δυνατὴ ἡ χρησιμοποίησις τοϋ κυανοϋ τοϋ μεθυλενίου όχι υπό μορφήν διαλύματος ἀλλὰ ένσωματωμένου με ζελατίνη ἢ άγάρ-άγάρ, ότε είναι δυνατός άφ' ένός μεν ό ύπολογισμός τῆς δόσεως άκτινοβολίας, άφ' έτέρου δὲ ἡ εύρεσις τῆς κατανομῆς αὐτῆς εις τόν χῶρον (17). Κατ' ανάλογον δὲ τρόπον ἡ

χρησιμοποίησις τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου ἢ τῆς ταρτραζίνης ἐν διαλύσει εἰς ἀγὰρ-ἀγὰρ, ἐπιτρέπει τὴν μελέτην τῶν καθοδικῶν ἀκτίνων (18).

Παρ' ὅλον ὅτι αἱ ραδιοχημικαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν καὶ εἰς τὰς τρεῖς φυσικὰς καταστάσεις, αἱ περισσότεραι τῶν χημικῶν μεθόδων δοσιμετρίας ἀφοροῦν εἰς ἀντιδράσεις εἰς ὑγρὰν φάσιν λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ μελέτη τοιούτων συστημάτων παρουσιάζει πολὺ ὀλιγωτέρας τεχνικὰς δυσκολίας.

Εἰδικῶς προκειμένου περὶ ὕδατικῶν διαλυμάτων αἱ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν κατὰ τὴν ραδιόλυσιν αὐτῶν, εἶναι πολύπλοκοι καὶ μόνον μερικῶς ἔχει εὑρεθῆ ὁ μηχανισμὸς αὐτῶν, ἀκόμη καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ χημικῶς καθαροῦ ὕδατος (19). Τὸ πρόβλημα βεβαίως τοῦ μηχανισμοῦ εἰς τὰς περιπτώσεις τῶν διαλυμάτων εἶναι κατὰ πολὺ περισσότερον πολύπλοκον λόγῳ τῶν τεχνικῶν δυσκολιῶν αἱ ὁποῖαι παρουσιάζονται διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν καὶ ὑπολογισμὸν τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων, τῶν σχηματιζομένων ἐλευθέρων ριζῶν, τῆς διαρκείας ζωῆς αὐτῶν καὶ τῆς κατανομῆς των ἐντὸς τοῦ διαλύματος. Μέχρι σήμερον ἡ διατυπωθεῖσα θεωρία τῶν ἐλευθέρων ριζῶν (20) ἀποτελεῖ τὴν πρώτην ἱκανοποιητικὴν ἐξήγησιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ραδιοχημικῶν μεταβολῶν ἐν διαλύματι.

Ἡ ἀπόδοσις τῶν ραδιοχημικῶν ἀντιδράσεων εἰς ὕδατικά διαλύματα ἐκφράζεται σήμερον (21), εἰς μονάδας G, αἱ ὁποῖαι ἀντιπροσωπεύουν τὸν ἀριθμὸν τῶν μεταβαλλομένων ἢ σχηματιζομένων ἀτόμων ἢ μορίων ἀνὰ 100 ev ἀπορροφουμένης ἐνεργείας ὑπὸ τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος.

Μία ραδιοχημικὴ ἀντίδρασις διὰ νὰ χρησιμοποιηθῆ μετ' ἀκρίβειας ὡς μέθοδος δοσιμετρίας πρέπει νὰ πληροῖ πλείστας προϋποθέσεις, σπουδαιότεραι τῶν ὁποίων εἶναι αἱ ἀκόλουθοι: Ἡ ἀπόδοσις αὐτῆς νὰ εἶναι, ἐντὸς ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλύτερον ὀρίων, ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως τῶν χρησιμοποιουμένων ἀντιδραστηρίων, τῆς ἰσχύος τῆς πηγῆς, τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας, καὶ τῆς συνολικῶς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας. Ταυτοχρόνως ἡ ραδιοχημικὴ αὐτὴ ἀντίδρασις θὰ πρέπει νὰ ἐπηρεάζεται ὅσον τὸ δυνατόν ὀλιγώτερον ἀπὸ τὴν παρουσίαν πιθανῶν ξένων προσμείξεων (π. χ. τῶν προερχομένων ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων συσκευῶν) καὶ νὰ εἶναι δυνατός ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῆς προκαλουμένης μεταβολῆς δι' ἀναλυτικῶν μεθόδων μεγάλης ἀκρίβειας.

Παρὰ τὰς προσπάθειάς τῶν τελευταίων ἐτῶν οὐδεμία ἐκ τῶν ὑποδειχθεισῶν καὶ ἀναφερομένων ἀνωτέρω χημικῶν μεθόδων εἶναι τελείως ἱκανοποιητικὴ. Ἐκ τῶν μεθόδων αὐτῶν ἡ καλύτερα καὶ περισσότερο χρησιμοποιουμένη διὰ δόσεις ἀπὸ  $10^8$  ἕως  $10^6$  r εἶναι ἡ ὀξειδωσις τῶν ἰόντων  $Fe^{++}$  πρὸς ἰόντα  $Fe^{+++}$  ὡς διετυπώθη ὑπὸ τῶν Fricke - Morse (5,6,7) καὶ ἐτελειοποιήθη ὑπὸ τοῦ Miller (22).

Κατὰ τὴν χρησιμοποιήσιν τῆς μεθόδου αὐτῆς τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα λαμβάνονται μὲ διαλύματα συγκεντρώσεως κυμαινομένης μετὰξὺ  $10^{-8}$

καὶ  $10^{-4}$  M. Ἀραιότερα διαλύματα παρέχουν πολὺ μικρὰς ἀπεδόσεις. Ἐπίσης τὰ ἀποτελέσματα εἶναι περισσότερο ἱκανοποιητικὰ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως διαλυμάτων  $Fe^{++}$  ἐντὸς  $H_2SO_4$  κανονικότητος 0,2-1,5 N εἰς  $H_2SO_4$ . Ἡ κανονικότης δὲ ἢ χρησιμοποιουμένη ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εἶναι 0,8N. Εἰς διαλύματα μικροτέρας κανονικότητος εἰς  $H_2SO_4$  ἢ ἀπόδοσις εἶναι περιωρισμένη (μειοῦται αὐξανόμενου τοῦ pH τοῦ διαλύματος). Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ὑπὸ τὴν ὁποίαν γίνεται ἡ ἀκτινοβόλησις δὲν παρατηροῦνται σημαντικαὶ μεταβολαὶ διὰ θερμοκρασίας μετὰξὺ  $0^\circ C$  καὶ  $50^\circ C$  (23). Εἰς τὰς περιπτώσεις ὅμως κατὰ τὰς ὁποίας ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν ἰόντων τρισθενοῦς σιδήρου πρόκειται νὰ γίνῃ φασματοφωτομετρικῶς ἐκ τοῦ μεγίστου ἀπορροφῆσεως αὐτῶν εἰς μῆκος κύματος  $3040 \text{ \AA}$  ὁ συντελεστὴς ἀποσβέσεως παρουσιάζει μικρὰν ἐξάρτησιν ἐκ τῆς θερμοκρασίας, τὰ δὲ καλύτερα ἀποτελέσματα εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν λαμβάνονται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν (24). Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἐν διαλύσει εὑρισκομένου ὀξυγόνου ὁ περιορισμὸς αὐτοῦ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τῆς ἀπεδόσεως τῆς ἀντιδράσεως (25). Δοθέντος δὲ ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀκτινοβολήσεως τὸ ἐν διαλύσει ὀξυγόνον περιορίζεται, ἐὰν τὸ διάλυμα ἀκτινοβολῆται παρουσίᾳ ἀέρος εἰς κλειστὰ δοχεῖα, τότε ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος τῆς δόσεως μόνον διὰ δόσεις μέχρι 50 000 r. Ἀντιθέτως ἐὰν κατὰ τὴν ἀκτινοβόλησιν τὸ διάλυμα εὑρίσκειται εἰς συνεχῆ ἰσορροπίαν μετὰ καθαροῦ ὀξυγόνου, ἡ ἀπόδοσις εἶναι ἀνάλογος τῆς δόσεως μέχρι 200 000 r (22). Ἡ ἀπόδοσις τέλος τῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὸν ρυθμὸν δόσεως. Οὕτω διὰ μεγάλους ρυθμοὺς δόσεως π.χ. 1 000 r/min ἢ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως μειοῦται μέχρι 25% (24,26).

Ἡ ἀναλυτικὴ μέθοδος ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται συνήθως διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἀποδόσεως τοῦ συστήματος  $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$  εἶναι ὁ φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς τῶν ἰόντων σιδήρου  $Fe^{+++}$  ἐκ τοῦ μεγίστου ἀπορροφῆσεως αὐτῶν εἰς τὴν περιοχὴν 3040-3050  $\text{ \AA}$  (25) ἢ διὰ σχηματισμοῦ συμπλόκου μετὰ ο-φαινανθρολίνης. Εἶναι ἐπίσης δυνατός ὁ φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς τῶν ἰόντων τοῦ  $Fe^{++}$ , τὰ ὁποῖα ὀξειδοῦνται ἐκ τοῦ μεγίστου ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν περιοχὴν 5100  $\text{ \AA}$ . Εἰς τὴν τελευταίαν αὐτὴν περίπτωσιν τὰ διαλύματα ἐλέγχου καὶ τὰ ἀκτινοβοληθέντα διαλύματα ἀραιοῦνται μέχρι συγκεντρώσεως μὴ ὑπερβαίνουσης τὴν τιμὴν  $10^{-4}$  M καὶ ἐν συνεχείᾳ ρυθμίζεται τὸ pH αὐτῶν μετὰξὺ 4-5 διὰ προσθήκης διαλύματος 2 M ὀξεικοῦ νατρίου. Προστίθεται 1  $\text{ cm}^3$  ὕδατικοῦ διαλύματος ο-φαινανθρολίνης καὶ τὸ μίγμα φέρεται μέχρις ὀρισμένου ὄγκου διὰ προσθήκης καθαροῦ ὕδατος. Ἡ ἀνάπτυξις τοῦ χρώματος εἶναι πλήρης ἐντὸς 15'. Ἡ ἀναλυτικὴ αὐτὴ μέθοδος ἢ στηριζομένη εἰς τὸν ἀπ' εὐθείας φασματοφωτομετρικὸν προσδιορισμὸν τῶν ἰόντων  $Fe^{+++}$  παρέχει ἀποτελέσματα τῶν ὁποίων ἡ ἀκρίβεια

ἀνέρχεται εἰς  $\pm 5\%$  ἐπὶ τῆς δόσεως.

Ἐκτὸς τῆς ἀνωτέρω μεθόδου δοσιμετρίας ἐκείνη ἐπίσης ἡ μέθοδος ἡ ὁποία εὐρίσκει σήμερον ἐφαρμογὴν εἶναι ἡ ἀναγωγή τῶν ἰόντων  $Ce^{+++}$  πρὸς  $Ce^{++}$ . Καὶ τὸ σύστημα αὐτὸ ἐπηρεάζεται ἀπὸ τοὺς ἰδίους παράγοντας ἀπὸ τοὺς ὁποίους ἐπηρεάζεται τὸ σύστημα  $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$  καὶ οἱ ὁποιοὶ ἀναφέρονται ἀνωτέρω μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἡ παρουσία ὀξυγόνου ἐν διαλύσει δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ἀποδόσεως τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ἐπίδρασις τοῦ ρυθμοῦ δόσεως εἶναι κατὰ πολὺ μικροτέρα, καὶ τέλος ἡ παρουσία ἰχνῶν ὀργανικῶν προσμίξεων ὀδηγεῖ εἰς λίαν ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα.

Ἡ ἀναλυτικὴ μέθοδος, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ συστήματος  $Ce^{+++} \rightarrow Ce^{++}$ , εἶναι ἡ ὀγκομέτρησις διὰ διαλύματος διασθενοῦς θεικοῦ σιδήρου ἢ ὁ ἀπ' εὐθείας φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς τῶν ἰόντων  $Ce^{+++}$  ἐκ τοῦ μεγίστου ἀπορροφῆσεως αὐτῶν εἰς τὴν περιοχὴν μήκους κύματος 3100-3200 Å (24). Ὅπως δὲ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ συστήματος  $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$  ὁ ἀπ' εὐθείας φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς παρέχει ἀκρίβειαν  $\pm 5\%$  ἐπὶ τῆς δόσεως.

Παρ' ὅλον ὅτι τὰ δύο ἀνωτέρω ἀναφερθέντα συστήματα δοσιμετρίας πλεονεκτοῦν ὅλων τῶν μέχρι σήμερον γνωστῶν, ἡ χρησιμοποίησις αὐτῶν περιορίζεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὰ ἐργαστήρια διὰ τὸν ὑπολογισμὸν μεγάλων δόσεων (χιλιάδων γ).

Διὰ τὰς ἐφαρμογὰς αὐτὰς εἶναι γενικῶς σήμερον ἀποδεκτὸν (26) ὅτι τὰ ἀνωτέρω δύο συστήματα εἶναι τὰ τελειότερα τῆς χημικῆς δοσιμετρίας. Παρὰ ταῦτα δὲν δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ προσδιορισμοὺς μεγάλης χρονικῆς διαρκείας καὶ διὰ τὴν κατασκευὴν πρακτικῶν δοσιμέτρων δι' ἐμπορικὰς χρήσεις. Πρὸς τὴν κατεύθυνσιν δὲ ταύτην στρέφεται σήμερον ἡ προσπάθεια τῶν ἐρευνητῶν λόγῳ τῆς ἀνάγκης πρακτικῶν συστημάτων δοσιμετρίας τὴν ὁποίαν ἐπιβάλλουν αἱ εἰς εὐρείαν κλίμακα βιομηχανικαί, τεχνικαί καὶ ἰατρικαί ἐφαρμογαὶ τῶν ἀκτινοβολιῶν.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐπετεύχθη, πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτήν, ἡ πραγματοποιήσις (27,28,29) τριῶν τύπων κλειστῶν χημικῶν δοσιμέτρων ἀμέσου ἀναγνώσεως στηριζομένων καὶ τῶν τριῶν ἐπὶ τῆς ραδιολύσεως χλωροπαραγῶγων τῶν ὑδρογovanθράκων καὶ κυρίως χλωροφορμίου, τριχλωροαιθυλενίου, καὶ τετραχλωροαιθυλενίου. Ἡ ραδιόλυσις τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ὀδηγεῖ εἰς σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου τοῦ ὁποίου ἡ ποσότης εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἐλευθερουμένου ὀξέος δύναται νὰ γίνῃ ἢ ἀπ' εὐθείας χρωματομετρικῶς διὰ καταλλήλου δείκτου ἢ διὰ μετρήσεως τοῦ pH ἢ τῆς ἀγωγιμότητος. Εὐρίσκουν δὲ ἐφαρμογὰς εἰς τὴν δοσιμετρίαν πηγῶν  $Co^{60}$  μεγάλης ἰσχύος, τὴν δοσιμετρίαν δειγμάτων τροφίμων καὶ φαρμακευτικῶν προϊόντων ἀποστειρωθέντων δι' ἀκτινοβολιῶν, τὴν δοσιμετρίαν ταχέων νετρονίων ἢ ἀκτίνων γ προερχομένων ἀπὸ τὰς δέσμας πυρην-

νικῶν ἀντιδραστήρων καὶ κυκλότρων, εἰς τὴν θεραπευτικὴν διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν δόσεων εἰς βάθος κατὰ τὴν ἀκτινοθεραπείαν κ.ἄ.

Τὰ δοσιμέτρα αὐτὰ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν ὑπολογισμὸν δόσεων ἀπὸ 0 - 10<sup>6</sup> γ μὲ ἀκρίβειαν 10 - 15% ἐπὶ τῆς δόσεως.

### Πειραματικὸν μέρος καὶ συμπεράσματα

Εἶναι γνωστὸς λίαν περιορισμένος ἀριθμὸς ἐργασιῶν ἐπὶ τῆς ραδιολύσεως τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων ἀνοργάνων συμπλόκων ἀλάτων. Ἡ μελέτη τοῦ προβλήματος αὐτοῦ παρουσιάζει ἐνδιαφέρον ἰδίᾳ ἀπὸ πλευρᾶς χημικῆς δοσιμετρίας, δοθέντος ὅτι πλεῖστα ἐκ τῶν συμπλόκων ἀνοργάνων ἀλάτων εἶναι δυνατὸν νὰ παρασκευασθοῦν εἰς λίαν καθαρὰν κρυσταλλικὴν κατάστασιν, διαλυόμενα δὲ εἰς τὸ ὕδωρ παρέχουν διαλύματα σταθερὰ τόσον κατὰ τὴν παραμονὴν των ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα, ὅσον καὶ ἔναντι τῶν μεταβολῶν θερμοκρασίας, αἱ ὁποῖαι εἶναι δυνατὸν νὰ προκύψουν κατὰ τὰς συνθήκας πειραματισμοῦ. Συνεπῶς αἱ προκαλούμεναι κατὰ τὴν ἀκτινοβόλησιν ραδιοχημικαὶ μεταβολαὶ δὲν λαμβάνουν χώραν τῇ ἐπίδρασει ἄλλων παραγόντων πλὴν τῆς ἀκτινοβολίας καὶ ὡς ἐκ τούτου κατὰ τὴν σύγκρισιν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων μὲ μὴ ἀκτινοβοληθέντα τοιαῦτα δὲν προκύπτουν σφάλματα, συνεπείᾳ ἀλλοιώσεως τῶν τελευταίων.

Καίτοι εἶναι πολὺ δύσκολος ἡ πλήρης ἐρμηνεία τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ραδιολύσεως τοιοῦτων διαλυμάτων, ἐν τούτοις εἶναι δυνατὸν, διὰ τῆς συστηματικῆς μελέτης τῆς μεταβολῆς ὀρισμένων ἰδιοτήτων τῶν ἀκτινοβολουμένων διαλυμάτων, νὰ ὀδηγηθῶμεν εἰς τὴν διαπίστωσιν τῶν κυριωτέρων τουλάχιστον προϊόντων ραδιολύσεως καὶ εἰς τὸν καθορισμὸν σχέσεων μεταξὺ τῆς προκαλουμένης μεταβολῆς καὶ τοῦ ποσοῦ τῆς ὑπὸ τοῦ διαλύματος ἀπορροφουμένης ἀκτινοβολίας.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν προέβημεν εἰς συστηματικὴν μελέτην τῆς ραδιολύσεως τῇ ἐπίδρασει ἀκτινοβολίας γ ἐκ πηγῆς  $Co^{60}$  ὑδατικῶν διαλυμάτων ἀνοργάνων συμπλόκων ἀλάτων ἐκ τῶν ὁποίων ἐμελετήθησαν ἤδη τὰ ἀκόλουθα:

τὰ λευκοχρυσοκυανιοῦχα :  $Ba_2[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$ ,  
 $K_2[Pt(CN)_4]$ , καὶ  $Na_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ ,  
 τὰ χλωριολευκοχρυσικά :  $H_2[PtCl_6]$  καὶ  $K_2[PtCl_6]$ ,  
 τὸ νικελοκυανιοῦχον :  $T_2[Ni(CN)_4]$ ,  
 τὸ χρωμθειοκυανιοῦχον :  $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ ,  
 τὸ χρωμοξαλικόν :  $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ ,  
 τὸ κοβαλτιοξαλικόν :  $K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ ,  
 τὸ κοβαλτικυανιοῦχον :  $K_3[Co(CN)_6]$  καὶ  
 τὸ χλωριοῦχον ἐξαοξεικόν-δι-ὑδροξυ-τρι-χρώμιον σύμπλοκον:  
 $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2] Cl \cdot 8H_2O$ .

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἀναφέρονται τὰ ἀποτελέσματα τὰ ἀφορῶντα εἰς τὰ λευκοχρυσοκυανιοῦχα σύμπλοκα. Ἐπειδὴ δὲ τὰ προκύψαντα ἀποτελέσματα εἶναι ἀνάλογα καὶ διὰ τὰ τρία μελετηθέντα λευκοχρυσοκυανιοῦχα ἄλατα, ἀναφέρομεν λεπτομερῶς τὰ ἀποτελέσματα τὰ ἀφορῶντα εἰς τὸ ἅλας τοῦ βαρίου.

Εἰδικῶς διὰ τὰς ραδιοχημικὰς ἀντιδράσεις ἔχει σημασίαν ἡ μεγάλη καθαρότης τῶν χρησιμοποιουμένων ἀντιδραστηρίων. Εἰς πολλὰς δὲ περιπτώσεις καὶ αὐτὰ τὰ λίαν καθαρὰ προϊόντα (p.a.) ἐπιβάλλεται νὰ ἀνακρυσταλλωθοῦν ἢ νὰ ἀποσταχθοῦν διὰ τὴν πλήρη ἀπομάκρυνσιν τῶν ἰχνῶν ἀνοργάνων ἢ ὀργανικῶν προσμείξεων καθ' ὅσον εἶναι γνωστὸν (24) ὅτι τὰ ἴχνη τῶν προσμείξεων αὐτῶν μετέχουν εἰς τὰς ραδιοχημικὰς ἀντιδράσεις καὶ ὡς ἐκ τούτου προκαλοῦν μεταβολὰς εἰς τὴν ἀπόδοσιν αὐτῶν. Διὰ τὸν αὐτὸν λόγον τὰ χρησιμοποιούμενα ὑάλινα σκευῆ πρέπει νὰ εἶναι ἀπὸ βοριοπυριτικὴν ὑάλον (π.χ. pyrex), τὸ δὲ χρησιμοποιούμενον ὕδωρ, ἐπειδὴ τὸ συνήθως λαμβανόμενον δις ἀπεσταγμένον τοιοῦτον περιέχει ἴχνη ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν προσμείξεων με σημαντικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν μελετωμένων ραδιοχημικῶν ἀντιδράσεων (27), εἶναι ἀπαραίτητον νὰ ἀποσταζῆται ἐκ νέου, τῇ προσθήκῃ διαλύματος  $KMnO_4$  καὶ  $H_2SO_4$ , τὸ δὲ οὕτω λαμβανόμενον ὕδωρ νὰ ὑποβάλλεται εἰς νέαν ἀπόσταξιν καὶ νὰ διατηρῆται ἐντὸς κλειστῶν φιαλῶν ἐκ pyrex. Τὰ χρησιμοποιηθέντα ἄλατα παρεσκευάσθησαν ἅπαντα εἰς τὸ Ἐργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας.

Τὸ λευκοχρυσοκυανιοῦχον βῆριον παρεσκευάσθη ἐκ χλωριολευκοχρυσικοῦ ὀξέος δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ  $SO_2$ , διαβιβάσεως  $HCN$ , προσθήκης  $Ba(OH)_2$  καὶ δι' ἐπανειλημμένων ἀνακρυσταλλώσεων τοῦ ληφθέντος προϊόντος (30). Τὸ χρησιμοποιηθὲν χλωριολευκοχρυσικὸν ὄξύ ( $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ ) παρεσκευάσθη διὰ προσθήκης μέλανος τοῦ λευκοχρύσου ἐντὸς πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ παραμονῆς τοῦ μίγματος ἐπὶ 12 ὥρας εἰς ἀτμόσφαιραν χλωρίου ὅτε διαλύεται ὁ Pt, ἐν συνεχείᾳ δὲ διὰ κρυσταλ-

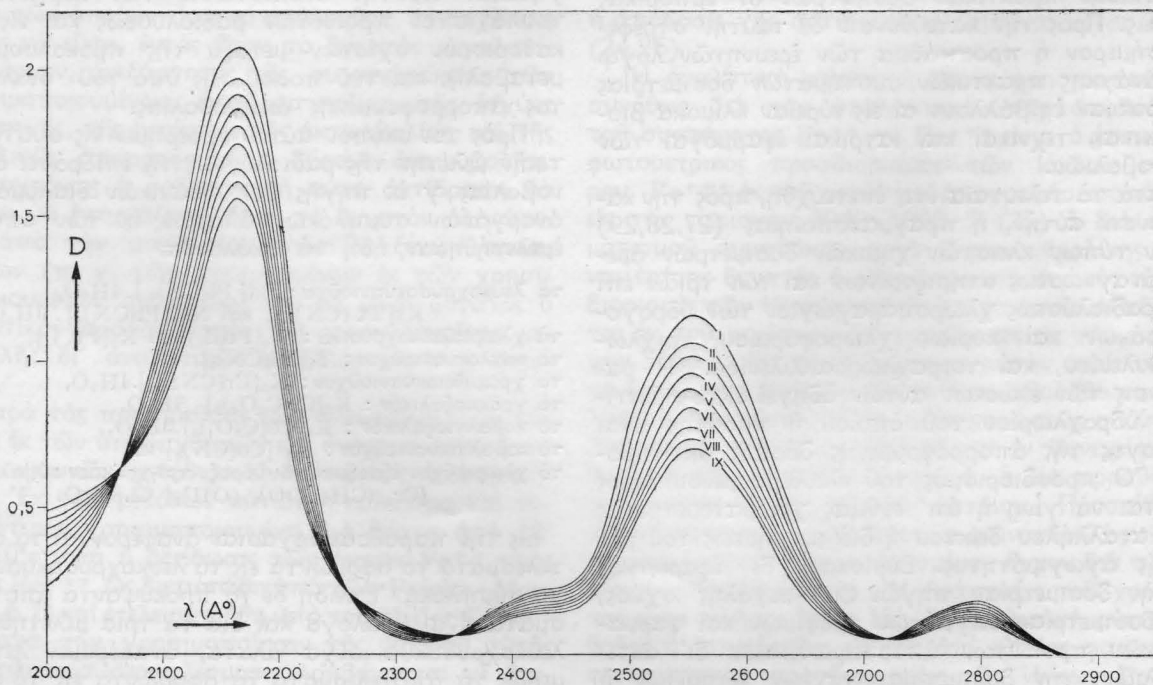
λώσεως ἀποχωρίζεται ἐκ τοῦ διαλύματος τὸ  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ . Τὸ μέλαν τοῦ λευκοχρύσου παρεσκευάσθη διὰ διαλύσεως μεταλλικοῦ λευκοχρύσου εἰς βασιλικὸν ὕδωρ, ἐξουδετερώσεως τοῦ διαλύματος δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ ἐν συνεχείᾳ δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ μурμηκικοῦ νατρίου.

Ὁ ἔλεγχος τῆς καθαρότητος τοῦ  $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$  ἐγένετο διὰ προσδιορισμοῦ τόσο τοῦ Ba ὡς καὶ τῶν κυανιοῦχων. Ἀρχικῶς ἐμελετήθησαν τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως ὑδατικῶν διαλυμάτων καὶ τῶν τριῶν λευκοχρυσοκυανιοῦχων ἀλάτων βαρίου, νατρίου, καλίου, συγκεντρώσεων ἀπὸ  $10^{-8}$  M, ἕως  $10^{-5}$  M εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους. Πάντα τὰ μελετηθέντα διαλύματα παρέχουν τὸ αὐτὸ φάσμα, χαρακτηριστικὸν τοῦ λευκοχρυσοκυανιοῦχου ἰόντος. Τὸ φάσμα τοῦτον παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικὰς ταινίας ἀπορροφῆσεως με μέγιστον ἀπορροφῆσεως εἰς 2160 Å καὶ 2550 Å, καθὼς ἐπίσης καὶ μίαν τρίτην ταινίαν, κατὰ πολὺ μικροτέρας ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 2800 Å.

Μετρήσεις ἐκτελεσθεῖσαι κατ' ἐπανάληψιν ἐπὶ τῶν ἰδίων διαλυμάτων κατὰ τὴν διάρκειαν παραμονῆς αὐτῶν ἐπὶ πολλὰς ἐβδομάδας ἐντὸς φιάλης παρουσίᾳ ἀέρος, ἀπέδειξαν ὅτι ἡ ὀπτική πυκνότης αὐτῶν παραμένει ἀμετάβλητος.

Ἐν συνεχείᾳ ἐμελετήθησαν τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως τῶν ἰδίων διαλυμάτων μετὰ ἀπὸ ἀκτινοβόλησιν αὐτῶν ὑπὸ τῆς πηγῆς  $Co^{60}$  (8 curie). Ἡ ἀκτινοβόλησις τῶν διαλυμάτων ἐγένετο παρυσία ἀέρος ἐντὸς εἰδικῶν σωλῆνων pyrex, ὁ δὲ ὄγκος τοῦ ἀκτινοβολουμένου διαλύματος ἦτο πάντοτε 10cm<sup>3</sup>.

Ἡ μελέτη αὕτη ἀπέδειξεν ὅτι κατ' ἀρχὴν ἡ ἀκτι-



Σχ. 1. Καμπύλαι  $D = f(\lambda)$  ὑδατικῶν διαλυμάτων  $Ba[(CN)_4] \cdot 4H_2O$  (Συγκέντρωσις  $10^{-4}$  M, πάχος στρώματος ὑγροῦ 1 cm): (I) μὴ ἀκτινοβοληθέν. (II ἕως IX) ἀκτινοβοληθέντα [ἀπορροφηθεῖσαι δόσεις ἀκτινοβολίας 2.10<sup>5</sup>r (II), 3.10<sup>5</sup>r (III), 4.10<sup>5</sup>r (IV) 5.10<sup>5</sup>r (V), 6.10<sup>5</sup>r (VI), 8.10<sup>5</sup>r (VII), 9.10<sup>5</sup>r (VIII), καὶ 10<sup>6</sup>r (IX)].



νοβόλησις ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττωσιν τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος, ἢ δὲ ἐλάττωσις αὐτὴ εἶναι μεγαλύτερα αὐξανομένης τῆς δόσεως ἀκτινοβολίας. Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα εἶναι ἀνάλογα καὶ διὰ τὰ τρία λευκοχρυσοκυανιοῦχά ἄλατα καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀναφέρονται ἐνταῦθα τὰ ἀποτελέσματα τῆς συστηματικῆς μελέτης ἑνὸς ἐξ αὐτῶν, τοῦ λευκοχρυσοκυανιοῦχου βαρίου τὰ ὁποῖα ὀδηγοῦν εἰς τὰ ἀκόλουθα συμπεράσματα: Αὐξήσις τῆς ἀπορροφουμένης ὑπὸ τοῦ διαλύματος δόσεως ἀκτινοβολίας ἐπιφέρει κανονικὴν μείωσιν τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος αὐτοῦ μέχρι δόσεων  $1,1 \cdot 10^5 r$ . Διὰ μεγαλύτερας δόσεις ἢ ὀπτικὴ πυκνότης αὐξάνει ἐπ' ὀλίγον τείνουσα πρὸς μίαν σταθερὰν τιμὴν. Κατὰ τὴν παραμονὴν τῶν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων ἐπὶ ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα (πέραν τῆς ἑβδομάδος) δὲν μεταβάλλεται ἡ τιμὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος αὐτῶν. Ἡ μεταβολὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος συναρτῆσει τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ρυθμοῦ δόσεως τῆς ἀκτινοβολίας τουλάχιστον μέχρι  $200 \text{ r/min}$  (τιμὴ μεγίστου δυνατοῦ ρυθμοῦ δόσεως ἐπιτυχανομένου ἐκ τῆς χρησιμοποιηθείσης πηγῆς) καὶ ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος εἰς τὴν μελετηθεῖσαν περιοχὴν μεταξύ  $10^{-3}$  καὶ  $10^{-5} M$ .

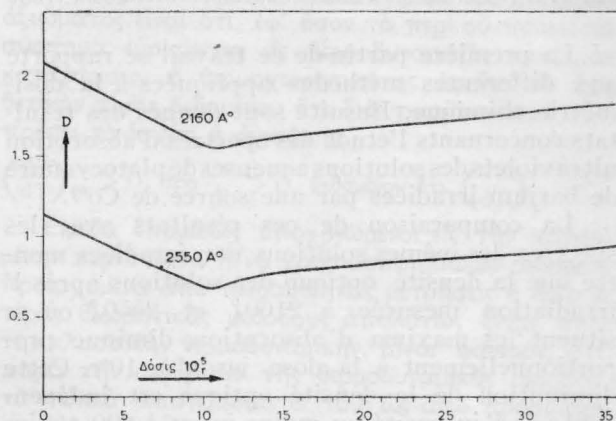
Αἱ μετρήσεις τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος ἐγένοντο καὶ εἰς τὰς δύο περιοχὰς τοῦ φάσματος μετὰ τὴν μεγαλύτεραν ἀπορρόφωσιν ἤτοι εἰς  $2160 \text{ \AA}$  καὶ  $2550 \text{ \AA}$ , χρησιμοποιουμένου φασματοφωτομέτρου Zeiss-PMQ II. Διὰ τὴν συστηματικὴν μελέτην ἐχρησιμοποιήθησαν διαλύματα συγκεντρώσεως  $10^{-4} M$  εἰς ὅλας δὲ τὰς μετρήσεις τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τὸ πάχος τοῦ στρώματος τοῦ ὑγροῦ ἦτο  $1 \text{ cm}$ . Τὸ Σχ. 1 παριστᾷ καμπύλας  $D=f(\lambda)$  ἀφ' ἑνὸς μὲν τοῦ μὴ ἀκτινοβοληθέντος διαλύματος (I), ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων διὰ δόσεων  $2 \cdot 10^5 r$  (II),  $3 \cdot 10^5 r$  (III),  $4 \cdot 10^5 r$  (IV),  $5 \cdot 10^5 r$  (V),  $6 \cdot 10^5 r$  (VI),  $8 \cdot 10^5 r$  (VII),  $9 \cdot 10^5 r$  (VIII),  $10^6 r$  (IX).

Εἰς τὸν κατωτέρω ἀφ' ἑτέρου πίνακα ἀναγρά-

r	2160 $\text{\AA}$	2556 $\text{\AA}$	r	2160 $\text{\AA}$	2550 $\text{\AA}$
0	2,07	1,150	$9,0 \cdot 10^5$	1,62	0,745
$1,0 \cdot 10^5$	2,02	1,095	$9,5 \cdot 10^5$	1,59	0,730
$1,0 \cdot 10^5$	1,99	1,070	$10,0 \cdot 10^5$	1,56	0,705
$2,0 \cdot 10^5$	1,97	1,048	$10,5 \cdot 10^5$	1,55	0,678
$2,5 \cdot 10^5$	1,94	1,026	$1,1 \cdot 10^6$	1,54	0,675
$3,0 \cdot 10^5$	1,92	1,002	$1,2 \cdot 10^6$	1,56	0,705
$3,5 \cdot 10^5$	1,89	0,982	$1,3 \cdot 10^6$	1,58	0,730
$4,0 \cdot 10^5$	1,87	0,960	$1,4 \cdot 10^6$	1,60	0,740
$4,5 \cdot 10^5$	1,84	0,938	$1,6 \cdot 10^6$	1,62	0,760
$5,0 \cdot 10^5$	1,82	0,912	$1,8 \cdot 10^6$	1,64	0,780
$5,5 \cdot 10^5$	1,79	0,888	$2,0 \cdot 10^6$	1,65	0,800
$6,0 \cdot 10^5$	1,76	0,876	$2,2 \cdot 10^6$	1,67	0,810
$6,5 \cdot 10^5$	1,74	0,844	$2,4 \cdot 10^6$	1,68	0,820
$7,0 \cdot 10^5$	1,71	0,820	$2,6 \cdot 10^6$	1,70	0,830
$7,5 \cdot 10^5$	1,68	0,798	$2,8 \cdot 10^6$	1,72	0,840
$8,0 \cdot 10^5$	1,66	0,780	$3,0 \cdot 10^6$	1,74	0,850
$8,5 \cdot 10^5$	1,64	0,766	$3,2 \cdot 10^6$	1,75	0,860
			$3,5 \cdot 10^6$	1,78	0,880

φονται αἱ τιμαὶ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν διαλυμάτων συγκεντρώσεως  $10^{-4} M$  εἰς μῆκος κύματος  $2160 \text{ \AA}$  καὶ  $2550 \text{ \AA}$ , αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς διαφόρους ἀπορροφηθείσας δόσεις ἀκτινοβολίας.

Τὸ σχῆμα 2 παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῆς τιμῆς



Σχ. 2. Μεταβολὴ τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος (μετρηθείσης εἰς  $2160 \text{ \AA}$  καὶ  $2550 \text{ \AA}$ ) ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων  $Ba[(CN)_4] \cdot 4H_2O$  συναρτῆσει τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας. (Συγκέντρωσις διαλυμάτων  $10^{-4} M$  πάχος στρώματος ὑγροῦ  $1 \text{ cm}$ .)

τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος (μετρηθείσης εἰς  $2160 \text{ \AA}$  καὶ  $2550 \text{ \AA}$ ) συναρτῆσει τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων καθίσταται προφανές ὅτι εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας ἐκ τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν ἀκτινοβοληθέντων διαλυμάτων.

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα ὀδηγοῦν εἰς τὰς ἀκόλουθους ἀριθμητικὰς σχέσεις μεταξύ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος (D) καὶ τῆς ἀπορροφηθείσης δόσεως (Δ) (διαλύματα συγκεντρώσεως  $10^{-4} M$  καὶ πάχος στρώματος ὑγροῦ  $1 \text{ cm}$ ).

$$\Delta = (41,798 - 20,192 D_{2160}) 10^5 r$$

$$\text{καὶ } \Delta = (26,631 - 23,157 D_{2550}) 10^5 r$$

ὅπου  $D_{2160}$  καὶ  $D_{2550}$  εἶναι ἡ ὀπτικὴ πυκνότης εἰς μῆκος κύματος  $2160 \text{ \AA}$  καὶ  $2550 \text{ \AA}$  ἀντιστοίχως.

Ἡ μέτρησις πάντως τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν ἀνωτέρω διαλυμάτων εἶναι ἀκριβεστέρως εἰς τὴν περιοχὴν μῆκους κύματος  $2550 \text{ \AA}$  κατὰ συνέπειαν ἢ ἀκρίβεια ἐπὶ τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς δόσεως μεγαλύτερα.

Ὁ ταυτόχρονος ὑπολογισμὸς τῶν αὐτῶν δόσεων διὰ τοῦ συστήματος  $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$  παρέχει ἀνάλογα ἀποτελέσματα μετὰ διαφορὰς μεταξύ τῶν δύο μεθόδων προσδιορισμοῦ μὴ ὑπερβαινούσας τὸ  $\pm 5 \%$  ἐπὶ τῆς δόσεως.

## RÉSUMÉ

Contribution à la dosimétrie chimique du rayonnement  $\gamma$  du  $\text{Co}^{60}$ . Utilisation de complexes minéraux

Par T. KARANTASSIS, P. SAKELLARIDIS, M. KOROMANTZOU

La première partie de ce travail se rapporte aux différentes méthodes appliquées à la dosimétrie chimique. Ensuite sont donnés des résultats concernant l'étude des spectres d'absorption ultraviolets des solutions aqueuses de platocyanure de barium irradiées par une source de  $\text{Co}^{60}$ .

La comparaison de ces résultats avec les spectres des mêmes solutions non irradiées montre que la densité optique des solutions après l'irradiation mesurée à  $2160\text{\AA}$  et  $2550\text{\AA}$  où se situent les maxima d'absorption, diminue proportionnellement à la dose jusqu'à  $10^6\text{r}$ . Cette diminution de la densité optique est indépendante de l'intensité au moins jusqu'à  $200\text{ r/min}$ . D'autre part la valeur de la densité optique des solutions irradiées et non irradiées reste invariable pendant leur séjour pour longtemps. Il est donc possible d'estimer la dose d'après la valeur de la densité optique à  $2160\text{\AA}$  ou  $2550\text{\AA}$  des solutions irradiées et à partir des formules simples.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Day J., Stein G.: *Nucleonics* **8**, No 2, 35 (1951).
2. Weyl C., Warren R., Ir, O'Neil B.: «*Radiologic Physics*». p. 306. Charles C. Thomas, Springfield, Ill., 1941.
3. Freund L., Wien Klin. Wochschr: **17**, 412 (1904).
4. Günther P., Von der Horst H. D., Gronheim C. F.: *Z. Electrochem.* **34**, 616 (1928).

