

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

«Συνάδελφε μη καθυστερήσῃς τὴν ἐγγραφή σου γιὰ τὴ
Στέγη. Ἡ τιμὴ τῆς στεγασέως τῆς Ε.Ε.Χ. ἀνήκει σὲ
σένα. Τὸ σπίτι τοῦ Χημικοῦ εἶναι δικό σου σπίτι».

Τόμος
27
Volume

ΑΠΡΙΛΙΟΣ
APRIL
1962

Ἀριθμὸς
4
Number

Δ^ρ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΔΕΛΗΣ Ο.Ε.

ΟΜΟΥΘΜΟΣ ΕΤΑΙΡ. ΕΜΠΟΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ



ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑΙ

ΕΜΠΟΡΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΑΡΙΘ. ΑΔΕΙΑΣ 1477 και 2297

ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ ΤΩΝ ΓΕΡΜΑΝΙΚΩΝ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΩΝ :

- BADISCHE ANILIN & SODA - FABRIK A. G., LUDWIGSHAFEN/RHEIN
- CASSELLA FARBWERKE MAINKUR A. G. Frankfurt (Main) - Fechenheim
- FARBENFABRIKEN BAYER A. G., LEVERKUSEN - BAYERWERK
- CHEMISCHE WERK HUELS, MARL KREIS RECKLINGHAUSEN
- DEGUSSA DEUTSCHE GOLD UND SILBER SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER Frankfurt (Main).
- HAARMAM UND REIMER G.M.B.H., Holzminden/Weser
- DEHYDAG DEUTSCHE HYDRIERWERKE G.M.B.H., Duesseldorf

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΩΝ ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΩΝ

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ όλων των κατηγοριών και τὰ ΒΟΗΘΗΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΒΑΦΗΣ διὰ τὴν : Ὑφαντουργικὴν βιομηχανίαν, Βυρσοδεψίαν, Χαρτοποιίαν, Βιομ. Βερνικοχρωμάτων.

ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ : Χημικὰ βαρείας Βιομηχανίας Ἄλατα Χρωμίου κλπ. Χημικὰ διὰ τὴν Βιομηχανίαν Ἐλαστικοῦ : Λιθοπόνια, Χρώματα Καδμίου, Χρωμίου, Ὄξειδια Σιδήρου, Μαγγανίου, Διοξειδιον Τιτανίου, Χρώματα καὶ χημικὰ προϊόντα διὰ τὴν Βιομηχανίαν Ἐμαγιέ. Πρώται ὕλαι διὰ τὴν Ὑαλουργίαν : Ὄξειδια, ἄλατα Φθορίου. Συνθετικὰ Ρητῖναι καὶ χρώματα διὰ τὴν Βιομηχανίαν Βερνικοχρωμάτων. Διαλύται. Πρώται ὕλαι διὰ τὴν βιομηχανίαν Ἀπορρυπαντικῶν. Χημικὰ διὰ τὴν συντήρησιν τοῦ Ξύλου. Βοηθητικὰ προϊόντα διὰ τὴν ἐπεξεργασίαν Πετρελαιοειδῶν.

ΠΡΩΤΑΙ ὙΛΑΙ : Διὰ τὴν βιομηχανίαν Πλαστικῶν, διὰ τὴν βιομηχανίαν Συνθετικῶν Ἴνῶν. Ὑφάνσιμοι Ἴνες εἰς πᾶσαν μορφήν καὶ ποιότητα. Πρώται ὕλαι διὰ τὴν Βιομηχανίαν παραγωγῆς Χρωμάτων Ἀνιλίνης διὰ τὴν Βιομηχανίαν Φαρμακευτικῶν καὶ Καλλυντικῶν Προϊόντων.

ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ : Κυανιοῦχα ἄλατα, Ξανθογονικαὶ ἐνώσεις κλπ.

ΕΙΔΙΚΑΙ ΚΟΛΛΑΙ : Διὰ τὴν ἐπιπλοποιίαν.

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑ ΤΗΝ ΓΕΩΡΓΙΑΝ : Ἀζωτοῦχα λιπᾶσματα, Γεωργικὰ φάρμακα, Ζιζανιοκτόνα κλπ.

ΕΙΔΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ : Ταινίαι Μαγνητοφώνου κλπ.

ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ : Διὰ τὴν Κλωστοῦφαντουργίαν, Βαφικὴν, Τυποβαφικὴν, Βυρσοδεψίαν καὶ Βιομηχανίας Πλαστικῶν.

Διὰ πᾶσαν τεχνικῆς φύσεως πληροφορίαν καὶ ἐκμάθησιν τῶν νεωτέρων μεθόδων ἐφαρμογῆς τῶν ἀνωτέρω προϊόντων διαθέτομεν τὸ μεγαλύτερον ἐπιτελεῖον ἀρτίως κατηρητισμένων καὶ πεπειραμένων χημικῶν ἐπιστημόνων ὡς καὶ εἰδικὰ ἐργαστήρια

Διεύθυνσις : ΑΘΗΝΑΙ, Ἁγίας Φιλοθέης 17 - Τηλ. { 35.642
35.643
35.644

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ

Γραμματεία :

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ
ΗΡΩ ΛΙΝΑΡΔΑΤΟΥ - ΛΑΖΑΝΑ
ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ ΣΤΕΛΑΚΑΤΟΣ

Μέλη :

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΓΙΟΥΤΑΝΤΗΣ
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΒΟΥΛΓΑΡΗΣ
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ
ΕΙΡΗΝΗ ΔΗΛΑΡΗ - ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΠΕΖΑΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΔΗΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΚΑΛΟΣ
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΦΩΤΑΚΗΣ

Ἐκ τοῦ Δ.Σ. Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν :
ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΥΡΙΑΖΗΣ, Γ. Γραμματεὺς
ΣΠΥΡΙΔΩΝ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΣ, Ταμίας

*

Τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ» ἐκδίδονται μηνιαίως ὡς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικόν καὶ εἰδησεογραφικόν ὄργανον τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Γραφεῖα : Κάνιγγος 10, Ἀθήναι. Τηλ. 621.524.

Χειρόγραφα πρὸς δημοσίευσιν, βιβλία πρὸς κρίσιν καὶ πάσης φύσεως ἀλληλογραφία σχετική μὲ τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ» ἀποστέλλεται πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως κ. Κ. Νιαβῆν «Ἑνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν» Κάνιγγος 10, Ἀθήναι.

Κείμενα καὶ κλισέ διαφημίσεων ἀποστέλλονται εἰς : «Χημικὰ Χρονικὰ», Κάνιγγος 10, Ἀθήναι.

Εἰς περίπτωσιν ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεώς των οἱ κ.κ. συνδρομηταὶ παρακαλοῦνται νὰ καθιστοῦν ἐγκαίρως γνωστὴν τὴν νέαν των διεύθυνσιν εἰς τὴν Ἑνωσὶν Ἑλλήνων Χημικῶν, Κάνιγγος 10, Ἀθήναι.

Τιμὴ τεύχους δρχ. 20. — Συνδρομαὶ ἐτήσιαι : Βιομηχανία, Ὅργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις δρχ. 300, Ἰδιῶται δρχ. 200, Φοιτηταὶ δρχ. 60, καταβάλλονται ἢ ἀποστέλλονται ταχυδρομικῶς εἰς : «Χημικὰ Χρονικὰ», Κάνιγγος 10, Ἀθήναι.

Published monthly by *The Association of Greek Chemists, 10 Kaningos str., Athens, Greece.* Subscription \$ 12. Single copies \$ 1, Correspondence regarding any subject should be addressed to *Chimika Chronika, 10 Kaningos str., Athens, Greece.*

Διὰ πᾶσαν τυχόν ἀναδημοσίευσιν τῶν εἰς τὰ «Χημικὰ Χρονικὰ» δημοσιευομένων ἐργασιῶν δέον ὅπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς Συντακτικῆς Ἐπιτροπῆς.

Χημικὰ Χρονικὰ

Chimika Chronika

Ἀπρίλιος 1962

Τόμ. 27 - Ἀρ. 4

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

Ἡ ἔννοια τοῦ pH καὶ ἡ ἀκρίβεια μετρήσεως αὐτοῦ εἰς ὕδατικά διαλύματα. Ὑπὸ Κ. Ν. Πολυδωροπούλου.	73
Τὸ φαινόμενον Szilard - Chalmers. Ὑπὸ Μ. Περτέση	80
Περίληψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου	85
Ἐπιστημονικὰ καὶ τεχνικὰ νέα	88

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ

Τὸ φαινόμενον Mössbauer καὶ ἡ σημασία του. Ὑπὸ Β. Ι. Κανελλακοπούλου	37
Ἐπιστημονικὴ καὶ Βιομηχανικὴ Κίνησις Συνέδρια — Ἐκθέσεις	39
Ἀνακοινώσεις	40
Στέγη τοῦ Χημικοῦ	41

Ἐπιμέλεια : Ἱατρικαὶ Ἐκδόσεις «ΛΕΟΝΤΙΑΔΗ»

ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

Ἡ Σ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν πρὸς διευκόλυν-
σιν τῶν ἀναγνωστῶν τοῦ περιοδικοῦ, διὰ τὴν ὁμοιο-
μορφίαν αὐτοῦ καὶ τὴν μείωσιν τῆς διαδικασίας ἐκτυ-
πώσεώς του παρακαλεῖ ὅπως οἱ συνεργάται αὐτοῦ,
πρὸ τῆς ἀποστολῆς οἵασδήποτε ὕλης πρὸς δημοσίευσιν,
συμβουλευθῶνται τὰς λεπτομερεῖς ὁδηγίας τὰς δημο-
σιευθείσας εἰς τὸ τεύχος Ἰανουαρίου 1962 (27 Β,
σελ. 1-3). Κατωτέρω παρέχονται πρόσθετοί τινες πλη-
ροφορίαι ἐν γενικαῖς γραμμαῖς.

— Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν
ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται.

— Πᾶν εἶδος πρὸς δημοσίευσιν ὕλης, δέον ὅπως δα-
κτυλογραφῆται εἰς διπλοῦν διάστημα κ.λ.π. (βλ. λε-
πτομερεῖς ὁδηγίας) καὶ ἀποστέλληται εἰς τρία ἀντίτυ-
πα πρὸς τὸν Διευθυντὴν τῆς Συντάξεως τῶν Χημικῶν
Χρονικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος ἀρ. 10, Ἀθῆναι.

— Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικὰ δημοσιεύονται ἐργασίαι
συντεταγμένα εἰς γλώσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,
Ἀγγλικήν, Γαλλικὴν ἢ Γερμανικὴν.

— Ὡς πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συνηθίζεται
τὸ Style Manual τῶν American Institute of Physics

καὶ Chemical Abstracts (Chem. Abstracts 1-45, CCLV,
1951). Πρὸς τοῦτο ἐδημοσιεύθη, εἰς τὸ τεύχος 7-8,
1956, τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, ἀπόσπασμα ἐκ τῶν Che-
mical Abstracts τῶν συχνότερον ἀπαντωμένων ἐν τῇ
βιβλιογραφίᾳ περιοδικῶν.

— Ὡς πρὸς τὸ θέμα τοῦ συμβολισμοῦ, ἂν καὶ
τοῦτο παρουσιάσῃ γενικῶς σοβαρὰς δυσχερείας, συνη-
θίζεται ἡ χρησιμοποίησις τοῦ εἰς τὸ τεύχος 7-8,
1956 τῶν Χημικῶν Χρονικῶν δημοσιευθέντος πίνακος τῶν
μᾶλλον ἐν χρήσει ὄρων.

— Ὡς πρὸς τὸ λίαν δυσχερὲς θέμα τῆς ὁρολογίας
συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας
Σχολὰς ἐν χρήσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀπο-
δοθέντων εισέτι ὄρων, μία προσυνηθισμένη μετὰ τῆς
Σ.Ε. θὰ ἦτο ἐξυπηρετική. Εἶναι πάντως ἐντὸς τῶν ἐπι-
διώξεων τῆς Σ.Ε. ἡ ἀντιμετώπισις τοῦ θέματος τούτου.

— Τέλος, ἡ Σ.Ε. ἂν καὶ διατηρῇ τὸ δικαίωμα τῆς
κρίσεως τῶν ὑπὸ δημοσίευσιν ἐργασιῶν, συμφώνως
πρὸς τὸ καταστατικόν, ἐν τούτοις οὐδεμίαν εὐθύνην
φέρει οὔτε συμμερίζεται ἀπαραιτήτως τὰς ἀπόψεις καὶ
τὰς γνώμας τοῦ συγγραφέως.

Γ' ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΝ ΧΗΜΙΚΟΝ ΣΥΝΕΔΡΙΟΝ

Τὸ Δ. Συμβούλιον τῆς Ε.Ε.Χ. ἀπεφάσισεν ὅπως ὁργανώσῃ τὸ
Γ' Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέδριον ἐν Ἀθήναις κατὰ Ἰούνιον 1962.

Κατὰ τὸ Συνέδριον τοῦτο, ὅπως καὶ κατὰ τὰ δύο προηγούμενα,
θέλουσιν ἀνακοινωθῆ πρωτότυποι ἐπιστημονικαὶ ἐργασίαι.

Θὰ ἀνακοινωθοῦν ἐπίσης μελέται Τεχνικο - οικονομικοῦ περιεχο-
μένου ὡς καὶ ἐπαγγελματικοῦ τοιοῦτου.

Ἐλπίζομεν ὅτι οἱ κ.κ. Συνάδελφοι θὰ συμβάλωσι δι' ἀνακοινώ-
σεων των εἰς τὴν πλήρη ἐπιτυχίαν τοῦ συνεδρίου.

Ἡ ἔννοια τοῦ pH καὶ ἡ ἀκρίβεια μετρήσεως αὐτοῦ εἰς ὕδατικά διαλύματα

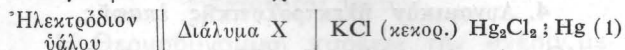
Ὑπὸ Κ. Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ

Ἦδη ἀπὸ πολλῶν δεκάδων ἐτῶν οἱ χημικοὶ συχνάκις ἀναφέρονται εἰς τὸ «pH» διαλυμάτων μὲ τὴν βεβαιότητα ὅτι μεταχειρίζονται μίαν ἔννοιαν ἀπλουστάτην, προκειμένου μάλιστα περὶ ὕδατικῶν διαλυμάτων. Ἡ εὐρυτάτη δὲ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐξάπλωσις τῆς χρήσεως τοῦ ὄρου αὐτοῦ εἰς τὴν Βιομηχανίαν, Βιοχημίαν κλπ. ὑπεβοήθει εἰς τὴν ἐδραίωσιν τῆς πεποιθήσεως ταύτης. Μικρὸν σχετικῶς ποσοστὸν χημικῶν, καὶ δὴ οἱ ἐρευνῆται, τῶν ὁποίων τὰ ἐνδιαφέροντα ἀπήτουν λεπτολόγον θεώρησιν τῆς ἐννοίας, ἦσαν ἐνήμεροι τῶν ὑπολανθανουσῶν θεωρητικῶν καὶ πειραματικῶν δυσχερειῶν.

Ἡ εὐρέως χρησιμοποιηθεῖσα μέθοδος μετρήσεως δι' ἐγχρώμων δεικτῶν δὲν ὀδηγεῖ εἰς σκεπτικισμὸν λόγῳ τῆς μικρᾶς σχετικῶς ἀκρίβειας αὐτῆς (± 0.1 μον. pH). Ἀσφαλῶς εἰς τὰς πλείστας τῶν συνήθων περιπτώσεων ἡ ἀκρίβεια τῆς μεθόδου αὐτῆς εἶναι ἀρκετὰ ἱκανοποιητικὴ. Ἀλλὰ τὰ κατώτερω σκιαγραφούμενα προβλήματα ἀναφέρονται μόνον ὡς ἀνάγκη παρίσταται ἀνάγκη μετρήσεως τοῦ pH μετὰ μεγαλυτέρας ἀκρίβειας, ὡς ἐπὶ παραδείγματι εἰς ἐρεῦνας ἰοντικῶν ἰσορροπιῶν.

1. Ἡ σημασία τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου

Ἡ σήμερον σχεδὸν ἀποκλειστικῶς χρησιμοποιουμένη μέθοδος μετρήσεως τοῦ pH ἐνὸς διαλύματος (X), στηρίζεται εἰς τὴν διὰ pH - μέτρου μέτρησιν τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως (ἡ.ε.δ.) τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου :



Πρὸ τῆς εὐρείας ἐφαρμογῆς ὅμως τοῦ ἠλεκτροδίου ὑάλου, ἡ ἔννοια τοῦ pH εἶχε ἤδη διαμορφωθῆ καὶ ἀναπτυχθῆ εἰς σημαντικὸν βαθμὸν στηριζομένη εἰς μετρήσεις τοῦ δυναμικοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου (ἐμβαπτισμένου ἐντὸς τοῦ πρὸς μέτρησιν διαλύματος) ὡς π.χ. εἰς μετρήσεις τῆς ἡ.ε.δ. τοῦ στοιχείου 2.



Λόγῳ τῶν τεχνικῶν δυσχερειῶν τῆς παρασκευῆς καὶ χρήσεως τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου, ἔχει καταβληθῆ μεγάλη προσπάθεια ὑπὸ πολλῶν ἐρευνητῶν εἰς ἀναζήτησιν ἀπλουστέρων ἠλεκτροδίων. Ὀλίγα ἐξ αὐτῶν ὡς π.χ. τὰ τῆς κινυδρόνης καὶ τοῦ ἀντιμονίου ἀπεδειχθησαν πράγματι λίαν ἱκανοποιητικὰ πλὴν ὅμως δι' ὠρισμένας μόνον περιπτώσεις (1a).

Τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἐλευθέρων

ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος * ἐκ συλλογισμῶν δὲ βασιζομένων ἐπὶ τῶν ἀρχῶν τῆς θερμοδυναμικῆς προκύπτει ὅτι

$$E_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (3)$$

ὅπου E_{H_2} εἶναι τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου διὰ μερικὴν πίεσιν H_2 ἴσην πρὸς 760 mm Hg καὶ a_{H^+} ἡ ἐνεργότης τῶν ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος **. Ὁ παράγων RT/F μετὰ τοῦ συντελεστοῦ μετατροπῆς τῶν λογαρίθμων λαμβάνει τὴν τιμὴν 0.058 v. εἰς 20° C, ἀξανάμενος κατὰ 0.001 v. περίπου ἀνὰ 5° C (3a). Ὅθεν διὰ θερμοκρασίας δωματίου

$$E_{\text{H}_2} = 0.058 \log a_{\text{H}^+} \quad (\text{εἰς volt}) \quad (4)$$

Ὁ ἔλεγχος τῆς καταλληλότητος ἄλλων ἠλεκτροδίων ἐγκτεῖται εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι τὸ δυναμικὸν αὐτῶν μεταβάλλεται εὐθυγράμμως μετὰ τοῦ παράγοντος $\log a_{\text{H}^+}$ καὶ ἡ κλίσις τῆς μεταβολῆς ταύτης δὲν ἀπέχει σημαντικῶς τῆς προβλεπομένης 0.058 v. Ἀλλὰ διὰ τὸν ἔλεγχον αὐτὸν ἀπαιτεῖται προκαταβολικῶς ἡ γνώσις τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου διαφόρων διαλυμάτων, ἡ ὁποία, κατὰ συνέπειαν, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ βασισθῆ εἰμὴ μόνον ἐπὶ μετρήσεων δι' ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου. Ὅθεν ἡ ἀκρίβεια οἰασδῆποτε μετρήσεως pH διὰ pH - μέτρου ἐξαρτᾶται κατὰ κύριον λόγον ἐκ τῆς ἀκρίβειας μετὰ τῆς ὁποίας εἶναι γνωστὸν τὸ pH τοῦ χρησιμοποιουμένου προτύπου διαλύματος.

Ἐν συνεχείᾳ ἐπιχειρεῖται σκιαγράφησις τῶν δυσχερειῶν αἱ ὁποῖαι ἀνακύπτουν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ pH προτύπων διαλυμάτων.

* Ὡς γνωστὸν τὰ ἰόντα ὑδρογόνου ἐντὸς ὕδατικῶν διαλυμάτων εὐρίσκονται ἐφυδατωμένα ὑπὸ μορφήν ἰόντων ὡξωνίου H_3O^+ , H_5O_2^+ κλπ. (2). Ἐν τούτοις, χάριν ἀπλουστεύσεως τῶν ἐκφράσεων, ἀναφέρονται ἐφεξῆς ταῦτα ὡς «ἰόντα ὑδρογόνου» καὶ συμβολίζονται διὰ H^+ .

** Εἰς τὴν ἐξίσωσιν 3 παραλείπεται τὸ κανονικὸν δυναμικὸν (E_0) διότι τοῦτο, προκειμένου περὶ τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου, λαμβάνεται κατὰ συνθήκην ὡς ἴσον πρὸς μηδὲν εἰς οἰανδῆποτε θερμοκρασίαν. Ἐνας σταθερὸς ὄρος πρέπει ὅμως νὰ προστεθῆ (ἢ νὰ ἀφαιρεθῆ) ὅταν ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ αερίου H_2 εἶναι διάφορος τῶν 760 mm Hg. Ὁ τρόπος ὑπολογισμοῦ τῆς διορθώσεως ταύτης (1b) δὲν ἐνδιαφέρει τὸ παρὸν ἄρθρον. Τὸ σημεῖον (+ ἢ -) ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς χρησιμοποιουμένας συνθήκας.

2. Η ανεπάρκεια του παλαιότερου όρισμού του pH.

Διά του συμβόλου pH, νοείται, ως κοινώς αναφέρεται, «ο άρνητικός λογάριθμος της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου» :

$$\text{pH} \equiv -\log a_{\text{H}^+} \quad (5)$$

Η πρώτη παρουσιαζόμενη δυσχέρεια πηγάζει έξ αυτού τούτου του όρισμού του pH, καθ' όσον ή έκφρασις 5 δέν είναι πειραματικώς συγκεκριμένη. Πράγματι έφ' όσον όμιλοϋμεν περί ενεργότητος, αναφερόμεθα κατ' ανάγκην εις θερμοδυναμικόν μέγεθος. Άλλ' ή Θερμοδυναμική πραγματεύεται καταστάσεις της ύλης δυναμένης είτε νά πραγματοποιηθοϋν άμέσως πειραματικώς, ή νά έπιτευχθοϋν λογιστικώς διά καταλλήλων προεκβολών πραγματικών περιπτώσεων προς άκρας ιδανικάς τοιαύτας. Φυσικήν σημασίαν θερμοδυναμικώς καθωρισμένην έχουν τά διαλύματα ήλεκτρολυτών, πυκνά ή άραιά, άκόμη δέ και τά άπείρως άραιά. Όπωςδήποτε όμως έν διάλυμα είναι νοητόν μόνον υπό την προϋπόθεσιν της συνπαράξεως ανιόντων και κατιόντων εις ισοδυναμούς ποσότητας. Ουδέν πείραμα δύναται νά νοηθί διεξαγόμενον επί διαλύματος περιέχοντος έν μόνον είδος ιόντων.

Η Θερμοδυναμική δύναται νά καθορίση σαφώς (4) τούς δυνατούς τρόπους πειραματικού προσδιορισμού της ενεργότητος (a) ένός ήλεκτρολύτου εις ώρισμένην συγκέντρωσιν (m), κατά συνέπειαν δέ και τόν λόγον :

$$f_{\pm} = \frac{a}{m} \quad (6)$$

ό όποιος όνομάζεται μέσος συντελεστής ενεργότητος του ήλεκτρολύτου. Δέν δύναται όμως νά προβλέψη μέθοδον πειραματικής έκτιμήσεως της ενεργότητος ένός μόνον ιόντος. Όπως έπισημαίνει ο Guggenheim (5), έξ οίουδήποτε θερμοδυναμικού ύπολογισμού επί ιοντικών ισορροπιών προκύπτουν σχέσεις περιέχουσai γινόμενα ή ηλικία συντελεστών ενεργότητος ιόντων. Κατά συνέπειαν δέ ή γνώσις της ενεργότητος ένός μόνον ιόντος, ως του H⁺, και εάν άκόμη ήδύνατο νά έπιτευχθί, πάλιν θα ήτο άχρηστος δι' αυστηρώς θερμοδυναμικούς ύπολογισμούς.

3. Συντελεσται ενεργότητος ιόντων.

Παρά την άδυναμίαν όμως της αυστηράς Θερμοδυναμικής όπως καθορίση την έννοιαν του συντελεστού ενεργότητος ένός ιόντος, ή έννοια αύτη διεμορφώθη επί τη βάσει μη θερμοδυναμικών συλλογισμών.

Κατ' αναλογίαν προς τόν όρισμόν 6 δυνάμεθα νά φαντασθώμεν ότι έν ιοντικών είδος (i) εις συγκέντρωσιν m_i έχει ενεργότητα a_i διάφορον (συνήθως μικρότεραν) της συγκεντρώσεως αυτού λόγω της γειτονίας άλλων ιόντων. Τότε ό συντελεστής ενεργότητος αυτού θα ήτο ό λόγος :

$$f_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (7)$$

Ό συντελεστής ούτος κατά την κλασσικήν έργασίαν των Debye και Hückel (6a) δύναται νά ύπολογισθί, δι' ήλεκτροστατικών και στατιστικών ύπολογισμών, έκ του μεγέθους και φορτίου του ιόντος, της διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτου κλπ. Έκ των ύπολογισμών των Debye και Hückel προκύπτει ή έξίσωσις 8 διά μέσας συγκεντρώσεις.

$$-\log f_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B_a \sqrt{\mu}} \quad (8)$$

όπου A και B είναι σταθεράι δι' ώρισμένην θερμοκρασίαν και διαλύτην, z_i τό φορτίον του ιόντος, a_i ή φαινομένη διάμετρος αυτού και μ ή ιοντική ισχύς του διαλύματος. Η τελευταία αύτη έχει όρισθί υπό των Lewis και Randall (6a) ως τό ήμισυ του άθροίσματος των όρων των προκυπτόντων διά πολλαπλασιασμού της συγκεντρώσεως έκάστου είδους ιόντος επί τό τετράγωνον του σθένους αυτού

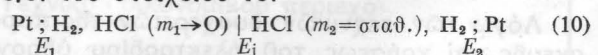
$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (9)$$

Η έξίσωσις 8 παρέχει την μέχρι σήμεραν καλύτεραν βάσιν προς ύπολογισμόν του συντελεστού ενεργότητος ένός ιόντος και, ως έκτίθεται περαιτέρω, χρησιμοποιείται πράγματι κατά τόν ύπολογισμόν του pH προτύπων διαλυμάτων.

Δυστυχώς όμως και έδω παρουσιάζεται μία άνυπέβλητος, προς τό παρόν δυσχέρεια. Ουδένος ιόντος έν διαλύματι είναι γνωστή ή φαινομένη διάμετρος (a) με έπαρκή άκρίβειαν*. Χαρακτηριστικόν της έπ' αυτού άβεβαιότητος άποτελεί τό γεγονός ότι κατά τόν ύπολογισμόν του pH προτύπων διαλυμάτων ή πιθανή τιμή της φαινομένης διαμέτρου του ιόντος Cl⁻ θεωρείται 3 έως 8 Å.

4. Δυναμικόν ήλεκτρολυτικής έπαφής.

Ός προκύπτει έκ της έξίσωσεως 8, διά πολύ μικράς συγκεντρώσεις (μ → 0) ό συντελεστής ενεργότητος οίουδήποτε ιόντος τείνει προς την μονάδα και ή ενεργότης αυτού προς την συγκέντρωσιν. Όθεν θα ήδύνατο κανείς νά έλπίση ότι δύναται ίσως νά παρακαμφθί ή ανάγκη ύπολογισμού του f_i, διά καταλλήλου τινός προεκβολής εις άπειρον άραίωσιν, ως π.χ. των τιμών της ή.ε.δ. του στοιχείου 10.