5. Fricke H., Morse S.: *Am. J. Roentgenol. Radium Therapy.* **18**, 430 (1927).
6. Fricke H., Morse S.: *Phil. Mag.* **7**, 129 (1929).
7. Fricke H., Hart E. J.: *Chem. Phys.* **3**, 596 (1935).
8. Hardwick J.: *Can. J. Chem.* **30**, 23 (1952).
9. Hamil H., Schuler R. H.: *Abstract from the Proceedings, American Chemical Society meeting, San Francisco Calif. March 27 — April 1 (1947).*
10. Barron G., Dickman S., Muntz A., Singer P.: *J. Gen. Physiol.* **32**, 537 (1949).
11. Andrews H., Shore P.: *J. Chem. Phys.* **18**, 1165 (1950).
12. Day M., Stein G.: *Nature* **164**, 671 (1949).
13. Prevot-Bernas A.: *C. R.* **230**, 288 (1950).
14. Stenstrom W., Lohmann A.: *Radiology* **16**, 322 (1931).
15. Day J., Stein G.: *Nature* **166**, 146 (1950).
16. Shekhtman I., Krasmovsky A., Vereshchinsky I.: *C. R. Acad. Sci. U.R.S.S.* **74**, 767 (1950).
17. Day M., Stein G.: *Nucleonics*, **8**, No 2, 34 (1951).
18. Proctor B., Goldblith S.: *Nucleonics* No 2, 83 (1950).
19. Allen D.: *Radiation Research* **1**, 85 (1954).
20. Weiss J.: *Nature* **153**, 748 (1944).
21. Burton M.: *Discussions Faraday Soc.* **12**, 317 (1952).
22. Miller N.: *J. Chem. Phys.* **18**, 79 (1950).
23. Fricke H.: *Army Chemical Corps Symposium No IV; Chemistry and Physics of Radiation Dosimetry Part I p. 24 (Sept. 1950).*
24. Hochanadel C.: *J. Phys. Chem.* **56**, 587 (1952).
25. Weiss J.: *Hand book of New Nuclear Techniques*, 79. Published by Nucleonics (1954).
26. Mooney W., Szasz J.: «*Discussion Radiation Chemistry*» ONRL — 48 — 52. Office Naval Research, London, May (1952).
27. Taplin V., Douglas H., Sanchez B.: *Nucleonics* **9** No 2, 73 — 77 (1951).
28. Clark L., Bierstedt E.: *Radiation Research* **2** No 3 199 — 218 (1955).
29. Taplin V.: *USAEC Report UNCLA* — 304, 15 Sept. (1955).
30. Bergsöe P.: *Z. Anorg. Chem.* **19**, 320 (1899).

(Εκ του 'Εργαστηρίου 'Ανοργάνου Χημείας Παν/μίου 'Αθηνών).

(Εισήχθη τη 2η 'Απριλίου 1958)

# Ένεργότης καὶ συντελεσταὶ ένεργότητος ύγρῶν διαλυμάτων

Υπό Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

Ἡ κλασσικὴ θερμοδυναμικὴ μέθοδος ἀποβλέπει εἰς τὴν μακροσκοπικὴν περιγραφὴν ἑνὸς χημικοῦ συστήματος βάσει ὀλίγων, ὑποκειμένων εἰς ἄμεσον μέτρησην, ἰδιοτήτων τούτου. Πρὸς τούτοις τὸ ἐνδιαφέρον τῆς κατευθύνεται εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ συστήματος καὶ ἐπομένως ἐξετάζει μόνον ἐκείνας τὰς μακροσκοπικὰς ἰδιότητες, αἱ ὁποῖαι καθορίζουν τὴν ἐσωτερικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος. Εἶναι θέμα καθαρῶς πειραματικὸν ὁ προσδιορισμὸς τῶν ἀναγκαίων καὶ ἐπαρκῶν πρὸς τὸν σκοπὸν τούτου ποσοτήτων.

Αἱ μακροσκοπικαὶ ἰδιότητες, ἐκ τῶν ἧσῶν ἐξαρτᾶται ἡ ἐσωτερικὴ κατάσταση τοῦ συστήματος, ὀνομάζονται θερμοδυναμικαὶ συντεταγμέναι. Ἡ ἀνεύρεσις γενικῶν σχέσεων μεταξὺ τῶν συντεταγμένων τούτων ἀποτελεῖ τὸ περιεχόμενον τῆς θερμοδυναμικῆς. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι μεταξὺ τῶν θερμοδυναμικῶν συντεταγμένων δὲν περιλαμβάνεται ὁ χρόνος καὶ ἡ θέσις τοῦ συστήματος, συντεταγμέναι καθαρῶς μηχανικαὶ καθορίζουσαι τὴν ἐξωτερικὴν μηχανικὴν ἐνέργειαν τοῦ συστήματος.

Ἡ ἀνεύρεσις τῶν ὡς ἄνω ἀναφερθεισῶν γενικῶν σχέσεων κατορθοῦται εἰς τὴν κλασσικὴν θερμοδυναμικὴν, χωρὶς ἀναδρομὴν εἰς τὰς λεπτομερείας τῆς δομῆς τῆς ὕλης, ἐξ ἧς τὸ σύστημα, ἀλλὰ ἀπλῶς βάσει ὀλίγων γενικῶν ἐμπειρικῶν ἀρχῶν, τοῦ μηδενικοῦ, πρώτου, δευτέρου καὶ τρίτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Ἰδιαιτέρως ὡς πρὸς τὸ τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, ἀσχολούμενον μὲ τὰς μεταβολὰς τῆς ἐντροπίας, δέον νὰ σημειωθῇ ἡ ἀσαφὴς τοποθέτησις του ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τῆς κλασσικῆς θερμοδυναμικῆς καὶ ἐπομένως ἡ ἀνάγκη συμπληρώσεως του διὰ τῶν μεθόδων τῆς στατιστικῆς θερμοδυναμικῆς.

Ἡ κλασσικὴ θερμοδυναμικὴ μὲ βάσιν τὰς ὡς ἄνω ἀρχὰς κατορθώνει, κατὰ τρόπον μαθηματικῶς ἀκριβῆ, νὰ καθορίσῃ τὰς συνθήκας ἰσορροπίας ὅσον-δήποτε πολυπλόκου τὴν σύνθεσιν ἢ τὴν ἕτερογενεῖαν συστήματος.

Διὰ τὴν τελικὴν ὁμως ἀξιοποίησιν τῶν διαφορῶν σχέσεων καὶ συμπερασμάτων τῆς εἶναι ὑποχρεωμένη νὰ χρησιμοποιήσῃ δεδομένα τὰ ὁποῖα εἶναι ἀδύνατον νὰ προκύψουν ἐξ αὐτῆς ταύτης τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐὰν π.χ. ἐπιθυμοῦμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν καθαρᾶς χημικῆς οὐσίας ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν, ἀναφορικῶς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, εἰς ἕτεραν δεδομένην ἐπίσης θερμοκρασίαν, πρέπει νὰ γνωρίζωμεν τὴν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον θερμοχωρητικότητα τῆς οὐσίας ταύτης εἰς τὰς θερμοκρασίας τὰς περιλαμβανόμενας ἐντὸς τῶν ὁρίων τῆς θεωρουμένης μεταβολῆς. Ἀλλὰ ἐκ τῶν θερμοδυναμικῶν νόμων, οὐδεμία πληροφορία σχετικὴ μὲ τὴν τιμὴν καὶ τὴν ἐξάρτησιν τῆς θερμοχωρητικότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν εἶναι δυνατὸν νὰ δοθῇ. Τὸ μόνον γενικὸν

συμπέρασμα τὸ ὁποῖον προκύπτει ἐκ τοῦ δευτέρου ἀξιώματος εἶναι ὅτι, ἐφ' ὅσον τὸ περὶ οὗ πρόκειται σύστημα εὐρίσκεται εἰς θερμοδυναμικῶς σταθερὰν κατάστασιν, ἡ θερμοχωρητικότης ὀφείλει νὰ ἔχη θετικὴν τιμὴν δεδομένου ὅτι διὰ τοιοῦτον σύστημα πρέπει νὰ ἰσχύη ἡ ἀνισότης:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V > 0, \text{ ἄρα } \frac{C_V}{T} > 0, \text{ δεδομένου ὅτι } \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

Εἴμεθα ἐπομένως ὑποχρεωμένοι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἢ νὰ χρησιμοποιήσωμεν δεδομένα προερχόμενα ἀπὸ πειραματικὰς μετρήσεις ἢ ἀπὸ ἕτερας θεωρητικὰς μεθόδους ἀπολύτως ξένας πρὸς τὴν κλασσικὴν θερμοδυναμικὴν. Εἶναι φανερόν, ὅτι, παρὰ τὴν ἀκρίβειαν τῆς θερμοδυναμικῆς μεθόδου, τὰ τελικὰ ἀποτελέσματα τοῦ ὡς ἄνω προσδιορισμοῦ θὰ εἶναι ἐπηρεασμένα ἀπὸ τὴν ἀκρίβειαν τῶν χρησιμοποιηθεισῶν τιμῶν θερμοχωρητικότητος.

Ἐτερον παράδειγμα, περισσότερον ἐνδιαφέρον τὸ παρὸν ἄρθρον, εἶναι ὁ προσδιορισμὸς τῆς μεταβολῆς τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ  $\mu$  (τῆς μερικῆς μοριακῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας) μιᾶς καθαρᾶς ἔστω χημικῆς οὐσίας, λόγω μεταβολῆς τῆς πίεσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τούτου ἡ θερμοδυναμικὴ μᾶς παρέχει τὴν ἐξίσωσιν:

$$\mu(P^0, T) - \mu(P, T) = \int_{P^0}^P v dP \quad (1)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἰσχύει κατ' ἀρχὴν διὰ ἀντιστρεπτήν διεξαγωγὴν τῆς μεταβολῆς δηλαδὴ ἀπαιτεῖ ὅπως, καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς μεταβολῆς, τὸ σύστημα εὐρίσκεται ἀπείρως ἐγγὺς μιᾶς θερμοδυναμικῆς καταστάσεως ἰσορροπίας, ὅλαι δὲ αἱ καταστάσεις διὰ τῶν ὁποίων τὸ σύστημα διέρχεται νὰ περιγράφονται διὰ τῶν θερμοδυναμικῶν συντεταγμένων τῶν ἀναφερομένων ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐν τῷ συνόλῳ του. Ἡ διαδικασία αὕτη εἶναι κατ' ἀρχὴν δυνατὴ καὶ δὲν ἀπαιτεῖ οἰανδήποτε ἐξωτερικὴν παρέμβασιν, ξένην πρὸς τὴν θερμοδυναμικὴν μέθοδον.

Ἀλλὰ καὶ ὑπὸ τὴν τελευταίαν ταύτην προϋπόθεσιν τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξίσωσεως 1 δὲν ἔχει ἔννοιαν ἐὰν δὲν εἶναι γνωστὴ ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως  $v=f(P)$ , βάσει τῆς ὁποίας εἶναι δυνατὸν νὰ ἀπαλειφθῇ ὁ ὄγκος  $v$ .

Εἶναι ὡς ἐκ τούτου φανερόν ὅτι διὰ ὑπολογισμοὺς θερμοδυναμικῶν ποσοτήτων, ὡς εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ, πρέπει νὰ γνωρίζωμεν τὴν μορφήν τῆς συναρτήσεως μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν  $P, v, T$  ἐφ' ὅσον τὸ σύστημα μας ἀφορᾷ εἰς καθαρὰν ὁμοιογενῆ χημικὴν οὐσίαν. Ἀποτελεῖ πειραματικὸν γεγονός ὅτι τοιαύτη ἐξάρτησις μεταξὺ τῶν ὡς ἄνω τριῶν μεταβλητῶν ὑφίσταται καὶ ἐπομένως δύναται νὰ ἀποδοθῇ ὑπὸ τὴν γενικὴν μορφήν

$$f(T, P, v) = 0 \quad (2)$$

Ἡ ἔξισωσις 2 ἀποτελεῖ τὴν λεγομένην καταστατικὴν ἢ χαρακτηριστικὴν ἔξισωσιν τοῦ συστήματος. Ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως ταύτης εἶναι συναφασμένη μετὰ τὴν φύσιν τοῦ θεωρουμένου συστήματος. Δὲν δύναται αὕτη νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς καὶ ἐπομένως πρέπει ἢ νὰ ἀναζητηθῆ πειραματικῶς ἢ νὰ προκύψῃ ἐκ μεθόδων στηριζομένων εἰς τὴν μικρο-περιγραφὴν τοῦ συστήματος. Ἐπομένως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, παρὰ τὴν ἀκρίβειαν τῆς θερμοδυναμικῆς μεθόδου, ἡ τελικὴ ἀξιοποίησις τῶν συμπερασμάτων της θὰ εἶναι συνάρτησις τοῦ βαθμοῦ ἀκρίβειας τῶν χρησιμοποιηθησομένων καταστατικῶν ἔξισώσεων.

Προκειμένου περὶ ἀερίων ἢ μᾶλλον γενικῆ καταστατικῆς ἔξισωσις ἔχει τὴν μορφήν:

$$Pv = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + \dots \quad (3)$$

Εἰς ταύτην οἱ συντελεσταὶ A, B, C..., γνωστοὶ κατὰ σειράν ὡς πρῶτος, δεύτερος, τρίτος κλπ. συντελεστῆς virial, εἶναι συνάρτησις τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου καὶ τῆς θερμοκρασίας, ἔξαιρέσει τοῦ A, ὁ ὁποῖος εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον.

Μία τῶν σημαντικωτέρων ἰδιοτήτων τῶν ἀερίων, ἡ ὁποία καθιστᾷ τούτα ὡς τὰ πλέον κατάλληλα διὰ τὴν θερμομετρίαν συστήματα, εἶναι τὸ πειραματικὸν γεγονός ὅτι τὸ ὄριον τοῦ γινομένου Pv διὰ  $p \rightarrow 0$  ἰσοῦται πρὸς τὸν συντελεστὴν A δηλ.:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (Pv) = A \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας μόνον,} \\ \text{ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου} \end{array} \right. \quad (4)$$

Ὁ συντελεστὴς A, ὡς πειραματικῶς διαπιστοῦται, εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, ἡ δὲ σταθερὰ ἀναλογία εἶναι ἡ γνωστὴ σταθερὰ τῶν ἀερίων, εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν πρόκειται περὶ ἑνὸς γραμμορίου ἀερίου. Ἐπομένως ἡ ἔξισωσις 4 γράφεται

$$\lim_{p \rightarrow 0} (Pv) = RT \quad (5)$$

Ἡ ἔξισωσις ἀποτελεῖ μίαν ἔξαιρετικῶς ἀπλὴν ὁριακὴν καταστατικὴν ἔξισωσιν τῶν πραγματικῶν ἀερίων. Χωρὶς τὸν περιορισμὸν τῆς ὁριακῆς της ἰσχύος διὰ πραγματικὰ ἀέρια, ἀποτελεῖ τὸν ἐμπειρικὸν ὄρισμὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου δηλαδὴ τὴν καταστατικὴν ἔξισωσιν τούτου ὑπὸ τὴν μορφήν

$$Pv = RT \quad (\text{δι' ἕν γραμμομόριον}) \quad (6)$$

Ἡ ἔξισωσις 1 ἐν συνδυασμῷ μετὰ τὴν ἔξισωσιν 5 γίνεται

$$\mu(P) - \mu(P^0) = RT \ln \frac{P}{P^0}, \quad T \text{ σταθ.} \quad (7)$$

$$\text{ἢ} \quad \mu - \mu^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (8)$$

Τὸ  $\mu^0$  παριστᾷ τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἑνὸς γραμμορίου ἀερίου εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ δι' αὐθαίρετως ἐπιλεγείσαν πίεσιν  $P^0$ . Ἀποτελεῖ δηλαδὴ τὴν θερμοδυναμικὴν κατάστασιν ἀναφορᾶς τοῦ ἀερίου. Κατὰ συνθήκην ὡς τοιαύτη ἐκλέγεται, δι' οἰανδήποτε θερμοκρασίαν, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς πίε-

σιν  $P^0 = 1$  ἀτμ. Ὑπὸ τὴν τελευταίαν προϋπόθεσιν ἡ ἔξισωσις 8 ἀπλοποιεῖται εἰς τὴν

$$\mu - \mu^0 = RT \ln P \quad (9)$$

ὅπου τὸ  $\mu^0$  εἶναι πλέον ἀνεξάρτητον τῆς πίεσεως, ἔξαρτᾶται ὁμως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

### Πτητικότητα (Fugacity)

Ἡ ἔξισωσις 9 εἶναι ἡ ἀπλουστερά δυνατὴ, ἡ ἐκφράζουσα τὴν ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἀπὸ τὴν πίεσιν ἰσοθέρμωσ. Διὰ πραγματικὰ ὅμως ἀέρια, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἔξισώσεως 5, ἰσχύει αὐστηρῶς μόνον διὰ πολὺ μικρὰς πίεσεις.

Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι ἡ ἔξισωσις 1 θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ συνδυασθῆ μετὰ τὴν ἔξισωσιν 3 ἀντὶ τῆς 6. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ ἔξισωσις 9 θὰ εἶχε τόσον πολυπλοκωτέραν μορφήν ὅσον μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν ἐπιθυμοῦμεν νὰ προσδώσωμεν εἰς ταύτην, δηλαδὴ ὅσον μεγαλύτερον ἀριθμὸν συντελεστῶν virial θὰ ἐλαμβάνομεν ὑπ' ὄψιν. Ἀλλὰ καὶ πάλιν τὸ πρόβλημά μας δὲν θὰ ἐλύετο δεδομένου ὅτι τελικῶς οἱ συντελεσταὶ οὗτοι πρέπει ἐμπειρικῶς νὰ προσδιορισθῶν καὶ ἐπομένως ἡ ἀκρίβεια θὰ ἐξηρτάτο ἐκ τῶν σχετικῶν πειραμάτων. Τέλος ἡ πολυπλοκότης μιᾶς τοιαύτης ἔξισώσεως θὰ ἐδυσχέραινε περαιτέρω μαθηματικὰς ἐπεξεργασίας ταύτης.

Ὁ Lewis (1) παρέκαμψε, προσωρινῶς τούλαχιστον, τὰς δυσκολίας ταύτας διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ἔννοιας τῆς πτητικότητος (Fugacity)  $f$ , δηλαδὴ μιᾶς φανταστικῆς πίεσεως, ἡ ὁποία, ἀντικαθιστῶσα τὴν πίεσιν εἰς τὴν ἔξισωσιν 8, μετατρέπει ταύτην εἰς τὴν

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (10)$$

με ἰσχύον ὅμως ἐφ' ὅλων τῶν πραγματικῶν ἀερίων ἀνεξαρτήτως πίεσεως ἢ θερμοκρασίας. Ἐπὶ πλέον ἰσχύει ὅτι  $\frac{f}{P} = 1$  διὰ  $P \rightarrow 0$  καὶ  $f = P^0$  διὰ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον.

Ἐὰν διατηρήσωμεν ὡς κατάστασιν ἀναφορᾶς καὶ διὰ τὰ πραγματικὰ ἀέρια τὴν αὐτὴν ὡς καὶ εἰς τὰ ἰδανικά, δηλαδὴ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας, θὰ ἔχωμεν  $f_0 = P = 1$  ἀτμ. καὶ ἐπομένως ἡ ἔξισωσις 10 γίνεται

$$\mu - \mu^0 = RT \ln f \quad (11)$$

Πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅτι ἡ εἰσαγωγὴ τῆς ἔννοιας τῆς πτητικότητος δὲν ἀποτελεῖ θερμοδυναμικὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τῶν καταστατικῶν ἔξισώσεων. Ἡ πτητικότης τελικῶς θὰ ὑπολογισθῆ ἐκ τῆς οἰκείας καταστατικῆς ἔξισώσεως. Τὸ ἰδιαίτερον πλεονέκτημα ταύτης εἶναι ὅτι καθιστᾷ τὰς ἔξισώσεις 10-11 θερμοδυναμικῶς ἰσχυρὰς ἀλλὰ καὶ συγχρόνως ἀπλᾶς καὶ ἐπομένως λίαν εὐχρήστους διὰ περαιτέρω μαθηματικὰς ἐπεξεργασίας, ἀναβάλλουσα διὰ τὸ τελικὸν στάδιον ἀξιοποίησεως τῶν σχετικῶν ἔξισώσεων, τὴν χρησιμοποίησιν καταστατικῶν ἔξισώσεων.

Οἱ Lewis καὶ Randall (2) παρέχουν ἀρκετὰς μεθόδους ὑπολογισμοῦ τῆς πτητικότητος. Ἀναφέ-

ρομεν ένταϋθα μίαν έξ αϋτῶν. Αί άποκλίσεις τῶν πραγματικῶν έξ τῶν ιδανικῶν άερίων δύνανται νά άποδοθοῦν διά τῆς έξισώσεως

$$\alpha = \frac{RT}{P} - v \quad (12)$$

Είς τήν τελευταίαν ταύτην  $v$  εἶναι ὁ πραγματικός μοριακός ὄγκος ὑπό τὰς τεθείσας συνθήκας πίεσεως καί θερμοκρασίας καί  $\frac{RT}{P}$  ὁ ιδανικός μοριακός ὄγκος, δηλαδή ὁ ὄγκος τόν ὁποῖον θά εἶχεν ἔν γραμμομόριον άερίου, ἔάν ὑπό τὰς τεθείσας συνθήκας πίεσεως καί θερμοκρασίας ἠκολούθει τήν έξισωσιν 6. Ἡ διαφορά α μεταξὺ τούτων εἶναι προφανῶς συνάρτησις καί τῆς πίεσεως καί τῆς θερμοκρασίας. Διά συνδυασμοῦ τῶν έξισώσεων 12, 11, 1 ἡ πτητικότης δίδεται έξ τῆς έξισώσεως

$$KT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dp \quad (13)$$

$$\eta \quad f = P \exp. \left[ - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dp \right] \quad (14)$$

Ἡ τιμή τοῦ ὄλοκληρώματος εἰς τὰς ἄνω έξισώσεις ὑπολογίζεται γραφικῶς ἔάν εἶναι γνωσταί τιμαί τοῦ  $\alpha$  εἰς διαφόρους πίεσεις ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν. Εἰς μικράς πίεσεις ἡ τιμή τοῦ  $\alpha$  καθίσταται ανεξάρτητος τῆς πίεσεως καί έπομένως ἡ έξίσωσις 14 άπλοποιεῖται εἰς τήν

$$\frac{f}{P} = \exp \left( - \frac{\alpha P}{RT} \right) \quad (15)$$

Δεδομένου δέ ὅτι  $e^{-x} = 1 - X$  διά  $X$  μικρόν, ἡ έξίσωσις 15, ἔν συνδυασμῶ πρὸς τήν έξίσωσιν 12 καί τὸ γεγονός ὅτι τὸ  $\frac{RT}{V}$  άποτελεῖ τήν ιδανικὴν πίεσιν  $P_i$ , γίνεται

$$\frac{f}{P} = \frac{P}{P_i} \quad (16)$$

ισχύουσα διά μικράς πίεσεις.

Ὡς παράδειγμα εφαρμογῆς τῆς έξισώσεως 16 ἀναφέρομεν τὸ φθοροβενζόλιον τὸ ὁποῖον εἰς  $T = 382,0^\circ K$  ἔχει τάσιν ἀτμῶν  $P = 1,974$  ἀτμ. Ὁ μοριακός ὄγκος τοῦ άερίου ὑπό τὰς συνθήκας ταύτας ἀνέρχεται εἰς  $15000 \text{ cm}^3$ . Ἐπομένως ἡ ιδανικὴ πίεσις ὑπό τὰς συνθήκας ταύτας θά ἦτο

$$P_i = \frac{RT}{v} = \frac{82,06 \cdot 382,0}{15000} = 2,085 \text{ ἀτμ.}$$

Ἡ πτητικότης ἀνέρχεται :

$$f = \frac{1,974 \cdot 1,974}{2} = 1,87 \text{ ἀτμ.}$$

Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὀρθότερα τιμὴ μεταβολῆς τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ, διά  $T = 382,0^\circ K$ , θά ληφθῆ δι' εφαρμογῆς τῆς έξισώσεως 11 μὲ τιμὴν  $\bar{f} = 1,87$  ἀντὶ τῆς εφαρμογῆς τῆς έξισώσεως 9 μὲ τιμὴν  $P = 1,974$  ἀτμ. Ἡ ἀπλῆ αὐτὴ μέθοδος ἂν καί ἰσχύει κατ' ἀρχὴν διά χαμηλὰς πίεσεις, ἔν τούτοις δίδει ἀκρίβειαν  $1\%$  διά πίεσεις ἀνερχομένης εἰς μερικὰς δεκάδας ἀτμοσφαιρῶν, προκειμένου περὶ άερίων μὲ σχετικῶς ἀπλᾶ μόρια.

## Διαλύματα

Τὰ διαλύματα, δηλαδή ἐκάστη τῶν φάσεων ἑτερογενοῦς συστήματος μὲ συστατικά περισσότερα τοῦ ἑνός, παρουσιάζουν μεγαλύτερας δυσκολίας εἰς τήν θερμοδυναμικὴν ἐπεξεργασίαν των. Τοῦτο εἶναι πρόδηλον έξ τοῦ γεγονότος ὅτι ἔνῳ·διά μίαν φάσιν έξ ἑνός συστατικοῦ δύο μόνον έξ τῶν θερμοδυναμικῶν μεταβλητῶν εἶναι ανεξάρτητοι, δηλαδή δύο μόνον θερμοδυναμικαὶ ιδιότητες ἔάν καθορισθοῦν ἡ θερμοδυναμικὴ κατάσταση τοῦ συστήματος εἶναι ἔπακριβῶς καθωρισμένη, εἰς τήν περίπτωσιν διαλύματος ὁ ἀριθμὸς τῶν ανεξαρτήτων μεταβλητῶν αὐξάνεται μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν. Γενικῶς διά πλήρη καθορισμὸν ἀπασῶν τῶν θερμοδυναμικῶν ιδιοτήτων τοῦ διαλύματος ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις  $c + 2$  μεταβλητῶν ( $c$  ὁ ἀριθμὸς τῶν ανεξαρτήτων συστατικῶν τοῦ συστήματος), διά δὲ τὸν καθορισμὸν τῶν ἔντατικῶν ιδιοτήτων τοῦ συστήματος (δηλαδή τῶν ιδιοτήτων τῶν ανεξαρτήτων τῆς μάζης τούτου) ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις  $c + 1$  μεταβλητῶν. Μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν θερμοκρασίας, πίεσεως ὄγκου καί συγκεντρώσεων ὑπάρχει ἑξάρτησις τῆς μορφῆς

$$f(T, P, v, x_1, x_2, \dots) = 0 \quad (17)$$

Ἡ έξίσωσις 17, ἀνάλογος πρὸς τήν έξίσωσιν 2, άποτελεῖ τήν καταστατικὴν έξίσωσιν τοῦ διαλύματος. Εἰς ταύτην  $x_1, x_2, \dots$  αἱ συγκεντρώσεις τῶν συστατικῶν εἰς γραμμομοριακὰ κλάσματα. Δέον νά σημειωθῆ ὅτι μεταξὺ τῶν γραμμομοριακῶν κλασμάτων ὑφίσταται ἡ διαμετρικὴ σχέσις

$$\sum x_i = 1 \quad (18)$$

Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ καταστατικὴ έξίσωσις 17 παρουσιάζει μεγαλύτερας δυσκολίας ἀπὸ τήν ἀνάλογον έξίσωσιν 2. Ἡ συστηματικὴ μελέτη τῶν διαλυμάτων άπλοποιεῖται σημαντικῶς διά τῆς εἰσαγωγῆς τῆς ἑννοίας τοῦ ιδανικοῦ διαλύματος. Γενικῶς ἔν διάλυμα εἶναι ιδανικόν ἔάν καθ' ὅλην τήν ἔκτασιν τῆς συνθέσεώς του ἡ πτητικότης ἐκάστου τῶν συστατικῶν του εἶναι ἀνάλογος τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τοῦ θεωρουμένου συστατικοῦ δηλαδή ἔάν ὑπακούη εἰς τήν έξίσωσιν

$$f_i = k_i x_i \quad (19)$$

Ἡ έξίσωσις 19, ἔάν ἡ ὑπὲρ τὸ διάλυμα άέριος φάσις θεωρηθῆ ὡς ιδανικὴ, (πρᾶγμα ἐπιτρεπόμενον μὲ πολὺ καλὴν προσέγγισιν δεδομένου ὅτι ἡ τάσις ἀτμῶν τῶν διαλυμάτων εἰς συνήθεις θερμοκρασίας εἶναι σχετικῶς μικρὰ) μετατρέπεται εἰς τήν

$$P_i = k_i x_i \quad (20)$$

Δεδομένου ὅτι τόσον ἡ έξίσωσις 19 ὅσον καί ἡ έξίσωσις 20 ἰσχύουν έξ ὀρισμοῦ δι' ὅλας τὰς συγκεντρώσεις καί έπομένως καί διά  $x_i = 1$ , ἔχομεν

$$f_i = f_i^0 x_i \quad \eta \quad P_i = P_i^0 x_i \quad (21\alpha, 21\beta)$$

ὅπου  $f_i^0$  καί  $P_i^0$  παριστοῦν ἀντιστοίχως τήν πτητικότητα καί τάσιν ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ διά δεδομένην θερμοκρασίαν καί πίεσιν. Αἱ ὡς ἄνω έξισώσεις ἰσχύουν ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν καί πίεσιν.

Ἡ ἐξίσωσις 21β ἀποτελεῖ τὴν μαθηματικὴν διατύπωσιν τοῦ γνωστοῦ νόμου τοῦ Raoult.

Εἰς τὰ ἐπόμενα θὰ ἐξετάσωμεν κυρίως διαλύματα ἐκ δύο μόνον συστατικῶν. Ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς διάκρισις μεταξὺ τῶν συστατικῶν δὲν εἶναι νοητή. Ἀντιθέτως, ὡς θὰ ἴδωμεν, δημιουργεῖ δυσκολίας λόγῳ ἀσυμμετρίας εἰς τὰς σχετικὰς ἐξισώσεις. Ἐν τούτοις προκειμένου περὶ ἀραιῶν διαλυμάτων ἔχει ἐπικρατήσῃ ὁ διαχωρισμὸς εἰς διαλύτην καὶ ἐν διαλύσει οὐσίας, χαρακτηριζομένου ὡς διαλύτου τοῦ ἐν περισσεῖα συστατικοῦ. Εἰς τὰ ἐπόμενα ὁ διαλύτης θὰ σημειοῦται μὲ δείκτην 1, ἡ δὲ ἐν διαλύσει οὐσία μὲ δείκτην 2.

Τὸν νόμον τοῦ Raoult ἀκολουθοῦν μὲ ἱκανοποιητικὴν προσέγγισιν πολλὰ τῶν πραγματικῶν διαλυμάτων. Γενικῶς ἐφ' ὅσον τὰ συστατικά τοῦ διαλύματος ὁμοιάζουν ὡς πρὸς τὰς μεταξὺ τῶν μορίων τῶν ἑλκτικὰς δυνάμεις, δέον νὰ ἀναμένεται ὅτι ἀνάμειξις τῶν συστατικῶν τούτων δὲν θὰ συνοδεύεται μὲ σοβαρὸν θερμικὸν ἀποτέλεσμα. Τοιαῦτα διαλύματα χαρακτηρίζονται ὡς ἀθερμικά (3). Εἰς τὴν περίπτωσην ταύτην ἕκαστον τῶν ἐν διαλύσει μοριακῶν εἰδῶν ἀπαιτεῖ, κατὰ μέσον ὄρον, τὴν αὐτὴν κινητικὴν ἐνέργειαν πρὸς ἀπόδρασιν ἐκ τῆς ἐν διαλύσει φάσεως τὴν ὁποίαν τοῦτο χρειάζεται καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν εὐρίσκεται εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, τὰ ὁποῖα ἐγκαταλείπουν διάλυμα πρὸς σχηματισμὸν τῆς ἀερίου φάσεως θὰ ἐξαρτηθῇ πρὸς τούτοις ἀπὸ τὸ μέγεθος καὶ τὸ σχῆμα τῶν.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων ἀποκλείεται διαταραχὴ κατὰ τὴν ἀνάμειξιν τῶν μοριακῶν πεδίων τῶν συστατικῶν, διὰ τῆς ὑποθέσεως ἐπιλογῆς συστατικῶν μὲ πεδία μοριακὰ ὅσον τὸ δυνατὸν παρόμοια.

Ἡ δυσκολία αὕτη παρακάμπτεται εἰς τὴν περίπτωσην διαλυμάτων τόσο ἀραιῶν ὥστε τὰ μόρια τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας νὰ εὐρίσκονται τόσο μακρὰν ἀλλήλων ὥστε νὰ μὴ ἐπηρεάζονται ἀμοιβαίως. Ἐπομένως ταῦτα εὐρίσκονται εἰς περιβάλλον σχεδὸν σταθερὸν, ἂν καὶ ἴσως πολὺ διάφορον ἐκείνου εἰς τὸ ὁποῖον θὰ εὐρίσκοντο ἐὰν περιεβάλλοντο μόνον ἀπὸ ἰδικὰ τῶν μόρια. Εἰς τὴν περίπτωσην ταύτην ἡ τάσις ἀποδράσεως τῶν ἐν διαλύσει μορίων θὰ εἶναι ἀνάλογος τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τούτων. Ἐπομένως θὰ ἰσχύσῃ ἡ ἐξίσωσις 19, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἡ ἰσχύς ταύτης θὰ περιορίζεται μόνον εἰς συγκεντρώσεις τοιαύτας ὥστε τὸ διάλυμα νὰ θεωρῆται ὡς ἀραιὸν ὑπὸ τὴν ἡδη διατυπωθεῖσαν ἔννοιαν. Ἀλλὰ ἐν διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν θὰ εἶναι ἀραιὸν ἐφ' ὅσον τὸ  $x_2 \rightarrow 0$  καὶ κατ' ἀνάγκην τὸ  $x_1 \rightarrow 1$ . Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις 19 διὰ μὲν τὸν διαλύτην θὰ δύναται νὰ λάβῃ τὴν μορφήν τῶν ἐξισώσεων 21α ἢ 21β, δηλαδὴ θὰ ἰσχύῃ διὰ τὸν διαλύτην ὁ νόμος τοῦ Raoult. Ἀντιθέτως διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν θὰ διατηρηθῇ ἡ μορφή τῆς ἐξισώσεως 19, μὲ μόνην ἐπιτρεπομένην ἀντικατάστασιν τῆς  $f$  διὰ τῆς πίεσεως  $P$ .

Ἐπομένως διὰ ἀραιὸν διάλυμα θὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις

$$f_1 = f_1^0 x_1 \quad \eta \quad P_1 = P_1^0 x_1 \quad (\text{διαλύτης})$$

$$f_2 = k_2 x_2 \quad \eta \quad P_2 = k_2 x_2 \quad (\text{ἐν διαλύσει οὐσία}) \quad (22)$$

Ἡ ἐξίσωσις 22 ἀποτελεῖ τὴν μαθηματικὴν ἔκφρασιν τοῦ νόμου τοῦ Henry.

Εἰς τὸ σχ. 1 παρίστανται αἱ περιοχαὶ ἰσχύος τῶν νόμων τῶν Henry καὶ Raoult. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι, μὲ προϋπόθεσιν ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Henry διὰ ἐν διαλύσει οὐσίαν, δύναται νὰ ἀποδειχθῇ ὡς συνέπεια ἡ ἰσχύς τοῦ νόμου τοῦ Raoult διὰ τὸν διαλύτην. Ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις 22 εἶναι ἀρκετὴ διὰ τὸν ὀρισμὸν τοῦ ἀραιοῦ διαλύματος. Πρὸς τούτοις ἡ περιοχὴ ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Henry καὶ ἐπομένως ἡ ἔννοια τοῦ ἀραιοῦ διαλύματος εἶναι συνάρτησις τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος καὶ τῆς θερμοκρασίας. Ἰδιαιτέρως περιορισμένη εἶναι εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων ἠλεκτρολυτῶν εἰς ὕδωρ, εἰς τὰ ὁποῖα ἀκόμη καὶ διὰ  $x_2 = 10^{-6}$  ὁ νόμος τοῦ Henry δὲν ἰσχύει ἱκανοποιητικῶς, παρὰ τὸ γεγονός ὅτι μέχρι συγκεντρώσεως  $x_2 = 10^{-8}$  τὰ διαλύματα ταῦτα κατατάσσονται εἰς τὰ ἀθερμικά.

Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς εἶναι γνωστὸν ὅτι ἀναγκαῖα συνθήκη διὰ τὴν ὑπὸ τὴν αὐτὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ σταθερὰν πίεσιν (ὁμοιομορφία πίεσεως δὲν εἶναι πάντοτε ἀναγκαῖα· ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει δὲν θὰ ὑφίσταται ὕδροστατικὴ ἰσορροπία ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεμβρανῶν ἡμιπερατῶν) ὑπαρξῆν ἰσορροπίας μεταξὺ φάσεων, εἶναι ἡ ἐξίσωσις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ εἰς τὰς διαφόρους φάσεις, εἰς τὰς ὁποίας τοῦτο παρίσταται. Εἰς τὴν περίπτωσιν διαλύματος ἐν ἰσορροπίᾳ μὲ τὴν ἀέριον φάσιν τούτου καὶ διὰ συστατικῶν παριστάμενον εἰς ἀμφοτέρας ἔχομεν  $\mu(\alpha) = \mu(\delta)$  ὅπου τὰ  $\alpha$  καὶ  $\delta$  ἀναφέρονται εἰς τὴν ἀέριον καὶ τὴν ἐν διαλύσει φάσιν ἀντιστοίχως. Ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν ἐξίσωσιν 11 προκύπτει ἡ ἐξίσωσις

$$\mu(\delta) = \mu(\alpha) = \mu^0(\alpha) + RT \ln f \quad (23)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις δίδει τὸ χημικὸν δυναμικὸν συστατικοῦ ἐν διαλύσει ὡς συνάρτησιν τῆς πτητικότητος τούτου καὶ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου ὑπὸ  $P=1$  ἀτμ. Ἐν τούτοις διὰ συμπεπυκνωμένας φάσεις (στερεὰς καὶ ὑγρὰς) εἶναι προτιμώτερον καὶ ἔχει ἐπικρατήσῃ, νὰ λαμβάνεται ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς ἡ κατάστασις τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ εἰς τὴν αὐτὴν μὲ τὸ διάλυμα φυσικὴν κατάστασιν (ὑγρὰν ἢ στερεὰν) δι' οἰανδήποτε θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν ἢ μιᾶς ἀτμοσφαιρᾶς ἢ, συνηθεστέρον, τὴν τῆς τάσεως ἀτμῶν του εἰς τὴν θεωρουμένην θερμοκρασίαν.

Ἡ νέα κατάστασις ἀναφορᾶς θὰ συνδέεται μὲ τὴν ἀντίστοιχον διὰ τὰ ἀέρια διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu^0(f^0) = \mu^0(\alpha) + RT \ln f \quad (24)$$

Ἡ ἀντικατάστασις τοῦ  $\mu^0(\alpha)$  εἰς τὴν ἐξίσωσιν 23, μέσῳ τῆς ἐξισώσεως 24, δίδει

$$\mu(\delta) = \mu^0(f^0) + RT \ln \frac{f}{f^0}$$

ἡ ἀπορρίπτοντας τοὺς δείκτας καὶ ἔχοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι πρόκειται περὶ διαλύματος, ἔχομεν

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (25)$$

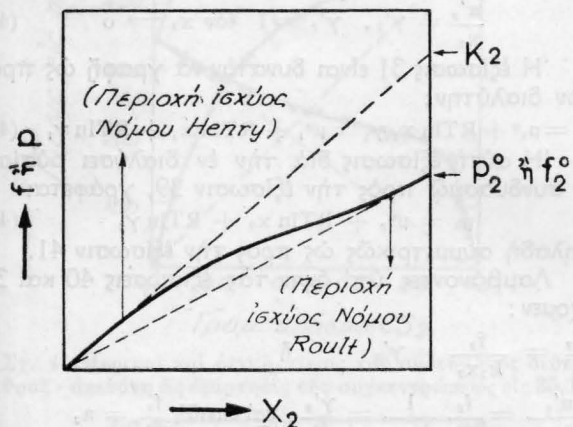
$$\eta \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{αέριος φάσις ιδανική}) \quad (26)$$

Αί εξισώσεις 25 και 26, εν συνδυασμῶ με τὸν νόμον τοῦ Raoult (εξισώσεις 21α και 21β), λαμβάνουν τὴν μορφήν

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (27)$$

Ἡ τελευταία εξίσωσις ἀποτελεῖ ἐτέραν ἔκφρασιν τοῦ νόμου τοῦ Raoult και ἐπομένως ἕτερον ὄρισμὸν τῶν ιδανικῶν διαλυμάτων.

Προκειμένου περί ἀραιῶν διαλυμάτων και δεδομένου ὅτι, ὡς ἤδη ἐλέχθη, διὰ τὸν διαλύτην ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Raoult, ἡ εξίσωσις 27 ἐφαρμόζεται ἀναλλοίωτος διὰ τοῦτον. Διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν, δεδομένης τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Henry, λαμβάνεται ὡς κατάσταση ἀναφορᾶς μία ὑποθετικὴ κατάσταση τῆς ὁποίας ἡ φυσικὴ σημασία ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν κατάσταση ἐκείνην, ἡ ὁποία θὰ ἐπραγματοποιεῖτο ἐὰν ἡ ἐν διαλύσει οὐσία ἠδύνατο νὰ ὑπάρξῃ κατὰ τὴν προέκτασιν τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Henry διὰ  $x_2 = 1$ . Δηλαδή ἡ κατάσταση αὕτη ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ καθαρὸν συστατικὸν 2 ἀλλὰ με τὰσιν ἀτμῶν ὄχι  $P_2^0$  ἀλλὰ ἴσην πρὸς  $k_2$ , τὴν σταθερὰν Henry (σχ. 1). Ἐννοεῖται



Σχ. 1. Σχηματικὸν διάγραμμα δεικνύων τὰς καταστάσεις ἀναφορᾶς οὐσίας θεωρουμένης ὡς διαλύτου ἢ ὡς ἐν διαλύσει

ὅτι μία τοιαύτη κατάσταση εἶναι θερμοδυναμικῶς ἀσταθής. Διὰ τὸ συστατικὸν 2 ὁ νόμος τοῦ Henry δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν

$$\frac{P_2}{P_2^0} = \frac{k}{P_2^0} x_2$$

ἐν συνδυασμῶ δὲ με τὴν εξίσωσιν 26 ἔχομεν :

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{k}{P_2^0} x_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 \quad (28)$$

δεδομένου ὅτι τόσοσιν ἡ  $k$ , διὰ σταθερὰν θερμοκρασίαν, πίεσιν και δεδομένον διαλύτην, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συνθέσεως ὅσον και ἡ  $P_2^0$  εἶναι χαρακτηριστικὴ τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας. Διὰ τὸν διαλύτην συνδυασμὸς τῶν εξισώσεων 21β και 26 δίδει

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \quad (29)$$

Δεόν νὰ σημειωθῆ ὅτι ἐνῶ ἡ κατάσταση ἀναφορᾶς  $\mu_2^0$  εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ διαλύτου, ἡ  $\mu_2^0$  ἐξαρτᾶται ἀπὸ τοῦτον και ἐπομένως χρειάζεται ἰδιαιτέρα προσοχή, ὡς κατωτέρω θὰ λεχθῆ, εἰς περιπτώσεις συγκρίσεως ἐν διαλύσει οὐσίας εἰς διαφόρους διαλύτες.

### Πραγματικὰ διαλύματα. Ἐνεργότης, συντελεστὴς ἐνεργότητος

Προκειμένου περί πραγματικῶν διαλυμάτων αἱ εξισώσεις 25 και 26 ἐξακολουθοῦν νὰ ἰσχύουν, πλὴν ὅμως δὲν εἶναι δυνατὴ περαιτέρω τροποποίησις αὐτῶν. Οἱ Lewis και Randall (2) πρὸς ἀπλοῦστευσιν τῶν εξισώσεων τούτων εἰσήγαγον τὴν ἔννοιαν τῆς σχετικῆς ἐνεργότητος ἢ ἀπλῶς ἐνεργότητος  $a$ , ὀριζομένης γενικῶς ὑπὸ τῆς ἰσότητος

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \sim \frac{P_i}{P_i^0} \quad (30)$$

Με τὴν εἰσαγωγὴν τῆς ἐνεργότητος αἱ εξισώσεις 25 και 26 μεταπίπτουν εἰς τὴν

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (31)$$

Δεόν νὰ σημειωθῆ ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ ὀρισθῆ θερμοδυναμικῶς ἡ ἔννοια τῆς ἀπολύτου ἐνεργότητος  $\lambda$  (ἡ ὁποία ἀποτελεῖ οὐσιώδη παράμετρον εἰς τὴν στατιστικὴν θερμοδυναμικὴν) βάσει τῆς εξισώσεως

$$\mu_i = RT \ln \lambda_i \quad \eta \quad \lambda_i = e^{\frac{\mu_i}{RT}}$$

και κατ' ἀναλογίαν

$$\mu_i^0 = RT \ln \lambda_i^0 \quad \text{και} \quad \text{ἐπομένως}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (32)$$

Ἡ οὕτως ὀρισθεῖσα ἀπόλυτος ἐνεργότης  $\lambda$  εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν πιητικότητα  $f_i$ , δηλ.  $\frac{f_i}{\lambda_i} = \text{σταθ.}$

Ὡς πρὸς τὴν κατάσταση ἀναφορᾶς, ὡς ἐλέχθη εἰς τὰ ιδανικὰ διαλύματα, ἡ συμμετρικὴ διατύπωσις τῶν ἀναλόγων εξισώσεων δι' ἅπαντα τὰ συστατικά τοῦ διαλύματος ἀπαιτεῖ τὸν ὁμοιόμορφον καθορισμὸν ταύτης.

Ὡς κατάσταση ἀναφορᾶς κατ' ἀρχὴν πρέπει νὰ λαμβάνεται ἡ κατάσταση τοῦ καθαρῶ συστατικοῦ κατὰ τὰ ἤδη λεχθέντα. Ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ταύτην και ἐφ' ὅσον με προσέγγισιν εἰς τὴν κατάσταση τοῦ καθαρῶ συστατικοῦ, ὀφείλει νὰ ἰσχύῃ ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν τοῦτο ὁ νόμος τοῦ Raoult, εἶναι πρόδηλον ὅτι δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν θὰ ἰσχύῃ :

$$\frac{a_i}{x_i} = 1 \quad \text{διὰ} \quad x_i \rightarrow 1$$

Ἐὰν θεωρήσωμεν διάλυμα ἐκ δύο συστατικῶν 1 και 2. Ὁ ὁμοιόμορφος χειρισμὸς δι' ἀμφότερα, κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἀπαιτεῖ ὅπως :

$$\frac{a_1}{x_1} = 1 \quad \text{διὰ} \quad x_1 \rightarrow 1 \quad \text{και} \quad \frac{a_2}{x_2} = 1 \quad \text{διὰ} \quad x_2 \rightarrow 1 \quad (33)$$

Ἐν τούτοις δι' ἀραιὰ διαλύματα, ὅτε τὸ συστατικὸν 1 ἔχει ρόλον διαλύτου, εἶναι πρακτικώτε-

ρον πολλάκις νὰ ὀρισθῆ ἡ ἐνεργότης  $a'_2$  διὰ τὸ συστατικὸν 2 κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε:

$$\frac{a'_2}{x_2} = 1 \text{ διὰ } x_2 \rightarrow 0 \text{ (} x_1 \rightarrow 1 \text{)} \quad (34)$$

Δεδομένου ὅτι διὰ τὸ συστατικὸν 2 καὶ διὰ  $x_2 \rightarrow 0$  ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Henry, δηλαδή  $f_2 \sim P_2 = k_2 x_2$ , προκύπτει ὡς συνέπεια ἐν συνδυασμῷ μὲ τὸν ὀρισμὸν τῆς ἐξίσωσης 34, ὅτι

$$a'_2 = \frac{f_2}{k_2} \sim \frac{P_2}{k_2} \quad (35)$$

Ἀντὶ τοῦ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν 30 ὀρισμοῦ

$$a_2 = \frac{f}{f_0} \sim \frac{P}{P_0}$$

Εἶναι προφανὲς ὅτι κατὰ τὸν ὀρισμὸν τῆς ἐξίσωσης 35 ἡ κατάστασις ἀναφορᾶς εἶναι ἡ  $\mu''$  (ἐξίσωσις 28).

Δεδομένου ὅτι ἡ σταθερὰ Henry ἐξαρτᾶται, διὰ δεδομένην ἐν διαλύσει οὐσίαν, ἀπὸ τὸν διαλύτην, ἡ αὐτὴ οὐσία ἔχουσα εἰς δύο διαλύτας 1 καὶ 3 τὴν αὐτὴν πτητικότητα  $f_2$  ἢ τὴν αὐτὴν τάσιν ἀτμῶν  $P_2$  δὲν ἔχει τὴν αὐτὴν ἐνεργότητα, δηλαδή:

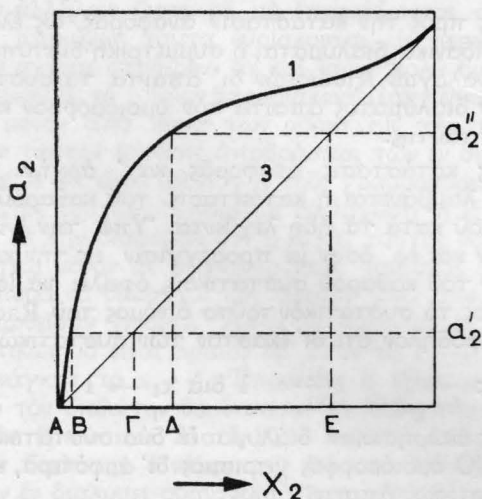
$$\frac{a'_{21}}{a'_{23}} = \frac{k_{23}}{k_{21}} \neq 1 \quad (36)$$

Ἀντιθέτως, ἐὰν ὠρίζετο ἡ  $a_2$  βάσει τῆς ἐξίσωσης 33, θὰ προέκυπτε ὡς ἀναγκαῖα συνέπεια ὅτι

$$a_{21} = a_{23} = a_2 \quad (37)$$

Ἡ ἐξίσωσις 36 ἀποτελεῖ τὴν συνήθη θερμοδυναμικὴν ἔκφρασιν τοῦ νόμου κατανομῆς (Nernst). Ἡ δὲ ἐξίσωσις 37 ἑτέραν διατύπωσιν τοῦ αὐτοῦ νόμου.

Εἰς τὸ Σχ. 2 παρίσταται ὁ νόμος κατανομῆς κατὰ τὴν ἐξίσωσιν 37. Αἱ καμπύλαι 1 καὶ 3 δίδουν τὴν ἐνεργότητα τῆς ἐν κατανομῇ οὐσίας 2 εἰς τοὺς μὴ μιξίμους διαλύτας 1 καὶ 3, ὡς συνάρτησιν τοῦ  $x_2$ . Διὰ τιμὴν  $a'_2$ , ὁ λόγος τῶν γραμμομοριακῶν



Σχ. 2. Ἐνεργότητες οὐσίας ἐν κατανομῇ εἰς δύο διαφόρους διαλύτας ὡς συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἐν κατανομῇ οὐσίας. Ἡ κατάσταση ἀναφορᾶς ἀνεξάρτητος τοῦ διαλύτου

κλασμάτων τῆς ἐν κατανομῇ οὐσίας εἰς τοὺς δύο διαλύτας εἶναι  $\frac{AB}{\Gamma\Delta}$ , διὰ δὲ  $a_2'' = \frac{AD}{AE}$ . Εἶναι φανερόν ὅτι ὁ λόγος εἰς τὰς δύο περιπτώσεις δὲν εἶναι ὁ αὐτὸς ἀλλὰ εἶναι συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως, κατὰ τρόπον δυνάμενον νὰ προβλεφθῆ ἐκ τῆς γνώσεως τῶν καμπυλῶν ἐνεργότητος - συγκεντρώσεως τῆς οὐσίας 2 εἰς τοὺς διαλύτας 1 καὶ 3. Μόνον εἰς ἐπαρκῶς χαμηλὰς συγκεντρώσεις (περιοχὴ ἰσχύος νόμου Henry) ὁ λόγος οὗτος παραμένει ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως.

Ἐν ἐπὶ πλέον πλεονέκτημα τοῦ ὡς ἄνω καθορισμοῦ τῆς ἐννοίας τῆς ἐνεργότητος εἶναι ὅτι ἐπιτρέπεται τὴν σύγκρισιν τῆς διαλυτότητος οὐσίας εἰς διαφόρους διαλύτας.

Γενικῶς ὁ λόγος τῆς ἐνεργότητος συστατικοῦ τινος εἰς δεδομένην συγκεντρωσιν, ὡς πρὸς τὴν συγκεντρωσιν ταύτην καλεῖται *συντελεστὴς ἐνεργότητος*. Ἦτοι

$$\frac{a_i}{x_i} = \gamma_i \quad (38)$$

Ἐφ' ὅσον γίνεται διάκρισις μεταξὺ διαλύτου καὶ ἐν διαλύσει οὐσίας πρέπει νὰ σημειώσωμεν ὅτι διακρίνομεν δύο συντελεστὰς ἐνεργότητος διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν, κατὰ τοὺς ἀκολουθοῦντας δύο ὀρισμούς:

$$\frac{a_2}{x_2} = \gamma_2, \quad \gamma_2 = 1 \text{ ἐὰν } x_2 \rightarrow 1 \quad (39)$$

$$\frac{a'_2}{x_2} = \gamma'_2, \quad \gamma'_2 = 1 \text{ ἐὰν } x_2 \rightarrow 0 \quad (40)$$

Ἡ ἐξίσωσις 31 εἶναι δυνατὸν νὰ γραφῆ ὡς πρὸς τὸν διαλύτην:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \gamma_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 \quad (41)$$

Ἡ αὐτὴ ἐξίσωσις διὰ τὴν ἐν διαλύσει οὐσίαν, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν 39, γράφεται

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (42)$$

δηλαδή συμμετρικῶς ὡς πρὸς τὴν ἐξίσωσιν 41.

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὰς ἐξίσωσεις 40 καὶ 35 ἔχομεν:

$$\frac{a'_2}{x_2} = \frac{f_2}{k_2 x_2} = \gamma'_2 \quad \eta$$

$$\frac{a'_2}{f_0 x_2} = \frac{f_2}{f_0} \frac{1}{k_2 x_2} = \frac{\gamma'_2}{f_0} \text{ καὶ ἐπειδὴ } \frac{f_2}{f_0} = a_2$$

$$\text{ἔχομεν } a_2 = \frac{k_2}{f_0} x_2 \gamma'_2 \quad (43)$$

Συνδυασμὸς τῶν ἐξίσωσεων 43, 31 καὶ 28 δίδει

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma'_2 \quad (44)$$

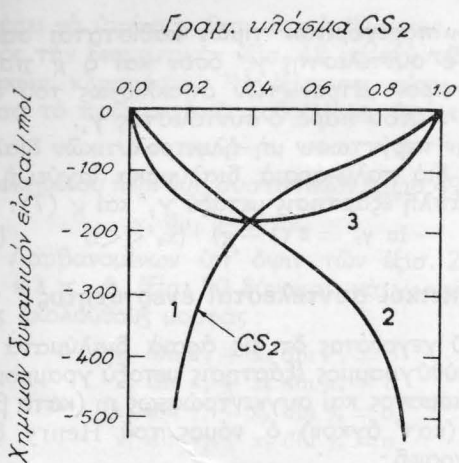
Εἶναι φανερόν ὅτι βάσει τῶν συντελεστῶν  $\gamma_1$  καὶ  $\gamma'_2$  ἢ ἰσχύς τῶν νόμων Henry καὶ Raoult δύναται νὰ ἐπεκταθῆ καὶ ἐπὶ πραγματικῶν διαλυμάτων, ἐὰν οὗτοι γραφοῦν ὡς:

$$P_1 = P_1^0 x_1 \gamma_1 \text{ καὶ } P_2 = k_2 x_2 \gamma'_2 \quad (44a)$$

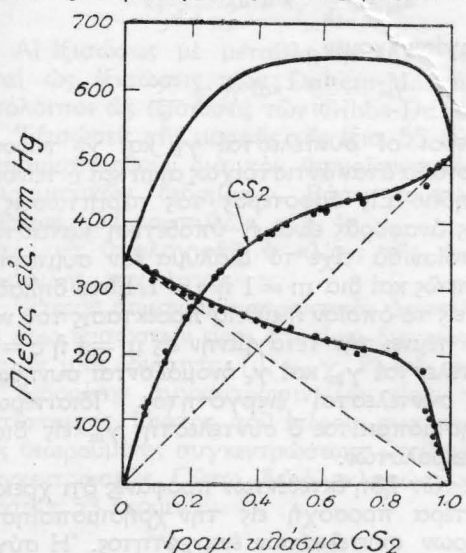
Ἐπὶ τὴν τελευταίαν ταύτην μορφήν εἶναι προφανὲς ὅτι ὁ μὲν συντελεστὴς  $\gamma_1$  δίδει τὸ μέτρον τῶν ἀποκλίσεων ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Raoult, ὁ δὲ  $\gamma'_2$  τὸ μέτρον τῶν ἀποκλίσεων ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Henry. Πρὸς τούτοις εἶναι προφανὲς ὅτι

$$\frac{\gamma'_2}{\gamma_2} = \frac{P_2^0}{k_2} \quad (45)$$

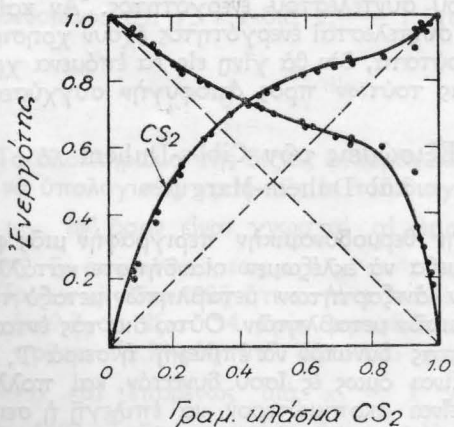




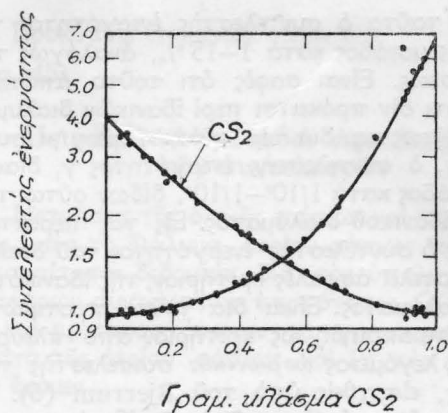
Σχ. 3. Χημικόν δυναμιόν καὶ χημικόν δυναμιόν μίξεως διὰ τὸ σύστημα διθειάνθραξ - ἀκετόνη εἰς 35,17°C. Καμπύλη 1:  $\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a_1$  ( $CS_2$ ). Καμπύλη 2:  $\mu_2 - \mu_2^0 = RT \ln a_2$ . Καμπύλη 3:  $x_1 RT \ln a_1 + x_2 RT \ln a_2$  (μίξεως).



Σχ. 4. Μερικαὶ καὶ ὀλικὴ πίεσις τοῦ συστήματος διθειάνθραξ - ἀκετόνη ὡς ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως εἰς 35,17°C



Σχ. 5. Ἐνεργότητες τοῦ συστήματος διθειάνθραξ - ἀκετόνη ὡς ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως εἰς 35,17°C. (Κατάστασις ἀναφορᾶς ἀνεξάρτητος τοῦ διαλύτου δι' ἀμφότερα τὰ συστατικά)



Σχ. 6. Συντελεσταὶ ἐνεργότητος τοῦ συστήματος διθειάνθραξ - ἀκετόνη ὡς ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως εἰς 35,17°C. (Κατάστασις ἀναφορᾶς ἀνεξάρτητος τοῦ διαλύτου δι' ἀμφότερα τὰ συστατικά)

Εἰς περίπτωσιν θετικῶν ἀποκλίσεων ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Raoult τόσοι ὁ  $\gamma_1$  ὅσον καὶ ὁ  $\gamma_2$  εἶναι μεγαλύτεροι τῆς μονάδος. Δι' ἀρνητικὰς ἀποκλίσεις πρέπει τόσοι ὁ  $\gamma_1$  ὅσον καὶ ὁ  $\gamma_2$  νὰ εἶναι μικρότεροι τῆς μονάδος. Ἀκριβῶς τὸ ἀντίθετον ἰσχύει ὡς πρὸς τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος  $\gamma_2'$ . Εἰς τὰ Σχ. 3, 4, 5, 6 δίδεται τὸ χημικόν δυναμιόν, αἱ μερικαὶ πίεσις, αἱ ἐνεργότητες  $a_1$  καὶ  $a_2$  καὶ οἱ συντελεσταὶ  $\gamma_1$  καὶ  $\gamma_2$  εἰς 35,17°C, διὰ τὸ σύστημα διθειάνθραξ-ἀκετόνη (4).

**Ὄσμωτικὸς συντελεστὴς διαλύτου**

Μεταξὺ τῶν ἰδιοτήτων τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων, ὡς ἀπόρροια τοῦ ὀρισμοῦ των, συγκαταλέγονται αἱ ἀκόλουθοι:

α'. Δύο ἰδανικὰ διαλύματα μὲ τὸν αὐτὸν διαλύτην ἀναμειγνύονται, ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν, χωρὶς θερμικὸν ἀποτέλεσμα. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ μερικὴ μοριακὴ ἐνθαλπὶς τόσοι τοῦ διαλύτου ὅσον καὶ τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως.

β'. Διὰ τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω περίπτωσιν ἡ ἀνάμειξις δὲν συνεπάγεται μεταβολὴν εἰς τὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος ἐν σχέσει πρὸς τὸν ἀρχικόν των. Τοῦτέστιν ὁ μερικὸς μοριακὸς ὄγκος τῶν συστατικῶν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συνθέσεως τοῦ διαλύματος.

Μία κατηγορία διαλυμάτων, μεταξὺ τῶν ὁποίων ὑδατικὰ διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν εἰς συγκεντρώσεις μικρότερας ἀπὸ 0,1m, ἔχουν εἰς μεγάλην προσέγγισιν τὰς ὡς ἄνω δύο ἰδιότητες, χωρὶς ὅμως νὰ ὑπακούουν εἰς τοὺς ἐκτεθέντας νόμους τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων. Οὕτω εἰς συγκεντρώσιν  $x_2 \approx 10^{-6}$ , δὲν ὑπακούουν εἰς τὸν νόμον τοῦ Henry. Τὰ διαλύματα ταῦτα καὶ διὰ περιοχὴν  $x_2$  μεταξὺ  $10^{-3} - 10^{-6}$  εἰς τὴν ὁποίαν ἔχουν τὰς ὡς ἄνω δύο ἰδιότητες, ἀποκλίνουν ὅμως τοῦ νόμου τοῦ Henry, ἐκλήθησαν ὑπὸ τοῦ Guggenheim (5) ἡμι-ἰδανικὰ διαλύματα, ὑπὸ δὲ τοῦ Hildebrand (3) ἀθερμικὰ διαλύματα. Εἰς τὰ

διαλύματα ταῦτα ὁ συντελεστής ἐνεργότητος  $\gamma_2'$  διαφέρει τῆς μονάδος κατὰ 1-15%, ἀναλόγως τῆς συγκεντρώσεως. Εἶναι σαφές ὅτι τοῦτο ἀποτελεῖ κριτήριον ὅτι δὲν πρόκειται περὶ ἰδανικῶν διαλυμάτων. Ἀντιθέτως καὶ διὰ τὴν αὐτὴν περιοχὴν συγκεντρώσεων, ὁ συντελεστής ἐνεργότητος  $\gamma_1$  διαφέρει τῆς μονάδος κατὰ  $1/10^3-1/10^4$ , δίδων οὕτω τὴν ἐντύπωσιν ἰδανικοῦ διαλύματος. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ὁ συντελεστής ἐνεργότητος τοῦ διαλύτου δὲν ἀποτελεῖ ἀσφαλές κριτήριον, τῆς ἰδανικότητος τοῦ διαλύματος. Εἶναι διὰ τοῦτο προτιμώτερον νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς κριτήριον ἀπὸ πλευρᾶς διαλύτου, ὁ λεγόμενος ὠσμωτικὸς συντελεστής τοῦ διαλύτου  $g$ , εἰσαχθεὶς ὑπὸ τοῦ Βjerrum (6). Ὁ συντελεστής οὕτως ὀρίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + gRT \ln x_1 \quad \text{ὅπου } g = 1 \text{ διὰ } x_1 \rightarrow 1 \quad (46)$$

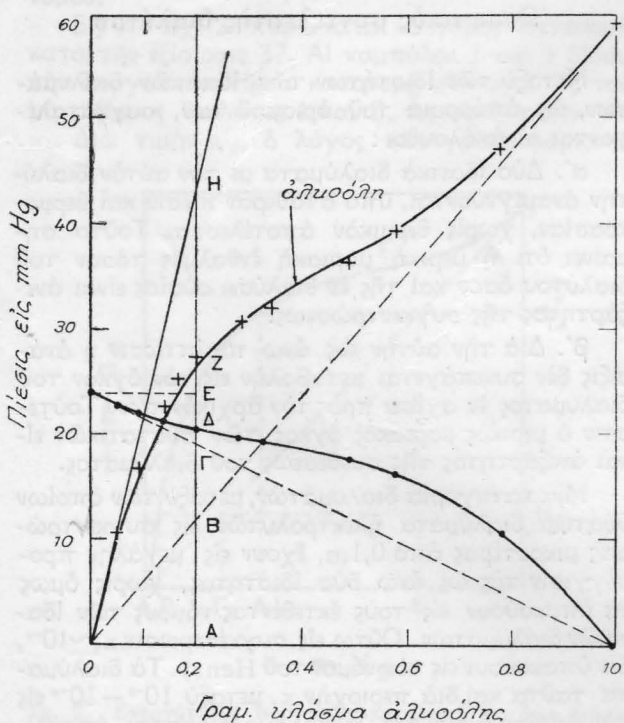
Ἐκ συνδυασμοῦ τῆς ἐξισώσεως 46 μὲ τὴν ἐξίσωσιν 41 προκύπτει:

$$\ln \gamma_1 = - (1-g) \ln x_1 \quad (47)$$

Εἰς τὸ Σχ. 7 παρίστανται αἱ μερικαὶ πιέσεις τοῦ συστήματος ὕδωρ-ἄλκοολη εἰς 25°C, ὡς ἐξάρτησις τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τῆς ἄλκοολης. Ἐκ τῶν παρεχομένων στοιχείων οἱ διάφοροι συντελεσταὶ ἐνεργότητος καὶ ὁ ὠσμωτικὸς συντελεστής εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθοῦν. Οὕτω διὰ  $x_2 = 0,2$  ἔχομεν:

$$\gamma_2 = \frac{ZA}{BA} = 2,27 \quad \gamma_2' = \frac{ZA}{HA} = 0,60$$

$$\gamma_1 = \frac{\Delta A}{\Gamma A} = 1,074 \quad g = 1 + \frac{\ln 1,074}{\ln 0,80} = 1 - \frac{0,072}{0,223} = 0,68$$



Σχ. 7. Μερικαὶ πιέσεις τοῦ συστήματος ἄλκοολη-ὕδωρ εἰς 25°C. Δίδεται ὁ τρόπος ὑπολογισμοῦ τῶν τριῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος

Ἐκ τῶν παρεχομένων τιμῶν καθίσταται σαφές ὅτι τόσο ὁ συντελεστής  $\gamma_2'$  ὅσον καὶ ὁ  $g$  παρέχουν καλῦτερον μέτρον τῶν ἀποκλίσεως τοῦ συστήματος τοῦτου παρὰ ὁ συντελεστής  $\gamma_1$ .

Διὰ τὴν περίπτωσιν μὴ ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων καὶ διὰ πολὺ ἀραιὰ διαλύματα ἰσχύει ἡ ἀκόλουθος ἀπλὴ ἐξάρτησις μεταξὺ  $\gamma_2'$  καὶ  $g$  (7):

$$-\ln \gamma_2' = 2 (1-g) \quad (x_2 \ll 1) \quad (48)$$

### Πρακτικοὶ συντελεσταὶ ἐνεργότητος

Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι εἰς ἀραιὰ διαλύματα ὑφίσταται εὐθύγραμμος ἐξάρτησις μεταξὺ γραμμομοριακοῦ κλάσματος καὶ συγκεντρώσεως  $m$  (κατὰ βάρους) ἢ  $c$  (κατ' ὄγκον) ὁ νόμος τοῦ Henry δύναται νὰ γραφῆ:

$$P_2 = k_2 \quad x_2 = k_m \quad m = k_c \quad c \quad (48a)$$

Οὕτω εἶναι δυνατόν, νὰ ὀρισθῆ ἡ ἐνεργότης

$$a_m = \frac{P_2}{k_m} \quad \text{καὶ} \quad a_c = \frac{P_2}{k_c}$$

κατ' ἀναλογίαν ἔχομεν

$$\gamma_m = \frac{a_m}{m} \quad \text{καὶ} \quad \gamma_c = \frac{a_c}{c}$$

Ἀμφότεροι οἱ συντελεσταὶ  $\gamma_m$  καὶ  $\gamma_c$  τείνουν πρὸς τὴν μονάδα ὅταν ἀντιστοιχῶσι αἱ  $m$  καὶ  $c$  τείνουν πρὸς τὸ μηδέν. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ἡ κατάστασις ἀναφορᾶς εἶναι ἡ ὑποθετικὴ κατάσταση, τὴν ὁποίαν θὰ εἶχε τὸ διάλυμα ἐὰν συμπεριφερέτο ἰδανικῶς καὶ διὰ  $m = 1$  ἢ  $c = 1$ . Εἶναι δηλαδὴ τὸ σημεῖον εἰς τὸ ὁποῖον ἡ εὐθεῖα προέκτασις τοῦ νόμου Henry τέμνει τὴν τεταγμένην εἰς  $m = 1$  ἢ  $c = 1$ .

Οἱ συντελεσταὶ  $\gamma_m$  καὶ  $\gamma_c$  ὀνομάζονται συνήθως πρακτικοὶ συντελεσταὶ ἐνεργότητος. Ἰδιαιτέρως συχνὰ χρησιμοποιεῖται ὁ συντελεστής  $\gamma_m$  εἰς διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν.

Εἶναι ἐκ τῶν ἤδη ἐκτεθέντων προφανές ὅτι χρειάζεται ἰδιαιτέρα προσοχὴ εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τῶν διαφόρων συντελεστῶν ἐνεργότητος. Ἡ σύγχυσις εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ἀποφεύγεται ἐὰν σαφῶς καθορίζεται τὸ εἶδος τοῦ χρησιμοποιημένου συντελεστοῦ ἐνεργότητος. Ἄν καὶ οἱ πρακτικοὶ συντελεσταὶ ἐνεργότητος ἔχουν χρησιμοποιηθῆ εὐρύτατα, δὲν θὰ γίνῃ εἰς τὰ ἐπόμενα χρησιμοποίησις τούτων πρὸς ἀποφυγὴν συγχύσεως.

### Ἐξισώσεις τῶν Cibbs-Duhem καὶ Duhem-Margules

Διὰ τὴν θερμοδυναμικὴν περιγραφὴν μιᾶς φάσεως δυνάμεθα νὰ ἐκλέξωμεν οἰανδήποτε κατάλληλον σειρὰν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν μεταξὺ τῶν θερμοδυναμικῶν μεταβλητῶν. Οὕτω διὰ τὰς ἐντατικὰς ιδιότητες δυνατὸν νὰ ἐπιλεγῆ ἡ σειρὰ  $T, P, x_1, x_2, \dots$ . Εἶναι ὁμως ἐξ ἴσου δυνατόν, καὶ πολλὰκις τοῦτο εἶναι σκοπιμώτερον, νὰ ἐπιλεγῆ ἡ σειρὰ  $T, P, \mu_1, \mu_2, \dots$ . Ἄλλὰ διὰ τὴν προκειμένην περίπτωσιν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀναγκαίων ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν εἶναι  $c + 1$ . Εἶναι ἐπομένως προφανές ὅτι μεταξὺ τῶν μεταβλητῶν  $\mu_1, \mu_2, \dots$ , δηλ. τῶν χημικῶν δυναμικῶν,

πρέπει να υπάρχει δεσμευτική εξίσωση, ανάλογος προς την δεσμευτικήν εξίσ. 18 μεταξύ των γραμμοριακών κλασμάτων Η εξίσωση, αυτή διατυπωθείσα τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Gibbs, ἔχει τὴν μορφήν

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \text{ σταθ. } P, T \quad (49)$$

Προκειμένου περὶ δύο συστατικῶν ἡ εξίσ. 49 γράφεται

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (50)$$

Λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν εξίσ. 26, 31, 41, 42, κ.λ.π., ἡ εξίσ. 50 δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὑπὸ τὰς ἀκολουθούσας μορφάς :

$$x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0 \quad (51)$$

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (52)$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \text{ σταθ. } P, T \quad (53)$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2' = 0 \quad (54)$$

Ἄπασαι αἱ ὡς ἄνω εξισώσεις δύναται νὰ γραφοῦν καὶ ὑπὸ τὴν ἀκόλουθον μορφήν, διδομένην μόνον διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς εξίσ. 53

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d x_2} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d x_2} \quad (55)$$

Αἱ εξισώσεις μὲ μεταβλητὴν τὴν P εἶναι γνωσταὶ ὡς εξισώσεις τῶν Duhem-Margules, αἱ δὲ ὑπόλοιποι ὡς εξισώσεις τῶν Gibbs-Duhem.

Ἐξισώσεις τῆς μορφῆς τῆς εξίσ. 55 δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν θερμοδυναμικὸν ἔλεγχον πειραματικῶν δεδομένων. Βάσει τούτων ἐκ τῆς κλίσεως τῶν καμπυλῶν, π.χ.  $\ln \gamma_1 - x_2$ , εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῆ ἡ κλίσις τῆς ἀντιστοίχου καμπύλης, π.χ.  $\ln \gamma_2 - x_2$ .

Ἐτερον σημαντικὸν πρακτικὸν ἀποτέλεσμα τῶν ὡς ἄνω εξισώσεων εἶναι ὅτι εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς μιᾶς ιδιότητος ( $\mu, a, \gamma, P$ ) ἑνὸς συστατικοῦ εἰς δεδομένην συγκέντρωσιν, ἐὰν εἶναι γνωστὴ ἡ ἀντίστοιχος ιδιότης τοῦ ἑτέρου συστατικοῦ μέχρι τῆς θεωρουμένης συγκεντρώσεως, ὡς ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως. Οὕτω δι' ὀλοκληρώσεως τῆς εξίσωσης 53 ἔχομεν :

$$\int_{x_2=1}^{x_2} d \ln \gamma_2 = - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_2 \quad (56)$$

καὶ δεδομένου ὅτι  $\gamma_2 = 1$  διὰ  $x_2 \rightarrow 1$  ἔχομεν :

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 \quad (57)$$

Τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῆ γραφικῶς ἐκ τοῦ διαγράμματος  $\frac{x_1}{x_2} - \ln \gamma_1$ , ἐφ' ὅσον εἶναι γνωσταὶ αἱ τιμαὶ τοῦ  $\gamma_1$  μέχρι τῆς συγκεντρώσεως  $x_1$ .

Πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅτι κατὰ τὴν ὀλοκλήρωσιν τῆς ἀναλόγου εξίσ. 54 πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ  $\gamma_2'$ , πρέπει νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι  $\gamma_2' = 1$  διὰ  $x_2 \rightarrow 0$  καὶ ἐπομένως διὰ  $x_2 = 1$   $\gamma_2' = \frac{P_2^0}{k_2}$  (εξίσ. 44β). Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ ὀλοκλήρωμα τῆς εξίσωσης 57 δίδει ὄχι τὸν  $\ln \gamma_2'$  ἀλλὰ τὸν  $\ln \gamma_2' - \ln \frac{P_2^0}{k_2}$

Προκύπτει ἐπομένως πάλιν ὅτι  $\frac{\gamma_2'}{\gamma_2} = \frac{P_2^0}{k_2}$  (βλ. εξίσ. 45)

### Πειραματικαὶ μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῶν συντελεστῶν

Μετρήσεις τῆς ὀλικῆς πίεσεως καὶ τῆς συνθέσεως τῆς ὑπὲρ τὸ διάλυμα ἀερίου φάσεως παρέχουν τὰ ἀπαραίτητα δεδομένα διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν διαφόρων συντελεστῶν ἐνεργότητος. Οὕτω ἐὰν διὰ  $y_1$  καὶ  $y_2$  παραστήσωμεν τὰ γραμμοριακὰ κλάσματα τῆς ἀερίου φάσεως καὶ P<sub>T</sub> τὴν ὀλικὴν πίεσιν ἔχομεν

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{a_1}{x_1} = \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = \frac{y_1 P_T}{x_1 p_1^0} \\ \gamma_2 &= \frac{a_2 x_2}{x_2} = \frac{P_2}{x_2 P_2^0} = \frac{y_2 P_T}{x_2 P_2^0} \\ \gamma_2' &= \frac{a_2'}{x_2} = \frac{P_2}{x_2 k_2} = \frac{y_2 P_T}{x_2 k_2} \end{aligned} \quad (58)$$

Ἰδιαιτέρως ἀπλάϊ καθίστανται αἱ ἄνω εξισώσεις εἰς τὴν ἄζεοτροπτικὴν σύνθεσιν διαλύματος εἰς τὴν ὁποίαν ἔχομεν  $x_1 = y_1$  καὶ  $x_2 = y_2$ , ἐπομένως

$$\gamma_1 = \frac{P_T}{P_1^0}, \quad \gamma_2 = \frac{P_T}{P_2^0}, \quad \gamma_2' = \frac{P_T}{k_2} \quad (59)$$

Αἱ εξισώσεις αὗται εὐρίσκουν ἰδιαιτέραν ἐφαρμογὴν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἐμπειρικῶν σταθερῶν τῶν εξισώσεων τῶν διδομένων εἰς τὸ τέλος τοῦ παρόντος.

Προκειμένου περὶ διαλυμάτων εἰς τὰ ὁποῖα μόνον ὁ διαλύτης εἶναι πτητικὸς, ἢ ὅταν κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν τοῦ διαλύτου τὸ ἕτερον τῶν συστατικῶν παραμένει εἰς τὸ διάλυμα, ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος  $\gamma_1$  καὶ ὁ ὡσμωτικὸς συντελεστὴς  $g$  τοῦ διαλύτου δύναται νὰ ὑπολογισθοῦν ἐκ μετρήσεων τῶν σημείων ζέσεως καὶ πήξεως τοῦ διαλύματος καὶ ἐφαρμογῆς τῆς εξίσωσης :

$$\begin{aligned} \ln x_1 + \ln \gamma_1 = \ln a_1 = g \ln x_1 = - \frac{\Delta H^0}{RT_0^2} \Delta T - \\ - \frac{(\Delta T)^2}{RT_0^2} \left[ \frac{\Delta H^0}{T_0} - \frac{\Delta C_p}{2} \right] \end{aligned} \quad (60)$$

Εἰς αὐτὴν  $\Delta H^0$  θερμότης εξατμίσεως ἢ τήξεως,  $T_0$  σημεῖον ζέσεως ἢ πήξεως διαλύτου,  $\Delta T$  ἀνύψωσις σημείου ζέσεως ἢ ταπείνωσις σημείου πήξεως καὶ  $\Delta C_p$  διαφορὰ θερμοχωρητικότητος μεταξὺ τῶν ἐν ἰσορροπία φάσεων. Εἰς περίπτωσιν ἀραιῶν διαλυμάτων, δεδομένου ὅτι  $\frac{(\Delta T)^2}{T_0^2}$  εἶναι πολὺ μικρὸν, ὁ τελευταῖος ὅρος εἰς τὴν ὡς ἄνω εξίσωσιν δύναται νὰ διαγραφῆ.

Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν ὑπάρχουν δεδομένα ὡσμωτικῆς πίεσεως δύναται νὰ εφαρμοσθῆ ἡ εξίσωσις :

$$\ln x_1 + \ln \gamma_1 = \ln a_1 = g \ln x_1 = - \frac{PV}{RT} \left( 1 - \frac{1}{2} \beta P \right) \quad (61)$$

Διὰ μικρὰς ὡσμωτικὰς πιέσεις (ἀραιὰ σχετικῶς διαλύματα), δεδομένου ὅτι ὁ συντελεστὴς συμπίεστικότητος  $\beta$  εἰς συμπεπυκνωμένης φάσεις εἶναι μι-

κρός, δύναται νὰ διαγραφῆ ὁ ὅρος ὁ περιέχων τὸν συντελεστὴν τούτου.

Ὁ συντελεστὴς  $\gamma_2$  εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ μετρήσεων διαλυτότητας ἢ κατανομῆς εἰς δύο μὴ μιξίμους διαλύτας 1 καὶ 3. Ἐκ τῶν ἐξισώσεων 35, 36, 40 προκύπτει

$$\frac{\gamma_{21}}{\gamma_{23}} = \frac{x_{23} k_{23}}{x_{21} k_{21}} \quad (62)$$

Εἶναι φανερόν ὅτι, ἂν εἶναι γνωστοὶ οἱ συντελεσταὶ Henry τῆς οὐσίας 2 εἰς τοὺς διαλύτας 1 καὶ 3, διὰ μετρήσεως τῆς συγκεντρώσεως τῆς οὐσίας εἰς τὰς δύο φάσεις ὑπολογίζεται ὁ λόγος τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ὁ εἰς συντελεστὴς εἶναι γνωστὸς ὡς ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως, δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἢ ἀπόλυτος τιμὴ τοῦ ἑτέρου.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ συντελεστοῦ  $\gamma_2$  δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὰς ἐξισώσεις 30, 37 καὶ 38 διὰ συνδυασμοῦ τῶν ὁποίων ἔχομεν :

$$\frac{\gamma_{21}}{\gamma_{23}} = \frac{x_{23}}{x_{21}} \quad (63)$$

Οὕτω οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος εἰς τὰς δύο φάσεις εὐρίσκονται εἰς ἀντίστροφον σχέσιν πρὸς τὰς συγκεντρώσεις τῆς οὐσίας εἰς τὰς φάσεις ταύτας.