Οί ύπολογισμοί όμως επί των άποτελεσμάτων της μεθόδου αύτης (ή άλλης αναλόγου) προσκρούουν εις έν άλλο δυσεπίλυτον (και

* Η έκ κρυσταλλογραφικών μετρήσεων ύπολογισμένη διάμετρος των ιόντων δέν άποτελεί ίκανοποιητικόν κριτήριο, καθ' όσον ταύτα έν διαλύσει έφυδατούνται.

κατά το πλείστον άλυτον μέχρι σήμερα) πρόβλημα, ήτοι το του ύπολογισμού του «δυναμικού ήλεκτρολυτικής έπαφής» E_j^* .

Η πλήρης έκφρασις της ή.ε.δ. του στοιχείου 10 παρέχεται υπό της 11.

$$E = \frac{2.3026 RT}{F} \log \frac{m_{H^+(2)}}{m_{H^+(1)}} + \frac{2.3026 RT}{F} \log \frac{f_{H^+(2)}}{f_{H^+(1)}} + E_j \quad (11)$$

Τα $m_{H^+(2)}$ και $f_{H^+(2)}$ διατηρούνται σταθερά. Ασφαλώς δέ όταν $m_{H^+(1)} \rightarrow 0$, το $f_{H^+(1)}$ τείνει προς την μονάδα, αλλά τούτο δέν ώφελει (πρός ύπολογισμόν του $f_{H^+(2)}$) διότι συγχρόνως μεταβάλλεται και το δυναμικόν E_j , έφ' όσον μεταβάλλεται ή σύνθεσις της μιᾶς έκ των έκατέρωθεν της διαχωριστικής έπιφανείας φάσεων.

Προσπάθειαι θεωρητικού ύπολογισμού των δυναμικών ήλεκτρολυτικής έπαφής αναφέρονται εις την βιβλιογραφίαν από της έποχής ήδη του Nernst (7). Άλλ' αί προταθείσαι έξιςώσεις δύνανται νά θεωρηθοῦν ίκανοποιητικά δι' όλίγας μόνον άπλᾶς περιπτώσεις.

Γενικώς ό θεωρητικός ύπολογισμός των E_j άπαιτεί την γνώσιν των συντελεστών ένεργότητος των ίόντων έκατέρωθεν της ήλεκτρολυτικής έπαφής. Άφ' έτέρου οί συντελεσταί οὔτοι δέν δύνανται νά μετρηθοῦν έάν δέν εἶναι προηγουμένης γνωστά τᾶ δυναμικά E_j . Δημιουργείται οὔτω φαῦλος κύκλος εις τόν όποιον ή Θερμοδυναμική δέν δύναται νά δώση λύσιν (3b).

Οιαδήποτε διεξοδος έξ αύτου του άδιεξόδου πρέπει πάλιν νά βασισθῆ αναποφεύκτως εις μη θερμοδυναμικά παραδοχάς, ως αί έκτιθέμεναι εις τό έπόμενον κεφάλαιον.

5. Κατά συνθήκην παραδοχαί συντελεστών ένεργότητος ίόντων.

Η Θερμοδυναμική παρέχει την σχέσιν μεταξύ του μέσου συντελεστοῦ ένεργότητος (f_{\pm}) ενός ήλεκτρολύτου και των συντελεστών ένεργότητος κατιόντος (f_+) και ανιόντος (f_-) αύτου (6b). Εις την άπλουστάτην περίπτωσιν ήλεκτρολύτου άποτελουμένου έκ δύο μονοσθενών ίόντων ή σχέσις αύτη έχει ως εξής** :

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ \times f_-} \quad (12)$$

Ο μέσος συντελεστής f_{\pm} δύναται νά μετρηθῆ πειραματικώς (4). Άμεσος όμως προσδιορισμός των ίοντικών συντελεστών εἶναι άδύνατος διά τούς λόγους οί όποιοί ανεφέρθησαν άνωτέρω.

* Εις παλαιότεραν έλληνικήν βιβλιογραφίαν τᾶ δυναμικά ταῦτα αναφέρονται ως «παράσιτα δυναμικά».

** Γενικώς $f_{\pm} = (f_+^{v(+)} \times f_-^{v(-)})^{1/v}$ όπου $v(+)$ ό αριθμός των κατιόντων, $v(-)$ ό των ανιόντων και v ό συνολικός αριθμός ίόντων του ήλεκτρολύτου $v = v(+)+v(-)$.

Τό πρόβλημα τούτο λύεται επί τη βάσει συμβατικών παραδοχών, έκ των όποιων δύο, αί των MacInnes και Guggenheim, έχουν χρησιμοποιηθῆ εύρέως.

Κατά την παραδοχήν MacInnes (8) οί συντελεσταί ένεργότητος των ίόντων K^+ και Cl^- , εις καθαρά ύδατικά διαλύματα KCl , εἶναι ίσοι και, έπομένως, δύνανται νά ύπολογισθοῦν εις έκάστην συγκέντρωσιν KCl έκ του f_{\pm} . Περαιτέρω δέ εις οιονδήποτε διάλυμα ώρισμένης ίοντικής ισχύος περιέχον μετ' άλλων ήλεκτρολυτών και ίόντα K^+ ή Cl^- εις ώρισμένην συγκέντρωσιν, οί συντελεσταί ένεργότητος των ίόντων αύτων θεωροῦνται ίσοι με εκείνους εις καθαρά διαλύματα KCl της αύτης ίοντικής ισχύος και συγκεντρώσεως εις K^+ ή Cl^- .

Άφ' έτέρου κατά την παραδοχήν Guggenheim (5) οί ίοντικοί συντελεσταί ύπολογίζονται βάσει ώρισμένης σχέσεως έκ του μέσου συντελεστοῦ ένεργότητος του ήλεκτρολύτου (οιονδήποτε τύπου). Εις την ειδικήν περίπτωσιν διμεροῦς ήλεκτρολύτου, MX , ή σχέσις αύτη άπλουστεύεται εις :

$$f_M = f_X = f_{MX} \quad (13)$$

Ητοι οί συντελεσταί ένεργότητος κατιόντος και ανιόντος ενός διμεροῦς ήλεκτρολύτου εἶναι ίσοι. Η παραδοχή Guggenheim εἶναι άρκούντως δικαιολογημένη εις άραιά διαλύματα (μέχρι $\mu=0,01$) όπου ισχύει ό όριακός νόμος Debye-Hückel (ό άριθμητής μόνον της σχέσεως 8).

6. Η κατά Sørensen κλίμαξ pH.

Ός άποτέλεσμα των άβεβαιοτήτων αί όποια ανεφέρθησαν έπεκράτει, μέχρι πρό δεκαετίας περίπου, άρκετή σύγχυσις ως προς την έννοιαν του pH και την ένδεικνυομένην μέθοδον προς άκριβῆ μέτρησιν αύτου.

Διά των έργασιών όμως, κυρίως, του Έθνικοῦ Γραφείου Προτύπων των Η.Π.Α. και του Βρεταννικοῦ Ίνστιτούτου Προτύπων τᾶ ζητήματα ταῦτα έχουν σήμερα άποσαφηνισθῆ. Τούτο έπετεύχθη άφ' ενός μὲν δια νέου όρισμοῦ του pH φυσικώς συγκεκριμένου, άφ' έτέρου δέ δι' άποδόσεως εις πρότυπά τινα διαλύματα τιμῆς pH, τοιαύτης ώστε νά ίκανοποιοῦνται εἰ δυνατόν όλαί αἱ ύφιστάμεναι θεωρίαί περί των ίοντικών συντελεστών ένεργότητος. Προτοῦ αναφερθῶμεν όμως εις τᾶς νεωτέρας ταύτας έπιτεύξεις έπιβάλλεται σύντομος αναδρομή εις την κλασσικήν εργασίαν του Sørensen καθ' όσον αύτη άπέτέλεσεν όμολογουμένως την πρωτοπορίαν εις την διαμόρφωσιν και ανάπτυξιν του όλου θέματος.

Ο Sørensen άρχικώς (9) διά του συμβόλου p_H εἶχε συμβολίσει τόν, ως τόν ώνόμασεν, «έκθέτην ίόντων ύδρογόνου»

$$p_H = -\log C_{H^+} \quad (14)$$

Με την πρόδον όμως της Θερμοδυναμικής των ήλεκτρολυτικών διαλυμάτων και την άναγνώρισιν της άρχῆς ότι αἱ χημικαί ίσορροπίαί

διέπονται γενικώς υπό της ενεργότητας και όχι της συγκεντρώσεως των ουσιών αι όποια συμμετέχουν, έθεωρήθη αναγκαίον όπως το pH άποτελή μέτρον της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου (10), κατά τον όρισμόν 5, διαλαθουσών των δυσχερειών τας όποιας έμελλε να προκαλέση μία τοιαύτη μετατόπισις του όρισμού του pH*.

Διά την μέτρησιν του pH προτύπων διαλυμάτων ο Sørensen έχρησιμοποίησε το στοιχείον 2. Έμέτρα πρώτον την ή.ε.δ. αυτού όταν εις το δοχείον του ηλεκτροδίου υδρογόνου έτίθετο το άγνωστον διάλυμα και κατόπιν την ή.ε.δ. όταν το δοχείον περιείχε το πρότυπον διάλυμα. Ός πρότυπα έχρησιμοποίησε διαλύματα HCl και HCl+NaCl. Εις ταύτα την συγκέντρωσιν των έλευθέρων ιόντων υδρογόνου υπελόγισε, κατά τας τότε αντιλήψεις, βάσει φαινομένου «βαθμού διαστάσεως» του HCl προκύπτοντος έξ άγωγιμομετρικών μετρήσεων.

Η διαφορά των δύο ή.ε.δ. εξεφράζετο ως ή ή.ε.δ. στοιχείου εκ διαφοράς συγκεντρώσεων κατά τον άπλουν τύπον του Nernst

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_x}{[H^+]_s} \quad (15)$$

όπου x και s αναφέρονται εις το άγνωστον και πρότυπον διάλυμα αντίστοιχως. Έκ της «γνωστής» $[H^+]_s$ υπελογίζετο ή άγνωστος $[H^+]_x$ του προς βαθμολογίαν διαλύματος.

Ότω ο Sørensen έβαθμολόγησε σειράν δλην ρυθμιστικών διαλυμάτων καλύπτουσαν την περιοχήν pH 1-13, υπέθετε δε ότι ή άποδιδομένη εις έκαστον τιμή pH εξέφραζε την συγκέντρωσιν των έλευθέρων ιόντων υδρογόνου αυτού.

Κατά τας σημερινάς αντιλήψεις όμως περι ίσχυρών ηλεκτρολυτών, ή έρμηνεία της συμπεριφοράς αυτών κατά τας άγωγιμομετρικάς μετρήσεις με βάση την υπόθεσιν μερικής διαστάσεως δεν εϋσταθεϊ. Αφ' έτέρου και ή έξισωσις 15 είναι υπερβολικά άπλοποιημένη έναντι των παρεχομένων υπό της σημερινής θερμοδυναμικής, όπου εμφανίζονται ενεργότητες και όχι συγκεντρώσεις ιόντων. Διά τους δύο αυτούς λόγους αι προσδιορισθείσαι υπό του Sørensen τιμαί pH δεν άποδίδουν ούτε την συγκέντρωσιν (κατά τον όρισμόν 14) ούτε την ενεργότητα (κατά τον όρισμόν 5) ιόντων υδρογόνου των ρυθμιστικών διαλυμάτων εις τα όποια αναφέρονται.

Παρά ταύτα όμως ή κλίμαξ Sørensen έχρησιμοποιήθη ευρύτατα ως συμβατική τοιαύτη. Με μικράν δε διόρθωσιν (ήτοι διά προσθήκης 0.04) (10,11,3c) δύνανται να ληφθούν τιμαί pH ανταποκρινόμεναι εις τον όρισμόν 5 με ακρίβειαν έκατοστού της μονάδος pH.

* Σύν τη παράδω του χρόνου επεκράτησεν έπίσης το σύμβολον pH, αντί του χρησιμοποιηθέντος υπό του Sørensen, πιθανώς διά λόγους διευκολύνσεως της στοιχειοθεσίας.

Μετά τον Sørensen και άλλοι έρευνηται έπρότειναν πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα γνωστού pH. Τα προταθέντα υπό των Clark και Luhs (1c) ρυθμιστικά έχουν χρησιμοποιηθή ευρύτατα.

7. Ο σύγχρονος όρισμός του pH.

Από πρακτικής άπόψεως ή κατά Sørensen μέθοδος μετρήσεως, διά του στοιχείου 2, είναι άναμφιβόλως ή πλέον ευχρηστος, καθ' όσον διά συνήθεις μετρήσεις, ή μεν γέφυρα μετά το 0.1 N ηλεκτροδίου καλομέλανος δύναται να αντικατασταθή υπό κεκορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανος, το δε ηλεκτρόδιον υδρογόνου υπό ηλεκτροδίου ύάλου, σχηματιζομένου ούτω του στοιχείου 1, το όποιον, ως γνωστόν, χρησιμοποιείται σήμερα σχεδόν άποκλειστικώς άκόμη και εις έρευνητικάς εργασίας.

Έκ των πραγμάτων καθίσταται ούτω αναγκαίον όπως όρισθή το pH επί τη βάσει αυτής της μεθόδου μετρήσεως του. Τυπικώς ή μέθοδος πρέπει να θεωρηθή ότι χρησιμοποιεί ηλεκτρόδιον υδρογόνου, κατά το στοιχείον 16, και όχι τα υποκατάστατα αυτού ηλεκτρόδια (ύάλου κλπ).

Pt; H₂, Διάλυμα X | KCl (νεοορ.), Hg₂Cl₂; Hg (16)

Η ή.ε.δ. του στοιχείου 16 δύναται να έκφρασθή διά της 17

$$E = E'_0 + \frac{2.3026 RT}{F} \text{pH} \quad (17)$$

Ένταύθα ή σταθερά E'_0 περιλαμβάνει όχι μόνον το κανονικόν δυναμικόν του ηλεκτροδίου καλομέλανος αλλά και την σχετικήν διόρθωσιν έάν ή μερική πίεσις H₂ δεν είναι 760 mm Hg, ως και το δυναμικόν ηλεκτρολυτικής έπαφης.

Έάν ήδη το αυτό στοιχείον υπό τας ίδιαις συνθήκας πίεσεως και θερμοκρασίας άναπτύσση ή.ε.δ. E_s , όταν το δοχείον του ηλεκτροδίου υδρογόνου περιέχει πρότυπον διάλυμα (S) γνωστού pH (=pH_s), τότε δι' έφαρμογής της 17 διά τα δύο διαλύματα και άφαιρέσεως των ή.ε.δ. προκύπτει ή 18.

$$\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{(E - E_s) F}{2.3026 RT} \quad (18)$$

Η σχέσις 18 άποτελεί όρισμόν του pH άπολύτως συγκεκριμένον από πειραματικής άπόψεως. Ούτω άρκεϊ να άποδοθῆ μία τιμή pH_s εις έν πρότυπον διάλυμα διά να είναι άναμφισβητήτως ώρισμένη ή τιμή του pH οίουδήποτε άλλου διαλύματος βάσει της σχέσεως 18 και μετρήσεων των E και E_s διά του στοιχείου 16 ή του αναλόγου του 1.

Η σχέσις 18 έχει κυρωθῆ ως έπίσημος όρισμός της μονάδος της κλίμακος του pH υπό του Έθνικού Γραφείου Προτύπων των Η.Π.Α. (12), υπό του Βρεταννικού Ίνστιτούτου Προτύπων (13) και υπό της Διεθνούς Ένώσεως Καθαράς και

Έφρημοσμένης Χημείας (14). Προς καθορισμόν της κλίμακος δέν μένει πλέον είμη ή βαθμολόγησις ενός τουλάχιστον προτύπου διαλύματος.

8. Βαθμολογία προτύπων ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Ούτως όρισθείσης της κλίμακος του pH, ώς συμβατικής, δέν θά είχεν ίσως καιρίαν σημασίαν, διά τώ πλείστον τών περιπτώσεων, ή γνώσις της ακριβοδς σχέσεως μεταξύ του μετρομένου pH και της συγκεντρώσεως ή ενεργότητος τών Ιόντων ύδρογόνου. Ός έχει τονισθή υπό πολλών (15) είς τας συνήθεις περιπτώσεις μετρήσεων pH, είς την Βιομηχανίαν, Βιοχημίαν κλπ. είναι άρκετή ή παραδοχή τών αριθμών ώς μιās πρακτικής κλίμακος όξύτητος ή άλκαλικότητος. Κατά συνέπειαν από άπόψεως έκπληρώσεως του σκοπού τούτου όλίγη άπαιτείται προσοχή κατά την άπόδοσιν μιās τιμής pH είς έν πρότυπον διάλυμα.

Έν τούτοις χάριν τών έστω και όλίγων περιπτώσεων έρευνητικής έργασίας κατά τας όποιαις τώ μετρούμενον pH παρίσταται άνάγκη νά χρησιμοποιηθή είς τόν ύπολογισμόν χημικών ίσοροπιών, είδικών ταχυτήτων άντιδράσεων κλπ. κατά την έπίσημον βαθμολόγησιν προτύπων διαλυμάτων κατεβλήθη ιδιαιτέρα μέριμνα ώστε ή καθοριζόμενη δι' αútων πρακτική κλίμαξ pH νά εύρίσκεται όσο τώ δυνατόν πλησιέστερον προς την προβλεπομένην υπό του παλαιότερου όρι-
μοι 5.

Διά νά έξασφαλισθή ό τελευταίος τούτος σκοπός είναι προφανές ότι δέν άρκεί νά καθορισθή ή τιμή του pH ενός και μόνον προτύπου, έστω και εάν αύτη εύρίσκεται πλησιέστατα προς την έπιθυμητήν $-\log a_{H^+}$. Διότι, τότε, κατά την μέτρησιν άγνώστου διαλύματος, του όποιου τώ pH θά άπειχε σημαντικώς του του προτύπου, δέν θά ίσχυε με ίκανοποιητικήν προσέγγισιν ή σχέσις 18, λόγω μη σταθερότητος του δυναμικού ήλεκτρολυτικής έπαφής, τώ όποιον ή 18 προϋποθέτει ότι δέν μεταβάλλεται κατά την άντικατάστασιν του προτύπου διαλύματος υπό του άγνώστου είς τώ στοιχείον 16. Τούτο όμως ίσχύει μόνον εάν τά δύο διαλύματα έχουν παραπλησίαν σύνθεσιν και μικράν διαφοράν είς τώ pH.

Όθεν ή κλίμαξ καθορίζεται έπί τη βάσει πολλών προτύπων διαλυμάτων, τώ pH τών όποιων προσδιορίζεται άνεξαρτήτως ώς έκτίθεται κατωτέρω.