Εἰς περιπτώσεις ἠλεκτρολυτῶν ὁ συντελεστὴς  $\gamma_2$  ὑπολογίζεται ἐκ μετρήσεων Η.Ε.Δ. γαλβανικῶν στοιχείων. Γενικῶς ἐφ' ὅσον ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ἑνὸς τῶν συστατικῶν εἶναι γνωστὸς μέχρι δεδομένης συγκεντρώσεως, ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ἑτέρου εἰς τὴν συγκέντρωσιν ταύτην ὑπολογίζεται τῇ βοηθειᾷ τῆς ἐξισώσεως 57.

#### Ἐξάρτησις τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν

Οἱ προηγούμενοι προσδιορισμοὶ προϋποθέτουν σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν. Ἰδιαιτέρως οἱ κρυσκοπικοὶ καὶ ζεοσκοπικοὶ προσδιορισμοὶ παρέχουν τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος τοῦ διαλύτου ἢ τὸν ὠσμωτικὸν συντελεστὴν τούτου εἰς τὸ σημεῖον πήξεως καὶ ζέσεως τοῦ διαλύτου. Ἡ ἐξίσωσις ἢ παρέχουσα τὸν θερμικὸν συντελεστὴν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν εἶναι :

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dT} = - \frac{H_1 - H_1^0}{RT^2} \quad (64)$$

Ἡ ποσότης  $H_1 - H_1^0$  παριστᾷ τὴν θερμότητα ἢ ὁποῖα δέον νὰ ἀπορροφηθῆ διὰ νὰ μὴ μεταβληθῆ ἡ θερμοκρασία κατὰ τὴν προσθήκην ἑνὸς γραμμορίου ἐκ τοῦ καθαροῦ διαλύτου εἰς μεγάλην ποσότητα διαλύματος. Παριστᾷ δηλαδὴ τὴν μερικὴν μοριακὴν θερμότητα μίξεως τοῦ συστατικοῦ 1. Ἐνάλογος ὁρισμὸς ἐφαρμόζεται καὶ διὰ τὸ συστατικὸν 2. Ἡ ὁλοκλήρωσις τῆς σχέσεως ταύτης δίδει τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος εἰς τινὰ θερμοκρασίαν ἕαν εἶναι οὗτος γνωστὸς εἰς ἑτέραν τοιαύτην.

Ἡ ἐπίδρασις τῆς πίεσεως ἐπὶ τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος εἶναι γενικῶς ἀσήμαντος. Πάντως ἐφ' ὅσον ἀπαιτεῖται μεγάλη ἀκρίβεια δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἡ ἐξίσωσις

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dP} = \frac{v_1 - v_1^0}{RT} \quad (65)$$

εἰς τὴν ὁποίαν  $v_1 - v_1^0$  παριστᾷ τὸν μερικὸν μοριακὸν ὄγκον μίξεως τοῦ συστατικοῦ 1.

Εἰς ἡμι-ιδανικὰ ἢ ἀθερμικὰ διαλύματα εἰς τὰ ὁποῖα, ὡς ἐλέχθη,  $\Delta H = 0$  καὶ  $\Delta v = 0$ , ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως.

#### Ἡμιεμπειρικαὶ ἐξισώσεις συντελεστῶν ἐνεργότητος

Ἐπιτυχῆς ἀντιμετώπισις τοῦ προβλήματος τῶν διαλυμάτων ἀπὸ θεωρητικῆς πλευρᾶς ἐγένετο κυρίως ὑπὸ τοῦ van Laar (8) διὰ τῆς διατυπώσεως ἐξισώσεως στηριζομένη ἐπὶ τῆς θεωρίας van der Waals καὶ παρεχούσης τὴν τάσιν ἀτμῶν τῶν συστατικῶν διαλύματος. Ἐκτοτε ἡ θεωρία τῶν διαλυμάτων ἐξελίχθη ραγδαίως παρέχουσα πλείστας θεωρητικὰς ἐξισώσεις χρησίμους διὰ τὴν συσχέτισιν τῶν θερμοδυναμικῶν ιδιοτήτων τῶν διαλυμάτων. Πλήρη θεωρητικὴν ἀνασκόπησιν τῶν διατυπώσεων θεωριῶν ὡς καὶ πλήρη βιβλιογραφικὴν ἐνημέρωσιν δίδει ὁ Hildebrand (3). Ἀπὸ πλευρᾶς πρακτικῶν ἐφαρμογῶν παραπέμπομεν εἰς τὸν Treybal (9).

Ἐνταῦθα δίδομεν ὑπὸ ἡμιεμπειρικὴν μορφήν τὰς ἀπλουστεράς ἐκ τῶν ἐξισώσεων τῶν ἀφορωσῶν εἰς τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος.

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left[1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right]^2} \quad \text{καὶ} \quad \log \gamma_2 = \frac{B}{\left[1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right]^2} \quad (66)$$

Αἱ A καὶ B εἶναι σταθεραὶ ἐξαρτώμεναι ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Αἱ ἐξισώσεις 66 δύναται νὰ γραφοῦν καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$A = \log \gamma_1 \left[1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right]^2$$

$$B = \log \gamma_2 \left[1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right]^2 \quad (67)$$

Ἡ χρησιμότης τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων εἶναι προφανής. Ἀπὸ τὴν γνώσιν τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος εἰς τινὰ σύνθεσιν τοῦ διαλύματος δύναται, βάσει τῶν ἐξισώσεων 67, νὰ ὑπολογισθοῦν διὰ τινὰ θερμοκρασίαν αἱ σταθεραὶ A καὶ B καὶ ἐπομένως νὰ ἐφαρμοσθοῦν αἱ ἐξισώσεις 66. Ἰδιαιτέρως ἀπλή μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν σταθερῶν A καὶ B εἶναι ἡ μέτρησις τῆς ὀλικῆς πίεσεως εἰς ἀζεοτροπικὴν σύνθεσιν ὅτε οἱ συντελεσταὶ  $\gamma_1$  καὶ  $\gamma_2$  προσδιορίζονται ταυτοχρόνως διὰ τῶν ἐξισώσεων 59.

Εἰς περιπτώσεις καθ' ὅς  $A = B$ , αἱ ἐξισώσεις 66 ἀπλοποιοῦνται εἰς τὰς :

$$\log \gamma_1 = Ax_2^2 \quad \text{καὶ} \quad \log \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (68)$$

Διαλύματα ὑπακούοντα εἰς τὰς τελευταίας ταύτας σχέσεις ὀνομάζονται *δμαλά* διαλύματα (Regular solutions) (47).

Εἰς περίπτωσιν ἀθερμικῶν διαλυμάτων, τῶν ὁποίων τὰ συστατικὰ διαφέρουν σημαντικῶς ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῶν μορίων των, αἱ ἀποκλίσεις τούτων ἐκ τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων δύναται νὰ ἀποδοθοῦν, κατὰ κύριον λόγον, εἰς τὸ διάφορον μέγεθος τῶν μορίων των.

Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις ταύτας αἱ ιδιότητες τῶν

διαλυμάτων τούτων δύνανται να περιγραφούν, τουλάχιστον ήμισοποσοτικώς, διά σχετικώς άπλων έξισώσεων, εις τας όποιας μόνη νέα παράμετρος θα είναι ο λόγος των όγκων των μορίων των συστατικών. Παριστώντες διά r τόν λόγον του όγκου του μορίου του συστατικού 2 προς τόν όγκον του μορίου του συστατικού 1, οί συντελεσται ένεργότητος δίδονται διά των έξισώσεων :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{1}{1 + (r-1)x_2} + 1 - \frac{1}{1 + (r-1)x_2}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{r}{1 + (r-1)x_2} + 1 - \frac{r}{1 + (r-1)x_2} \quad (69)$$

Η τελευταία μέθοδος εύρίσκει εφαρμογήν εις περιπτώσεις διαλυμάτων φυσικών και συνθετικών πολυμερών εις ώρισμένους όργανικούς διαλύτας (10).

SUMMARY

Activities and Activity Coefficients of Liquid Solutions

By TH. YANNAKOPOULOS

The basic laws of ideal and real liquid solutions are summarized. Attention is paid to the definition of the various activity coefficients with some emphasis on the so called rational coefficients. The methods of their determination are briefly discussed and some relations between them and the osmotic coefficient of the solvent are given.

(Έκ του Έργαστηρίου Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών).

Finally, some analytical expressions that lend to the correlation of the activity coefficient of a two - component system are given, being considered for the purpose of this paper as empirical equations.

(Laboratory of Physical Chemistny, University of Athens, Athens, Greece).

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. Lewis G. N. : *Z. Physic Chem.* **38**, 205, (1901).
2. Lewis and Randall : «*Thermodynamics, etc.*» *Mc Graw-Hill Book Company, New York*, 1923.
3. Hildebrand, J. H. and Scott, L. R. : «*The Solubility of Nonelectrolytes*», 3d ed., *Reinhold Publishing Corporation, New York*, 1950.
4. Zawidzki, v. J. : *Z. Physik. Chem.* **85**, 129 (1900).
5. Guggenheim, A. E. : «*Modern Thermodynamics. etc.*» *Methuen and Co. Ltd., London*, 1933.
6. Bjerrum, Z. : *Elektrochem* **24**, 325 (1918).
7. Guggenheim, A. E. : «*Thermodynamics*», *North-Holland Publishing Company, Amsterdam*, 1950.
8. van Laar, J. J. : *Z. Physik. Chem.* **72**, 723 (1910) και **185**, 35 (1929).
9. Treybal, E. R. : «*Liquid Extraction*». *McGraw-Hill Book Company, Ink, New York*, 1951.
10. Flory, J. P. : *J. Chem. Phys.* **9**, 660 (1941) και **10**, 51 (1942).

(Εισήχθη τη 10η Απριλίου 1958)

# Φυσικαὶ μέθοδοι εἰς τὴν Ὄργανικὴν Χημείαν καὶ Βιοχημείαν

Ἑπὶ Εἰρηνῆς Παπαδημητρίου - Δηλαρή

Εἶναι ἤδη γνωστὸν ὅτι σήμερον, ἡ Ὄργανικὴ Χημεία καὶ ἡ Βιοχημεία χρησιμοποιοῦν μὲ ἀΰξοντα ρυθμὸν τὰς χαρακτηριστικὰς φυσικὰς ιδιότητας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ γενικῶς πολλὰς φυσικὰς μεθόδους διὰ τὴν λύσιν δυσκόλων προβλημάτων των.

Ὁ ἀριθμὸς καὶ τὸ εἶδος τῶν ἀτόμων (συστασις) μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως, ἡ διάταξις τούτων τοῦ μορίου (σύνταξις) καὶ γενικῶς ἡ φύσις τοῦ μορίου ὡς συνόλου, εἶναι στενὰ συνδεδεμένα μὲ ὀρισμένας φυσικὰς σταθεράς, αἱ ὁποῖαι, ὡς ἐκ τούτου, διὰ τῆς τιμῆς των δύνανται νὰ χαρακτηρίσῃσιν ἐπακριβῶς τὴν ἐνωσιν ταύτην.

Κατὰ τὰς τελευταίας δεκαετηρίδας, ἡ τεραστία ἐξέλιξις τῆς ἀτομικῆς θεωρίας εἶχε βεβαίως ὡς ἀποτέλεσμα τὴν λεπτομερεστάτην μελέτην τοῦ ἀτόμου ἀλλὰ συγχρόνως καὶ τὴν μελέτην τοῦ πολυπλόκου μορίου τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀρχῶν τῆς κβαντομηχανικῆς ἐδόθη ἤδη ἐξήγησις εἰς τὴν φύσιν τοῦ δεσμοῦ μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου (1), εἰς τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἐλευθέρων ριζῶν (2), τῶν ἀρωματικῶν καὶ ἄλλων ἐνώσεων ἢ ὁποῖα ἦτο ἀνεξήγητος μέχρι πρό τινων ἀκόμη δεκαετηρίδων. Φυσικὰ κατὰ τὴν πορείαν τῶν ἐξελίξεων αὐτῶν ἀνεκαλύφθησαν καὶ ἠρευνήθησαν νέαι φυσικαὶ σταθεραὶ τῶν ὁποίων ἡ σπουδαιότης καθημερινῶς ἐπιβεβαιούται. Ἐπὶ πλέον μὲ τὴν σημερινὴν τελειοποίησιν τῶν ἐπιστημονικῶν ὀργάνων εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορίζωνται αἱ φυσικαὶ αὗται σταθεραὶ μετὰ μεγάλης ἀκριβείας καὶ σχετικῶς εὐκόλως.

Λόγω τοῦ πολυπλόκου τοῦ μορίου των αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἐμελετῶντο ἀπὸ τὴν ἀποψιν τῶν φυσικῶν των ιδιοτήτων μέχρι πρό τινος, μᾶλλον ἐμπειρικῶς ἀκόμη καὶ τὴν ἐποχὴν κατὰ τὴν ὁποίαν π. χ. τὰ ἀτομικὰ φάσματα εἶχον ἤδη προκαλέσει μεγάλο θεωρητικὸν ἐνδιαφέρον. Κατὰ τὸ τελευταῖον ὅμως διάστημα τῶν 20 μόλις ἐτῶν, ἡ μελέτη τῶν φυσικῶν σταθερῶν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἀπασχόλησεν ἐπίσης σοβαρῶς τοὺς θεωρητικούς ἐπιστήμονας. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι ὅτι σήμερον τὰ ληφθέντα θεωρητικὰ συμπεράσματα δύνανται νὰ χρησιμοποιῶνται εὐρύτατα καὶ μάλιστα ἐπιτυχῶς εἰς πολλὰ πεδία τῆς Ὄργανικῆς Χημείας καὶ Βιοχημείας.

Ἀπεδείχθη σὺν τῷ χρόνῳ ὅτι αἱ διάφοροι φυσικαὶ σταθεραὶ διὰ τῆς συμβολῆς των δύνανται νὰ λύσῃσιν προβλήματα συνδεδεμένα μὲ τὰ κάτωθι πεδία:

α) Ποιοτικὴ ἀνάλυσις, δηλαδή πιστοποίησις μιᾶς γνωστῆς ἐνώσεως ἢ καὶ πιστοποίησις τῶν συστατικῶν ἐνὸς μίγματος γνωστῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ἐξακριβώσις καὶ μελέτη τοῦ συντακτικοῦ τύπου μιᾶς ἀγνώστου ὀργανικῆς ἐνώσεως.

β) Ποσοτικὴ ἀνάλυσις, ἢτοι προσδιορισμὸς τῆς

συγκεντρώσεως τῶν συστατικῶν ἐνὸς δεδομένου ἢ καὶ ἀγνώστου μίγματος. Ἐλεγχος τῆς καθαρότητος μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως.

γ) Προσδιορισμὸς μοριακῶν σταθερῶν, μέτρησις τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας ἐνὸς χημικοῦ συστήματος κλπ. Ἐξήγησις τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς ὀργανικῶν πολυπλόκων ἐνώσεων καὶ λοιπῶν φυσικοχημικῶν ἐφαρμογῶν.

δ) Διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν ἐνὸς πολυπλόκου μίγματος καὶ ἐπίτευξις ἐδικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ ἀνεύρεσις μηχανισμοῦ ἀντιδράσεων.

Ἐν ἀρκετᾷ σημαντικὸν γεγονός εἶναι ὅτι πλέον αἱ ἀκριβεῖς φασματοσκοπικαὶ μετρήσεις συμβάλλουν σοβαρῶς εἰς τὴν μελέτην τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ γενικῶς ὅτι χρησιμοποιοῦνται εὐρῶς ἀπὸ τοὺς χημικούς.

Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι ὁ χρωματισμὸς μιᾶς ὀργανικῆς οὐσίας ἀποτελεῖ μιαν ἀπὸ τὰς πλέον χαρακτηριστικὰς φυσικὰς ιδιότητας ταύτης καὶ ἤδη ἐμπειρικῶς πρὸ πολλοῦ ἐχρησιμοποιεῖτο πρὸς διάκρισιν τῆς. Τὸ χρῶμα μιᾶς ἐνώσεως εἶχεν ὀρθῶς ἀποδοθῆ ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν εἰς τὴν ἐκλεκτικὴν ἀπορρόφησιν ἀκτινοβολίας ἐκ τοῦ λευκοῦ φωτός. Εἶχε διαπιστωθῆ ἐξ ἄλλου ὅτι τὸ διερχόμενον χρῶμα τοῦ φωτός εἶναι τὸ συμπληρωματικὸν τοῦ ἀπορροφουμένου ὑπὸ τῆς οὐσίας. Πέραν αὐτοῦ ὅμως, τῆς οὕτως εἰπεῖν ἐμπειρικῆς παρατηρήσεως, ἂν καὶ ἦσαν γνωσταὶ πολλοὶ ἐγχρωμοὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, μικραὶ μόνον πρόοδοι εἶχον συντελεσθῆ ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ πρόβλημα τῆς συσχετίσεως τῆς συντάξεως τῆς οὐσίας καὶ τῆς ἐμφανιζομένης ιδιότητος τοῦ χρώματος. Τὸ μόνον τὸ ὁποῖον εἶχε διαπιστωθῆ τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ὡς κάτι τὸ θετικὸν ἦτο ἡ συσχέτισις τῆς ἐμφάνισεως τοῦ ὄρατοῦ χρώματος μὲ τὴν ὑπαρξιν εἰς τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως ἀκορέστου διατάξεως καὶ μάλιστα ὀρισμένου τύπου τοιαύτης (κινουειδῆς σύνταξις κ.λ.π.) (3).

Ἀργότερον ὅταν εἰσῆχθησαν αἱ ποσοτικαὶ μέθοδοι μετρήσεως τῆς ἀπορροφήσεως τοῦ φωτός ὑπὸ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων (4, 5) καὶ ἐτέθησαν αὗται εὐρῶς εἰς ἐφαρμογὴν δι' ὅλην τὴν περιοχὴν τοῦ ὄρατοῦ φάσματος τότε μόνον ἤρχισε νὰ διαφαίνεται μέχρις οὗτου κατέστη τοῦτο βεβαιότης ὅτι τὸ ὄρατὸν χρῶμα μιᾶς ἐνώσεως εἶναι μία λίαν εἰδικὴ περίπτωσις ἐνὸς γενικοῦ φαινομένου τὸ ὁποῖον δεικνύουν ὅλαι αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἢτοι τῆς ἐκλεκτικῆς ἀπορροφήσεως μικρῶν κύματος ἐξ ὅλης τῆς περιοχῆς τοῦ ἠλεκτρομαγνητικοῦ φάσματος περιλαμβάνον τὸ ἄκρον καὶ ἐγγὺς ὑπεριώδεις, τὸ ὄρατὸν καὶ τὸ ὑπερῦθρον φάσμα.

Μὲ τὰς σημερινὰς ἐπικρατούσας ἀπόψεις τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς θεωρίας τοῦ φωτός παραδεχό-

μεθα πλέον ὅτι τόσον ἡ ἀπορρόφησης ὅσον καὶ ἡ ἐκπομπή φωτεινῆς ἀκτινοβολίας εἶναι ἀπολύτως συνδεδεμένα μετὰ τὴν διέγερσιν τοῦ μορίου ἤτοι μετὰ κινήσεις ἠλεκτρονίων του, μετὰ ταλαντώσεις ἀτόμων του καὶ περιστροφὰς τοῦ μορίου ὡς συνόλου.

Ἡ ἐσωτερικὴ λοιπὸν ἐνέργεια ἐνὸς μορίου ἀπὸ πλευρᾶς ἀλληλεπιδράσεως του μετὰ φωτεινὴν ἀκτινοβολίαν δύναται κατὰ πρώτην προσέγγισιν νὰ θεωρηθῆ ὅτι ἀποτελεῖται ἀπὸ ἄθροισμα ποσῶν ἐνεργείας ὀφειλομένων εἰς ἠλεκτρονιακὰς κινήσεις ἐντὸς τοῦ μορίου, εἰς ταλαντώσεις τῶν συνιστῶντων τὸ μόριον ἀτόμων καὶ εἰς περιστροφικὰς κινήσεις τοῦ μορίου ὡς συνόλου. Εἶναι πλέον γνωστὸν ὅτι αἱ ἐπὶ μέρους αὗται ἐνέργειαι, ἤτοι ἡ ἐνέργεια ταλαντώσεως (vibrational energy) καὶ ἡ ἐνέργεια περιστροφῆς (rotational energy) εἶναι «κβαντισμένα». Τοῦτο σημαίνει ὅτι εἰς μίαν δεδομένην κατάστασιν ἐν ἀπομονωμένον μόριον δύναται νὰ προσλάβῃ (ἀπορρόφησης) ἢ καὶ νὰ χάσῃ (ἐκπομπή) μόνον «κβαντισμένα» ποσὰ τοιούτων μορφῶν ἐνεργείας. Ἡ παραγωγή δὲ τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως ἢ καὶ ἐκπομπῆς εἶναι ἀποτέλεσμα ἐκείνων μόνον τῶν ἐνεργειακῶν μεταβολῶν τοῦ μορίου, αἱ ὁποῖαι προκαλοῦνται ἀπὸ ἀπορροφήσεις ἢ ἐκπομπὰς φωτεινῆς ἀκτινοβολίας καὶ ὄχι ἀπὸ ἐνεργειακὰς μεταβολὰς ἐκ κινητικῆς ἐνεργείας.

Φυσικὰ ἡ ὅλη διαμόρφωσις τοῦ μορίου (σύστασις καὶ σύνταξις) παίζει τὸν σπουδαιότερον ρόλον ὥστε ν' ἀπορροφᾷ ἢ νὰ ἐκπέμπῃ τοῦτο ὠρισμένα μήκη κύματος ἐκ τοῦ ὅλου φάσματος μετὰ ἀποτέλεσμα ἢ ἐκλεκτικῆ αὐτῆ ἀπορρόφησης νὰ δύναται νὰ χαρακτηρίσῃ μετὰ μεγάλης ἀκριβείας τὴν ἔνωσιν. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν χρησιμοποιοῦνται σήμερον αἱ χαρακτηριστικαὶ ταλαντώσεις καὶ περιστροφαὶ τοῦ μοριακοῦ συμπλέγματος μιᾶς ἐνώσεως διὰ τὴν λύσιν πολλῶν καὶ δυσκόλων προβλημάτων. Ἐκ τῶν φασμάτων τὴν μεγαλυτέραν ἐφαρμογὴν ἔχουν τὰ τῆς ἀπορροφῆσεως. Ἐπὶ τῆ βάσει μάλιστα τῶν τελευταίων προόδων τῆς ἐπιστήμης σήμερον εἴμεθα εἰς θέσιν τοῦλάχιστον διὰ τὰ μόρια τῶν ἀπλῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων νὰ γνωρίζωμεν, ἐπὶ τῆ βάσει θεωρητικῶν δεδομένων, τὰς ἐκλεκτικὰς ἀπορροφήσεις των ἀποδιδομένας εἰς τὴν ὑπαρξιν χαρακτηριστικῶν ομάδων.

Γενικῶς ἡ ἐκλεκτικὴ ἀπορρόφησης μικρῶν κύματος φωτὸς ὑπὸ μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν διέγερσιν τοῦ μορίου κατὰ διαφόρους τρόπους.

Διεπιστώθη ὅτι ἀπορρόφησης εἰς περιοχὴν μετὰξὺ 2000 καὶ 8000  $\text{\AA}$  (ὄρατον καὶ ὑπεριώδες φάσμα) συνεπάγεται μεταβολὰς εἰς ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις καὶ διὰ τὸν λόγον αὐτὸν τὸ προκύπτον φάσμα καλεῖται ἠλεκτρονιακὸν φάσμα. Πρέπει νὰ τονισθῆ ὅμως ὅτι αἱ μεταβολαὶ αὗται ἀφοροῦν εἰς μικρὸν σχετικῶς ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων τοῦ μορίου. Τοῦτο σημαίνει ὅτι π. χ. μετὰ τὴν φωτεινὴν ἀπορρόφησην, τὰ κβάντα τοῦ φωτὸς διεγείρουν ὠρισμένα μόνον ἠλεκτρόνια.

Τὰ ἠλεκτρόνια ἐνὸς μορίου δύναται νὰ διαιρεθῶν εἰς τρεῖς κατηγορίας ἤτοι:

α) ἠλεκτρόνια, ἅτινα ἀνήκουν μόνον εἰς ἓν ἄτομον (ἠλεκτρόνια ἐσωτερικῶν στιβάδων καὶ ἀσύζευκτα ἐξωτερικῶν).

β) ἠλεκτρόνια ἀνήκοντα εἰς ζεύγος ἀτόμων (ἠλεκτρόνια ἀπλοῦ ἢ καὶ πολλαπλῶν δεσμῶν), καὶ

γ) ἠλεκτρόνια ἀνήκοντα εἰς περισσότερα τῶν δύο ἀτόμων (συζυγιακοὶ δεσμοί, ἐλεύθεραι ρίζες τριφαινυλομεθανίου κ.λ.π.).

Τὰ ἠλεκτρόνια τῆς πρώτης κατηγορίας εἶναι τὰ πλέον σταθερὰ ἐντὸς τοῦ μορίου ὅπερ σημαίνει ὅτι ἡ διέγερσις των ἀπαιτεῖ ἀρκετὴν ἐνέργειαν. Ὡς ἐκ τούτου τοιαῦτα ἠλεκτρόνια διεγείρονται μετὰ μήκη κύματος κάτω τῶν 2000  $\text{\AA}$  καὶ ἐντὸς σωλῆτος κενοῦ. Τὰ προκύπτοντα φάσματα, ὡς εἶναι φυσικόν, χαρακτηρίζουν μᾶλλον τὴν φύσιν τῶν ἀτόμων παρὰ τὴν τοῦ μορίου. Τοιαῦτα φάσματα δὲν παρουσιάζουν ἀκόμη μεγάλο ἐνδιαφέρον εἰς τὴν ὀργανικὴν χημείαν. Ἐπίσης εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην πρέπει νὰ συμπεριληφθῶν καὶ τὰ ἠλεκτρόνια ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ π.χ. τῶν κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων, τὰ ὁποῖα ἐπίσης διεγείρονται δυσκόλως ἢτοι μετὰ ἀκτίνας Χ.

Τὰ ἠλεκτρόνια ἀντιθέτως τὰ ἀνήκοντα εἰς πολλαπλοὺς δεσμούς ἢ εἰς συζυγιακοὺς ἢ ἐλευθέρως ρίζας διεγείρονται εὐκολώτερον, ἢτοι μετὰ μήκη κύματος ἄνω τῶν 2000  $\text{\AA}$ . Εἶναι φανερόν ὅτι ἐνώσεις μετὰ τοιαύτην σύνταξιν θὰ ἔχουν χαρακτηριστικὰς ἀπορροφήσεις εἰς τὴν ὑπεριώδη καὶ ὄρατὴν περιοχὴν τοῦ φάσματος. Αἱ ομάδες τοιαύτης φύσεως τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καλοῦνται «χρωμοφόροι» (τοῦ ὄρατοῦ καὶ ὑπεριώδους φάσματος). Εἰς τὸ πεδίου αὐτὸ ἔχει γίνῃ σοβαρὰ πρόοδος, ὥστε τὰ θεωρητικὰ συμπεράσματα νὰ δύναται νὰ χρησιμοποιῶνται εὐρύτατα εἰς τὴν ἀναλυτικὴν χημείαν.

Τὰ ἀνωτέρω ἀναφερθέντα ἠλεκτρονιακὰ φάσματα εἶναι ἀρκετὰ πολυπλοκα ὥστε νὰ ἐμφανίζονται ὄχι μόνον ὑπὸ τὴν μορφήν γραμμῶν ἀλλὰ νὰ συνοδεύονται καὶ ἀπὸ ταινίας. Τοῦτο ἐξηγεῖται ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι ἡ διέγερσις τῶν ἠλεκτρονίων συνοδεύεται πάντοτε καὶ ἀπὸ μικρὰς μεταβολὰς τῆς ἐνεργείας ταλαντώσεως τῶν ἀτόμων καὶ περιστροφῆς τοῦ μορίου.

Ἀπορρόφησης εἰς περιοχὴν ἄνω τῶν 10 000  $\text{\AA}$  (ὑπερέρυθρον φάσμα) ὑπὸ μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα ταλαντώσεις ἀτόμων καὶ περιστροφὰς τοῦ μορίου ὡς συνόλου. Ἐν μόνον μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως δι' ἀπορροφῆσεως ὑπερέρυθρου ἀκτινοβολίας δύναται βεβαίως νὰ ἐκτελέσῃ πολλὰς ἐλευθέρως ἀρμονικὰς ταλαντώσεις, τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς καὶ ἡ μορφή ἐξαρτᾶται κατὰ ἓν τρόπον ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ μορίου ὡς συνόλου. Αἱ δυνατὰ ταλαντώσεις δι' ἐκάστην οὐσίαν καλοῦνται «θεμελιώδεις», καὶ ἐπὶ τῆ βάσει θεωρητικῶν δεδομένων εὐρίσκειται ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ υπολογισθῶν αὗται μετὰ σχετικὴν ἀκρίβειαν ἐξαρτῶμεναι κυρίως ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Ἐπίσης παίζουν σημαντικὸν ρόλον καὶ ἄλλοι παράγοντες, ὅπως ὁ τρόπος συνδέσεως τῶν ἀτόμων, τὸ εἶδος τῶν ἀτόμων κλπ. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω

προκύπτει ὅτι τὸ ὑπερέρυθρον φάσμα ἀπορροφήσεως τὸ ὁποῖον καλεῖται καὶ φάσμα ταλαντώσεως εἶναι περισσότερο εἰδικὴ καὶ χαρακτηριστικὴ ιδιότης τοῦ μορίου παρὰ τὸ ἠλεκτρονιακὸν φάσμα.

Ἡ σχετικὴ χρησιμότης τῶν φασμάτων εἰς διαφόρους περιοχὰς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ εἶδος τῆς ἐνώσεως καὶ τὸ εἶδος τοῦ προβλήματος μετὰ τοῦ ὁποίου εἶναι συνδεδεμένη αὕτη. Γενικῶς τὰ δεδομένα τοῦ ὄρατοῦ καὶ ὑπεριώδους φάσματος χρησιμοποιοῦνται κυρίως εἰς ἀναλυτικὰ προβλήματα ἐν ἀντιθέσει μὲ τῆς ὑπερέρυθρου περιοχῆς, τὰ ὁποῖα ἔχουν ἐφαρμογὴν εἰς προβλήματα εὐρέσεως τοῦ συντακτικοῦ τύπου μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως (6, 8)

Ἐν ἄλλο πρόβλημα τὸ ὁποῖον σήμερον λύεται ἀρκετὰ ἱκανοποιητικὰ μὲ τὴν χρησιμοποίησιν φυσικῶν μεθόδων εἶναι καὶ ὁ διαχωρισμὸς ἐνὸς μιγματος εἰς τὰ συστατικά του. Εἰς τοὺς χημικοὺς καὶ βιοχημικοὺς εἶναι ἀναμφισβητήτως γνωστὸν ὅτι αἱ μέθοδοι διαχωρισμοῦ εἶναι κάποτε τὸ κλειδί, οὕτως εἶπεῖν, δυσκολωτάτων προβλημάτων εἰς τὴν χημεῖαν. Ἡ ἀπομόνωσις εἰς καθαρὰν κατάστασιν μιᾶς οὐσίας εἶναι στενὰ συνδεδεμένη μὲ τὰς παρασκευαστικὰς καὶ ἀναλυτικὰς μεθόδους. Ὑπάρχουν ἄλλωστε ἄπειρα παραδείγματα σήμερον, τὰ ὁποῖα μᾶς ἀποδεικνύουν ὅτι ἡ ἐφαρμογὴ τῶν νέων μεθόδων διαχωρισμοῦ ἤνοιξαν νέα πεδία ἐρεύνης καὶ τοῦ συντακτικοῦ τύπου ὀργανικῶν ἐνώσεων. Αἱ ἐπιτυχίαι τῶν τελευταίων ἐτῶν ἤδη ἔχουν ἐπεκταθῆ καὶ εἰς πολυπλόκους ἐνώσεις ὅπως εἶναι αἱ μεγαλομοριακαὶ καὶ τὰ κολλοειδῆ, τῶν ὁποίων ἡ μελέτη εἶναι πολὺ δύσκολος, ἀλλὰ τῶν ὁποίων ἡ σημασία εἶναι μεγάλη εἰς τὴν βιοχημεῖαν κ.λ.π.

Εἶναι γνωστὸν, ἰδίως εἰς τὴν κολλοειδῆ χημεῖαν καὶ τὴν χημεῖαν τῶν μεγαλομοριακῶν ἐνώσεων, ὅτι αἱ φυσικαὶ μέθοδοι διαχωρισμοῦ προτιμῶνται λόγῳ τοῦ ὅτι παρουσιάζουν πλεονεκτήματα ἐναντὶ ἐκείνων πού στηρίζονται εἰς χημικὰς ἀντιδράσεις. Τοῦτο συμβαίνει διότι μὲ τὰς ἐνώσεις ταύτας λόγῳ τῆς φύσεώς των δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιήσωμεν, οὕτως εἶπεῖν, δραστικὰς μεθόδους ὅπως εἶναι αἱ χημικαὶ διότι αὗται ὑφίστανται εὐκόλως μὴ ἀντιστρεπτὰς μεταβολὰς.

Αἱ φυσικαὶ μέθοδοι, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται πρὸς διαχωρισμὸν, στηρίζονται ἐπὶ τῶν διαφορῶν πού παρουσιάζουν αἱ χημικαὶ ἐνώσεις μεγάλου μοριακοῦ βάρους εἰς φυσικὰς ιδιότητες ὅπως εἶναι π.χ. τὸ μέγεθος τοῦ μορίου, ἡ μορφή τοῦ μορίου, τὸ ἐπιφανειακὸν ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν κλπ. Ἀπεδείχθη ὅτι ἐπὶ τῇ βάσει τῶν διαφορῶν αὐτῶν αἱ οὐσίαι παρουσιάζουν ποικίλην ταχύτητα μετακινήσεως εἰς μίαν φάσιν χαρακτηριστικὴν δι' ἐκάστην οὐσίαν, διάφορον κατανομὴν εἰς δύο φάσεις, διάφορον ἀπορρόφησιν ἀπὸ ἐπιφανείας οὐσιῶν, ἐπίσης χαρακτηριστικὰς διὰ κάθε οὐσίαν. Μεγάλην σημασίαν ἀπέκτησαν οὕτω αἱ φυσικαὶ μέθοδοι ὅπως εἶναι ἡ ἠλεκτροφόρησις, ὑπερφυγοκέντρησις, ὑπερδιήθησις, διαπίδυσις, κλασματικὴ κατανομή κατ' ἀντιρροήν, χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου ἢ ἐπὶ στηλῶν, ἐπιπλευσις κλπ.

Ἡ ἐφαρμογὴ ὄλων αὐτῶν τῶν φυσικῶν μεθόδων

τῶν τόσο λεπτῶν καὶ εὐαίσθητων ἔχει δυαδικὴν χρῆσιν ἀφ' ἐνὸς μὲν τοῦ διαχωρισμοῦ ἀλλ' ἀφ' ἑτέρου καὶ τῶν μετρήσεων τῶν ἐκάστοτε φυσικῶν χαρακτηριστικῶν ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζεται ὁ διαχωρισμὸς. Οὕτω π.χ. εἰς τὴν μέθοδον ὑπερφυγοκέντρησεως εἰς τὴν ἰδίαν συσκευὴν ἐπιτυγχάνεται ἀφ' ἐνὸς μὲν ὁ διαχωρισμὸς τῆς οὐσίας ἀλλὰ συγχρόνως μετρεῖται καὶ ἡ ταχύτης καθιζήσεως, ἣτις εἶναι χαρακτηριστικὴ διὰ τὴν οὐσίαν. Κάτι παρόμοιον συμβαίνει καὶ εἰς τὴν ἠλεκτροφόρησιν ὅπου μετρεῖται συγχρόνως καὶ ἡ ταχύτης μετακινήσεως μιᾶς οὐσίας ἐντὸς ρυθμιστικοῦ διαλύματος καὶ ὠριμένης διαφορᾶς δυναμικοῦ ἢ ὁμοίως εἰς τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου κλπ. Ἀπεδείχθη λοιπὸν ὅτι αἱ μέθοδοι αὗται δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ἀπὸ τὰς καλυτέρας προκειμένου νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν πιστοποίησιν μιᾶς οὐσίας καὶ γενικῶς διὰ ποιοτικὸν καὶ ποσοτικὸν προσδιορισμὸν διαφορῶν καὶ ποικίλων μιγμάτων. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὕτην συμβαίνει κάτι παρόμοιον μὲ τὴν σημασίαν πού ἀπέκτησαν τὸ σημεῖον ζέσεως ἢ τήξεως εἰς τὴν κλασσικὴν χημεῖαν. Εἶναι ἤδη γνωστὸν πόσον τεραστίαν ἐφαρμογὴν εὔρον αἱ νεαὶ μέθοδοι εἰς τὴν ὀργανικὴν χημεῖαν, τὴν βιοχημεῖαν, τὴν βιομηχανίαν κλπ. Ἀπὸ τὰς μεγαλυτέρας μάλιστα ἀνακαλύψεις τῶν τελευταίων ἐτῶν μὲ μεγάλην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν μελέτην π.χ. τῶν βιοκολλοειδῶν εἶναι καὶ ἡ ἐπίτευξις κατασκευῆς ὑπερφυγοκέντρων (π.χ. χωρητικότητος 160 κ. ἐκ. καὶ 40 000 r.p.m.). Διευκολύνθησαν οὕτω μὲ τὰς συσκευὰς ταύτας διαχωρισμοὶ οὐσιῶν βιολογικῆς σημασίας ἠλεκτρονιοσκοπικοῦ μεγέθους εἰς ποιότητα καὶ ποσότητα ἱκανὴν διὰ τὴν μελέτην τῆς χημικῆς φύσεως διαφορῶν σπουδαιοτάτων φυσικῶν προϊόντων καὶ ἰδίως διὰ τὴν μελέτην τῆς ἐνζυμωτικῆς τῶν δρασέως (8,9).

Ἐπίσης σήμερον χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα ἡ ἠλεκτροφόρησις, ἡ ὁποία στηρίζεται εἰς τὰς διαφορὰς ἠλεκτροφορητικὰς ιδιότητας τῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ μορίου ἀλλὰ κυρίως ἀπὸ τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιφανείας τῶν διαφορῶν οὐσιῶν. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἰδεώδης διὰ πολικὰς ἐνώσεις ὅπως εἶναι αἱ πρωτεΐναι κλπ. καὶ κατὰ τὴν χρῆσιν τῆς ἀπεδείχθη ὅτι εἶναι πολὺ εὐαίσθητος καὶ συνεπῶς συνέβαλε καὶ συμβάλλει εἰς τὴν λύσιν σχετικῶν προβλημάτων (10).

Κατὰ τὴν πορείαν τῆς τελευταίας δεκαετηρίδος ἔχει ἐπίσης δημοσιευθῆ ἕνας μεγάλος ἀριθμὸς ἐνδιαφεροσῶν ἀνακοινώσεων εἰς τὴν βιβλιογραφίαν σχετικῶν μὲ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὑπερηχητικῶν ταλαντώσεων ὑπερβαίνουσῶν εἰς συχνότητα τὸ ἀνώτατον ὄριον τῆς ἱκανότητος τοῦ ἀνθρωπίνου ὠτὸς δηλαδὴ 20 kilocycles κατὰ δευτερόλεπτον. Σήμερον εἶναι προσिताὶ συσκευαί, αἱ ὁποῖαι καθιστοῦν δυνατὴν τὴν παραγωγὴν καὶ τὴν μελέτην ἀποτελεσμάτων τῆς ἐπιδράσεως ὑπερηχητικῶν κυμάτων ἐπὶ χημικῶν οὐσιῶν (11). Καθίσταται φανερόν ὅτι εἰς τὸ μέλλον μὲ τὴν βοήθειαν τούτων θὰ λυθοῦν πολλὰ ἄλλα προβλήματα τῆς ὀρ-



γανικής χημείας (12). "Εν ἀπὸ τὰ πλέον σπουδαῖο προβλήματα εἶναι καὶ ἡ μελέτη τοῦ ἀρωματικοῦ χαρακτήρος τοῦ βενζολίου καὶ τῶν παραγῶγων του. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ βενζολίου κατὰ τὰς κλασσικὰς μελέτας ἐπιτυγχάνεται ἀπὸ ἀκετυλένιον εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἀκετυλένιου ἀπὸ βενζόλιον, δηλαδὴ ἡ ἀντίστροφος πορεία τῆς συνθέσεως, δύναται νὰ γίνῃ μὲ τὴν ἐπίδρασιν ὑπερηχητικῶν κυμάτων ἐν ψυχρῷ. Ἡδη ἀνηγγέλθη ἡ ἐπίτευξις παραλαβῆς ἀκετυλένιου καθὼς ἐπίσης ἀκετυλένιου καὶ ὕδροκυανίου μὲ τὴν ἐπίδρασιν ὑπερηχητικῶν κυμάτων ἐπὶ ἀρωματικῶν ἐνώσεων ὅπως τὸ βενζόλιον, βρωμοβενζόλιον, φαινόλη καὶ ἀπὸ τὰς ἑτεροκυκλικὰς πυριδίνη καὶ πυρρόλιον εἰς ἀτμόσφαιραν ἀζώτου ἢ ἀργοῦ. Τοῦτο ἀποτελεῖ τὴν τελειοποίησιν τῶν πειραμάτων τῶν Γάλλων καὶ Ρώσων χημικῶν, οἱ ὅποιοι, ὀλίγα ἔτη προηγουμένως, παρετήρησαν ὅτι ὕδατικά κεκορεσμένα διαλύματα τοῦ βενζολίου ὅταν προσβληθῶν μὲ ὑπερηχητικὰ κύματα χάνουν τὸ ἀρώμα των καὶ δὲν δίδουν πλέον φάσμα χαρακτηρίζον τὸν ἀρωματικὸν χαρακτήρα (13,14). Ἐξ ἄλλου εἶναι γνωστὴ ἡ βιολογικὴ σημασία τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων ἐφ' ὅσον ἀπεδείχθη ὅτι τοιαῦτα κύματα ἐκπέμπονται ἀπὸ διάφορα ζῶα ὅπως εἶναι αἱ νυκτερίδες, μερικὰ ἔντομα κλπ.

Ὅλα τ' ἀνωτέρω ἀποτελοῦν ὀλίγα μόνον παραδείγματα φυσικῶν μεθόδων καὶ συσχετίσεως αὐτῶν μὲ τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν. Παραμένουν ἀκόμη ἄπειρα ἄλλα, τὰ ὅποια εὐρίσκουν ἐφαρμογὴν πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτήν. Τὸ ἠλεκτρονικὸν μικροσκόπιον, ὁ φασματογράφος μάζης, αἱ συσκευαὶ μετρήσεως ἐπισημασμένων ὀργανικῶν ἐνώσεων μὲ ραδιοϊσότοπα, καὶ φυσικὰ φαινόμενα, ὅπως ὁ πυρηνικὸς μαγνητικὸς συντονισμὸς κλπ., σήμερον ἀποτελοῦν πολὺτιμα βοηθήματα διὰ τὸν ὀργανικὸν χημικὸν διὰ τὴν μελέτην θεμάτων ὀργανικῆς χημείας καὶ βιοχημείας. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὁ χημικὸς εὐρίσκεται εἰς στενοτάτην ἐπαφὴν μὲ τὰ διάφορα ὄργανα καὶ μὲ τὰς διαφόρους ἐννοίας τῆς Φυσικῆς καὶ ὅτι μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου προβλέπεται ἀκόμη στενοτέρα ἐπαφὴ μὲ τὴν φυσικὴν ἐπιστήμην.

## SUMMARY

*Physical methods in Organic Chemistry and Biochemistry*

By I. PAPADIMITRIOU — DILARI

The author suggests the significance of physical methods in the development of Organic Chemistry and Biochemistry of today. It is also realized the very close relation between a Chemist and the various physical conceptions and apparatus.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Sidgwick N. V.: «*Electronic Theory of Valency*» Oxford (1927).
2. Pauling L. and Wheland W. G.: *J. Chem. Phys.* **1**, 362 (1933).
3. Armstrong H. E.: *Proc. Chem. Soc.* **4**, 27 (1888).
4. Hartley W. N.: *J. Chem. Soc.* **37**, 153 (1880 and later papers).
5. Henri V.: «*Études de Photochimie*», Paris, (1919).
6. West N.: «*Spectroscopy and Spectrophotometry*» in *Physical Methods of Organic Chemistry*, Vol II, Interscience Publishers, New York (1946).
7. Miller A. Foil: «*Applications of Infrared and Ultraviolet spectra to Organic Chemistry*» in *Organic Chemistry*, H. Gilman, Vol. III John Wiley and Sons, New York (1953).
8. Archibald W. J.: *J. Phys. Colloid. Chem.* **51**, 1204 (1947).
9. Wangh D. F. and Yphantis D. A.: *J. Phys. Chem.* **57**, 312 (1953).
10. Flodin P. and Tiselius A.: *Adv. Prot. Chem.* **8**, 1 (1953).
11. Bergmann L.: «*Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik*» S. Hirz Züsch (1949).
12. Zechmeister L. and Wallcave L.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2853 (1955).
13. Prudhomme R. and Grabar P.: *Bull. Soc. Chim. bid.* **29**, 122 (1947).
14. Lapinkaya E., Misonova A., and Klenok M.: *Doklady Akod. Nauk. U.S.S.R.* **94**, 109 (1954).

(Εισήχθη τῇ 5ῃ Ἀπριλίου 1958)

# Βιομηχανικαί εφαρμογαί τῶν ραδιοϊσοτόπων \*

ὑπὸ ΤΡΥΦ. ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ

Αἱ εφαρμογαί τῶν πυρηνικῶν ἀντιδράσεων, ταξινομοῦνται γενικῶς εἰς τρεῖς κατηγορίας.

Ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν περιλαμβάνει εφαρμογὰς, βασιζομένης ἐπὶ τῆς χρησιμοποίησεως, λίαν ἰσχυρῶν ἀκτινοβολιῶν χορηγούμενων ὑπὸ πυρηνικῶν ἀντιδράσεων, ἢ ὑπὸ ἰσχυρῶς ραδιενεργῶν προϊόντων σχάσεως.

Αἱ ἀκτινοβολαὶ αὗται, ἔχουν τὴν ἰκανότητα νὰ μεταβάλλουν τὰς φυσικοχημικὰς ιδιότητες τῶν ἀκτινοβολουμένων σωμάτων.

Εἰς τὴν πρώτην αὐτὴν κατηγορίαν ὑπάγεται ἡ παρασκευὴ ραδιοϊσοτόπων ὡς καὶ ἡ δυνατότης παραγωγῆς ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν ὑπὸ τῶν ἀντιδραστῆρων καὶ μάλιστα εἰς ὄγκους δυναμένους νὰ χρησιμοποιηθοῦν βιομηχανικῶς.

Τὸ γεγονός τοῦτο θὰ ὀδηγήσῃ ἀσφαλῶς, εἰς τὸ προσεχὲς μέλλον εἰς τὴν ἀντικατάστασιν κλασσικῶν βιομηχανικῶν ἀντιδράσεων.

Εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, ἐπὶ παραδείγματι, τὸ  $N_2$  καὶ  $CH_4$  ἐνοῦνται σχηματιζομένου  $HCN$ , τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὴν βᾶσιν πλείστων ὄσων βιομηχανικῶν συνθέσεων, ἰδίᾳ εἰς τὸν τομέα τῶν πλαστικῶν ὑλῶν.

Οὕτω μὲ λίαν ὑψηλὰς θερμοκρασίας θὰ καταστῇ δυνατὴ ἀφ' ἑνὸς ἡ πραγματοποίησις νέων βιομηχανικῶν ἀντιδράσεων, ἀφ' ἑτέρου δέ, εἰς πλείστας περιπτώσεις, θὰ ἀυξηθῇ κατὰ πολὺ ἡ ἀπόδοσις βιομηχανικῶν παρασκευῶν ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων καὶ σήμερον.

Αἱ ἰσχυραὶ ἀκτινοβολαὶ, ἐκτὸς τῆς παρασκευῆς ραδιοϊσοτόπων χρησιμοποιοῦνται καὶ θὰ χρησιμοποιηθοῦν πολὺ περισσότερο διὰ τὴν μεταβολὴν τῶν φυσικοχημικῶν ιδιοτήτων διαφόρων σωμάτων.

Ἐπὶ τούτων ἐνδείξεις ὅτι αἱ ὑπὸ τῶν ἀκτινοβολιῶν αὐτῶν προκαλοῦμεναι μεταβολαὶ προσδίδουν εἰς τὰ ἀκτινοβολουμένα σώματα ιδιότητας δυναμένης νὰ τύχουν ἀξιολόγων εφαρμογῶν, ὅπως π. χ. εἶναι ἡ ἀποστείρωσις τροφίμων καὶ φαρμακευτικῶν προϊόντων, ἐντὸς τῶν περιεχόντων αὐτὰ δοχείων, ἀνευ ὑψώσεως τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς τὴν δευτέραν κατηγορίαν, ὑπάγεται σειρά χρησιμοποίησεων τῶν ἀκτινοβολιῶν, ὅπως ἡ μέτρησις τοῦ πάχους μεταλλικῶν φύλλων ἢ φύλλων ἐξ οἰουδήποτε ἄλλου ὑλικοῦ.

Εἰς τὴν αὐτὴν κατηγορίαν ὑπάγεται καὶ ἡ μέθοδος μετρήσεως τῆς ταχύτητος διαχύσεως νετρονίων, ἡ ὁποία ἐπιτρέπει τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῆς παρουσίας σωματίων, μὲ μᾶζαν ἀνάλογον τοῦ νετρονίου καὶ εἰδικῶς τοῦ ὕδρογόνου.

Ἡ μέθοδος δὲ αὐτὴ ἐπιτρέπει τὴν ἀπ' εὐθείας μέτρησιν τοῦ βαθμοῦ ὑγρασίας, παρέχουσα οὕτω ση-

μαντικὰς ὑπηρεσίας εἰς τὴν γεωργίαν, εἰς τὴν κατασκευὴν ἀεροδρομιῶν καὶ ἀλλαχοῦ.

Ἐπὶ τῆς ἰδίας ἀρχῆς στηρίζεται καὶ ἀναλυτικὴ μέθοδος, χρησιμοποιουμένη πρὸς προσδιορισμὸν τῶν προϊόντων πυρολύσεως, καὶ βασιζομένη ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι οἱ κεκορεσμένοι ὕδρογονάνθρακες κέκμηται μεγαλύτερον ἀριθμὸν ἀτόμων ὕδρογόνου, ἀνὰ μονάδα ὄγκου, ἀπὸ τοὺς ἀκορέστους.

Εἰς τὴν τρίτην κατηγορίαν ὑπάγεται ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων εἰς τοὺς πάσης φύσεως τομεις τῆς ἐπιστήμης καὶ τῆς τεχνικῆς.

Ὡς γνωστὸν, τὰ ραδιοϊσότοπα χαρακτηρίζονται ὑπὸ εἰδικῶν ιδιοτήτων, αἱ ὁποῖαι ἐπιτρέπουν τὴν διάκρισιν τῶν ἀπὸ τὴν ἀνενεργὸν ὕλην, ὀφείλονται δὲ εἰς τὴν ἀκτινοβολίαν τὴν ὁποῖαν ἐκπέμπουν.

Ἡ ἀκτινοβολία αὕτη δύναται νὰ ἀνιχνευθῇ εὐκολώτατα. Σήμερον διαθέτομεν τεχνικὰ μέσα, ἐπιτρέποντα τὴν καταγραφὴν τῆς διασπάσεως ἑνὸς μόνου πυρῆνος.

Αἱ ἀκτινοβολαὶ αὗται, εἶναι χαρακτηριστικαὶ τῶν ραδιενεργῶν ἰσοτόπων, ἀνεξάρτητοι τῆς φύσεως τοῦ μορίου, ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὐρίσκεται τὸ ραδιενεργὸν ἄτομον.

Ἡ μικρότερα ποσότης ραδιενεργοῦ στοιχείου, ἡ δυναμένη νὰ ὑπολογισθῇ ποσοτικῶς, ἐξαρτάται καὶ ἀπὸ αὐτὸ τοῦτο τὸ στοιχεῖον καὶ ἀπὸ τὰς πειραματικὰς συνθήκας μετρήσεως.

Οὕτω διὰ στοιχεῖα μαζικοῦ ἀριθμοῦ περίξ τοῦ 50, καὶ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ μερικῶν ὥρῶν, ἡ ὑπολογιζομένη ποσότης εἶναι τάξεως  $10^{-12}$  γραμμάρια (δηλαδὴ ἓν τρισεκατομμυριοστὸν τοῦ γραμμαρίου), ἐνῶ εἶναι δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις ποσοτήτων, ἑκατοντάδων ἢ χιλιάδων φορῶν μικροτέρων τῶν  $10^{-12}$  γραμμαρίων.

Τὰ ποσὰ ταῦτα ἰδίως ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν, εἶναι ἑκατομμύρια φορὰς μικρότερα, ἀπὸ τὰ σήμερον ὑπολογιζόμενα, μὲ τὰς πλέον ἀκριβεῖς μεθόδους ἀναλύσεως.

Ἡ ἀκρίβεια τῆς ἀνιχνεύσεως καὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν στοιχείων ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν δυνατότητα τῆς ἐξ ἀποστάσεως ἀνιχνεύσεως αὐτῶν, ἐπιτρέπει τὴν παρακολούθησιν χημικῶν μεταβολῶν ὡς καὶ τὸν προσδιορισμὸν διαφόρων στοιχείων κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν μεταβολῶν αὐτῶν, χωρὶς νὰ παρίσταται ἀνάγκη καταστροφῆς τοῦ ὅλου ἢ μέρους τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος.

Τὸ γεγονός τοῦτο παρέχει ἀφαντάστους δυνατότητας εἰς τὴν Χημείαν καὶ Βιολογίαν, αἱ ὁποῖαι δυνατότητες δὲν ὑπῆρχον ἄλλοτε.

Καὶ μόνον ἀπὸ τῆς πλευρᾶς αὐτῆς, ἡ εφαρμογὴ τῶν ραδιοϊσοτόπων ἀποτελεῖ ἀνακάλυψιν σημαντικωτέραν τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ μικροσκοπίου (πρὸ 300 ἐτῶν), τὸ ὁποῖον ἤνοιξεν, τότε, νέους ὀρίζοντας εἰς τὴν ἐπιστημονικὴν ἔρευναν.

\* Διάλεξις γενομένη ὑπὸ τοῦ κ. Τ. Καραντάση εἰς τὸν μέγαν ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου τὴν 12ην Μαρτίου 1958, ὀργανωθεῖσα ὑπὸ τοῦ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ τῆς Σ.Ε. τῶν Χ.Χ.

Σύγκρισις μεταξύ τῶν δύο τούτων ἐπιτρέπει νὰ ἀντιληφθῶμεν τὴν μεγάλην διαφορὰν.

Τότε ὁ Χημικὸς ἢ ὁ Βιολόγος, ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν, ἐθυσίαζε μέρος ἢ τὸ ὅλον τοῦ ζῶντος ὀργανισμοῦ, ζωικοῦ ἢ φυτικοῦ καὶ δι' ἐξετάσεως τοῦ παρασκευάσματος, ἀπέκτα μίαν εἰκόνα τῶν λαμβανόντων χώραν πρὸ τῆς παρατηρήσεως.

Τοιοῦτοτρόπως εἶχε σειρὰν ἀπὸ εἰκόνας τῆς πορείας τοῦ φαινομένου.

Σήμερον μὲ τὰ νέα μέσα ποῦ διαθέτομεν, δὲν παρίσταται ἀνάγκη νὰ σταματήσωμεν τὸ φαινόμενον, διὰ νὰ ἐξακριβώσωμεν τί λαμβάνει χώραν εἰς δεδομένην στιγμήν.

Δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν συνεχῆ κινηματογραφικὴν εἰκόνα τῆς μεταβολῆς καὶ οὐχὶ σειρὰν εἰκόνων, ἀντιστοιχουσῶν εἰς διαφόρους καταστάσεις.

Τοῦτο ἀποτελεῖ τὸ βασικὸν πλεονέκτημα τῆς νέας μεθόδου.

Χάρις εἰς τὰ ἀνωτέρω ἀναφερθέντα πλεονεκτήματα, ἢ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων, ἐπιτρέπει γενικῶς τὴν μελέτην τῶν φαινομένων, ἢ ὅποια ἦτο ἀδύνατος, βάσει τῶν κλασσικῶν μεθόδων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

Ταυτοχρόνως ἡ μέθοδος αὕτη, ὠδήγησεν εἰς τὴν ἀνακάλυψιν νέων φαινομένων καὶ μηχανισμῶν ἀντιδράσεων, οἱ ὅποιοι δὲν ἦτο δυνατόν νὰ προβλεφθοῦν.

Σήμερον εἶναι δυνατόν νὰ προβλέψωμεν μετὰ βεβαιότητος ὅτι ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ραδιοϊσοτόπων, θὰ βελτιώσῃ κατὰ πολὺ βασικὰ προϊόντα τοῦ σημερινοῦ μας πολιτισμοῦ ὡς π.χ. τρόφιμα, καύσιμα, ὑφάσματα, μέσα κινήσεως κλπ.

Αἱ μέχρι σήμερον πρόοδοι ἐπιτρέπουν προοπτικὰς μεγαλυτέρας σημασίας.

Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ραδιοϊσοτόπων προωθήθη κατὰ πολὺ ἡ μελέτη τοῦ μηχανισμοῦ τῆς φωτοσυνθέσεως, ἢ ὅποια ὡς γνωστὸν λαμβάνει χώραν εἰς τὰ φυτὰ (ἀπὸ  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  καὶ ἠλιακὴν ἐνέργειαν).

Αἱ ἐπιτευχθεῖσαι πρόοδοι ἐπιτρέπουν τὴν πρόβλεψιν ὅτι πιθανῶς νὰ καταστῇ δυνατὴ ἡ μέχρις ὀρισμένου βαθμοῦ ἀντικατάστασις τῆς Γεωργίας ὑπὸ τῆς Βιομηχανίας, γεγονός τὸ ὁποῖον θὰ ἔχη τεραστίαν κοινωνικὰς καὶ οἰκονομικὰς συνεπείας.

Κατὰ τὴν ὁμιλίαν μας θὰ ἀσχοληθῶμεν εἰδικῶς μὲ μερικὰς νεωτέρας ἐφαρμογὰς τῶν ραδιοϊσοτόπων, εἰς τὴν Βιομηχανίαν καὶ τὴν τεχνικὴν.

Τὰ εἰς τὴν Βιομηχανίαν προκύπτοντα βασικὰ πλεονεκτήματα ἐκ τῆς ἐφαρμογῆς τῶν ραδιοϊσοτόπων, εἶναι τὰ ἀκόλουθα :

- I. Ἐξοικονόμησις χρόνου καὶ ἐργατικῶν χειρῶν.
- II. Περιορισμὸς ἐξόδων τόσοσιν τοῦ πειραματισμοῦ ὅσον καὶ τῆς παραγωγῆς.
- III. Βελτίωσις τῆς ποιότητος τῶν προϊόντων.
- IV. Περιορισμὸς τῶν ἀπωλειῶν κατὰ τὴν Βιομηχανικὴν παραγωγὴν εἰς μεγάλην κλίμακα, καὶ
- V. Ἀσφαλὴς ἔλεγχος τῶν ὑγιεινῶν συνθηκῶν τοῦ ἐργαζομένου προσωπικοῦ.

Δὲν εἶναι φυσικὰ δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ ἐπακριβῶς ἡ ἐπιτυγχανομένη οἰκονομία, ἀλλὰ μόνον κατὰ τρόπον γενικόν.

Πάντως ἡ οἰκονομία αὕτη εἶναι λίαν σημαντικὴ.

Ἀναφέρομεν χαρακτηριστικὸν παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῶν ραδιοϊσοτόπων εἰς τὴν Βιομηχανικὴν ἔρευναν. Εἶναι γνωστὸν εἰς τοὺς εἰδικούς ὅτι ἡ μελέτη βελτιώσεως τῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τὰς μηχανὰς λιπαντικῶν πάσης φύσεως, ἔχει μεγάλην σημασίαν, καθόσον τὸ πρόβλημα τοῦτο εἶναι συνυφασμένον μὲ τὴν ἀντιμετώπισιν τῆς διαβρώσεως καὶ τῆς φθορᾶς, συνεπεία τριβῆς τῶν μηχανικῶν ἐξαρτημάτων.

Ὁμὰς Ἀμερικανῶν ἐρευνητῶν τοῦ προβλήματος τούτου, χρησιμοποιοῦσα ραδιοϊσότοπα, κατέληξε μετὰ τέσσαρα ἔτη καὶ κατόπιν δαπάνης 30 000 δολλαρίων, εἰς ἀποτελέσματα, ἀφορῶντα τὴν φύσιν τῶν ἀπαιτουμένων λιπαντικῶν.

Ἐπελογίσθη ὅτι, ἐὰν ἡ ἴδια ἐργασία, καταλήγουσα τελικῶς εἰς τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα, ἐξετελείτο ὑπὸ τῆς αὐτῆς ομάδος ἐρευνητῶν ἄνευ τῆς χρησιμοποίησεως ραδιοϊσοτόπων, θὰ ἐχρειάζετο περὶ τὰ 60 ἔτη καὶ δαπάνην 1 ἑκατομμύριον δολλαρίων περίπου.

Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, δὲν ἔχει σημασίαν ἡ διαφορὰ τοῦ ὕψους τῶν δαπανῶν, ὅσον τὸ γεγονός, ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ ἔχωμεν κατὰ 56 ἔτη ἐνωρίτερον, λιπαντικὰ καλυτέρας ποιότητος, περιορίζοντα κατὰ πολὺ τὰ φαινόμενα διαβρώσεως, τὰ προκαλοῦντα ζημίας ἀνερχομένας εἰς δισεκατομμύρια δολλαρίων εἰς διεθνή κλίμακα.

Εἰς ὀρισμένας περιπτώσεις τὰ πλεονεκτήματα ἐκ τῆς ἐφαρμογῆς τῶν ραδιοϊσοτόπων εἶναι τόσοσιν σημαντικὰ, ὥστε ἐντὸς ὀλίγου χρονικοῦ διαστήματος, πλείστοι μεγάλοι βιομηχανίαι, ἀντικατέστησαν τὰς κλασσικὰς μεθόδους ἐρεύνης, διὰ νέων βασιζομένων ἐπὶ τῶν ραδιοϊσοτόπων.

Μέχρι τοῦ 1955 περισσότεραι τῶν 400 βιομηχανιῶν εἰς τὰς Η. Π. Α., αἵτινες κατασκευάζουν μεταλλικὰ ἐλάσματα ἢ γενικῶς φύλλα ἐκ παντὸς ὕλικου, χρησιμοποιοῦν ραδιογραφικὰ μηχανήματα ἐλέγχου, διὰ τὸ πάχος τῶν ἐλασμάτων.

Ἐπιτυγχάνεται οὕτω εὐκολώτερον ἡ κατασκευὴ ἐλασμάτων ἢ φύλλων, τοῦ αὐτοῦ ἀκριβῶς πάχους καὶ δὲν ἀπορρίπτεται ὡς ἀχρηστον ποσοστὸν τοῦ παραγομένου προϊόντος, ὅπως ἐγένετο παλαιότερον μὲ μειονεκτικώτερα μέσα ἐλέγχου.

Αἱ περισσότεραι τῶν Βιομηχανιῶν αὐτῶν ἀναφέρουν ὡς κέρδη πολλὰς χιλιάδας δολλαρίων μηνιαίως.

Διὰ μόνην τὴν Βιομηχανίαν τῶν Η. Π. Α. τὰ ποσὰ ταῦτα ἀνέρχονται εἰς ἑκατομμύρια δολλαρίων ἑτησίως.

Ἄλλος τομεὺς εἰς τὸν ὁποῖον ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων ὀδηγεῖ εἰς σημαντικὰς οἰκονομίας εἶναι ἡ Βιομηχανία τῶν Πετρελαίων.

Ἡ ρύθμισις π.χ. τῆς κυκλοφορίας τοῦ καταλύτου, τῆ βοηθεία τῶν ραδιοϊσοτόπων, εἰς ἐγκατάστασιν διύλισθριῶν, ἐπιτρέπει νὰ ἀποφεύγωμεν ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν τὴν διακοπὴν τῆς λειτουργίας τῆς ἐγκαταστάσεως πυρολύσεως.

Τοῦτο μεταφράζεται εἰς οἰκονομίας ὑπερβαίνουσας τὰς 100 000 δολλαρίων ἑτησίως εἰς μίαν μόνον τοιαύτην ἐγκατάστασιν.

Δὲν εἶναι βεβαίως δυνατὴ ἡ ἀκριβὴς ἐκτίμησις

τῆς συνολικῆς οἰκονομίας εἰς τὴν Βιομηχανίαν ἐκ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ραδιοϊσοτόπων.

Συγκεκριμένα στοιχεῖα, ὑπάρχουν μόνον διὰ τὸ σύνολον τῆς Ἀμερικανικῆς Βιομηχανίας.

Οὕτως ἡ προκύψασα οἰκονομία κατὰ τὸ 1955 εἰς τὴν Ἀμερικὴν ὑπερέβη τὰ 100 ἑκατομμύρια δολλαρίων ἐτησίως, μὲ προοπτικὴν ὅτι πρὸ τῆς παρελεύσεως δεκαετίας τὸ ποσὸν τοῦτο θὰ ὑπερβῇ τὸ δισεκατομμύριον δολλαρίων ἐτησίως.

Νεώτερα δεδομένα τοῦ 1957 ἀνακοινωθέντα ὑπὸ τοῦ Δρ Libby τοῦ Σικάγου, ἀποδεικνύουν ὅτι ἡ σημερινὴ ἐτησίαν οἰκονομία, ἐκ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ραδιοϊσοτόπων εἰς τὴν Ἀμερικανικὴν Βιομηχανίαν, ἀνέρχεται εἰς 400 ἑκατομμύρια δολλαρίων.

Βεβαίως οἱ ἀριθμοὶ αὐτοί, ἀφορῶσι μόνον εἰς τὰς οἰκονομίας τὰς ὁποίας ἔχει ἡ Ἀμερικανικὴ Βιομηχανία ἐκ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ραδιοϊσοτόπων χωρὶς νὰ ὑπολογίζωνται τὰ τεράστια κέρδη τὰ προερχόμενα ἐκ τῆς αὐξήσεως τῆς παραγωγῆς καὶ ἐκ τῆς βελτιώσεως τῆς ποιότητος τῶν προϊόντων, τῶν ἐπιτυγχανομένων ἐκ τῆς ἐφαρμογῆς τῶν νέων μεθόδων.

Κατωτέρω ἀναφέρομεν συγκεκριμένα παραδείγματα χρησιμοποίησεως τῶν ραδιοϊσοτόπων εἰς διαφόρους τομεῖς βιομηχανίας καὶ τεχνικῆς.

#### Τομεῖς τῆς Μεταλλουργίας

Διὰ νὰ ἐξακριβωθῇ ἡ ἔναρξις διαβρώσεως μεταλλικῆς ἐπιφανείας ὡς καὶ ἡ θέσις εἰς τὴν ὁποίαν ἔχει προκληθῇ ἡ διάβρωσις καὶ ἡ ἔκτασις αὐτῆς, εἰς δεδομένην στιγμὴν, χρησιμοποιεῖται ἡ αὐτοραδιογραφικὴ μέθοδος.

Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται μεταλλικαὶ ἐπιφάνειαι ἀκτινοβοληθεῖσαι, περιέχουσαι δηλαδὴ ραδιοϊσότοπα τοῦ μετάλλου.

Ἔστω ὅτι πρόκειται περὶ σιδηρᾶς ἐπιφανείας (1). Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται πλάξ σιδήρου ἐκτεθειμένη πρὸς διάβρωσιν καὶ περιέχουσα ραδιοσίδηρον.

Εἰς τὰ διάφορα σημεία διαβρώσεως δημιουργοῦνται κέντρα ὀξειδώσεως, ἔχοντα ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀραιώσιν ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ραδιοσιδήρου, δηλαδὴ τὴν μείωσιν τῆς ἐντάσεως τῆς ἐκπεπομένης ἀκτινοβολίας εἰς τὰ σημεία ταῦτα.

Ἐὰν μετὰ τὴν προκλήθεισαν διάβρωσιν ἐπὶ τῆς σιδηρᾶς πλακῶς τοποθετηθῇ φωτογραφικὴ ταινία, ἢ φωτογραφικὴ πλάξ, λαμβάνεται αὐτοραδιογράφημα δεικνύον σαφῶς τὰ σημεία καὶ τὴν ἔκτασιν τῆς διαβρώσεως.

Ἡ Βρετανικὴ Ἑταιρία διὰ τὴν μελέτην σιδήρου καὶ χάλυβος, χρησιμοποιεῖ  $Co^{60}$  πρὸς ἐξακρίβωσιν τῆς διαβρώσεως τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων τῶν ὑψικαμίνων (2).

Πρὸς τοῦτο τοποθετοῦνται καταλλήλως εἰς διάφορα μέρη τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων τῆς ὑψικαμίνου μικρὰ σφαιρίδια περιέχοντα  $Co^{60}$ .

Ὅταν λάβῃ χώραν διάβρωσις τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων προκαλεῖται πτώσις τοῦ μικροῦ σφαιρίου τοῦ ραδιοκοβαλτίου, τοῦ εὑρισκομένου εἰς τὸ σημεῖον τῆς διαβρώσεως, ὅποτε τὸ  $Co^{60}$  ἀναμιγνύεται μετὰ τοῦ σχηματιζομένου σιδήρου.

Ἄρκει τότε ἀνάλυσις δείγματος ἐκ τῆς ἀντιστοίχου ροῆς τοῦ σιδήρου διὰ νὰ διαπιστωθῇ ἡ διάβρωσις.

Διὰ νὰ ἐξακριβώσωμεν εἰς ποῖον σημεῖον τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων ἐγένετο ἡ διάβρωσις, ἐλέγχομεν τὴν παρουσίαν τῶν ὑπολοίπων σφαιρίων, διὰ μετρήσεως τῆς ραδιενεργείας κατὰ μῆκος τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων τῆς ὑψικαμίνου, τῇ βοηθείᾳ ἀπαριθμητοῦ.

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων προσέφερε σημαντικὰς ὑπηρεσίας εἰς πλείστους τομεῖς τῆς μεταλλουργίας, ὅπως εἰς τὴν μελέτην τῆς κατανομῆς τῶν συστατικῶν τῶν κραμάτων, εἰς τὸν διαχωρισμὸν καὶ τὴν κάθαρσιν τῶν μετάλλων, εἰς τὴν διάχυσιν διαφόρων ἀτόμων ἐντὸς τῶν μετάλλων καὶ κραμάτων, εἰς τὴν μελέτην τῶν μεταλλικῶν ἰσορροπιῶν καὶ εἰς τὴν ἀναζήτησιν τῆς προελεύσεως ὠρισμένων ξένων προσμίξεων.

Ἐκτὸς τῶν καθαρῶς μεταλλουργικῶν προβλημάτων, ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων συμβάλλει εἰς τὴν ἐπίλυσιν γενικῆς φύσεως θεμάτων τῆς μεταλλουργίας ὅπως εἰς τὴν ἀπολίπανσιν τῶν μετάλλων (3) εἰς τὴν κυκλοφορίαν τῶν ἀερίων ἐντὸς τῶν ὑψικαμίνων (4) ἢ καπνοδόχων καὶ εἰς τὴν μετάπτωσιν τῶν μετάλλων εἰς παθητικὴν κατάστασιν (5).

Ἡ μελέτη τῆς κατανομῆς τῶν συστατικῶν κραματῶς τινος διενεργεῖται συνήθως διὰ τῆς αὐτοραδιογραφικῆς μεθόδου.

Ἀναφέρεται παράδειγμα μεθόδου ὀφειλομένης εἰς τὴν I. Curie - Joliot (6). Ἡ μέθοδος αὕτη παρέχει ἀμέσους πληροφορίας ἐπὶ τῆς κατανομῆς τῶν στοιχείων ἐντὸς μελετωμένης οὐσίας.

Ἡ I. Curie - Joliot ἐμελέτησε τὴν κατανομήν τοῦ ἀνθρακος ἐντὸς καθαροῦ σιδήρου.

Πρὸς τοῦτο δεῖγμα σιδήρου βομβαρδίζεται ὑπὸ δευτερονίων μὲ ἀποτέλεσμα τὴν μετατροπὴν τοῦ ἀνθρακος πρὸς  $N^{13}$ .

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀκτινοβολήσεως, τὸ δεῖγμα προφυλάσσεται ὑπὸ φύλλου ἀργιλίου διὰ νὰ μὴ λάβῃ χώραν ἀμαύρωσις λόγῳ ὀξειδώσεως.

Τὸ Al ἐνεργοποιεῖται καὶ αὐτό, ἀλλὰ μὲ χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ πολὺ μικρὸν (2,3') καὶ δὲν ἐπίδρα.

Μετὰ τὴν ἀκτινοβολήσιν τὸ δεῖγμα ἐφάπτεται ταινίας ἀκτίνων X. Λαμβάνεται οὕτως αὐτοραδιογράφημα, ἐπὶ τοῦ ὁποίου τὰ σημεία ἀμαυρώσεως, παρέχουν ἐνδείξεις περὶ τῆς κατανομῆς τοῦ ἀνθρακος ἐντὸς τοῦ σιδήρου.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον μελετᾶται ἡ παρουσία ἰχνῶν ξένων προσμίξεων ἐντὸς καθαρῶν μετάλλων. Οὕτω δὲ ὀδηγοῦμεθα εἰς ἄμεσα συμπεράσματα ἐπὶ τῆς κρυσταλλικῆς δομῆς αὐτῶν.

Ὡς γνωστὸν, ἡ παρουσία P, ἀνθρακος ἢ ἄλλων στοιχείων εἰς τοὺς χάλυβας, ἔχει μεγάλην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ἀντοχῆς καὶ γενικῶς ἐπὶ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν.

Ὁ ρόλος τὸν ὁποῖον παίζουν αἱ προσμίξεις αὐται, δύναται νὰ μελετηθῇ δι' εἰσαγωγῆς ραδιοϊσοτόπων ἐντὸς τοῦ χάλυβος.

Εἰς τὸν χάλυβα προστίθενται ραδιενεργοὶ προσ-

μίξεις φωσφόρου, άνθρακος ή άλλου στοιχείου, τών οποίων θέλομεν να μελετήσωμεν την επίδρασιν επί του χάλυβος.

Έν συνεχείᾳ γίνεται τομή επί του χάλυβος ή δὲ ἐπιφάνεια τῆς τομῆς, φέρεται εἰς ἐπαφήν μετὰ φωτογραφικῆς πλάκός.

Τὰ σημεῖα τῆς τομῆς τοῦ χάλυβος ὅπου ὑπάρχουν ραδιενεργὰ άτομα τῆς προσμίξεως π. χ. φωσφόρου, θὰ προσβάλουν τὴν φωτογραφικὴν πλάκα, ἢ ὁποῖα ἐμφανιζομένη μᾶς δίδει μίαν εἰκόνα τοῦ τρόπου κατανομῆς τοῦ φωσφόρου, ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ χάλυβος.

Οὕτω διαπιστοῦμεν ἔαν ὁ φωσφόρος εἶναι ὁμοιόμορφως κατανεμημένος ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ χάλυβος ἢ καθ' ὠρισμένον τρόπον, μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ σιδήρου.

Διὰ διαφόρων δὲ κατεργασιῶν τοῦ χάλυβος καὶ παρακολουθήσεως ἐκάστοτε τοῦ τρόπου κατανομῆς τῶν προσμίξεων ἐντὸς αὐτοῦ ὀδηγοῦμεθα εἰς τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἐν λόγω προσμίξεων καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν καλύτερας ποιότητος χάλυβος.

Μέθοδος ἐπιτρέπουσα τὴν μελέτην τῆς συστάσεως τῶν κραμάτων, συνίσταται εἰς τὴν χρησιμοποίησιν κατὰ τὴν παρασκευὴν αὐτῶν ἐνὸς ἐκ τῶν συστατικῶν του, ὑπὸ ραδιενεργὸν μορφήν (7).

Κράμα Ni, Cr, W, μετὰ  $W^{185}$  παρέχει αὐτοραδιογράφημα, δεικνύον κατὰ τρόπον λίαν ἀκριβῆ τὰς περιοχὰς τοῦ κράματος, αἵτινες εἶναι πλούσιαι εἰς W δηλ. τὸν τρόπον κατανομῆς αὐτοῦ ἐντὸς τοῦ κράματος.

Σχετικῶς μὲ τὴν μελέτην τῆς διαχύσεως ἐντὸς τῶν μετάλλων ἀναφέρομεν παράδειγμα ἀφορῶν τὸν ἄργυρον καὶ μελετηθὲν ὑπὸ General Electric Company (8).

Ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἀδρανοῦς συμπαγοῦς ἀργύρου, ἀποτίθεται ἠλεκτρολυτικῶς ραδιοἄργυρος.

Ἐν συνεχείᾳ ὁ ἄργυρος θερμαίνεται εἰς 500° C, ἐπ' ἀρκετὰς ὥρας καὶ κατόπιν ἀφοῦ ψυχθῆ, ὁ συμπαγὴς ἄργυρος κόπτεται εἰς λεπτὰ ἐλάσματα τὰ ὁποῖα ἐξετάζονται ὑπὸ ἀπαριθμητοῦ.

Διεπιστώθη οὕτω, ὅτι ἡ παρατηρηθεῖσα ταχύτης διαχύσεως ἀτόμων ἀργύρου ἐντὸς τῆς μάζης του, εἰς τὴν ἀνωτέρω θερμοκρασίαν, εἶναι περίπου 0,25 cm καθ' ἑβδομάδα, καίτοι ἡ θεωρία διαχύσεως ἐντὸς κανονικοῦ μεταλλικοῦ πλέγματος ὀδηγεῖ εἰς ταχύτητα διαχύσεως ἀφαντάστως μικροτέραν (περίπου 1cm ἀνά 10 χιλ. ἔτη).

Διαπιστοῦται ὅτι ἡ διάχυσις λαμβάνει χώραν οὐχὶ μέσῳ τοῦ πλέγματος ἀλλὰ πιθανῶς περίξ τῶν κρυσταλλικῶν κόκκων, οἱ ὁποῖοι ἀπαρτίζουν τὴν συμπαγῆ μᾶζαν τοῦ μετάλλου.

Ἐναφέρομεν ἐπίσης ὡς παράδειγμα μελέτης ἰσορροπίας εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν τὴν μελέτην τῆς κατανομῆς τοῦ P μεταξὺ τῶν εὐτήκτων σκωριῶν καὶ τοῦ χάλυβος (9).

Πρὸς τοῦτο προστίθεται εἰς τὰς σκωρίας ποσότης φωσφορικοῦ ἄσβεστιου, περιέχοντος ραδιοφωσφόρον καὶ μελετᾶται ἡ ταχύτης ἐμφανίσεως τοῦ ραδιενεργοῦ φωσφόρου ἐντὸς τοῦ χάλυβος.

Ἐποδεικνύεται οὕτω, ὅτι ἡ ἰσορροπία ἀποκαθίσταται συντόμως (ἐντὸς ὀλίγων λεπτῶν) καὶ ὅτι ἡ ὑψωσις τῆς θερμοκρασίας, ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν αὐξησιν τοῦ P ἐντὸς τοῦ χάλυβος.

Τὰ συμπεράσματα δὲ ταῦτα ἔχουν μεγάλην σημασίαν ἐπὶ τῶν συνθηκῶν παρασκευῆς καθαροῦ χάλυβος.

Ἐναφέρομεν παραδείγματα πρὸς μελέτην τῆς προελεύσεως τῶν ξένων προσμίξεων ἐντὸς τῶν μετάλλων.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι εἰς διαφόρους περιπτώσεις ἡ γνῶσις τῆς προελεύσεως ξένης προσμίξεως ἐντὸς μετάλλου, ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν ἀπομάκρυνσίν της. Ἐπὶ παραδείγματι τὸ θεῖον τοῦ χάλυβος, προέρχεται ἐκ ξένων προσμίξεων τοῦ χρησιμοποιουμένου κώκ. Ἐτέρου τὸ θεῖον τοῦ κώκ προέρχεται ἐκ τῶν γαιανθράκων, οἱ ὁποῖοι ἐχρησιμοποιήθησαν πρὸς παρασκευὴν του.

Εἰς τοὺς γαιάνθρακας τὸ θεῖον εὐρίσκεται ὑπὸ δύο μορφῶν, ὑπὸ μορφήν πυριτῶν καὶ ὑπὸ μορφήν θειούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Ἐζητήθη νὰ καθορισθῆ ἔαν τὸ θεῖον τοῦ κώκ προέρχεται ἀπὸ τὸ θεῖον τῶν πυριτῶν ἢ τῶν θειούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων (10).

Πρὸς τοῦτο παρεσκευάσθη σιδηροπυρίτης μὲ ραδιενεργὸν  $S^{35}$  καὶ ἀνemίχθη μετὰ μεγάλης ποσότητος γαιανθράκων. Κατὰ τὴν μετατροπὴν αὐτῶν πρὸς κώκ, τὰ σχηματιζόμενα ἀέρια, συλλέγονται καὶ ὑπολογίζεται ἐντὸς αὐτῶν, τόσον τὸ ραδιενεργὸν ὅσον καὶ τὸ ὀλικὸν θεῖον.

Ὁ αὐτὸς ὑπολογισμὸς γίνεται εἰς τὸ κώκ καθὼς ἐπίσης καὶ εἰς τοὺς ἀρχικοὺς γαιάνθρακας.