Πολλοί έκ τών παλαιότερων έρευνητών έστήρισαν κλίμακας pH έπί μετρήσεων της ή.ε.δ. του στοιχείου 16 (ή του αναλόγου αútου διά 0,1 N ήλεκτροδίου καλομέλανος) όταν τώ δοχείον του ήλεκτροδίου ύδρογόνου περιείχε διάλυμα άπλης σχετικώς συστάσεως και δη τοιούτον ώστε νά είναι δυνατός ό ύπολογισμός του pH αútου έξ άλλων δεδομένων (π.χ. άγωγιμομετρικών) και έπί τη βάσει λογικών παραδοχών ώς αί του MacInnes και του Guggenheim. Διά σχέσεων δέ

ώς ή 17 έκ του ύπολογιζομένου pH ($= -\log a_{H^+}$) και της μετρομένης E , ύπελογίζετο ή E_0 του στοιχείου 16, ή όποία έν συνεχεία έχρησιμοποιείτο άντιστρόφως διά τόν ύπολογισμόν άγνώστων pH.

Ό Cohn, έπί παραδείγματι, ύπέδειξε (16) την προς τόν σκοπόν τούτον χρησιμοποιήσιν διαλυμάτων CH_3COOH (ή άλλου άσθενούς όξέος) περιεχόντων μικράν ποσότητα CH_3COONa ώστε ή Ιοντική Ισχύς αútων νά είναι σχετικώς μικρά. Είς τά διαλύματα ταύτα ή ενεργότης τών Ιόντων ύδρογόνου δύναται νά ύπολογισθή με λίαν ίκανοποιητικήν προσέγγισιν έκ της σταθεράς διαστάσεως του άσθενούς όξέος και έκ του όριακού νόμου Debye - Hückel, έφ' όσον ή σταθερά διαστάσεως είναι έπακριβώς γνωστή έκ μετρήσεων μοριακής άγωγιμότητος κ.ά. Κατά την ύπόδειξιν του Cohn έχρησιμοποιήθησαν βραδύτερον, έκτός του όξικού όξέος (17,18) μίγμα $NaHCO_3$ και CO_2 (19), χλωροξικόν όξύ (18), φωσφορικά, βορικά και γλυκολικά ρυθμιστικά (17) κλπ.

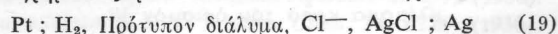
Η E_0 ύπελογίζετο γενικώς διά προεκβολών είς μηδενικήν συγκέντρωσιν του ρυθμιστικού διαλύματος. Άλλά ή άποτελεσματικότης μιās τοιαύτης προεκβολής, ώς άνεφέρθη, είναι άμφισβητήσιμος, λόγω της κατ' αύτην μεταβολής του δυναμικού ήλεκτρολυτικής έπαφής.

Ότώ αί κλίμακες pH αί προσδιορισθείσαι υπό τών Hitchcock (17) και MacInnes (18) (άμφότεραι με βάσιν την σταθεράν διαστάσεως του CH_3COOH) άν και αναφέρονται μέχρι τρίτου δεκαδικού ψηφίου, διαφέρουν μεταξύ των κατά περίπου 0.01 μον. pH. Έάν όμως ληφθή ύπ' όψιν ότι και μετά τας μεταγενεστέρας έκτεταμένες έρεύνας τώ όριον άβεβαιότητος περί την άκριβή τιμήν του pH ($= -\log a_{H^+}$) εξακολουθεί νά παραμένη είς ± 0.01 , τότε αί δύο αύται κλίμακες είναι όμολογουμένως έξ ίσου ίκανοποιητικάί όσον και ή σύγχρονος έπίσημος τοιαύτη.

9. Η σύγχρονος μέθοδος βαθμολόγησεως προτύπων.

Αύτη στηρίζεται είς μετρήσεις της ή.ε.δ. στοιχείων άνευ ήλεκτρολυτικής έπαφής και, έπομένως, είναι άπηλλαγμένη τών άβεβαιοτήτων περί τόν ύπολογισμόν τών δυναμικών ήλεκτρολυτικής έπαφής.

Είς τώ προς βαθμολόγησιν πρότυπον διάλυμα προστίθεται $NaCl$ ή KCl μέχρις ώρισμένης μικράς συγκεντρώσεως (m) και έμβυθίζονται δύο ήλεκτρόδια, ύδρογόνου και χλωριούχου άργύρου, σχηματιζομένου ούτω του στοιχείου 19 :



Η ή.ε.δ. του στοιχείου αútου είναι

$$E = E_0 - \frac{2.3026 RT}{F} \log (a_{H^+} \times a_{Cl^-}) \quad (20)$$

Τώ κανονικόν δυναμικόν (E_0) του ήλεκτροδίου χλωριούχου άργύρου είναι γνωστόν με άκρίβειαν

γενικώς* $\pm 0,2$ mv. εις εύρειαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν.

Διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως $a_{Cl^-} = f_{Cl^-} \times m$ καὶ ἀνασηματισμοῦ τῆς 20, προκύπτει ἡ ἔκφρασις 21, εις τὴν ὁποίαν δίδεται τὸ σύμβολον** p_wH .

$$p_wH \equiv -\log(a_{H^+} \times f_{Cl^-}) = \frac{(E-E_0)F}{2.3026 RT} + \log m \quad (21)$$

Ἐκ τῶν γνωστῶν E_0 καὶ m καὶ τῆς μετρομένης E ὑπολογίζεται ἡ p_wH .

Ἡ μέτρησις ἐπαναλαμβάνεται διὰ διαφόρους συγκεντρώσεις NaCl (0.005—0.02 m) καὶ διὰ καταλλήλου προεκβολῆς εἰς $m=0$ εὐρίσκεται ἡ p_wH τοῦ καθαροῦ προτύπου διαλύματος (p_wH^0), ἐκ ταύτης δὲ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ τὸ pH αὐτοῦ

$$p_wH^0 = pH - \log f_{Cl^-} \quad (22)$$

Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ νὰ ὑπολογισθῇ ὁ συντελεστής ἐνεργότητος (f_{Cl^-}) τῶν ἰόντων χλωρίου διὰ ἰοντικὴν ἰσχύρην ἢ τὸ ὑπὸ μελέτην ρυθμιστικὸν διάλυμα (καθαροῦ). Εὐνόητον, ὅθεν, ὅτι ὡς πρότυπα ἐκλέγονται ρυθμιστικὰ διαλύματα ἀπλῆς σχετικῶς συστάσεως ὥστε νὰ εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος αὐτῶν.

Ἡ μέτρησις τῶν p_wH ἐπιτυγχάνεται μὲ τοσαύτην ἀκρίβειαν ὥστε τὸ pH θὰ ἠδύνατο νὰ ἐκτιμηθῇ μέχρι ± 0.001 , ἐὰν ὁ f_{Cl^-} ἦτο γνωστὸς μὲ ἀνάλογον βεβαιότητα. Ἄλλ' ὡς ἐξετέθη εἰς τὸ κεφ. 3 ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ἑνὸς ἰόντος, κατὰ τὴν σχέσιν 8, προσκρούει εἰς τὴν ἀβεβαιότητα ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς φαινομένης διαμέτρου αὐτοῦ (a_i).

Πρὸς ἐκτίμησιν τοῦ pH προτύπων διαλυμάτων, κατὰ τὴν 22, ἡ τιμὴ τοῦ f_{Cl^-} ὑπολογίζεται ἐκ τῆς 8 διὰ διαφόρους πιθανὰς τιμὰς τῆς παραμέτρου a , ἦτοι 3 ἕως 8 Å***. Συνήθως εἰς

* Κατόπιν προσφάτου συμβατικῆς παραδοχῆς ἐννέα ἐξεχόντων ἐρευνητῶν (20) ὑποδεικνύεται ὅπως ὁ (μέσος) συντελεστής ἐνεργότητος τοῦ HCl εἰς συγκεντρωσιν 0.01 m λαμβάνεται ὡς ἀκριβῶς 0.904 εἰς 25° καὶ ἀκριβῶς 0.908 εἰς 0°. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς παραδοχῆς ταύτης τὸ ἐκάστοτε ἠλεκτρόδιον χλωριούχου ἀργύρου προτείνεται ὅπως βαθμολογεῖται (ἔναντι ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου εἰς 0.01 m HCl) πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ E_0 αὐτοῦ. Οὕτω ἡ ἀβεβαιότης ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ E_0 δύναται νὰ περιορισθῇ εἰς ± 0.03 mv.

** Ἐκτὸς τοῦ γενικοῦ συμβόλου pH ἔχουν χρησιμοποιοθῆ, πρὸς διάκρισιν τοῦ ἐκάστοτε ὀρισμοῦ αὐτοῦ, καὶ τὰ ἑξῆς σύμβολα :

$$p_cH = -\log C_{H^+}$$

$$p_aH = -\log a_{H^+}$$

$$p_sH = \text{αἱ τιμαὶ } pH \text{ εἰς τὴν κλίμακα Sørensen}$$

$$pH_s \text{ αἱ τιμαὶ } pH \text{ εἰς τὴν πρόσφατον πρότυπον κλίμακα κατὰ τὸν ὀρισμὸν 18.}$$

$$p_wH = -\log(a_{H^+} \times f_{Cl^-})$$

ὡς καὶ ἄλλα τινά.

*** Ἐκ τῶν ὑπολογισμῶν τοῦ Kielland (21) φαίνεται ὅτι οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος πλείστων ἰόντων δύναται νὰ ἀποδοθοῦν ὑπὸ τῆς σχέσεως 8 μὲ τιμὰς τῆς a κυμαινομένας ἐντὸς αὐτῆς τῆς περιοχῆς.