Διαπιστοῦται ὅτι αἱ σχέσεις ραδιενεργοῦ θεῖου καὶ ὀλικοῦ θεῖου καὶ εἰς τὰς τρεῖς περιπτώσεις εἶναι ἴσαι μεταξὺ τῶν.

Τοῦτο ἀποδεικνύει ὅτι τὸ θεῖον, τὸ ὁποῖον μετατοπίζεται ἀπὸ τοὺς γαιάνθρακας εἰς τὸ κώκ, δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν γενικὴν μορφήν του.

### Ἐφαρμογαὶ τῶν ραδιοϊσοτόπων πρὸς ἐπίλυσιν ἠλεκτροχημικῶν προβλημάτων

Τὰ ραδιοϊσότοπα χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης πρὸς μελέτην τοῦ μηχανισμοῦ ἠλεκτροχημικῶν φαινομένων, ὅπως π. χ. εἶναι ἡ προέλευσις τῶν ἀτόμων ἠλεκτροχημικῶν ἀποθεμάτων, ἡ κίνησις τῶν ἰόντων κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ ἡ προέλευσις τοῦ δυναμικοῦ τῶν ἠλεκτροδίων.

Ἡ μελέτη τῶν φαινομένων, τὰ ὁποῖα λαμβάνουν χώραν κατὰ τὴν ἐπιχρωμίωσιν (11) διὰ χρησιμοποίησεως ραδιοχρωμίου  $Cr^{51}$ , ὠδήγησεν εἰς τὰ ἀκόλουθα συμπεράσματα:

Τὰ λουτρά ἐπιχρωμίσεως παρασκευάζονται κατὰ κανόνα διὰ διαλύσεως  $CrO_3$  ἐντὸς  $H_2O$  παρουσίᾳ  $H_2SO_4$ .

Τὸ χρώμιον εὐρίσκεται ὡς ἐξασθενὲς εἰς τὰ χρωμικά ἢ διχρωμικά ἀνιόντα.

Ἀρχομένης τῆς ἠλεκτρολύσεως λαμβάνουν χώραν ἐπὶ τῆς καθόδου φαινόμενα ἀναγωγῆς, ὅτε ἐμφανίζονται ἰόντα χρωμίου, συγχρόνως δὲ ἀποτιθε-

ται ἐπ' αὐτῆς μεταλλικὸν χρώμιον.

Δύο θεωρίαι ἐπροτάθησαν πρὸς ἐρμηνείαν τῆς προελεύσεως τοῦ ἀποθέματος τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ τούτου χρωμίου.

Κατὰ τὴν πρώτην θεωρίαν τὸ μέταλλον προέρχεται ἀπὸ τὰ τρισθενῆ ἰόντα, ἐνῶ κατὰ τὴν δευτέραν ἀπὸ τὰ ἑξασθενῆ.

Πρὸς ἀπόδειξιν παρεσκευάσθησαν διάφορα λουτρά ἐπιχρωμιώσεως περιέχοντα τὰ μὲν ἴχνη τρισθενοῦς ραδιοχρωμίου τὰ δὲ ἴχνη ἑξασθενοῦς ραδιοχρωμίου.

Παρατηρήθη ὅτι τὸ ἀποτεθὲν χρώμιον ἐκ τῶν λουτρῶν τῶν περιεχόντων τὸ τρισθενές ραδιοχρώμιον δὲν ἦτο ραδιενεργόν, ἐνῶ ἀντιθέτως τὸ προερχόμενον ἐκ τῶν λουτρῶν τοῦ ἑξασθενοῦς ραδιοχρωμίου ἦτο ραδιενεργόν.

Τὸ γεγονός τοῦτο ἀποδεικνύει ὅτι τὸ μεταλλικὸν χρώμιον προέρχεται ἐκ τῆς ἀπ' εὐθείας διασπάσεως τῶν ἑξασθενῶν ἰόντων καὶ οὐχὶ ἐκ τῶν τρισθενῶν τῶν σχηματιζομένων δι' ἀναγωγῆς ἐπὶ τῆς καθόδου.

Εἰς ἑτέρας περιπτώσεις ἡ μελέτη τῆς κινήσεως τῶν ἰόντων ἐντὸς τῶν διαλυμάτων ὁδηγεῖ εἰς συμπεράσματα ἀφορῶντα εἰς τὴν μοριακὴν κατασκευὴν τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων.

Ἡ μελέτη τῆς κινήσεως τῶν ἰόντων  $\text{Na}^+$  διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ραδιονατρίου  $\text{Na}^{24}$  κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν διαλύματος πολυακρυλικοῦ ὀξέος (12, 13), ἐξουδετερωθέντος μερικῶς ὑπὸ  $\text{NaOH}$  ἀποδεικνύει ὅτι ὑφ' ὠρισμένης συνθήκας, ἡ ποσότης τοῦ  $\text{Na}$  ἡ ὀδεύουσα πρὸς τὴν ἀνοδὸν εἶναι μικροτέρα τῆς ὀδεύουσης πρὸς τὴν κάθοδον.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο, ἀρκετὰ παράδοξον, ὁδηγεῖ εἰς τὴν παραδοχὴν μερικῆς διαστάσεως τοῦ πολυακρυλικοῦ νατρίου, μετὰ ποσοστοῦ τινὸς ἀτόμων νατρίου παραμενόντων ἠνωμένων μετὰ τῶν πολυακρυλικῶν ἀνιόντων.

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων ἐπέτρεψεν ἐπίσης νὰ ἀποδειχθῇ διατυπωθεῖσα ἐρμηνεία, ὅτι τὸ δυναμικὸν τῶν ἠλεκτροδίων ὀφείλεται καὶ εἰς προσρόφησιν κατιόντων τοῦ διαλύματος ὑπὸ τοῦ μετάλλου (14).

Ἡ πειραματικὴ ἀπόδειξις τῆς ὑποθέσεως ταύτης, ἐγένετο δι' ἐμβαπτίσεως ἐλασμάτων  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$ , ἐντὸς διαλύματος θεικοῦ ραδιοφενδαργύρου  $\text{Zn}^{65}$ , ὅτε παρατηρήθη προσρόφησις ἰόντων ὑπὸ τῶν ἐλασμάτων αὐτῶν.

Διὰ τῆς αὐτοραδιογραφικῆς μεθόδου, καθωρίσθησαν μετ' ἀκριβείας διάφοροι περιοχαὶ προσροφῆσεως, κατέληξαν δὲ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ δυναμικὸν τῶν ἠλεκτροδίων, εἰς ὠρισμένης περιπτώσεως προέρχεται ἀναμφιβόλως ἀπὸ ἀπλῆν προσρόφησιν ἰόντων  $\text{Zn}^{++}$  ἐνῶ εἰς ἄλλας περιπτώσεις ὀφείλεται πιθανῶς εἰς ἀνταλλαγὴν μετὰ τῶν ἰόντων τοῦ μετάλλου καὶ τῶν ἰόντων τοῦ διαλύματος.

### Παραδείγματα εἰς τὴν ὑαλουργίαν

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων ὅπως τὸ  $\text{Na}^{24}$  ἐπιτρέπει νὰ μελετήσωμεν πλεῖστα ὅσα προβλήματα εἰς τὸν τομέα τῆς ὑαλουργίας, ὅπως π.χ.

τὴν ταχύτητα διαχύσεως τοῦ Νατρίου ἐντὸς τῆς ὑάλου, τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀλκαλίων (ἀπαλκαλιοποίησιν) ὡς καὶ τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς μεταβολὰς (15), αἰτίνας λαμβάνουν χώραν κατὰ τὴν τήξιν τοῦ μίγματος τῶν πυριτικῶν, πρὸς παρασκευὴν τῆς ὑάλου.

Διὰ τὴν μελέτην τῆς διαχύσεως (16), τεμάχιον ὑάλου, καταλήγον εἰς ἐπίπεδα ἄκρα, θερμαίνεται, ἐνῶ τὸ ἐν ἓκ τῶν δύο ἄκρων διατηρεῖται ἐν ἐπαφῇ μετὰ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  περιέχοντος  $\text{Na}^{24}$ .

Μετὰ τι χρονικὸν διάστημα, εἰς τὸ ἕτερον ἄκρον τῆς ὑάλου, τοποθετεῖται φωτογραφικὴ πλᾶξ καὶ διὰ τῆς αὐτοραδιογραφικῆς μεθόδου ὑπολογίζεται ἡ ποσότης τοῦ νατρίου, ἡ διαχυθεῖσα διὰ μέσου τῆς μάζης τῆς ὑάλου.

Ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν ἀλκαλίων (ἀπαλκαλιοποίησις) μελετᾶται ὡς ἐξῆς (17): Ἡ ὑάλος ἀκτινοβολεῖται ὑπὸ πηγῆς, ὅτε μέρος τοῦ  $\text{Na}^{23}$  μετατρέπεται πρὸς  $\text{Na}^{24}$ .

Ἐν συνεχείᾳ θερμαίνεται ἡ ὑάλος μετὰ τοῦ σώματος τοῦ χρησιμοποιουμένου πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀλκαλίων π.χ. μετὰ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ὅτε τοῦτο προσλαμβάνει μέρος τοῦ  $\text{Na}^{24}$ .

Μετὰ τὴν ψύξιν ἡ μέτρησις τῆς τιμῆς τῆς ραδιενεργείας τοῦ μέσου ἀπομακρύνσεως τῶν ἀλκαλίων μᾶς ὁδηγεῖ εἰς συμπεράσματα ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μελετωμένης μεθόδου καὶ τῶν μέσων ἀπομακρύνσεως τῶν ἀλκαλίων ὡς ἐπίσης καὶ ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ χρόνου ἐπὶ τοῦ φαινομένου.

### Χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων πρὸς αὐτόματον ρύθμισιν τοῦ ἐλέγχου τοῦ πάχους λεπτῶν φύλλων

Ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, ἡ χρησιμοποίησις ραδιογραφικῶν μηχανημάτων προσφέρει σημαντικὰ ὠφέλη εἰς ἀντιστοιχοῦς βιομηχανίας.

Εἶναι δυνατὴ εἰς αὐτὰς ἡ μέτρησις πάχους διαφόρων φύλλων, μεταλλικῶν, πλαστικῶν ἢ ἄλλου ὕλικου, ὡς ἐπίσης καὶ τοῦ πάχους μεταλλικῶν ἐπενδύσεων ὡς τοῦ χάλυβος ὑπὸ  $\text{Sn}$  ἢ χαλκοῦ ὑπὸ  $\text{Sn}$ .

Διὰ φύλλα πάχους 0,2 – 0,6 mm χρησιμοποιοῦνται πηγαὶ ραδιοστροντίου  $\text{Sr}^{90}$  ἐκπέμποντος ἀκτινοβολίαν β.

Ἡ ἀκτινοβολία διαπερᾶ τὸ φύλλον καὶ φθάνει εἰς ἀπαριθμητὴν εὐαίσθητον εἰς ἠλεκτρόνια.

Ἐφ' ὅσον τὸ πάχος τοῦ φύλλου αὐξάνει, μειοῦται ἡ ὑπὸ τοῦ ἀπαριθμητοῦ προσλαμβανομένη ραδιενέργεια, τὰ δὲ φύλλα, τὰ μὴ ἔχοντα τὸ ἐπιθυμητὸν πάχος, ἀπομακρύνονται ὑπὸ αὐτομάτου συστήματος, τιθεμένου εἰς λειτουργίαν ὑπὸ τοῦ ἀπαριθμητοῦ.

Διὰ παχύτερα φύλλα χρησιμοποιοῦνται πηγαὶ  $\text{Se}^{75}$ .

Τὰ πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου ταύτης, εἶναι κυρίως, ὅτι δὲν παρίσταται ἀνάγκη διακοπῆς τῆς παραγωγῆς, πρὸς ἔλεγχον τοῦ πάχους.

Προκειμένου περὶ φύλλων ἐκ μαλακοῦ ὕλικου, ὅπως τὰ πλαστικά, τὸ καουτσούκ, ὁ χάρτης, τὰ

παλαιά μηχανικά μέσα μετρήσεως του πάχους παρέχουν άνακριβή άποτελέσματα, καθ' όσον μικραί πιέσεις, προκαλούμεναι υπό τών λαβίδων έπαφής, προκαλοῦν σφάλματα άναγνώσεως.

Αντιθέτως διά τής χρησιμοποιήσεως τών ραδιοϊσοτόπων, δέν υπάρχει μηχανική έπαφή και φυσικά δέν παρουσιάζονται τά έξ αύτής μειονεκτήματα.

Τά σημερινά μέσα μετρήσεως έπιτρέπουν τήν άνάγνωσιν μετ' άκρίβειας 0,00025 mm. Πιστεύεται δέ ότι ή άκρίβεια αύτη θα αύξηθῆ, τουλάχιστον κατά 10 φορές περισσότερο.

Οί ρυθμιστάι του πάχους διά ραδιοϊσοτόπων, εύρισκουν εύρυτάτας έφαρμογάς εις πλείστας βιομηχανίας.

Υπολογίζεται ότι ή αντικατάστασις τών παλαιών μέσων μετρήσεως πάχους, συνεπάγεται μείωσιν τής τιμής δαπάνης κατά 2 %.

Αμερικανική εταιρία αναφέρει ότι έπέτυχεν οικονομίας υπερβαινούσας τάς 100 χιλιάδας δολλαρίων έτησίως διά τής χρησιμοποιήσεως παρομοίας ραδιενεργού έγκαταστάσεως, τής οποίας ή δαπάνη ανήλθεν εις 40 χιλιάδας δολλαρίων.

### Χρησιμοποίησις του $Co^{60}$ προς καθορισμόν και παρακολούθησιν τής μεταβολής τής στάθμης ύγρων έντός δοχείων

Εις τό έσωτερικόν του δοχείου τοποθετείται μικρός σωλήν περιέχων  $Co^{60}$  κατά τοιοῦτον τρόπον ώστε οὔτος να έπιπλήη επί τής έπιφανείας του ύγρου, δηλ. να επέχη θέσιν πλωτήρος.

Δοθέντος ότι ή υπό του  $Co^{60}$  έκπεμπομένη άκτινοβολία, δύναται να μετρηθῆ υπό άπαριθμητοῦ εύρισκομένου εις τό έξωτερικόν του πυθμένου του δοχείου, ή δέ έντασις αύτῆς μεταβάλλεται μετά τής άποστάσεως τής πηγῆς από του όργανου μετρήσεως, είναι δυνατόν εκ τών εκάστοτε ένδείξεων του άπαριθμητοῦ, να γνωρίζωμεν τό ύψος του ύγρου έντός του δοχείου.

Εις τήν πράξιν, τό ύψος τής στάθμης του ύγρου, έμφαίνεται υπό συνεχών ένδείξεων, από φωτεινά σήματα.

Τό αυτό σύστημα χρησιμοποιείται διά τήν παρακολούθησιν τής στάθμης στερεοῦ όπως π.χ. εις τά σιλό.

### Πρόληψις πυρκαϊών

Βιομηχανικάί έγκαταστάσεις, χρησιμοποιούσαι μηχανάς με ταχέως κινουμένους ίμάντας, παρουσιάζουν ως γνωστόν, πάντοτε κινδύνους πυρκαϊάς, συνεπεία ήλεκτρίσεως του κινουμένου ίμάντος κατά τήν συνεχῆ τριβήν επί τών τροχών.

Η συνέχισις τής ήλεκτρίσεως αύτῆς οδηγεί πολ- λάκις εις ήλεκτρικήν εκκένωσιν, από τήν όποιαν είναι δυνατόν να προκληθῆ πυρκαϊά.

Εάν όμως ό περι τόν ίμάντα άήρ είναι ιονισμένος, πράγμα τό όποιον έπιτυγχάνεται διά τοποθέτησεως καταλλήλου ραδιενεργού ύλικού πλησίον αύτου, τότε λαμβάνει χώραν εκφόρτησις του ίμάντος.

Γενικώς ρεύματα άέρος ιονισμένα υπό  $P^{32}$ ,  $Tl^{104}$ ,  $Po^{210}$  ή άλλων ραδιενεργών σωμάτων, χρησιμοποιούνται προς πρόληψιν πυρκαϊών, εις Νοσοκομεία, εις Θεάτρα ή άλλους χώρους, ένθα συσσωρεύεται στατικός ήλεκτρισμός (19).

Εις χώρους εκτιθεμένους εις κινδύνους πυρκαϊάς, τοποθετοῦνται εις κατάλληλα σημεία, μικραί πλάκες, φέρουσαι μικράς πηγάς άκτινοβολίας α.

Ηλεκτρονική διάταξις, τοποθετημένη καταλλήλως, δύναται να θέσῃ εις λειτουργίαν τούς κώδωνας συναγεροῦ, όταν λάβῃ χώραν αύξησις τής άπορροφήσεως τής άκτινοβολίας α λόγω παρουσίας ίχνών καπνοῦ (20).

### Προβλήματα δημοσίας υγείας εις τά εργοστάσια ή εργαστήρια

Τά ραδιοϊσότοπα έβοήθησαν μεγάλως και προς έπίλυσιν προβλημάτων, σχέσιν έχόντων με τήν έπαγγελματικήν και δημοσίαν υγείαν.

Η χρησιμοποιήσις ραδιενεργού  $Hg^{197}$ , έπιτρέπει τήν μέτρησιν τών ποσοτήτων άτμών  $Hg$ , οί όποιοι περιέχονται εις τόν άέρα (18) εργοστασίων κατασκευής λυχνιών φθορισμοῦ (ένθα ως γνωστόν χρησιμοποιείται  $Hg$ ) οί άτμοί του όποιου είναι δηλητηριώδεις και επικίνδυνοι διά τήν υγείαν τών εργατών.

Η μέθοδος αύτη έπιτρέπει εύχερῶς τήν ανίχνευσιν  $10^{-4}$  gr.  $Hg$ , ανά κυβικόν μέτρον, ποσότης κατά πολύ μικροτέρα τής έπιτρεπομένης δόσεως (περίπου 10 φορές μικροτέρα).

Κατ' ανάλογον τρόπον εις εργοστάσια παρασκευής δηλητηριωδών άερίων προϊόντων, όπως ό  $CS_2$  και τό  $H_2S$ , δι' είσαγωγῆς μικρών ποσοτήτων ραδιοθείου, έντός τών έν λόγω προϊόντων, διαπιστοῦται ένωρίτερον ή τυχόν επικίνδυνος διαφυγή αύτών.

Αφ' έτέρου ή χρησιμοποιήσις ραδιοξένου ή ραδιοκρυπτοῦ, έπιτρέπει τόν έλεγχον του καλοῦ άερισμοῦ τών εργαστηρίων (21).

Προς τοῦτο ποσότης ραδιοξένου αναμιγνύεται μετά του άέρος του εργαστηρίου.

Εν συνεχεία δέ, από καιροῦ εις καιρόν, μετράται ή ραδιενέργεια του άέρος τῆ βοηθεία θαλάμων ιονισμοῦ.

Εκ τής μεταβολῆς δέ τής ραδιενεργείας, έλέγχεται ή καλή ή μη άπόδοσις του συστήματος άερισμοῦ του εργαστηρίου.

Αναφέρομεν παράδειγμα, γενικωτέρας σημασίας, άφορών εις τήν δημοσίαν υγείαν.

Διά τής χρησιμοποιήσεως ραδιοφωσφόρου  $P^{32}$  και ραδιοστροντίου  $S^{90}$  έπιτυγχάνεται, ή παρακολούθησις τής μεταναστεύσεως τών κωνώπων, οί όποιοί μεταδίδουν τόν κίτρινον πυρετόν (22).

Προς τοῦτο νύμφαι κωνώπων καλλιεργοῦνται έντός περιβάλλοντος, περιέχοντος τά δύο άνωτέρω ραδιοϊσότοπα.

Οί κωνώπες οί προερχόμενοι εκ τών νυμφών αύτων, παραμένουν ραδιενεργοί καθ' όλην τήν διάρκειαν τής ζωῆς των.

Οὔτω κατέστη δυνατόν να τούς παρακολουθήσουν και να διαπιστώσουν ότι ή άκτις μεταναστεύ-

σεως αὐτῶν, ἐξαρτᾶται πολὺ περισσότερο ἀπὸ τὰς μετεωρολογικὰς συνθήκας, ἰδίᾳ ἐκ τῆς κινήσεως τῶν ἀνέμων, παρὰ ἀπὸ αὐτοὺς τούτους τοὺς κῶνωπας.

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν παραγόντων οἱ ὅποιοι ἐπηρεάζουν τὴν μετανάστευσιν τῶν κωνώπων, κατῶρθωσαν νὰ καταλήξουν εἰς συμπεράσματα, ἀφορῶντα εἰς τὴν μεταφορὰν τοῦ κιτρίνου πυρετοῦ ἀπὸ μιᾶς περιοχῆς εἰς ἄλλην.

### Ἡ πηγὴ τοῦ Ἐργαστηρίου Ἀνοργάνου Χημείας ἐκ $\text{Co}^{60}$

Ὅπως ἐλέχθη, μία ἐκ τῶν ἐφαρμογῶν τῶν ραδιοϊσοτόπων εἶναι καὶ ἡ χρησιμοποίησις αὐτῶν ὡς πηγῆς ἀκτινοβολιῶν μεγάλης ἰσχύος.

Μεταξὺ τῶν χρησιμοποιουμένων ραδιοϊσοτόπων πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν, σπουδαιότερον εἶναι τὸ  $\text{Co}^{60}$ .

Ἡ πηγὴ ἀκτινοβολίας γ ἐκ τοῦ  $\text{Co}^{60}$  συνίσταται ἀπὸ ἀπλουστάτην ἐγκατάστασιν καὶ ἀπὸ εὐκολωτάτην χρῆσιν, εὐρίσκει δὲ αὕτη εὐρυτάτας ἐφαρμογὰς εἰς τὴν μελέτην τῶν χημικῶν καὶ φυσικῶν μεταβολῶν, τῶν προκαλουμένων ὑπὸ τῶν ἀκτινοβολιῶν.

Τὸ Ἐργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας, ἐγκατέστησεν ὡς γνωστὸν πρὸ διετίας περίπου τοιαύτην πηγὴν ἐκ 10 Curie  $\text{Co}^{60}$  (23).

Διὰ τὴν ἐγκατάστασιν αὐτήν, ἐπεκαλέσθη τὴν ἰδιωτικὴν συνδρομὴν, ἡ ὁποία καὶ τοῦ παρεσχέθη προθύμως.

Ἡ χρησιμοποίησις δὲ τῆς πηγῆς ταύτης, ἐπετεύχθη διὰ τῆς ἀποκτήσεως καὶ τῶν ἀπαραιτήτων ὀργάνων, μεταξὺ τῶν ὁποίων ἀναφέρομεν τὸ φασματοφωτόμετρον φλογοφωτόμετρον Zeiss, δωρηθὲν εἰς τὸ Ἐργαστήριον ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Γκέρτσου καὶ ἐν ἄρτιώτατον pH-μετρον, παραχωρηθὲν ὑπὸ τῆς Ἑλληνικῆς Ἐπιτροπῆς Ἀτομικῆς Ἐνεργείας.

Τὰ πρῶτα, διὰ τῆς πηγῆς, θέματα ἐρεῦνης, εἰς τὸν τομέα τῆς ραδιοχημείας, μετὰ τὰ ὅποια ἠσχολήθη τὸ προσωπικὸν τοῦ Ἐργαστηρίου, εἶναι ἡ μελέτη προβλημάτων δοσιμετρίας ραδιενεργῶν πηγῶν, διὰ χημικῆς ὁδοῦ.

Ὅς γνωστὸν αἱ χημικαὶ μέθοδοι δοσιμετρίας ἀκτινοβολιῶν, παρουσιάζουν σημαντικὰ πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν φυσικῶν μεθόδων, ἰδίᾳ προκειμένου περὶ λίαν ἰσχυρῶν καὶ μὴ ὁμογενῶν πηγῶν.

Γενικῶς αἱ μέθοδοι αὗται συνίστανται εἰς τὴν μετ' ἀκριβείας μέτρησιν τῆς ἀποδόσεως μιᾶς χημικῆς μεταβολῆς, προκαλουμένης ὑπὸ τινος ἀκτινοβολίας.

Ἐκ τῶν ἀνοργάνων ἀντιδράσεων τῶν προκαλουμένων ὑπὸ ἀκτινοβολιῶν, ἐλάχισται ἐμελετήθησαν ποσοτικῶς, μόνον δὲ δύο ἐξ αὐτῶν χρησιμοποιοῦνται ὡς μέθοδοι δοσιμετρίας, ἡ ὀξειδωσις τοῦ  $\text{Fe}^{++}$  πρὸς  $\text{Fe}^{+++}$  καὶ ἡ ἀναγωγή τοῦ  $\text{Ce}^{++++}$  πρὸς  $\text{Ce}^{+++}$ .

Ἡ προσοχὴ τοῦ προσωπικοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου, ἐστράφη πρὸς τὴν περιοχὴν τῶν ἀνοργάνων συμπλόκων ἀλάτων, πολλὰ τῶν ὁποίων παρέχουν σταθερὰ διαλύματα, δυνάμενα νὰ ὀξειδωθοῦν ἢ νὰ ἀναχθοῦν ὑπὸ ἀκτινοβολιῶν, μετὰ ἀποτελέσματα τὴν μεταβολὴν τῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν.

Οὕτως ὠδηγήθη εἰς συστηματικὴν μελέτην τῆς

ραδιολύσεως ὑδατικῶν διαλυμάτων μεγάλου ἀριθμοῦ συμπλόκων ἀλάτων, ὡς π.χ. Pt, Co, Ni, Cr καὶ ἄλλων καὶ εἰς τὴν ἀναζήτησιν ποσοτικῶν σχέσεων μεταξὺ τῆς ὑπὸ τῶν διαλυμάτων ἀπορροφουμένης ἀκτινοβολίας καὶ τῆς μεταβολῆς τῆς τιμῆς ὀρισμένων φυσικοχημικῶν ἰδιοτήτων τοῦ διαλύματος ὅπως π.χ. τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος καὶ τοῦ pH.

Ἡ μελέτη δὲ αὕτη ὠδήγησεν εἰς ἀποτελέσματα, τὰ ὅποια ἀποδεικνύουν ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ χρησιμοποίησις τῆς ραδιολύσεως ὀρισμένων συμπλόκων ἀλάτων ὡς μεθόδου δοσιμετρίας.

Κυρίαὶ καὶ Κύριοι,

Προσεπάρησα μετὰ ὄλην τὴν δυνατὴν συντομίαν νὰ σκιαγραφήσω ἀπλῶς τὰς μεγάλας γραμμὰς τοῦ θέματός μου.

Ὁμολογῶ καὶ πάλιν ὅτι ἡ φύσις τοῦ θέματος καὶ τὸ περιορισμένον τοῦ χρόνου δὲν μοῦ ἐπέτρεψαν νὰ σᾶς δώσω πλήρη εἰκόνα τῆς χρησιμοποιήσεως τῶν ραδιοϊσοτόπων.

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν πυρηνικῶν ἀκτινοβολιῶν καὶ τῶν ραδιοϊσοτόπων, ἀποτελεῖ τὴν πρώτην καὶ σημαντικωτέραν μέχρι σήμερον εἰρηρικὴν ἐφαρμογὴν τῆς ἀτομικῆς ἐνεργείας.

Μολονότι ἡ ἄμεσος χρησιμοποίησις τῆς τεραστίας ἐνεργείας τῶν ἀτομικῶν ἀντιδραστήρων δὲν εἶναι δυνατὴ δι' ὅλας τὰς χώρας, ἐντούτοις χάρις εἰς τὰ ραδιοϊσότοπα, τὰ ὅποια παρασκευάζονται κατὰ τὴν ἔκθεσιν τῶν διαφόρων χημικῶν στοιχείων, εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἰσχυρᾶς ἀκτινοβολίας τοῦ ἀτομικοῦ ἀντιδραστήρος, τὰ κέντρα ἐρεῦνης, Πανεπιστήμια, Ἰνστιτοῦτα, Ἐργαστήρια, Νοσοκομεῖα ἐκάστης χώρας, δύνανται νὰ διαθέτουν ραδιενεργοὺς πηγὰς μεγάλης ἰσχύος.

Ὅς γνωστὸν, ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη καὶ ἡ μελέτη τῆς ἐπιδράσεως τῶν πυρηνικῶν ἀκτινοβολιῶν, ἐπὶ τῶν ὑλικῶν σωμάτων καὶ τῆς ζώσης ὕλης, ὠδήγησεν εἰς ἀφαντάστου σπουδαιότητος ἐφαρμογὰς τῶν εἰς ὅλους τοὺς τομεῖς τῆς ἐπιστήμης, τῆς τεχνικῆς καὶ τῆς θεραπευτικῆς.

Πλείστα ἐξ αὐτῶν, χρησιμοποιοῦνται σήμερον εἰς τὴν Ἰατρικὴν, Βιολογίαν, Φυσικὴν, Χημείαν, Φυσικοχημείαν, Βιομηχανίαν, Μεταλλουργίαν, Γεωργίαν, ἀκόμη δὲ καὶ εἰς τὴν Ἰατροδικαστικὴν.

Εἶναι εὐχάριστον ὅτι εἰς τὴν χώραν μας, τὸ ἐνδιαφέρον τῶν ἐπιστημόνων, ὠδήγησεν ἤδη εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ραδιοϊσοτόπων εἰς τὴν Ἰατρικὴν, εἰς τὴν Βιολογίαν ὡς καὶ εἰς ἄλλους παρεμφερεῖς ἐπιστημονικοὺς κλάδους.

Αἱ ἀναφερθεῖσαι ἀλματώδεις πρόοδοι εἰς τὸν νέον αὐτὸν τομέα τῆς ἐπιστήμης, ὀφειλόμεναι εἰς τὴν γιγαντιαίαν προσπάθειαν τῶν μεγάλων ἐργατῶν αὐτῆς, ἐμπνέουσαν βεβαίως τὸν θαυμασμόν καὶ τὴν εὐγνωμοσύνην μας, συγχρόνως δὲ, ὅπερ καὶ σπουδαιότερον, ἀναβιβάζουν τὸν ἄνθρωπον ἐν γένει, εἰς ὑψηλὸν ἠθικὸν ἐπίπεδον καὶ πλησιάζουν τοῦτον διαρκῶς πρὸς τὸ μεγαλεῖον τῆς δημιουργίας.



R É S U M É

Β Ι Β Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

*Applications Industrielles des Radioisotopes*

Par TR. KARANTASSIS

Après une introduction sur les applications physico-chimiques des réactions nucléaires l'auteur expose les principaux avantages de l'utilisation des radioisotopes dans l'industrie. Ensuite sont donnés plusieurs exemples d'application des radioisotopes dans diverses branches techniques et industrielles comme la corrosion des métaux, l'étude des constituants des alliages, le problème du dégraissage de métaux, la diffusion des atomes dans les métaux, l'équilibre du phosphore dans l'acier, l'origine d'impuretés dans les métaux, les phénomènes se produisant pendant le chromage, le mécanisme de l'électrolyse, le potentiel d'électrodes, les transformations qui s'accomplissent lors de la fusion des mélanges des silicates constituant les verres, la diffusion du sodium dans le verre, la désalcalination des verres, la mesure de la quantité de mercure et d'autres gaz toxiques dans l'air, la ventilation des laboratoires, mesure d'épaisseurs, les systèmes pour prévenir les incendies, différents problèmes de salubrité etc. A la fin l'auteur se rapporte à l'installation d'une source de  $Co^{60}$  10 Curie dans le laboratoire de Chimie Minérale et les travaux radio-chimiques en route dans ce laboratoire.

1. Bacon C. : *General Electric Review* **52**, No 5p.,7 (1949).
2. Bacon C. : *Research* **4**, 418 (1951).
3. Dickinson T. : *Foundry* **79**, 10, 188 (1951).
4. Holgate S. : *Metallurgia* **44**, 179 (1951).
5. Powers : *Chem. Eng. News*, **22**, 4477 (1951).
6. Curie I. : *J. Phys. et Rad.* **13**, 497 (1952).
7. Jones W. : *Bull. of General Electric Company* Sept. 10 (1948).
8. General Electric Company : *Chem. Eng. News* **27**, 366 (1949).
9. Winkler T., Chipman J. : *Am. Inst. Mining. Met. Eng. Tech. Pbl.* 1897 (1946).
10. Little A. : *Inc. Ind. Bull.* 242 (1948).
11. Ogburn F., Brenner J. : *Trans. electrochem. Soc.* **96**, 347 (1949).
12. Wall F., Grieger P. : *J. Chem. Phys.*, **20**, 1200 (1952).
13. Wall F., Grieger P., Huizenga J., Doremus R. : *J. Chem. Phys.*, **20**, 1206 (1950).
14. Palacios I., Baptista A. : *Nature*, **170**, 665 (1952).
15. Lindroth S. : *J. Amer. Ceram. Soc.* **32**, 198 (1949).
16. Blau H., Johnson J. : *Glass Industry*, **30**, 393 (1949).
17. Fitzgerald J. : *Glass Industry*, **30**, 259, (1949).
18. Goodman C., Irvine J., Horan C. : *J. of Ind. Hyg. and Toxicology*, **25**, 275 (1943).
19. Quinton A. : *Radioisot. Confer. Harwell* **2**, 188 (1954).
20. Seligman H. : *Atomics* **5**, 299 (1954).
21. Gueron J. : *Radioisotope techniques* Vol. II (1952).
22. Burgher J., Taylor M. : *Science* **110**, 146 (1949).
23. Καραντάσης Τ., Σακελλαρίδης Π. : *Χημικά Χρονικά* **21** Α Τευχ. 2, (1956).

(Εισήχθη τη 2α 'Απριλίου 1958)



# Ὁ Ἑλληνικὸς Πυρηνικὸς Ἀντιδραστήρ

## I. Θεωρία τοῦ ἀντιδραστήρος — Γενικὴ περιγραφή

ὑπὸ ΠΑΥΛΟΥ Ν. ΔΗΜΟΤΑΚΗ \*

Ὅταν κατὰ τὸ 1939 ἀνεκαλύπτετο τὸ φαινόμενον τῆς σχάσεως τοῦ πυρῆνος τοῦ οὐρανίου-235, οὐδεὶς ἐφαντάζετο ὅτι μετὰ πάροδον μόλις τριῶν ἐτῶν, θὰ ἐτίθετο ἐν λειτουργίᾳ ὁ πρῶτος Πυρηνικὸς Ἀντιδραστήρ. Ἡ πραγματοποιηθεῖσα πρώτη ἐλεγχομένη ἀλυσωτὴ σχάσις εἰς τὴν Ἀτομικὴν Στήλην τοῦ Σικάγου CP-1, κατὰ τὸν Δεκέμβριον τοῦ 1942, ἀπετέλεσε τὴν ἀπαρχὴν μιᾶς νέας ἐποχῆς τῆς ἀνθρωπότητος ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπὸ πλευρᾶς ἐνεργείας, ἀφ' ἑτέρου δὲ λόγῳ τῶν ἀπεριορίστων ἐπιστημονικῶν δυνατοτήτων, τὰς ὁποίας ἐφερὲν εἰς φῶς ἡ λειτουργία τοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρος.

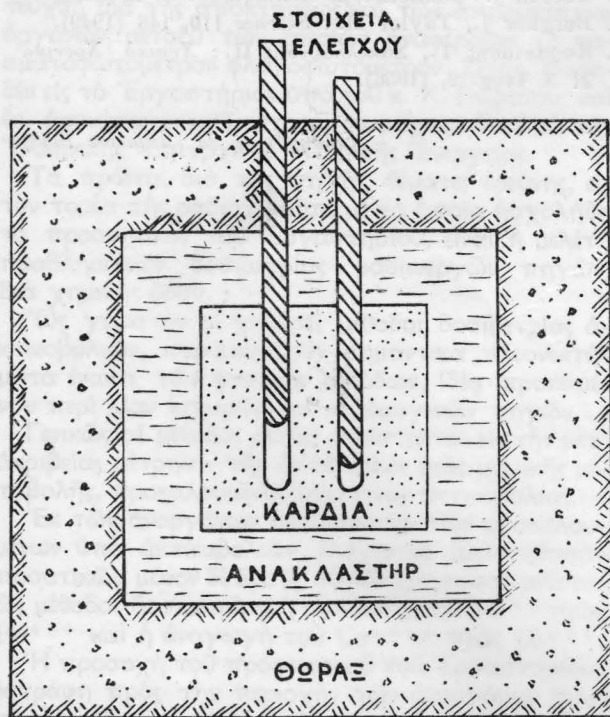
Ἡ Ἑλλάς, μεταξὺ τῶν πρώτων μικρῶν χωρῶν, ἀποκτᾷ ἐντὸς ὀλίγου τὸν ἰδικὸν τῆς πυρηνικὸν ἀντιδραστήρα, διὰ τοῦ ὁποίου θὰ δυνηθῆ νὰ συμβάλῃ εἰς τὴν διεθνή εὐγενῆ ἀμιλλαν τῆς νέας Ἐπιστήμης τοῦ Πυρῆνος.

Σκοπὸς τοῦ παρόντος, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὸ πρῶτον ἄρθρον ἐκ σειρᾶς τριῶν ἄρθρων, εἶναι ἡ περιγραφή τοῦ Ἑλληνικοῦ Πυρηνικοῦ Ἀντιδραστήρος, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν σκιαγράφεισιν τῶν νόμων ἐπὶ τῶν ὁποίων βασίζεται ἡ λειτουργία τῶν πυρηνικῶν ἀντιδραστήρων.

### ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΟΣ

#### Εἰσαγωγή

Εἶναι γνωστὸν εἰς πάντας, ὅτι διὰ τοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρος ἐπιτυγχάνεται ἡ μετατροπὴ τῆς ὕλης εἰς ἐνέργειαν καὶ ὅτι τοῦτο ἐπιτελεῖται διὰ τῆς σχάσεως τῶν πυρῆνων τῶν ἀτόμων κυρίως τοῦ οὐρανίου διάνετρονίων.



Σχ. 1. Περιγραφικὸν σχῆμα δεικνὺν τὰ κύρια τμήματα πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρος

\* Παροῦσα διεύθυνσις: Ἑλληνικὴ Ἐπιτροπὴ Ἀτομικῆς Ἐνεργείας.

Ὁ πυρηνικὸς ἀντιδραστήρ, δύναται νὰ θεωρηθῆ ὅτι συνίσταται βασικῶς ἐκ τῶν κάτωθι τμημάτων (σχ. 1):

1) *Καρδιά τοῦ Ἀντιδραστήρος.* Αὕτη εἶναι τὸ κύριον μέρος τοῦ ἀντιδραστήρος, ἀποτελεῖται δὲ ἐκ *σχασίμου ὕλης*. Ἐντὸς τῆς καρδίας λαμβάνει χώραν αὐτοσυντηρουμένη ἀλυσωτὴ ἀντίδρασις σχάσεως τῶν πυρῆνων τῶν ἀτόμων τῆς σχασίμου ὕλης. Ἡ σχασίμος ὕλη εὐρίσκεται εἴτε ὑπὸ μορφήν αὐτοτελῶν μονάδων, εἴτε ἐν διασπορᾷ ἐντὸς ρευστοῦ τινὸς ἢ καὶ στερεοῦ. Εἰς τοὺς λειτουργούντας διὰ θερμικῶν νετρονίων ἀντιδραστήρας, ἡ σχασίμος ὕλη εὐρίσκεται ἀναμειγμένη πλήρως ἢ εἰς διακρίτους μονάδας μετὰ τοῦ *ἐπιβραδυνιοῦ*. Οὗτος ἔχει τὴν ἰκανότητα νὰ ἐπιβραδύνῃ τὰ ταχέα νετρόνια καὶ νὰ τὰ καθιστᾷ θερμικά. Ἡ καρδιά περιέχει ἐπίσης τὰ *στοιχεῖα ἐλέγχου*, ἅτινα ρυθμίζουν τὴν λειτουργίαν τοῦ ἀντιδραστήρος.

2) *Ἀνακλαστήρ.* Οὗτος περιβάλλει τὴν καρδίαν καὶ ἔχει σκοπὸν τὴν ἐπιστροφήν τῶν νετρονίων, ἅτινα διαφεύγουν ἐξ αὐτῆς.

3) *Θώραξ.* Ἡ καρδιά μετὰ τοῦ ἀνακλαστήρος περιβάλλεται διὰ τοῦ θώρακος, ὅστις ἐμποδίζει τὴν διαφυγὴν τῶν ραδιοακτινοβολιῶν, αἱ ὁποῖαι παράγονται κατὰ τὴν λειτουργίαν τοῦ ἀντιδραστήρος.

Ἐὰν ἐζητήτῳ ὁ ὀρισμὸς τοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρος, θὰ ἠδύνατο νὰ διατυπωθῆ οὗτος, ὡς ἀκολούθως:

*Πυρηνικὸς ἀντιδραστήρ, καλεῖται σύστημα ἀποτελούμενον ἐκ καταλλήλων ὕλικῶν τμημάτων, διατεταγμένων κατὰ τοιοῦτον τρόπον, οὕτως ὥστε νὰ δύναται νὰ λαμβάνῃ χώραν ἐντὸς τούτου, αὐτοσυντηρουμένη ἀλυσωτὴ ἀντίδρασις σχάσεως ἀτομικῶν πυρῆνων διὰ νετρονίων.*

Ἀπὸ πλευρᾶς θεωρίας, τὸ σύστημα τοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρος ἀκολουθεῖ νόμους, οἱ ὁποῖοι ὑπάγονται μᾶλλον εἰς τὴν Κλασσικὴν Φυσικὴν, παρά εἰς τὴν Πυρηνικὴν Φυσικὴν. Οὕτω, διέπεται ὑπὸ νόμων τῆς θερμικῆς διαχύσεως, τῆς ἀπορρο-

φήσεως και σκεδάσεως του φωτός, της χημικής θερμοδυναμικής και της κινητικής των ρευστών.

### Ταξινόμησης των Πυρηνικών Αντιδραστήρων

Αναλόγως της φύσεως των υλικών τμημάτων του αντιδραστήρος, της διατάξεως τούτων, ως και του σκοπού λειτουργίας εκάστου αντιδραστήρος, δυνάμεθα να κατατάξωμεν τούτους εις διαφόρους κατηγορίας.

Ούτως, από πλευράς σκοπού λειτουργίας κατατασσόμενοι, οι πυρηνικοί αντιδραστήρες διακρίνονται εις *Αντιδραστήρας Έρεύνης* και *Αντιδραστήρας Ίσχύος*.

Οι *αντιδραστήρες έρεύνης* χρησιμοποιούνται δια την εκτέλεσιν πειραμάτων της Πυρηνικής Έπιστήμης. Ήτοι, δια των παραγομένων υπ' αυτών νετρονίων και ακτίνων γ, εκτελούνται πειράματα των Πυρηνικών κλάδων της Φυσικής, της Χημείας και της Βιολογίας ως και άλλων συναφών επιστημών. Μεταξύ των αντιδραστήρων έρεύνης, συγκαταλέγονται και οι Έκπαιδευτικοί Αντιδραστήρες, οτινες χρησιμοποιούνται δια την εκπαίδευσιν των επιστημόνων και τεχνικών των αντιδραστήρων, εις την λειτουργίαν και τον έλεγχον του αντιδραστήρος, εις την οργανολογίαν τούτου, εις την Πυρηνικήν Μηχανολογίαν και εις την Φυσικήν του Αντιδραστήρος. Επίσης, ως αντιδραστήρ έρεύνης, δύναται να θεωρηθῆ ὁ *Αντιδραστήρ-Πείραμα*, ὁ ὁποῖος κατασκευάζεται πρὸς παρακολούθησιν τῆς λειτουργίας ἐν μικρῷ, προκειμένου νὰ κατασκευασθῆ μεγάλος αντιδραστήρ τοῦ αὐτοῦ τύπου.

Οι *αντιδραστήρες ισχύος* χρησιμοποιούνται δια την μετατροπὴν τῆς παραγομένης ἐκ τῆς σχάσεως ἐνεργείας εἰς ὠφέλιμον ἔργον. Τὸ ἔργον τοῦτο, ἢ μετατρέπεται εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν τῆ βολθεία ἠλεκτρογεννητριάς, ἢ ἀπ' εὐθείας εἰς μηχανικὸν ἔργον διὰ στροβιλοκινητήρων.

Ἀπὸ πλευρᾶς *σχασίμου ὕλης*, οἱ πυρηνικοὶ αντιδραστήρες διακρίνονται εἰς αντιδραστήρας καταναλισκοντας φυσικὸν οὐράνιον, οὐράνιον ἐμπλουτισμένον εἰς τὸ ἰσότοπον τοῦ  $U^{235}$ , οὐράνιον-233, πλουτώνιον-239, ὡς καὶ εἰς ἐκείνους οἵτινες παράγουν ταύτοχρόνως νέον σχασίμον ὑλικόν, ἥτοι  $Pu^{239}$  ἐκ τοῦ  $U^{238}$ , ἢ  $U^{233}$  ἐκ τοῦ  $Th^{232}$ .

Αναλόγως τῆς φυσικῆς καταστάσεως τῆς καρδίας τοῦ αντιδραστήρος, διακρίνομεν τούτους εἰς *Ὁμογενεῖς* καὶ *Ἐτερογενεῖς*. Οὕτως, ἡ καρδία τῶν ὁμογενῶν αντιδραστήρων συνίσταται ἐξ ὁμογενοῦς μίγματος ἢ διαλύματος ἢ ἀπαιωρήματος ἢ κράμματος ἐν ὑγρῷ ἢ στερεῷ καταστάσει, τῆς σχασίμου ὕλης μετὰ τοῦ ἐπιβραδυντοῦ. Ἀντιθέτως, οἱ ἕτερογενεῖς αντιδραστήρες περιέχουν καρδίαν, ἣτις συνίσταται ἐκ κεχωρισμένων τμημάτων σχασίμου ὕλης καὶ ἐπιβραδυντοῦ, ὡς π. χ. ράβδοι οὐραίου ἐντὸς βαρέος ὕδατος.

Ὡς πρὸς τὴν *Φυσικὴν τοῦ Αντιδραστήρος*, ἔχομεν αντιδραστήρας λειτουργούντας διὰ θερμικῶν νετρονίων, διὰ ταχέων νετρονίων ὡς καὶ δι' ἐνδιαμέσου ἐνεργείας νετρονίων.

### ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΟΣ

Οἱ διέποντες τὴν λειτουργίαν τοῦ πυρηνικοῦ αντιδραστήρος νόμοι, ἀνήκουν, ὡς ἀνεφέρθη, μᾶλλον εἰς κλάδους τῆς Κλασσικῆς Φυσικῆς παρά τῆς Πυρηνικῆς. Πάντα τὰ ἀφορῶντα τὴν ἀνάλυσιν τῶν προβλημάτων τοῦ αντιδραστήρος, τὴν σύνθεσιν τούτου, τὴν δυναμικὴν καὶ κινητικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος τοῦ αντιδραστήρος, τὰ προβλήματα λειτουργίας καὶ ἐλέγχου τούτου, συνιστοῦν τὴν λεγομένην Θεωρίαν ἢ Φυσικὴν τοῦ Πυρηνικοῦ Αντιδραστήρος.

Οἱ νόμοι τῆς Θεωρίας τοῦ Αντιδραστήρος ἀποτελοῦν πολυπλόκους μαθηματικὰς ἐκφράσεις, διὰ τὴν ἐπίλυσιν τῶν ὁποίων ἀπαιτεῖται πολλάκις ἡ χρῆσις ἠλεκτρονικοῦ ἐγκεφάλου. Κατωτέρω, θὰ ἐπιχειρηθῆ ἡ ἀνασκόπησις τῶν βασικῶν χαρακτηριστικῶν τοῦ συστήματος τοῦ αντιδραστήρος, ἥτοι τὸ φαινόμενον τῆς σχάσεως, ἡ ἐπιβράδυνσις τῶν νετρονίων, ἡ διάχυσις τούτων καὶ ἡ ἀνάκλασις ἐκ τοῦ περιβάλλοντος τὴν καρδίαν ἀνακλαστήρος, ἡ διατήρησις τοῦ φαινομένου τῆς σχάσεως ὡς αὐτοδυναμοῦ ἄλυσωτῆς ἀντιδράσεως, ἡ λειτουργία καὶ ὁ ἔλεγχος τοῦ αντιδραστήρος, ὡς καὶ ἡ ἰσχὺς τούτου.

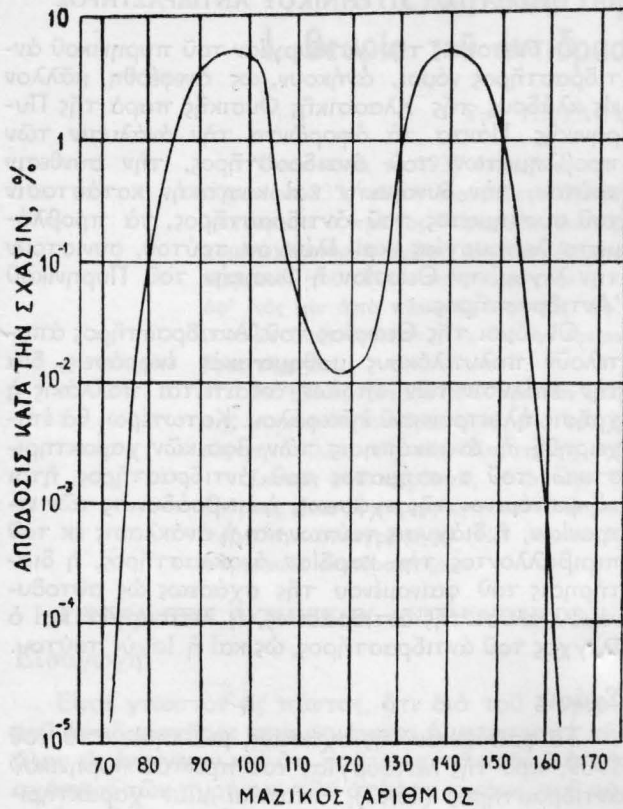
### Σχάσις

Τὸ φαινόμενον τῆς σχάσεως, μελετηθὲν ἀπὸ τοῦ 1939, πρὸ τῆς λειτουργίας τοῦ πρώτου πυρηνικοῦ αντιδραστήρος (1942), ἀποτελεῖ μίαν χαρακτηριστικὴν ἀντίδρασιν τῆς Πυρηνικῆς Χημείας, ἐπιστήμης ἀδελφῆς τῆς Πυρηνικῆς Φυσικῆς.

Ἡ σχάσις, ἣτις εἶναι ἐξόργος πυρηνικὴ ἀντίδρασις ἐπιτυγχάνεται εἰς τὸ οὐράνιον καὶ εἰς πλεῖστα τῶν ὑπερουρανίων στοιχείων, ὄχι μόνον διὰ νετρονίων, ἀλλὰ καὶ δι' ἄλλων στοιχειωδῶν σωματίων καταλλήλως ἐπιταχυνθέντων. Ἡ λειτουργία ὅμως τῶν πυρηνικῶν αντιδραστήρων βασίζεται ἐπὶ τῆς σχάσεως ἰσοτόπων τοῦ οὐραίου ἢ τοῦ πλουτωνίου διὰ νετρονίων, δι' ὁ καὶ περιοριζόμεθα εἰς τὴν περιγραφὴν μόνον τοῦ φαινομένου τούτου.

Ὡς γνωστόν, ὁ πυρὴν τοῦ ατόμου τοῦ ἰσοτόπου τοῦ οὐραίου  $U^{235}$ , περιέχει 92 πρωτόνια καὶ 143 νετρόνια. Τὰ 235 ταῦτα νουκλεόνια, εὑρίσκονται ὑπὸ μορφήν ὁμοειδῶν ζευγῶν, ἥτοι 46 ζευγῶν πρωτονίων καὶ 71 ζευγῶν νετρονίων, ἀπομένοντος ἑνὸς ἀσυζεύκτου νετρονίου. Ἐὰν νετρόνιον ἐλαχίστης κινητικῆς ἐνεργείας εἰσέλθῃ ἐντὸς τοῦ πυρῆνος τοῦ  $U^{235}$ , ὑπάρχει πιθανότης νὰ σχηματίσῃ μετὰ τοῦ μονήρους νετρονίου τοῦ πυρῆνος, ζεύγος. Οὕτω, τὸ νετρόνιον ἐνσωματοῦται εἰς τὸν πυρῆνα, σχηματιζομένου τοῦ *παραγώγου πυρῆνος*  $U^{236}$ . Κατὰ τὸν σχηματισμὸν ὅμως τοῦ ζεύγους τῶν νετρονίων, ἐκλύεται ποσὸν ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον προσφερόμενον εἰς τὸν πυρῆνα, φέρει τούτον εἰς τὴν κατάστασιν τῆς διεγέρσεως. Ἡ διεγερσις αὕτη δύναται νὰ προκαλέσῃ σχάσιν τοῦ πυρῆνος.

Ἡ ἀντίδρασις τῆς σχάσεως, ἣτις συνίσταται εἰς τομὴν τοῦ πυρῆνος  $U^{235}$  εἰς δύο νέους πυρῆνας, δὲν εἶναι συμμετρικὸν φαινόμενον, δηλαδὴ δὲν παράγονται δι' αὐτῆς δύο πυρῆνες τοῦ αὐτοῦ μαζικοῦ ἀρι-

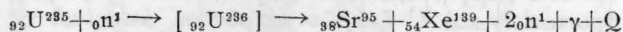


Σχ. 2. Καμπύλη αποδόσεως τῶν προϊόντων τῆς σχάσεως συναρτήσεως τοῦ μαζικοῦ ἀριθμοῦ των

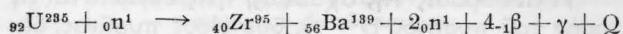
θμοῦ. Ἀντιθέτως, τὰ προϊόντα τῆς σχάσεως, ἅτινα δὲν εἶναι πάντοτε τὰ αὐτά, ἔχουν μαζικὸν ἀριθμὸν παραπλήσιον τοῦ 95 καὶ 139 (σχ. 2).

Ἐκτὸς τῶν δύο τούτων πυρήνων, κατὰ τὴν σχάσιν ἐλευθεροῦνται καὶ 2 ἕως 5 νετρόνια. Τὰ προϊόντα τῆς σχάσεως κατὰ τοὺς ποικίλους συνδυασμοὺς (μαζικοὶ ἀριθμοὶ 94–138, 95–139 κλπ.) ἀνέρχονται εἰς 200 καὶ πλέον, εἶναι δὲ ραδιενεργά, ἐκπέμποντα ἀκτινοβολίαν β καὶ γ.

Οὕτως, ἡ σχάσις τοῦ  $U^{235}$  δύναται νὰ λάβῃ χώραν κατὰ ἓνα συνδυασμὸν ὡς ἀκολούθως:



Ἡ διάρκεια τῆς ὑπάρξεως τοῦ παραγώγου πυρήνος  $U^{236}$  εἶναι  $10^{-14}$  sec. Τὰ προϊόντα τῆς σχάσεως  ${}_{38}Sr^{95}$  καὶ  ${}_{54}Xe^{139}$ , διασπῶνται ἐκπέμποντα ἀκτινοβολίαν β καὶ μετατρέπονται τάχιστα εἰς τὰ ραδιενεργὰ ἰσότοπα  ${}_{39}Y^{95}$  καὶ  ${}_{55}Cs^{139}$ , τὰ ὁποῖα μετατρέπονται εὐθὺς ἀμέσως εἰς τὰ ἐπίσης ραδιενεργὰ ἰσότοπα  ${}_{40}Zr^{95}$  καὶ  ${}_{56}Ba^{139}$ . Ἐπειδὴ ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῶν  ${}_{38}Sr^{95}$ ,  ${}_{54}Xe^{139}$ ,  ${}_{39}Y^{95}$  καὶ  ${}_{55}Cs^{139}$ , εἶναι λίαν βραχύς, δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν τὴν ὡς ἄνω σχάσιν, ὡς λαμβάνουσαν χώραν ἀπ' εὐθείας εἰς τὰ προϊόντα μεταστοιχειώσεως, ἥτοι:



ὅπου Q ἡ ἐκλυομένη κατὰ τὴν σχάσιν ἐνέργεια. Αὕτη, δι' ἀπ' εὐθείας μετρήσεως, ἀνέρχεται εἰς 200

MeV\* περίπου ἀνὰ σχάσιν καὶ συνίσταται ἐκ τῶν ἐπὶ μέρους ἐνεργειῶν τῶν προϊόντων τῆς σχάσεως, ἥτοι:

Κινητικὴ ἐνέργεια τῶν 2 νέων πυρήνων	167 MeV
Ἐνέργεια τῶν 2 νετρονίων	5 »
Ἐνέργεια τῶν ἀκτίνων-γ	6 »
Ἐνέργεια τῶν ἀκτίνων-β	20 »

Ἐπιπροσέτι ὀλικὴ ἐνέργεια . . . . . 198 MeV

Ἐπίσης, ἂν ἐξετάσωμεν τὰς ἀτομικὰς μάζας τῶν ἀντιδρώντων καὶ τῶν προϊόντων τῆς σχάσεως, παρατηροῦμεν ὅτι:

$$U^{235} = 235,1175$$

$$n = 1,00898$$

Ἄθροισμα μάζης ἀντιδρώντων = 236,12648

$$Zr^{95} = 94,9379$$

$$Ba^{139} = 138,9521$$

$$2n = 2,01797$$

Ἄθροισμα μάζης προϊόντων = 235,90697

καὶ δι' ἀφαιρέσεως τῶν προκυπτόντων ἀριθμῶν, ἔχομεν

$$236,12648 - 235,90697 = 0,21951$$

Ἦτοι κατὰ τὴν ἀνωτέρω σχάσιν παρατηρεῖται ἔλλειμμα μάζης 0,21951 μονάδων ἀτομικῆς μάζης\*\*, εἰς βάρους τῶν προϊόντων, τὸ ὁποῖον ἐκφραζόμενον εἰς ἐνέργειαν συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Einstein  $E = MC^2$ , ἰσοῦται πρὸς

$$0,21951 \times 931 = 204 \text{ MeV}$$

Οὕτω, παρατηροῦμεν κατὰ προσέγγισιν σύμπτωσιν ἀποτελεσμάτων δι' ἀπ' εὐθείας μετρήσεως τῶν ἐνεργειῶν καὶ δι' ἐμμέσου μετρήσεως ἐκ τοῦ ἐξαφανισθέντος ποσοῦ μάζης ὅπερ μετετέραπη εἰς ἐνέργειαν.

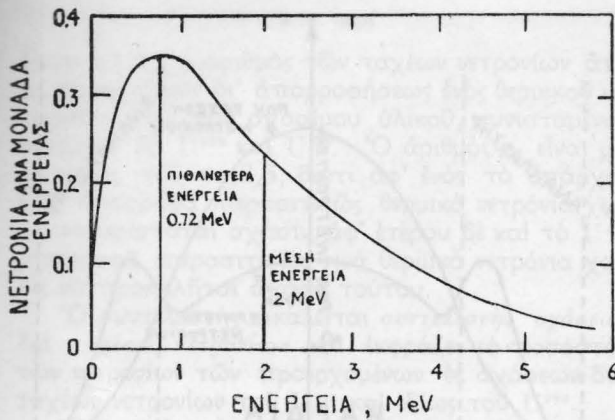
Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων, προκύπτει ὅτι, ἐξ ἐκάστου γραμμαρίου σχαζομένου  $U^{235}$ , ἀποδίδεται ἐνέργεια  $8 \times 10^{17}$  ἐργίων, ἐνῶ ὡς γνωστὸν ἡ πλέον ἐνεργειακὴ ἀντίδρασις μοριακῆς χημείας, δηλαδὴ ἡ ὀξειδωσις (ἐκρηξις) τοῦ τρινιτροτολουολίου (TNT) ἀποδίδει ἐνέργειαν  $1,8 \times 10^{11}$  ἐργίων ἀνὰ γραμμάριον TNT.

### Ἐπιβράδυνσις τῶν νετρονίων

Κατὰ τὴν σχάσιν τοῦ  $U^{235}$ , ὡς ἀνεφέρθη ἀνωτέρω, ἐκτὸς τῶν δύο πυρήνων ἐλευθεροῦνται συγχρόνως καὶ 2 ἕως 5 νετρόνια, κατὰ μέσον δὲ ὄρον  $\nu = 2,5$ .

\* 1 MeV = 1 000 000 eV. Διὰ τοῦ συμβόλου eV ὑποδηλοῦται ἡ μονὰς ἐνεργείας ἠλεκτρονιον-βόλτ, ἀντιστοιχοῦσα πρὸς τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τὴν ὁποῖαν ἀποκτᾷ ἠλεκτρόνιον κινούμενον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν διαφορᾶς δυναμικοῦ 1 βόλτ.

\*\* Ἡ μονὰς ἀτομικῆς μάζης ἰσοῦται πρὸς τὸ 1/16 τῆς μάζης τοῦ ἰσοτόπου τοῦ ὀξυγόνου  $O^{16}$ . Ἡ τελευταία αὕτη λαμβάνεται ἴση πρὸς 16,000000.



Σχ. 3. Κατανομή ενέργειας των νετρονίων της σχάσεως

Ἡ ἐνέργεια ἐκάστου ἐκ τῶν νετρονίων τούτων, τῶν παρεχομένων εἰς τὸ σύστημα τοῦ ἀντιδραστήρος, κυμαίνεται ἀπὸ 0,1 ἕως 10 MeV. Ἡ ἐνέργεια τῶν νετρονίων τῆς σχάσεως, ἀτινα καλοῦνται *ταχέα νετρόνια*, παρουσιάζει, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 3, κατὰ προσέγγισιν κατανομὴν κατὰ Maxwell-Boltzmann. Ἐκ τῆς καμπύλης ταύτης, ἐμφαίνεται ὅτι ἡ πιθανότερα ἐνέργεια τῶν νετρονίων τῆς σχάσεως, εἶναι 0,72 MeV, ἐνῶ κατὰ μέσον ὄρον ἡ ἐνέργεια εἶναι 2 MeV.

Τὰ ταχέα νετρόνια δὲν δύνανται νὰ προκαλέσουν σχάσιν εἰμὴ μόνον μικροῦ ποσοστοῦ πυρήνων  $U^{235}$ , ἐνῶ ἀντιθέτως προκαλοῦν σχάσιν τοῦ  $U^{238}$  (ἀντιδραστήρες διὰ ταχέων νετρονίων). Οὕτω, προκειμένου τὰ ἐκ τῆς σχάσεως νετρόνια νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ νέας σχάσεις  $U^{235}$ , δεόν ὅπως ἐπιβραδυνθοῦν καὶ ἀποκτήσουν τὴν ἐλαχίστην δυνατὴν ἐνέργειαν διὰ τὴν ὑπάρχουσαν θερμοκρασίαν. Τὰ πλήρως ἐπιβραδυνθέντα νετρόνια καλοῦνται *θερμικά*, ἢ δὲ ἐνέργειά των κατανέμεται κατὰ Maxwell-Boltzmann, τῆς μέσης ἐνέργειας οὗσης 0,025 eV.

Οὕτως εἰς ἓν σύστημα ἀντιδραστήρος, τὸ ὁποῖον λειτουργεῖ διὰ τῆς σχάσεως  $U^{235}$ , εἶναι ἀπαραίτητος ἡ ὑπαρξίς ἐπιβραδυντοῦ. Τὰ χρησιμοποιούμενα ὡς ἐπιβραδυντὰ ὑλικά, συνίστανται ἐκ χημικῶν στοιχείων μικροῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ ( $H_2, D_2, Be, C$ ) τὰ ὁποῖα ὁμως πρέπει νὰ παρουσιάζουν μικρὰν *ἐνεργὸν διατομὴν* ἀπορροφῆσεως νετρονίων. Διὰ τοῦ ὄρου ἐνεργὸς διατομὴ, ἐκφράζεται εἰς τὴν Πυρηνικὴν Ἐπιστήμην ἡ πιθανότης τοῦ νὰ συμβῇ ἐν πυρηνικὸν φαινόμενον, π. χ. ἡ ἀπορρόφησις νετρονίου ὑπὸ τινος πυρήνος, ἢ ἐλαστικὴ κρούσις νετρονίου μετὰ τινος πυρήνος κλπ. Ἡ πιθανότης αὕτη παρίσταται δι' ἐπιφανείας ἐχούσης ὡς μονάδα τὴν barn, ἥτις ἰσοῦται πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν  $10^{24} \text{ cm}^{-2}$ .

Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἐπιβραδύνσεως τῶν νετρονίων εἰς τὸ σύστημα τοῦ ἀντιδραστήρος, συνίσταται ἐξ ἐλαστικῶν κυρίως κρούσεων τῶν νετρονίων μετὰ τῶν πυρήνων τῶν ἀτόμων τοῦ ἐπιβραδυντοῦ, συμπεριφερομένων ἀμφοτέρων ὡς ἐλαστικῶν σφαιρῶν. Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται *σκέδασις τῶν νετρονίων*. Κατὰ τὰς συγκρούσεις ταύτας, ἰσχύουν νόμοι τῆς

Κλασσικῆς Μηχανικῆς, ἥτοι ἡ ἀρχὴ τῆς διατηρήσεως τῆς ὀρμῆς καὶ τῆς ἐνεργείας. Πράγματι, ἂν νετρόνιον κινούμενον καὶ συγκρούμενον μετὰ τινος πυρήνος μάζης  $A$  (μαζικὸς ἀριθμὸς) ἀποκτήσῃ ταχύτητα  $v_v$ , ἡ ὀρμὴ του (γινόμενον ταχύτητος ἐπὶ μάζαν  $M$ ) θὰ εἶναι  $v_v \times M$  ὅπου  $M=1$ , ἐνῶ ἡ ὀρμὴ τοῦ πυρήνος ἔχοντος ταχύτητα  $v_\pi$  θὰ εἶναι  $v_\pi \times A$  (μᾶζα  $M=A$ ). Συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν τῆς διατηρήσεως τῆς ὀρμῆς, αἱ δύο αὗται ἀνακρούμεναι σφαῖραι θὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν ὀρμὴν, ἥτοι

$$v_v = v_\pi \times A$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης, παρατηροῦμεν ὅτι, ὅσον μικροτέρου μαζικοῦ ἀριθμοῦ  $A$  εἶναι ὁ πυρῆν, τόσοον μεγαλυτέρα θὰ εἶναι ἡ ταχύτης τούτου μετὰ τὴν σύγκρουσιν καὶ ἐπομένως τόσοον μεγαλυτέρα ἡ ἀπώλεια ἐνεργείας τοῦ νετρονίου, τὸ ὁποῖον οὕτως ἐπιβραδύνεται. Ἐὰν ὁ ἐπιβραδυντὴς εἶναι κοινὸν ὕδωρ  $H_2O$ , τότε τὰ νετρόνια εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπιβραδυνθοῦν διὰ μιᾶς μόνον κρούσεως μετὰ τῶν πυρήνων τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου, λόγω ἀκριβῶς τοῦ μικροῦ μαζικοῦ ἀριθμοῦ τούτου. Βεβαίως ἡ μεταφορὰ ἐνεργείας ἐκ τῶν νετρονίων εἰς τοὺς πυρήνας τῶν ἐπιβραδυντῶν, ἐξαρτᾶται καὶ ἐκ τῆς γωνίας ἣν σχηματίζει ἡ τροχιά τοῦ ἀνακρουομένου πυρήνος μετὰ τῆς ἀρχικῆς τροχιάς τοῦ ἐπιπίπτοντος νετρονίου. Ἡ μεταφορὰ αὕτη ἔχει τὴν μεγίστην τιμὴν, ὅταν ἡ γωνία εἶναι  $180^\circ$ , δηλαδὴ διὰ μίαν κατὰ μέτωπον σύγκρουσιν.

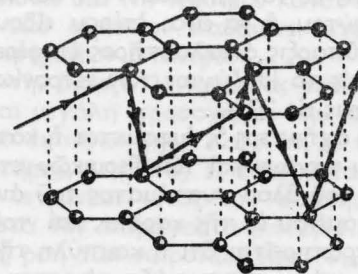
Ὡς ἐπιβραδυντὰ χρησιμοποιοῦνται τὸ κοινὸν ὕδωρ, τὸ βαρὺ ὕδωρ, ὁ γραφίτης, πειραματικῶς δὲ τὸ βηρύλιον.

### Διάχυσις τῶν νετρονίων

Παράλληλως πρὸς τὴν ἐπιβραδύνσιν τῶν νετρονίων, εἰς τὸ σύστημα τοῦ ἀντιδραστήρος λαμβάνει χώραν καὶ ἕτερον, μακροτέρας ὁμως διαρκείας φαινόμενον. Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται *διάχυσις τῶν νετρονίων*.

Ἡ διάχυσις αὕτη ἀκολουθεῖ νόμους παραπλησίους τῆς μοριακῆς διαχύσεως τῶν ἀερίων ἢ τῆς διαχύσεως τῆς θερμότητος. Οὕτως, εἰς γενικὰς γραμμάς, τὰ διαχεόμενα νετρόνια μετακινοῦνται πρὸς χώρους μικροτέρας πυκνότητος νετρονίων, ὅπως ἐν ἀέριον διαχέεται ἀραιούμενον συνεχῶς.

Τὸ φαινόμενον τῆς διαχύσεως εἶναι συνέπεια τῶν ἀλλεπαλλήλων συγκρούσεων τῶν νετρονίων μετὰ τῶν πυρήνων τῶν ἀτόμων τοῦ συστήματος τοῦ ἀντιδραστήρος. Ἡ τροχιά διαχύσεως ἐκάστου νετρο-



Σχ. 4. Τροχιά διαχύσεως νετρονίου ἐντὸς γραφίτου

νίου συνίσταται, λόγω τών συγκρούσεων τούτων, εκ μιᾶς τεθλασμένης γραμμῆς ἐξ ἀνίσων εὐθειῶν (σχ. 4), ἥτις ἄρχεται ἐκ τοῦ σημείου τῆς σχάσεως καὶ περατοῦται εἰς τι σημεῖον, ὅπου τὸ νετρόνιον συλλαμβάνεται ἐξ ἄλλου πυρῆνος εἴτε διὰ νὰ προκαλέσῃ νέαν σχάσιν, εἴτε διὰ νὰ χαθῆ ἐκ τοῦ συστήματος λόγω παρασιτικῆς ἀπορρόφησης. Ἐπίσης λόγω τῆς διαχύσεως, πολλὰ νετρόνια ἐκφεύγουν τοῦ συστήματος. Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται *διαρροή*.

Εἰς τὸ σύστημα τοῦ ἀντιδραστήρος λαμβάνουν χώραν ἀπὸ ποσοτικῆς πλευρᾶς, τρία φαινόμενα ἔχοντα σχέσιν μὲ τὴν οἰκονομίαν νετρονίων:

1) *Παραγωγή* νετρονίων λόγω σχάσεων ἢ καὶ πιθανῶν ἄλλων πυρηνοχημικῶν ἀντιδράσεων ἔχουσῶν ὡς προϊόν νετρόνια. 2) *Ἀπορρόφησης* νετρονίων καὶ πρόκλησις νέων σχάσεων ἢ παρασιτικῆ ἀπορρόφησης. 3) *Διαρροή* νετρονίων ἐκ τοῦ συστήματος.

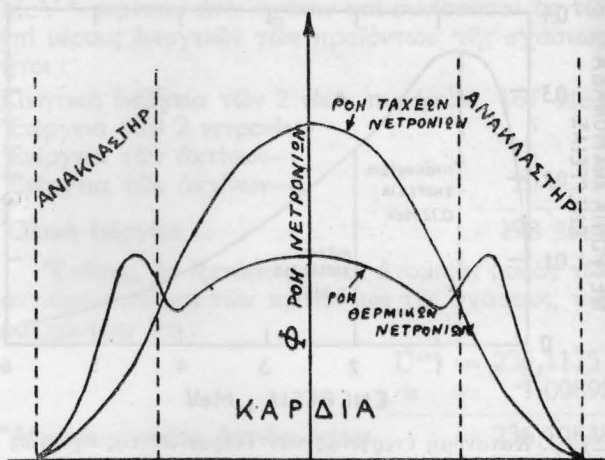
Προκειμένου νὰ καταγράψωμεν τὴν σχέσιν ἥτις συνδέει τὴν παραγωγὴν καὶ ἀπώλειαν τῶν νετρονίων, ἔχουσαν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μεταβολὴν τῆς πυκνότητος νετρονίων εἰς τινα δεδομένον ὄγκον, θὰ χρησιμοποιήσωμεν θετικὸν σημεῖον διὰ τὴν παραγωγὴν καὶ ἀρνητικὸν διὰ τὰ ἄλλα δύο φαινόμενα τῆς ἀπωλείας νετρονίων. Οὕτως, ἡ μεταβολὴ τῆς πυκνότητος τῶν νετρονίων συναρτῆσει τοῦ χρόνου  $\frac{dn}{dt}$ , διὰ δεδομένον ὄγκον, ἰσοῦται πρὸς

$$\frac{dn}{dt} = \text{Παραγωγή} - \text{Ἀπορρόφησης} - \text{Διαρροή}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη καλεῖται ἰσοζύγιον νετρονίων καὶ ἀποτελεῖ θεμελιώδη ποσοτικὴν ἔκφρασιν. Ἐὰν ἡ παραγωγὴ ὑπερβαίη τὰς ἀπωλείας εἰς νετρόνια, τότε ἔχομεν συνεχῆ αὐξήσιν τῆς πυκνότητος τούτων, ἐνῶ ἀντιθέτως ἔχομεν ἐλάττωσιν, διὰ μικροτέραν παραγωγὴν ἔναντι τῶν ἀπωλειῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἡ παραγωγὴ ἰσοῦται πρὸς τὰς ἀπωλείας, ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν, ὅποτε λέγομεν ὅτι τὸ σύστημα τοῦ ἀντιδραστήρος εὐρίσκειται εἰς *σταθερὰν κατὰστασιν*.

Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ λόγω διαχύσεως διαρροὴ τῶν νετρονίων, ἐπιφέρει διαταραχὴν ἀπὸ πλευρᾶς οἰκονομίας εἰς τὸ σύστημα. Πρὸς ἐλάττωσιν κατὰ τὸ δυνατόν τῆς διαρροῆς νετρονίων, ἡ καρδιά τοῦ ἀντιδραστήρος περιβάλλεται διὰ τοῦ ἀνακλαστήρος, ἔχοντος τὴν ἰκανότητα νὰ ἐπιστρέφῃ εἰς τὸ σύστημα τὰ διαφεύγοντα νετρόνια, διὰ τοῦ ἰδίου φαινομένου τῆς διαχύσεως. Ὁ ἀνακλαστήρ δύναται νὰ εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τὸν ἐπιβραδυντὴν καὶ νὰ ἀποτελῇ συνέχεια τούτου, ἢ νὰ εἶναι ἐτέρου εἴδους ἐπιβραδυντῆς. Ἡ ὑπαρξίς ἀνακλαστήρος ἐπιφέρει σοβαρὰν οἰκονομίαν εἰς τὸ ἰσοζύγιον τῶν νετρονίων, ἀνερχομένη ποσὸς εἰς 20%.

Ἐκ τοῦ σχήματος 5, ἐμφαίνεται ἡ κατανομὴ τῆς ροῆς  $\Phi$  τῶν ταχέων καὶ τῶν θερμικῶν νετρονίων διὰ τινα τομὴν τοῦ ὅλου συστήματος τοῦ ἀντιδραστήρος, συνισταμένου ἐκ τῆς καρδίας καὶ τοῦ ἀνακλαστήρος. Παρατηρεῖται ὅτι ἡ καμπύλη τῆς ροῆς τῶν ταχέων νετρονίων, παρουσιάζει μέγιστον εἰς τὸ κέντρον τοῦ συστήματος, ὅπου λαμβάνουν χώραν αἱ



Σχ. 5. Κατανομὴ τῆς ροῆς νετρονίων εἰς τὸ σύστημα τοῦ ἀντιδραστήρος

περισσότεραι σχάσεις. Ἀντιθέτως, ἡ καμπύλη τῆς ροῆς τῶν θερμικῶν νετρονίων ἔχει δύο διάκριτα μέγιστα εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ἀνακλαστήρος, ἀμέσως μετὰ τὴν ὀριακὴν ἐπιφάνειαν τῆς καρδίας. Τοῦτο συμβαίνει διότι εἰς τὰ σημεία ταῦτα, τὸ πλεῖστον τῶν ἐξερχομένων τῆς καρδίας νετρονίων, εἶναι ἤδη πλήρως ἐπιβραδυνθέν, ἐνῶ ἀφ' ἐτέρου τὰ ἐπιστρέφοντα ἐκ τοῦ ἀνακλαστήρος εἰς τὴν καρδίαν νετρόνια, εἶναι καὶ αὐτὰ κατὰ μέγιστον ποσοστὸν θερμικά. Διὰ τοῦ ὅρου *ροὴ νετρονίων*  $\Phi$  καλεῖται τὸ γινόμενον  $n\nu$ , ἥτοι τῆς πυκνότητος νετρονίων  $n$  ἐπὶ τὴν ταχύτητα τούτων  $\nu$ .

#### Αὐτοσυντηρουμένη ἀλυσωτὴ ἀντίδρασις σχάσεων

Διὰ τῆς σχάσεως ἑνὸς πυρῆνος  $U^{235}$ , προκύπτουν, ὡς ἀνεφέρθη, κατὰ μέσον ὄρον  $\nu = 2,5$  νετρόνια. Οὕτω διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν αὐτοσυντηρουμένην ἀντίδρασιν εἰς τὸ σύστημα τοῦ ἀντιδραστήρος, δεόν ὅπως μετὰ τὴν ἐπιβραδυνσιν καὶ διάχυσιν τῶν 2,5 νετρονίων, ἔν τουλάχιστον νετρόνιον, προκαλέσῃ ἑτέραν σχάσιν πυρῆνος  $U^{235}$ , ἐκ τῆς ὁποίας θὰ προκύψουν 2,5 νετρόνια, ἐπαναλαμβανομένου τοῦ ἰδίου φαινομένου συνεχῶς.

Ἡ συνθήκη διὰ τὴν διατήρησιν μιᾶς τοιαύτης καταστάσεως, ἐκφράζεται διὰ τοῦ *παράγοντος πολλαπλασιασμοῦ*  $k$ , ὁ ὁποῖος παριστᾷ τὴν σχέσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν θερμικῶν νετρονίων μιᾶς γενεᾶς, ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν θερμικῶν νετρονίων τῆς ἀμέσως προηγουμένης γενεᾶς. Ἄν ὁ παράγων πολλαπλασιασμοῦ  $k$  ἰσοῦται μὲ τὴν μονάδα ἢ εἶναι ὀλίγον μεγαλύτερος ταύτης, τότε εἶναι δυνατόν νὰ ὑπάρξῃ αὐτοσυντηρουμένη ἀλυσωτὴ ἀντίδρασις, διότι εἰς δεδομένην στιγμὴν παράγονται τόσα νετρόνια ὅσα παρήχθησαν εἰς τὴν ἀμέσως προηγουμένην γενεάν. Ἄν ὁμως τὸ  $k$  εἶναι μικρότερον τῆς μονάδος, ἔστω καὶ κατ' ἐλάχιστον, τότε εἶναι ἀδύνατον νὰ ὑπάρξῃ αὐτοσυντηρουμένη ἀλυσωτὴ ἀντίδρασις, διότι ὁ ρυθμὸς τῶν σχάσεων ἐλαττοῦται συνεχῶς.

Ὁ παράγων πολλαπλασιασμοῦ ἰσοῦται πρὸς

$$k = \eta \rho f$$

όπου η είναι ο αριθμός των ταχέων νετρονίων άτινα προκύπτουν δι' άπορροφήσεως ενός θερμικού νετρονίου υπό του σχασίμου ύλικού, συνισταμένου συνήθως έξ  $U^{235}$  και  $U^{238}$ . Ο αριθμός η είναι μικρότερος του  $\nu=2,5$ , διότι άφ' ενός τού υπάρχον  $U^{238}$  άπορροφά παρασιτικώς θερμικά νετρόνια χωρίς νά ύφίσταται σχάσις, άφ' έτέρου δέ και τού  $U^{235}$  άπορροφά παρασιτικώς τινά θερμικά νετρόνια χωρίς νά προκαληται σχάσις τούτου.

Ο συντελεστής ε καλεΐται *συντελεστής σχάσεως δια ταχέων νετρονίων* και έκφράζει τού ποσοστόν τών νετρονίων τών προερχομένων έκ σχάσεων δια ταχέων νετρονίων τού  $U^{235}$  και ιδίως τού  $U^{238}$ .

Ο συντελεστής ρ παριστά τού ποσοστόν τών νετρονίων άτινα έπιβραδυνόμενα άπορροφώνται υπό τού  $U^{238}$  πριν καταστούν θερμικά, εις λίαν χαρκτηριστικήν περιοχήν τού φάσματος ένεργείας τών νετρονίων, εις ήν τού  $U^{238}$  παρουσιάζει μεγάλην ένεργόν διατομήν άπορροφήσεως νετρονίων.

Διά τού συντελεστού f έκφράζεται τού ποσοστόν τών άπορροφουμένων υπό τού σχασίμου ύλικού θερμικών νετρονίων, ώς πρός τού σύνολον τών άπορροφουμένων νετρονίων υπό πάντων, σχασίμων και μή, στοιχείων τού συστήματος τού αντιδραστήρος.

Ούτως, έάν θέλωμεν νά κατασκευάσωμεν ένα αντιδραστήρα, πρέπει νά εκλέξωμεν τās αριθμητικās τιμάς τών άνωτέρω τεσσάρων συντελεστών, δι' έπιλογής καταλλήλων ύλικών στοιχείων και ποσοτικών αναλογιών αυτών, ούτως ώστε ο παράγων πολλαπλασιασμοϋ νά ίσοϋται πρός τήν μονάδα. Η άνωτέρω έξίσωσις τών τεσσάρων συντελεστών, ίσχύει θεωρητικώς δια σύστημα αντιδραστήρος άπεράντων διαστάσεων.