τὸ ἐνδιάμεσον τῶν ἄκρων τούτων τιμῶν εὐρίσκονται καὶ αἱ τιμαὶ τοῦ f_{Cl^-} αἱ ὑπολογιζόμεναι βάσει συμβατικῶν παραδοχῶν ὡς αἱ τοῦ Mac Innes καὶ Guggenheim (κεφ. 5). Οὕτω προσδιορίζεται τὸ μέγιστον καὶ ἐλάχιστον ὄριον τῆς τιμῆς, ἡ ὁποία δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὸ pH τοῦ ὑπὸ μελέτην προτύπου διαλύματος, χωρὶς νὰ παραγνωρίζεται καμμία λογικὴ ἀπαίτησις ὡς πρὸς τὸν τρόπον ὑπολογισμοῦ ἰοντικῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος.

Ἐπὶ παραδείγματι διὰ τὸ ἰσομοριακὸν 0.025 M φωσφορικὸν μίγμα (0.025 M KH_2PO_4 καὶ 0.025 M Na_2HPO_4) εἰς 25° εὐρίσκεται $p_wH^0 = 6.972$. Τὸ pH αὐτοῦ ὑπολογίζεται ὅτι δύναται νὰ εὐρίσκεται μεταξὺ τῶν τιμῶν 6.85 καὶ 6.87 ἀναλόγως τῆς χρησιμοποιουμένης συνθήκης διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ f_{Cl^-} (22). Ὅθεν τὸ pH αὐτοῦ λαμβάνεται ὡς 6.86 ± 0.01 εἰς 25°.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον βαθμολογηθέντα μὲ ἀκρίβειαν ἐπίσης ± 0.01 συνιστῶνται (ὑπὸ τοῦ Ἐθνικοῦ Γραφείου Προτύπων τῶν Η.Π.Α.) ὡς πρότυπα ρυθμιστικὰ διαλύματα τὰ εἰς τὸν Πίνακα I. Τὸ pH αὐτῶν δίδεται (3d) ἀπὸ 0° ἕως 95° C.

Πίναξ I.— Πρότυπα ρυθμιστικὰ διαλύματα.

	W	pH	
		20°	25°
0.05 M Τετροξάλικὸν κάλιον $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	12.70	1.68	1.68
Κεκορεσμένον εἰς 25° ὄξινον τρυγικὸν κάλιον		—	3.56
0.05 M Ὄξινον φθαλικὸν κάλιον	10.21	4.00	4.01
0.025 M Δισόξινον φωσφορικὸν κάλιον KH_2PO_4	3.44		
0.025 M Ὄξινον φωσφορικὸν νάτριον Na_2HPO_4	3.55	6.88	6.86
0.01 M Βόραξ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	3.81	9.22	9.18

W=Γραμμάρια ἄλατος ἀνὰ λίτρον ρυθμιστικοῦ μίγματος.

Διὰ τὴν ἰσχυρῶς ἀλκαλικὴν περιοχὴν συνιστᾶται (23) κεκορεσμένον εἰς 25° διάλυμα $Ca(OH)_2$. Τὸ διάλυμα τοῦτο ἔχει pH 12.63 εἰς 20° καὶ 12.45 εἰς 25°, εἰδικαί δὲ προφυλάξεις ἀπαιτοῦνται κατὰ τὴν παρασκευὴν αὐτοῦ, ὡς ἐπίσης καὶ κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν μετρήσεων εἰς τὴν λίαν ἀλκαλικὴν περιοχὴν, ἐὰν ἐπιζητεῖται ἀκρίβεια ± 0.01 .

10. Τὸ ὄριον ἀκρίβειας τῶν μετρήσεων.

Ἐκ τῶν ἐκτεθέντων συνάγεται ὅτι ἐὰν διὰ τῆς μετρήσεως τοῦ pH ἑνὸς διαλύματος ἐπιζητεῖται ἡ ἐκτίμησις τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων

υδρογόνου αυτού, αυτή δεν είναι δυνατόν να επιτευχθῆ μὲ ἀπεριόριστον ἀκρίβειαν, τοῦλάχιστον βάσει τῶν μέχρι σήμερον προόδων τῆς Φυσικοχημείας. Ἡ ἀβεβαιότης ὡς πρὸς τὴν ἐκτίμησιν τῶν δυναμικῶν ἠλεκτρολυτικῆς ἐπαφῆς ἢ, ἄλλως, ἢ ἀβεβαιότης περὶ τὴν γνῶσιν τῆς φαινομένης διαμέτρου τῶν ἰόντων ἐν διαλύσει καθορίζει τὴν ἀκρίβειαν ἐκτιμήσεως τοῦ, κατὰ τὸν ὄρισμὸν 5, pH προτύπων διαλυμάτων εἰς ± 0.01 μον. pH.

Ἐάν δὲ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι διὰ τοῦ προτύπου ρυθμιστικοῦ διαλύματος πρέπει πρῶτον νὰ βαθμολογηθῆ τὸ χρησιμοποιούμενον pH-μετρον καὶ ἐν συνεχείᾳ δι' αὐτοῦ νὰ μετρηθῆ τὸ pH τοῦ πρὸς μελέτην διαλύματος πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὅτι ἡ βεβαιότης μετρήσεως ἀγνώστου pH εὐρύνεται (24) εἰς περίπου ± 0.02 . Τοῦτο δὲν ὀφείλεται πάντοτε εἰς ἀνεπάρκειαν τοῦ ὄργάνου καθ' ὅσον εἰς τὸ ἐμπόριον φέρονται pH-μετρα τινὰ λίαν ἱκανοποιητικῆς εὐαισθησίας (μέχρι καὶ ± 0.005), πολλάκις δὲ εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιτευχθοῦν μετρήσεις μὲ ἀναπαραγωγικότητα $\pm 0.005^*$. Κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν ὅμως τοῦ προτύπου ὑπὸ τοῦ ἀγνώστου διαλύματος συνήθως οὐδεμία ἐγγύησις ὑπάρχει ὅτι δὲν μεταβάλλεται αἰσθητῶς καὶ τὸ δυναμικὸν ἠλεκτρολυτικῆς ἐπαφῆς, ἀκόμη καὶ εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας τὰ δύο διαλύματα ἔχουν παραπλήσιον pH, ἐάν ταῦτα δὲν ἔχουν καὶ παραπλήσιαν σύστασιν. Ὅθεν ἐνδεχομένη σύμπτωσις τῶν ἀναγνώσεων ἐντὸς ὁρίων μικροτέρων τοῦ ± 0.02 δὲν ἐξασφαλίζει ἀνάλογον βεβαιότητα κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων υδρογόνου.

11. Ἀντιρρήσεις.

Ἡ φαινομενικὴ ἀντίφασις μεταξὺ τῆς ἀντιλήψεως ὅτι τὸ pH πρέπει νὰ ἐκφράζῃ τὴν ὀξύτητα ἐνὸς διαλύματος καὶ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ τιμὴ αὐτοῦ ἐλαττοῦται δι' αὐξήσεως τῆς ὀξύτητος φαίνεται ὅτι ἔχει ἀπασχολήσει μερικοὺς συγγραφεῖς, οἱ ὁποῖοι, ὡς ὁ Crane προσφάτως (25) καὶ οἱ ὑπ' αὐτοῦ ἀναφερόμενοι παλαιότερον, ἔχουν προτείνει συναρτήσεις τοιαύτας ὥστε ἡ τιμὴ αὐτῶν νὰ αὐξάνῃ δ' αὐξήσεως τῆς ὀξύτητος. Φοβούμεθα ὅτι αἱ πρὸς αὐτὴν τὴν κατεύθυνσιν προσπάθειαι εἶναι τοῦλάχιστον ἀνώφελοι. Διότι ἀρκεῖ νὰ θεωρηθῆ ὅτι τὸ pH ἐκφράζει ὄχι τὴν ὀξύτητα ἀλλὰ τὴν ἀλκαλικότητα ἐνὸς διαλύματος διὰ νὰ ἀπαλειφῆ πᾶσα, ἔστω καὶ ἐκ πρώτης ὄψεως, ἀντίφασις.

Πλέον δικαιολογημένοι εἶναι ἀσφαλῶς αἱ πρὸς τὴν ἐτέραν κατεύθυνσιν προσπάθειαι, ἥτοι αἱ πρὸς ἀνεύρεσιν συναρτήσεων ἀναλόγων μὲν πρὸς τὸ pH, προικισμένων ὅμως ἐπὶ πλέον καὶ μὲ τὸ πλεονέκτημα τῆς ἀπολύτως σαφοῦς φυσικῆς σημασίας. Τυπικὸν παράδειγμα ἀποτελεῖ ἡ ἀναφερθεῖσα συνάρτησις pW_H , προταθεῖσα ὑπὸ

τοῦ Hitchcock (26). Δὲν φαίνεται δὲ ἀκόμη νὰ ἔχει ἐγκαταλειφθῆ ἢ προσπάθεια πρὸς ὑπόδειξιν ἀναλόγων συναρτήσεων (27).