Δι' αντιδραστήρας πεπερασμένων διαστάσεων, όπότε παρουσιάζεται και τού φαινόμενον τής διαρροής, εις τήν έξίσωσιν τών τεσσάρων συντελεστών ύπείσέρχεται και έτερος παράγων καλούμενος *πιθανότης μή διαρροής* Ρ. Εις τήν περίπτωση ταύτην, ο παράγων πολλαπλασιασμοϋ καλεΐται *ένεργός παράγων πολλαπλασιασμοϋ* και παριστάται δια τού  $k_{eff}$ , ίσοϋται δέ πρός

$$k_{eff} = kP$$

Η συνθήκη δια νά έχωμεν αυτοσυντηρουμένην αντίδρασιν είναι  $k_{eff} = 1$ . Εις τήν κατάστασιν ταύτην, τού σύστημα τού αντιδραστήρος καλεΐται *κρίσιμον*. Έάν  $k_{eff} > 1$  τότε τού σύστημα παρουσιάζει τάσιν αύξήσεως τής πυκνότητος τών νετρονίων και χαρακτηρίζεται ώς *υπερκρίσιμον*. Αντιθέτως δια  $k_{eff} < 1$ , ή πυκνότης τών νετρονίων έλαττοϋται συνεχώς και τού σύστημα είναι *υποκρίσιμον*.

Τού ποσόν τής μάζης τού σχασίμου ύλικού όπερ άντιστοιχεί εις τās κρίσιμους συνθήκας, καλεΐται *κρίσιμος μάζα*. Η κρίσιμος μάζα αντιδραστήρος περιέχοντος φυσικόν οϋράνιον (99,3%  $U^{238}$ , 0,7%  $U^{235}$ ) και βαρύ ύδωρ ώς έπιβραδυντήν, άνέρχεται εις τινας τόνους, ένω όταν περιέχη κοινόν ύδωρ είναι δεκάδες τινές τόνων. Ο λόγος τής άνάγκης ύπάρξεως τοσούτων μεγάλων μαζών φυσικού οϋρανίου,

είναι ότι τούτο περιέχει εις μικρόν ποσοστόν τού κυρίως σχάσιμον ίσότοπον  $U^{235}$ .

Αντιθέτως, δι' οϋράνιον έμπλουτισμένον εις  $U^{235}$  κατά 20%, ή κρίσιμος μάζα με έπιβραδυντήν κοινόν ύδωρ, είναι περίπου 4 χιλιογράμμα. Είναι αυτονόητον ότι πρός έλάττωσιν κατά τού δυνατόν τού συντελεστοϋ Ρ, ή καρδιά τού αντιδραστήρος πρέπει νά περιβάλληται δι' άνακλαστήρος.

### Έλεγχος και λειτουργία τού Αντιδραστήρος

Κατά τήν κατασκευήν ενός αντιδραστήρος, λαμβάνεται μέριμνα ώστε ή τοποθετουμένη μάζα τής σχασίμου ύλης νά υπερβαίνει τήν κρίσιμον κατά μικρόν ποσόν. Εις τήν περίπτωση ταύτην, καθ' ήν τού σύστημα είναι υπερκρίσιμον, ο παράγων πολλαπλασιασμοϋ είναι μεγαλύτερος τής μονάδος, ή δέ περίσσεια τούτου, καλεΐται *υπερβάλλον παράγων πολλαπλασιασμοϋ*. Αυτή έκφράζεται δια τού  $k_{ex}$  και ίσοϋται πρός

$$k_{ex} = k_{eff} - 1$$

Έκαστος αντιδραστήρ, δέον νά ένεχη θετικήν τιμήν τού  $k_{ex}$  επί τής όποιας και στηρίζεται ή λειτουργία του. Έτέρα έκφρασις τού  $k_{ex}$  είναι ή *ένεργότης* ρ, ήτις ίσοϋται πρός

$$\rho = \frac{k_{ex}}{k_{eff}} = \frac{k_{eff} - 1}{k_{eff}}$$

Έπειδή τού  $k_{eff}$  είναι όλίγον διάφορον τής μονάδος, δια τούτο έχομεν κατά προσέγγισιν.

$$\rho \approx k_{ex}$$

Ο υπερβάλλον παράγων πολλαπλασιασμοϋ  $k_{ex}$  αντισταθμίζεται δια τών *στοιχείων έλέγχου*. Ταϋτα συνίστανται έκ ράβδων βορίου ή καδμίου, στοιχείων έχόντων τεραστίαν ένεργόν διατομήν άπορροφήσεως νετρονίων. Αί ράβδοι αυται εισαγόμεναι έντός τού συστήματος τού αντιδραστήρος, έπιφέρουν διατάραξιν εις τού ίσοζύγιον τών νετρονίων, τού συστήματος καθισταμένου οϋτω υποκρίσιμον.

Ίνα καταστή κρίσιμον τού σύστημα τού αντιδραστήρος, ανασύρονται αί ράβδοι έλέγχου μέχρι σημείου τινός, οϋτως ώστε τού σύστημα νά άποκτήσιν κατάλληλον τιμήν  $k_{ex}$  ή ρ, όποτε άρχονται αί σχάσεις πολλαπλασιαζόμεναι. Όταν τού σύστημα άποκτήσιν τόν έπιθυμητόν ρυθμόν σχάσεων, τότε αί ράβδοι έλέγχου επαναφέρονται εις τι σημείον προκαθορισθέν δια τήν κρίσιμον κατάστασιν, όπότε ο ρυθμός τών σχάσεων παραμένει σταθερός και ή ροή τών νετρονίων σταθερά.

Κατά τήν έναρξιν λειτουργίας τού αντιδραστήρος δίδεται μεγάλη προσοχή εις τήν λεγομένην *περίοδον τού αντιδραστήρος*. Καλεΐται δέ περίοδος τού αντιδραστήρος, ο χρόνος Τ, όστις απαιτείται ίνα ή ροή τών νετρονίων έντός τού συστήματος, μεταβληθί κατά τόν παράγοντα  $e = 2,71...$  Οϋτως, έάν άρχικώς ή ροή τών νετρονίων είναι  $\Phi_0$ , μετά περίοδον Τ, θα είναι  $\Phi_0 e$ , ήτοι 2,71 φορές μεγαλύτερα. Η σχέσις, ήτις συνδέει τήν μεταβολήν τής ροής

συναρτήσῃ τοῦ χρόνου  $t$ , παριστᾶται διὰ τῆς ἐκθετικής ἐξίσωσως

$$\Phi = \Phi_0 e^{t/T}$$

Ἡ περίοδος τοῦ ἀντιδραστήρου ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς εἰσαγομένης εἰς τὸ σύστημα ἐνεργότητος ἢ ὑπερβάλλοντος παράγοντος πολλαπλασιασμοῦ  $k_{ex}$ , (δι' ἀνασύρσεως τῶν ράβδων ἐλέγχου) καὶ συνδέεται ἀπολύτως ὡς πρὸς τὴν φύσιν τοῦ ἀντιδραστήρου, βάσει τῆς σχέσεως

$$T = \frac{l}{k_{ex}}$$

ὅπου  $l$  εἶναι ὁ μέσος χρόνος ζωῆς τῶν θερμικῶν νετρονίων ἐξαρτώμενος ἐκ τοῦ εἴδους τοῦ ἀντιδραστήρου. Οὕτως, ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ  $l$  τόσον μεγαλύτερα περίοδος  $T$  προκύπτει δι' εἰσαγωγῆς εἰς τὸ σύστημα ὠρισμένης τιμῆς ἐνεργότητος.

Ἐὰν ἡ ἀνωτέρω σχέσις θεωρηθῇ ἰσχύουσα διὰ τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ὅλα τὰ νετρόνια ἐλευθεροῦνται ἀμέσως κατὰ τὴν σχάσιν, παρατηροῦμεν τὰ ἑξῆς: Ἐστω ὅτι εἰσάγομεν εἰς τὸ σύστημα μικρὰν τιμὴν ἐνεργότητος π.χ.  $k_{ex} = 0,01$  καὶ ὅτι ὁ μέσος χρόνος ζωῆς θερμικῶν νετρονίων τούτου εἶναι  $l = 0,001$  sec, τότε ἡ προκύπτουσα περίοδος θὰ εἶναι  $T = 0,001/0,01$  ἴση πρὸς  $0,1$  sec. Ἦτοι, ἡ ροὴ τῶν νετρονίων θὰ αὐξηθῇ κατὰ  $e = 2,71$  φορές εἰς χρόνον  $0,1$  δευτερολέπτου, μετὰ  $1$  sec δὲ, θὰ εἶναι  $e^{10} = 20\,000$  φορές μεγαλύτερα. Εἶναι εὐνόητον ὅτι τοιοῦτου εἴδους σύστημα εἶναι ἀνθρωπίνως ἀδύνατον νὰ ἐλεγχθῇ καὶ ὀδηγῇ φρενιτιωδῶς πρὸς τὴν ἔκρηξιν.

Εὐτυχῶς ὅμως, ἅπαντα τὰ νετρόνια τῆς σχάσεως δὲν ἀποδίδονται ἀμέσως ἐν μικρὸν ποσοστὸν, ἀνερχόμενον εἰς  $0,75\%$  τοῦ συνόλου, ἐλευθεροῦνται μετὰ χρόνον τινά. Τὰ νετρόνια ταῦτα, καλούμενα καθυστερημένα νετρόνια, ἐκπέμπονται ἀπὸ προκύψαντας ἐκ τῆς σχάσεως νέους πυρῆνας, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τῶν ραδιενεργῶν διασπᾶσεων. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὁ χρόνος μεταξὺ δύο γενεῶν νετρονίων γίνεται οὐσιαστικῶς μεγαλύτερος, παρὰ ἂν ὅλα τὰ νετρόνια ἠλευθεροῦντο ἀμέσως, ἀνερχόμενος περίπτου εἰς  $0,1$  sec.

Ὡς ἐκ τούτου, ἐὰν εἰσαγάγωμεν εἰς τὸ σύστημα τὴν αὐτὴν, ὡς καὶ προηγουμένως, ἐνεργότητα  $k_{ex} = 0,01$ , προκύπτει, περίοδος  $T = 0,1/0,01 = 10$  sec. Ἦτοι, ἡ ροὴ τῶν νετρονίων θὰ αὐξηθῇ κατὰ  $e = 2,71$  φορές μετὰ παρέλευσιν  $10$  δευτερολέπτων, περίοδος πλήρως ἀνεκτὴ ἀπὸ πλευρᾶς ἀσφαλείας.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐμφαίνεται, ὅτι ἄνευ τῆς ὑπάρξεως τῶν καθυστερημένων νετρονίων θὰ καθίστατο ἀδύνατος ἡ κατασκευὴ καὶ λειτουργία τοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρου.

Ὁ ἔλεγχος τοῦ ἀντιδραστήρου βασιζέται ἐπίσης καὶ ἐπὶ τοῦ ἑξῆς φαινομένου. Μεταξὺ τῶν ποικίλων φαινομένων τῆς σχάσεως, ὑπάρχουν τινὰ ( $Xe^{135}$  καὶ  $Sm^{149}$ ) τὰ ὁποῖα ἔχουν τεραστίαν ἐνεργὸν διατομὴν ἀπορροφῆσεως νετρονίων. Ταῦτα παραγόμενα εἰς σημαντικὸν ποσοστὸν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς λειτουργίας τοῦ ἀντιδραστήρου καὶ παραμένοντα ἐντὸς τοῦ συστήματος, ἀποτελοῦν ὑπο-

λογίσιμον παράγοντα παρασιτικῶν συλλήψεων τῶν νετρονίων. Λόγω τῆς προκαλουμένης ὑπ' αὐτῶν διαταραχῆς τῆς οἰκονομίας τῶν νετρονίων εἰς τὸ σύστημα, καλοῦνται *δηλητήρια* τοῦ ἀντιδραστήρου. Δι' ἀντιστάθμισιν τῆς διαταραχῆς ταύτης, εἰσάγομεν θετικὴν τιμὴν ἐνεργότητος, ἴσην καὶ ἀντίθετον τῆς ὑπὸ τῶν δηλητηρίων προκαλουμένης, δι' ἀνασύρσεως τῶν ράβδων ἐλέγχου.

Ἀρνητικὴν ἐπίσης ἐνεργότητα, παρουσιάζει διὰ πολλοὺς ἀντιδραστήρας ἡ αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας τῶν. Τοῦτο ἀποτελεῖ αὐτόματον, τρόπον τινά, ἔλεγχον ἐπὶ τῆς αὐξήσεως τοῦ ρυθμοῦ τῶν σχάσεων, συγκρατουμένου τούτου εἰς ἀσφαλῆ ὄρια.

### Ἴσχύς τοῦ Ἀντιδραστήρου

Ἡ ἔννοια τῆς ἰσχύος, ἐκφράζουσα γενικῶς τὸν ρυθμὸν παραγωγῆς ἢ καταναλώσεως ἐνεργείας, ἀναφερομένη εἰς λειτουργοῦν σύστημα ἀντιδραστήρου, δηλοῖ τὸν ρυθμὸν σχάσεων ἐντὸς τοῦ συστήματος.

Ἡ σχέσις ἐνεργειακῆς ἰσχύος καὶ ρυθμοῦ σχάσεων ἀποδίδεται διὰ τῶν ἀκολουθῶν συλλογισμῶν.

Γνωρίζομεν ὅτι ἡ ἐνέργεια  $1$  MeV ἰσοῦται πρὸς  $1,6 \cdot 10^{-6}$  erg ἢ  $1,6 \cdot 10^{-13}$  watt.sec. Οὕτως ἡ ἐκλυομένη ἐνέργεια κατὰ τὴν σχάσιν ἑνὸς πυρῆνος  $U^{235}$ ,  $200$  MeV, ἰσοῦται πρὸς  $3,2 \cdot 10^{-11}$  watt. sec. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει ὅτι, ἐν σύστημα ἀντιδραστήρου ἔχει ἰσχὴν  $1$  watt, ὅταν λαμβάνουν χώραν ἐντὸς αὐτοῦ  $3,1 \cdot 10^{10}$  σχάσεις ἀνά δευτερόλεπτον.

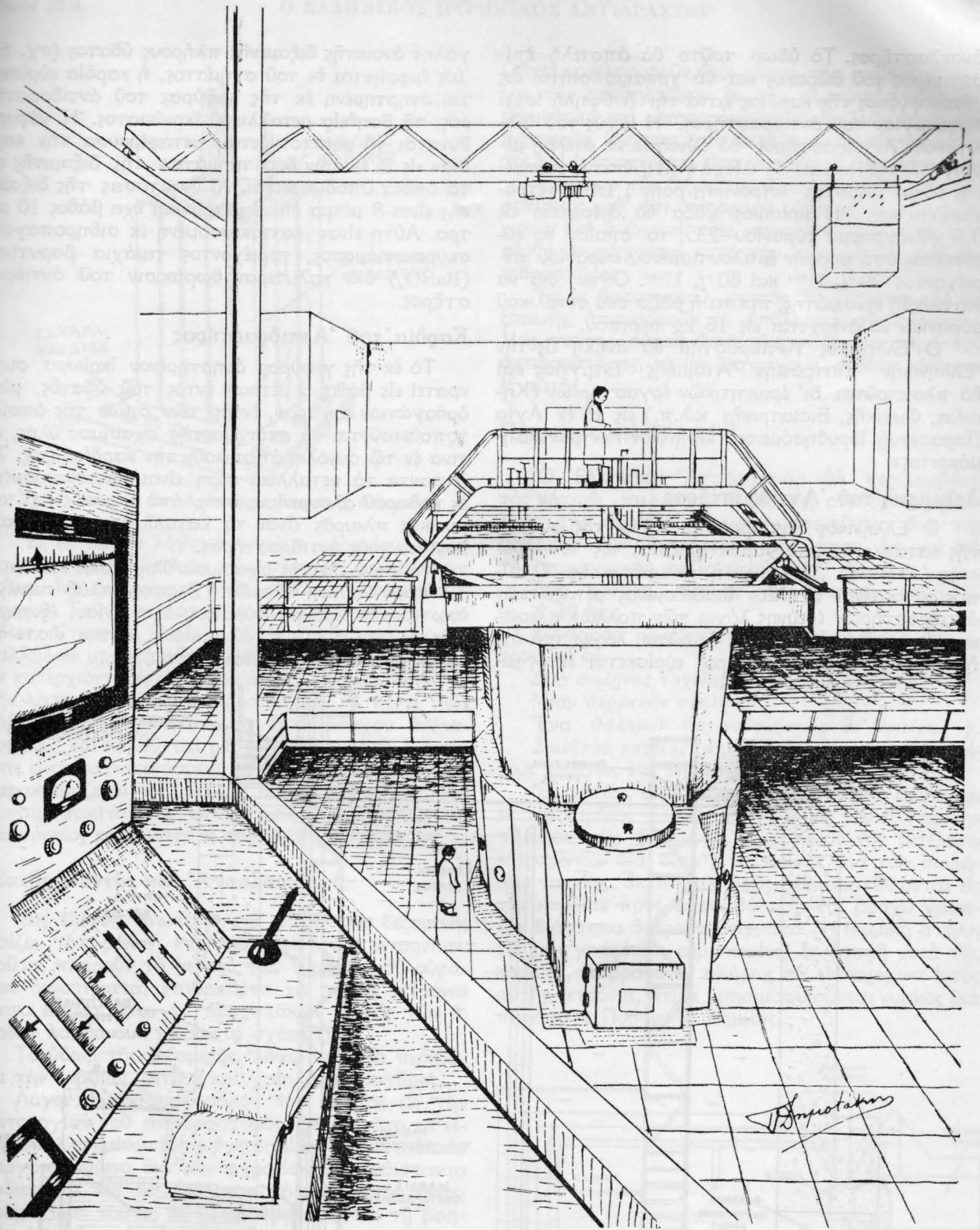
Διὰ τοὺς ἀντιδραστήρας ἰσχύος, ἡ ἀναφερομένη ἰσχύς αὐτῶν, δηλοῖ τὴν θερμικὴν ἰσχὴν τοῦ συστήματος. Κατὰ τὴν μετατροπὴν τῆς θερμικῆς ἐνεργείας ἐνὸς ἀντιδραστήρου εἰς ἠλεκτρικὴν, δι' ἀτμοποιήσεως π.χ. ὕδατος καὶ κινήσεως στροβιλοκινητήρων καὶ ἠλεκτρογεννητριῶν, ἡ προκύπτουσα ἠλεκτρικὴ ἰσχύς εἶναι τὰ  $25\%$  τῆς θερμικῆς ἰσχύος τοῦ ἀντιδραστήρου.

Εἰς τοὺς ἀντιδραστήρας ἐρεῦνης, διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν πειραμάτων, ἐπιδιώκεται ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλύτερα ἰσχύς, ἀντιστοιχοῦσα εἰς μεγάλην ροὴν νετρονίων. Εἰς τοὺς ἀντιδραστήρας τούτους, ἡ παραγομένη ὑπ' αὐτῶν θερμότης ἀπομακρύνεται διὰ ψύξεως τοῦ συστήματος, πρὸς ἀποσόβησιν, ὡς ἀνεφέρθη, εἰσαγωγῆς ἀρνητικῆς ἐνεργότητος ἐντὸς τούτου.

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΟΣ

Ὁ Ἑλληνικὸς Πυρηνικὸς Ἀντιδραστήρ πρόκειται νὰ χρησιμοποιηθῇ δι' ἐρεῦνας εἰς τὴν Πυρηνικὴν Ἐπιστήμην, ἐν μεγάλῳ μέρος τῆς ὁποίας ἀνήκει εἰς τὴν Χημείαν. Ἐπίσης θ' ἀποτελέσῃ ἐν ὄργανον ἐκπαιδεύσεως τῶν ἐπιστημόνων καὶ τεχνικῶν εἰς τὴν λειτουργίαν τοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρου. Οὗτος εἶναι ἑτερογενεῶς τύπου καὶ θὰ λειτουργῇ διὰ τῆς σχάσεως οὐρανίου-235 διὰ θερμικῶν νετρονίων. Διὰ τὴν ἐπιβράδυνσιν τῶν νετρονίων θὰ χρησιμοποιηθῇ κοινὸν ἀφαλατωθὲν ὕδωρ, τὸ ὁποῖον πλὴν τοῦ ρόλου τοῦ ἐπιβραδυντοῦ, θὰ ἐκτελῇ καὶ χρέη





Τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ κτιρίου τοῦ μέλλοντος νὰ λειτουργήσῃ Ἑλληνικοῦ Πυρηνικοῦ Ἀντιδραστήρου. Διακρίνεται εἰς τὸ κέντρον ἢ δεξαμενὴ τοῦ ἀντιδραστήρου μετὰ τῆς γεφύρας. Εἰς τὸ ἔμπροσθεν μέρος τῆς δεξαμενῆς, εἰς τὸ ἰσόγειον, διακρίνονται ἡ θερμικὴ στήλη καὶ εἰς τὰ πλάγια οἱ πειραματικοὶ σωληνεσ δέσμης. Ἡ εἰκὼν αὕτη, θεωρεῖται λαμβανομένη θαλάμου ἐλέγχου ὅπου διακρίνεται ὁ πίναξ ἐλέγχου.

ἀνακλαστήρος. Τὸ ὕδωρ τοῦτο θὰ ἀποτελεῖ ἐπίσης μέρος τοῦ θώρακος καὶ θὰ χρησιμοποιηθῆται ὡς μέσον ψύξεως τῆς καρδίας κατὰ τὴν ἐν ὑψηλῇ ἰσχεῖ λειτουργίαν τοῦ ἀντιδραστήρος. Ἡ ἰσχύς τοῦ Ἑλληνικοῦ Ἀντιδραστήρος θὰ δύναται νὰ ἀνέλθῃ μέχρι 1000 kilowatt (1 Megawatt), ἐπιτυγχανομένης οὕτω μεγίστης νετρονικῆς ροῆς  $1,1 \cdot 10^{13}$  νετρονίων/cm<sup>2</sup>sec. Ἡ κρίσιμος μᾶζα θὰ ἀνέρχεται εἰς 3,6 χιλιόγραμμα οὐρανίου-235, τὸ ὁποῖον θὰ εὑρίσκεται ὑπὸ μορφήν ἐμπλουτισμένου οὐρανίου περιέχοντος 20%  $U^{235}$  καὶ 80%  $U^{238}$ . Οὕτω, διὰ νὰ ἐπιτευχθῆ κρίσιμότης, πρέπει ἡ μᾶζα τοῦ συνολικοῦ οὐρανίου νὰ ἀνέρχεται εἰς 18 kg περίπου.

Ὁ Ἑλληνικὸς Ἀντιδραστήρ θὰ ἀνήκῃ εἰς τὴν Ἑλληνικὴν Ἐπιτροπὴν Ἀτομικῆς Ἐνεργείας καὶ θὰ πλαισιοῦται δι' ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν (Χημείας, Φυσικῆς, Βιοϊατρικῆς κ.λ.π.) εἰς τὸ ἐν Ἁγία Παρασκευῇ ἰδρυθησόμενον Πυρηνικὸν Κέντρον «Δημόκριτος».

### Δεξαμενὴ τοῦ Ἀντιδραστήρος

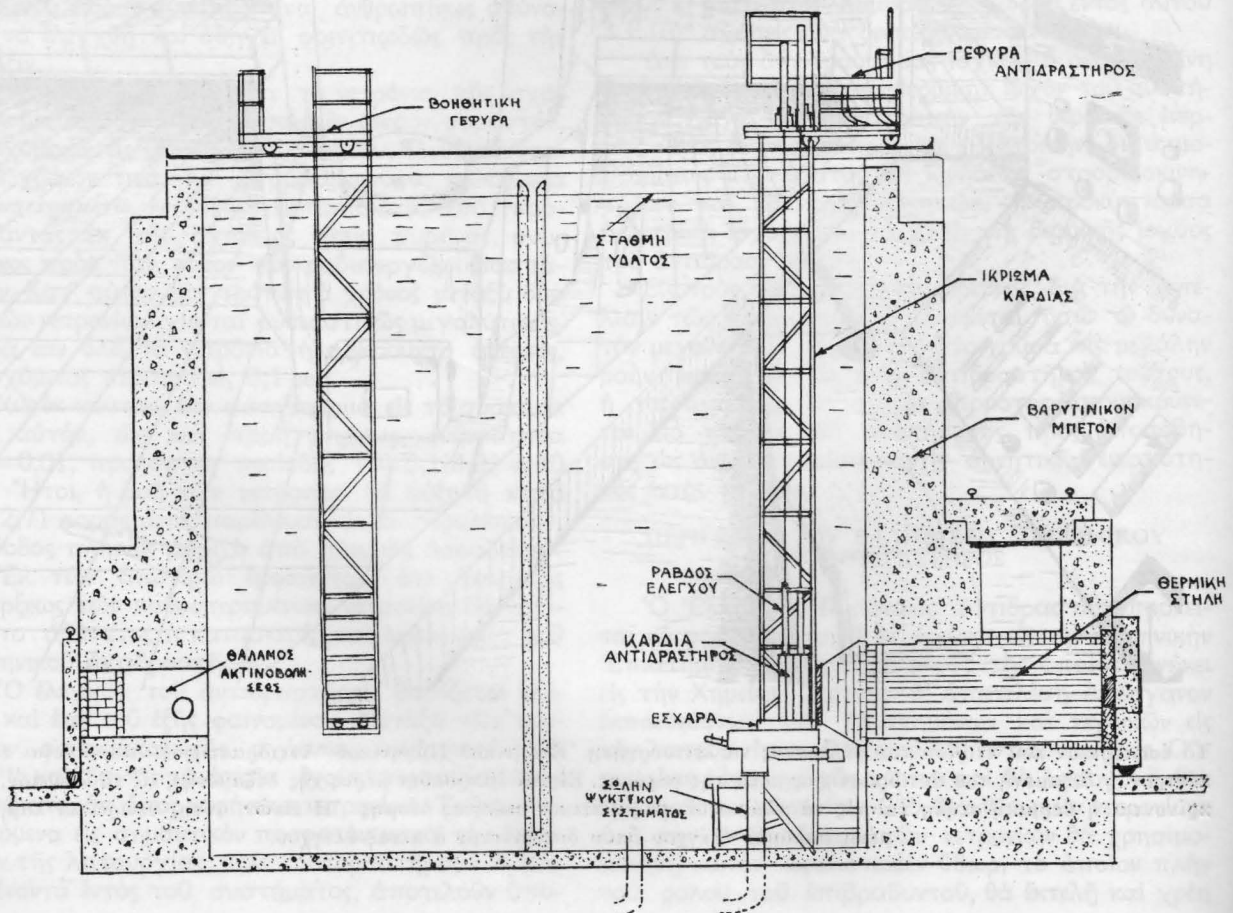
Ὁ Ἑλληνικὸς Ἀντιδραστήρ, ὡς ἐκ τῆς φύσεως τῆς κατασκευῆς του, χαρακτηρίζεται ὡς Ἀντιδραστήρ Ἀνοικτῆς Δεξαμενῆς ἢ κολυμβητικῆς. Ὁ τύπος οὗτος εἶναι ὁ πλέον διαδεδομένος μεταξύ τῶν ἀντιδραστήρων ἐρεῦνης λόγῳ τῶν πολλῶν πλεονεκτημάτων του, ὀνομάζεται δὲ οὕτω, λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ καρδιά τοῦ ἀντιδραστήρος εὑρίσκεται ἐντὸς με-

γάλης ἀνοικτῆς δεξαμενῆς πλήρους ὕδατος (σχ. 6). Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ σχήματος, ἡ καρδιά εὑρίσκεται ἀνηρητμένη ἐκ τῆς γεφύρας τοῦ ἀντιδραστήρος, τῇ βοηθεῖα μεταλλικοῦ ἰκρίωματος. Ἡ γέφυρα δύναται νὰ μετατοπίζεται, μεταφέρονσα τὴν καρδίαν εἰς ἐν ἐκ τῶν δύο τμημάτων τῆς δεξαμενῆς εἰς τὰ ὁποῖα ὑποδιαιρεῖται. Αἱ διαστάσεις τῆς δεξαμενῆς εἶναι 9 μέτρα ἐπὶ 3 μέτρα καὶ ἔχει βάθος 10 μέτρα. Αὕτη εἶναι κατεσκευασμένη ἐκ σιδηροπαγοῦς σκυροκονιάματος, περιέχοντος τεμάχια βαρυτίνης ( $BaSO_4$ ) διὰ καλυτέραν θωράκισιν τοῦ ἀντιδραστήρος.

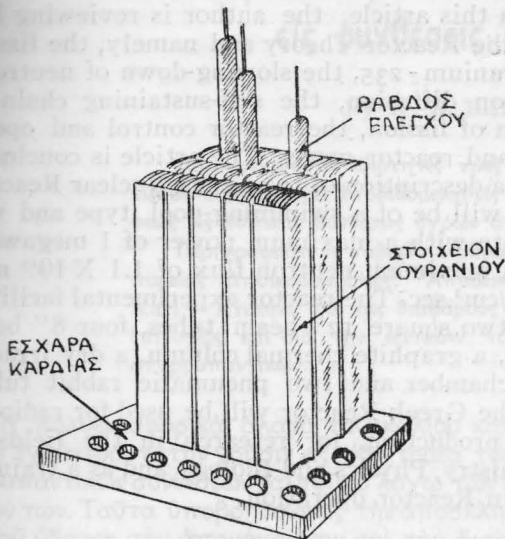
### Καρδιά τοῦ Ἀντιδραστήρος

Τὸ ἐκ τῆς γεφύρας ἀνηρητμένον ἰκρίωμα, συγκρατεῖ εἰς βάθος 9 μέτρων ἐντὸς τοῦ ὕδατος, μίαν ὀρθογώνιον ἐσχάραν, ἐντὸς τῶν ὁπῶν τῆς ὁποίας τοποθετοῦνται τὰ στοιχεῖα τῆς σχασίμου ὕλης, ἅτινα ἐν τῷ συνόλῳ ἀποτελοῦν τὴν καρδίαν (σχ. 7). Ἀπαντα τὰ μεταλλικὰ μέρη εἶναι κατεσκευασμένα ἐκ καθαροῦ ἀλουμινίου, ὅπερ ἀπὸ χημικῆς καὶ πυρηνικῆς πλευρᾶς εἶναι τὸ καταλληλότερον μέταλλον διὰ τοὺς ἀντιδραστήρας.

Τὰ στοιχεῖα τῆς σχασίμου ὕλης συνίστανται ἐκ 12 παραλλήλων πλακῶν. Ἐκάστη πλάς περιέχει ἐσωτερικῶς κράμμα οὐρανίου-ἀλουμινίου, ἐξωτερικῶς δέ, ἐπένδυσιν ἐξ ἀλουμινίου, οὕτως ὥστε τὸ οὐράνιον νὰ μὴ ἐκτίθεται εἰς τὸ ὕδωρ.



Σχ. 6. Τομή κατὰ μῆκος τῆς δεξαμενῆς τοῦ ἑλληνικοῦ πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρος



Σχ. 7. Καρδία αντιδραστήρος ανοικτής δεξαμενής

Έξ εκ των εν λόγω στοιχείων ουρανίου, περιέχουν τον ήμισυ αριθμόν των πλακών, άπομένοντος χώρου ίνα εισέρχονται έντός αυτών τὰ στοιχεΐα έλέγχου. Ταύτα συνίστανται εκ πεπλατυσμένων ράβδων, αίτινες τή βοηθεία των επί τής γεφύρας καταλλήλων μηχανισμών, δύνανται να άνέρχωνται και να κατέρχωνται έντός τής καρδίας, ρυθμίζουσαι ούτω την λειτουργία του αντιδραστήρος. Αί πέντε τών ράβδων τούτων συνίστανται εκ βοριούχου άνθρακος B<sub>2</sub>C, και καλούνται ράβδοι έλέγχου, ένω ή έκτη, ήτις είναι κατεσκευασμένη έξ άνοξειδώτου χάλυβος, χαρακτηρίζεται ως ράβδος λεπτής ρυθμίσεως και χρησιμοποιείται διά την έπίτευξιν έπακριβοῦς καταστάσεως κρισιμότητος του αντιδραστήρος.

**Έπιβραδυντής και Άνακλαστήρ**

Ός έλέχθη άνωτέρω, τὸ ύδωρ τής δεξαμενής παίξει τον ρόλον έπιβραδυντοῦ τών νετρονίων. Τοῦτο, πληροῦν τὰ μεταξύ τών πλακών του ουρανίου διαστήματα, έπιβραδύνει τὰ ταχεία νετρόνια άτινα εκτέμπονται εκ των πλακών (έντός των όποιων λαμβάνουν χώραν αί σχάσεις).

Τὸ ύδωρ τής δεξαμενής, λόγω του ότι περιβάλλει την καρδία, εκτελεί και χρέη άνακλαστήρος.

Λόγω του βασικού ρόλου του ύδατος εις την λειτουργία του αντιδραστήρος, δέον τοῦτο να είναι άπηλλαγμένον ίόντων στοιχείων, άτινα πιθανόν ενεργοποιούμενα διά των νετρονίων, θα καθίσταντο ραδιενεργά και θα έμόλυνον τὸ ύδωρ τής δεξαμενής. Πρὸς τοῦτο, τὸ ύδωρ άφαλατοῦται τή βοηθεία ανταλλακτῶν ίόντων, οίτινες λειτουργοῦν περιοδικῶς.

Τὸ ύδωρ τής δεξαμενής, παίξει επίσης τον ρόλον ψυκτικοῦ μέσου και έν μέρει θώρακος. Διά την πρώτην περίπτωσιν, κατά την υπό ύψηλήν ισχύν λειτουργία του αντιδραστήρος, άνω των 200 kilowatt, τὸ ύδωρ άπορροφάται εκ του κάτωθεν τής καρδίας ειδικού μεταλλικού έξαρτήματος.

Οὔτω, κυκλοφοροῦν διά μέσου τής καρδίας, άπάγει την παραγομένην εκ τής πυρηνικής ενεργείας θερμότητα και μεταφερόμενον δι' άντλιῶν εκτός τής δεξαμενής, ψύχεται υπό ανταλλακτῶν τής θερμότητος και επαναφέρεται είτα ψυχρὸν εις την δεξαμενήν.

Τὸ ύδωρ τής δεξαμενής άποτελεΐ μέρος τής θωρακίσεως καθ' ότι άπορροφά μέγα μέρος τών άκτινων γ και β ως και τών νετρονίων άτινα, ως άνεφέρθη, παράγονται κατά την λειτουργία του αντιδραστήρος.

Τὰ εκ βαρυτινικοῦ μπετόν τοιχώματα τής δεξαμενής, άπορροφοῦν τὸ υπόλοιπον τής άκτινοβολίας, ταύτης, οὔτως ώστε οί εργαζόμενοι περίξ του αντιδραστήρος, να μη διατρέχουν οὔδένα κίνδυνον έξ αὔτης.

**Πειραματικαί θέσεις**

Ό Έλληνικός Άντιδραστήρ θα περιλαμβάνη τὰς κάτωθι πειραματικὸς θέσεις, αίτινες περιβάλλουν την καρδία και χρησιμοποιοῦνται διά την εκτέλεσιν τών διαφόρων πειραμάτων, ως και διά την παραγωγήν ραδιοϊσοτόπων :

Δύο σωλήνας δέσμης τετραγωνικής τομής 30 εκ. X 30 εκ.

Τέσσαρας σωλήνας δέσμης κυλινδρικούς, διαμέτρου 20 εκ.

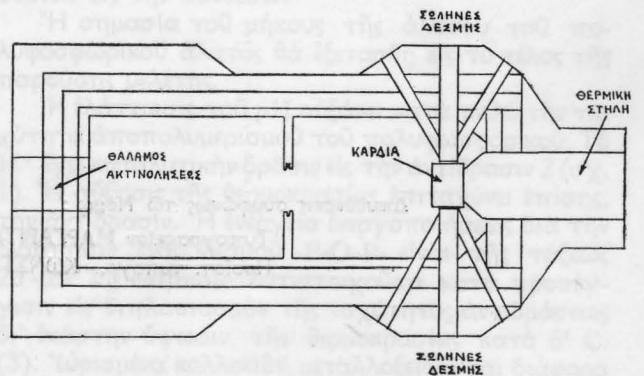
Δύο σωλήνας ταχείας άκτινοβολήσεως.

Μίαν θερμοκίνη στήλην.

Ένα θάλαμον άκτινοβολήσεως δι' άκτινων γ.

Σωλήνας ταχείας άκτινοβολήσεως τοποθετουμένου καθέτως επί τής έσχάρας.

Έξ αυτών, οί σωλήνες δέσμης, οίτινες άρχονται εκ τής καρδίας και καταλήγουν εις την έξωτερικήν πλευράν τής δεξαμενής, επιτρέπουν την εκτέλεσιν πειραμάτων διά δέσμης νετρονίων. Διά τών σωλήνων ταχείας άκτινοβολήσεως, έξαποστέλλονται εις την καρδία πρὸς άκτινοβολήσιν επί βραχύ χρονικόν διάστημα διάφορα δείγματα. Η θερμική στήλη πλήρης γραφίτου, εύρισκομένη έν έπαφή μετὰ τής καρδίας, έπιβραδύνει πλήρως τὰ εισερχόμενα έντός αὔτης νετρόνια, άτινα χρησιμοποιοῦνται κυρίως διά πειράματα Πυρηνικής Χημείας.



Σχ. 8. Κάτοψις του ελληνικού αντιδραστήρος εμφαινουσα τὰς πειραματικὰς του θέσεις

## Όργανα έλέγχου και λειτουργίας του Άντιδραστήρος.

Τα όργανα έλέγχου και λειτουργίας, εύρισκονται επί ειδικού πίνακος, τοποθετημένου εις τον θάλαμον έλέγχου του κτιρίου. Διά των όργάνων τούτων, παρακολουθείται ή λειτουργία των ράβδων έλέγχου, αι ένδείξεις των μετρητών ακτινοβολίας, ή λειτουργία των άντλιών κυκλοφορίας ύδατος, ως και πλείσται ένδείξεις των χαρακτηριστικών του άντιδραστήρος. Ειδικά αύτογραφικά όργανα καταγράφουν ανά πάσαν στιγμήν τας διακυμάνσεις τής ισχύος, ως και άλλων χρησίμων στοιχείων τής λειτουργίας τούτου. Ο έλεγχος έπιτελείται είτε αύτομάτως, είτε διά παρεμβολής του άνθρωπίνου στοιχείου, έξασφαλιζομένης άπολύτως τής άκινδύνου λειτουργίας του άντιδραστήρος.

### S U M M A R Y

#### *The Greek Nuclear Reactor*

By PAUL N. DIMOTAKIS \*

The Greek Atomic Energy Commission is installing its Nuclear Reactor at a site at Agia Paraskevi, about six miles from Athens. The Nuclear Reactor will be at the «Democritus Nuclear Centre» which will contain Chemistry, Physics and Biology Laboratories.

\* Present address : Greek Atomic Energy Commission.

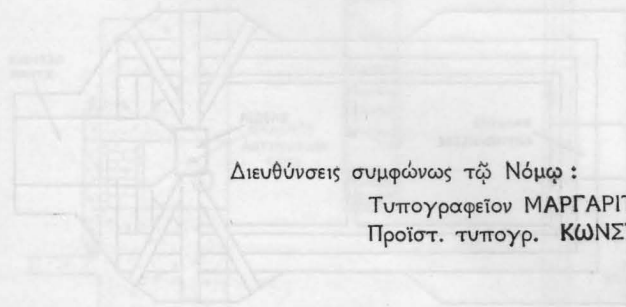
In this article, the author is reviewing briefly the Reactor Theory and namely, the fission of Uranium - 235, the slowing-down of neutrons, neutron diffusion, the self-sustaining chain-reaction of fission, the reactor control and operation and reactor power. The article is concluded with a description of the Greek Nuclear Reactor. This will be of a swimming-pool type and will operate with a maximum power of 1 megawatt, and a maximum neutron flux of  $1.1 \times 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.sec. The reactor experimental facilities are: two square 12" beam tubes, four 8" beam tubes, a graphite thermal column, a dry irradiation chamber and two pneumatic rabbit tubes.

The Greek Reactor will be used for radioisotope production, for research in the fields of Chemistry, Physics and Biology and as a training tool in Reactor operation.

### B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Glasstone S., Edlund M. : «*The Elements of Nuclear Reactor Theory*»—Van Nostrand 1955.
2. Glasstone S. : «*Principles of Nuclear Reactor Engineering*»—Van Nostrand 1956.
3. Murray R. : «*Nuclear Reactor Physics*»—Prentice Hall 1952.
4. Schultz M. : «*Control of Nuclear Reactors and Power Plants*»—McGraw Hill 1955.
5. Κουγιουμτζέλη Θ. : *Αί ειρημικαι εφαρμογαι τής ατομικής ενεργείας, Χημικά Χρονικά* 20, 11 (1955).

(Εισήχθη τῆ 21η Φεβρουαρίου 1958)



Διευθύνσεις συμφώνως τῶ Νόμῳ :

Τυπογραφείον ΜΑΡΓΑΡΙΤΑΣ ΓΟΥΔΕΛΗ, Εύριπίδου 92 — Ἀθήναι  
Προϊστ. τυπογρ. ΚΩΝΣΤ. ΖΑΧΑΡΙΟΥ, Γανοχώρων 41 — Νίκαια