Ἐν τούτοις οἰαδῆποτε προσπάθεια ὑποκαταστάσεως τοῦ συμβατικοῦ pH προσκρούει εἰς τὴν ἀπροθυμίαν τῆς πλειονότητος τῶν χημικῶν στηριζομένων κυρίως εἰς τὸ ἐπιχείρημα τοῦ ὄγκου τῶν εἰς τὴν βιβλιογραφίαν κατεχωρημένων ἤδη πειραματικῶν δεδομένων. Διὰ τοῦτο καὶ ἡ ἐσχάτως ἀναγνωρισθεῖσα ὡς πρότυπος κλίμαξ pH ἀποτελεῖ συμβιβασμὸν μεταξὺ τῆς ἀνάγκης ὅπως αὕτη βασίζεται εἰς πειραματικῶς συγκεκριμένην (τὴν συνήθη) μέθοδον μετρήσεως καὶ τῆς ἐπιθυμίας ὅπως τὰ δι' αὐτῆς ἐπιτυγχανόμενα ἀποτελέσματα ἀντιστοιχοῦν, κατὰ τὸ δυνατόν, εἰς τὸν παλαιότερον ὄρισμὸν 5.

Εἰς τὴν πλέον πρόσφατον ἀρθρογραφίαν ἀνευρίσκονται ἄρθρα ἀναφερόμενα εἰς τὴν παρασκευὴν καὶ τὰς ιδιότητας ἠλεκτροδίων χρησιμοποιουμένων εἰς μετρήσεις pH (28,29). Οὐδεμία ὅμως οὐσιώδης πρόοδος τῶν περὶ τὸ pH θεωρητικῶν προβλημάτων φαίνεται σημειουμένη.

SUMMARY

The meaning and the accuracy of measurements of pH in aqueous solutions

by C. N. POLYDOROPOULOS

The development of the concept of pH is reviewed. The inadequacy of the old definition (eq. 5) is discussed in terms of the experimentally undefinable concept of ionic activity coefficients and the difficulties in computing liquid junction potentials. The pS_H and pH_s scales are described in brief and the limitations in evaluating a_{H^+} from pH_s are pointed out.

(University of Athens, Lab. of Phys. Chemistry)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kolthoff I. M. and Laitinen H. A.: «pH and electro-titrations» (2nd Ed.). J. Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1948. (a) pp. 87—103. (b) p. 60. (c) pp. 31—36.
2. Hamer W.J.: «The structure of electrolytic solutions». J. Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1959. p. 65.
3. Bates R.G.: «Electrometric pH determinations». J. Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1954. (a) p. 313. (b) p. 36. (c) p. 23. (d) p. 74.
4. Γιαννακόπουλος Θ.: «Χημικὰ Χρονικά» 23A, 91 (1958).
5. Guggenheim E.A.: *J. Phys. Chem.* 34, 1758 (1930).
6. Glasstone S.: «Textbook of Physical Chemistry» (2nd Ed.). Macmillan and Co. Ltd. London 1955. (a) p. 956. (b) p. 960.
7. Nernst W.: *Z. Physik. Chem.* 4, 129 (1889). Koenig F.O.: *J. Phys. Chem.* 44, 101 (1940).

* Ἐξ ἰδίας πείρας.

8. MacInnes D.A.: *J. Amer. Chem. Soc.* **41**, 1086 (1919).
9. Sörensen S.P.L.: *Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg* **8**, 1 (1909).
10. Sörensen S.P.L., Linderström-Lang K.: *Ibid.* **15**, No 6, 40 (1924).
11. Gold V.: «pH Measurements». Methuen and Co. Ltd. London 1956. p. 44.
12. ASTM Method E 70—52T, «Determination of the pH of Aqueous Solutions with the Glass Electrode», Philadelphia, Pa., 1952.
13. British Standard 1647, «pH Scale». British Standards Institution, 1950.
14. Bates R.G. and Smith E.R.: *Compt. rend. 16th conf. Union Intern. Chim. Pure et Appl.* **72** (1951).
15. MacInnes D.A.: *Science* **108**, 693 (1948).
16. Cohn E.J., Heyroth F.F. and Menkin M.F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 696 (1928).
17. Hitchcock D.I. and Taylor A.C.: *Ibid.* **59**, 1812 (1937). *Ibid* **60**, 2710 (1938).
18. MacInnes D.A., Belcher D. and Shedlovsky T.: *Ibid.* **60**, 1094 (1938).
19. Kauko Y. und Airola A.: *Z. Physik. Chem. A* **178**, 437 (1937).
20. Bates R.G., Guggenheim E.A., Harned H.S., Ives D.J.G., Janz G.J., Monk C.B., Robinson R.A., Stokes R.H. and Wynne-Jones W.F.K.: *J. Chem. Phys.* **25**, 361 (1956).
21. Kielland J.: *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1675 (1937).
22. Bates R.G.: *Analyst* **77**, 653 (1952).
23. Bates R.G., Bower V.E. and Smith E.R.: *J. Research Natl. Bur. Standards* **56**, 305 (1956).
24. Bates R.G.: *Chem. Rev.* **42**, 1 (1948).
25. Crane F.E.: *J. Chem. Educ.* **38**, 365 (1961).
26. Hitchcock D.I.: *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 855 (1936).
27. Valensi G.: *Corrosion et Anticorrosion* **7**, 185, 253 (1959).
28. Bates R. G.: *J. Electroanalyt. Chem.* **2**, 93 (1961).
29. Laloi L. (Diard M.): *Bull. Soc. Chim. France* 1663 (1961).

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστ. Φυσικοχημείας τοῦ Ἐθν. Πανεπιστημίου)

(Εἰσήχθη τῆ 1η Ματίου 1962)

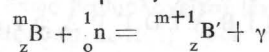
Τὸ φαινόμενον Szilard - Chalmers

Ἑπὶ ΜΑΡΙΑΣ Μ. ΠΕΡΤΕΣΗ *

Περιγράφονται ὠρισμένοι μοριακαὶ ἀλλαγαὶ, ὀφειλόμενα εἰς τὴν ἐνέργειαν, τὴν ὁποῖαν ἀποκτοῦν ὠρισμένοι πυρῆνες καθιστάμενοι ραδιενεργοὶ δι' ἀκτινοβολήσεως μὲ νετρόνια (Φαινόμενον Szilard καὶ Chalmers). Τὸ φαινόμενον τοῦτο παρέχει τὴν δυνατότητα εὐρέσεως μεθόδων ἐπιτρεπουσῶν τὴν παρασκευὴν ἰσοτόπων μεγάλης εἰδικῆς ἐνεργείας. Ἐξετάζεται ἡ ἐπίδρασις τοῦ περιβάλλοντος ἐπὶ τοῦ φαινομένου, ὡς καὶ ὁ μηχανισμὸς αὐτοῦ.

1. Χημεία τῶν «θερμῶν ἀτόμων»

Ὅταν μία χημικὴ ἔνωση βομβαρδίζεται ἀπὸ νετρόνια, συμβαίνει πολλακίς ἐν νετρόνιον νὰ ἐνσωματωθῆ εἰς ἓν ἐκ τῶν στοιχείων τῶν ἀποτελούντων τὴν ἔνωση ταύτην. Τὸ στοιχεῖον τοῦτο μεταβάλλεται εἰς ἰσότοπόν του, πολλακίς ραδιενεργόν, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Ἐξ αἰτίας τῆς ἐκπομπῆς τοῦ φωτονίου, τὸ ἄτομον Β' ὑφίσταται «ἀνάκρουσιν Compton».

Ἡ ὁρμὴ του τότε εἶναι:

$$p = Mv = \frac{E_\gamma}{c} = \frac{h\nu}{c} \quad (1)$$

ὅπου Μ εἶναι μάζα τοῦ ἀτόμου Β', υ ἡ ταχύτης του, E_γ ἡ ἐνέργεια τοῦ φωτονίου συχνότητος ν καὶ c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός. Ἡ ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου Β' εἶναι:

$$E = \frac{Mv^2}{2} = \frac{(Mv)^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2)$$

* Παροῦσα διεύθυνσις: Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

Ἐὰν ὡς Μ ληφθῆ ἡ μονὰς τῆς ἀτομικῆς μάζης, ἡ ὁποία εἶναι:

$$\frac{16}{16.6,024 \cdot 10^{23}} = 0,166 \cdot 10^{-23} \text{ gram}$$

συνάγεται ἐκ τῆς γνωστῆς σχέσεως $E=mc^2$, ὅτι αὕτη ἰσοδυναμεῖ πρὸς:

$$0,166 \cdot 10^{-23} \cdot 9 \cdot 10^{20} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ erg} = 931 \text{ Mev}$$

Ἐὰν συνεπῶς εἰς τὸν τύπον (2) ἡ ἐνέργεια E_γ ἐκφρασθῆ εἰς Mev, ἀντὶ δὲ τοῦ $1 \cdot c^2$ τεθῆ ἡ ἰσοδύναμος ἐνέργεια 931 MeV, θὰ ἔχωμεν:

$$E_\gamma = \frac{E_\gamma^2}{2 \cdot 931 \cdot M} \text{ Mev} = \frac{536 E_\gamma^2}{M} \text{ ev} = \frac{12360 E_\gamma^2}{M} \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad (3)$$

Ὅταν π.χ. τὸ ἐκπεμπόμενον φῶτονιον εἶναι 5 Mev καὶ ἡ μάζα τοῦ ἀτόμου 80 μονάδες ἀτομ. μάζης (Br), ἡ ἐνέργεια ἀνακρούσεως ἰσοῦται πρὸς 3860 kcal/mol.

Ἡ ἐνέργεια αὕτη εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα ἀπὸ ἐκείνην ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται πρὸς διάσπασιν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, γνωστοῦ ὄντος ὅτι αἱ ἐνέργειαι τῶν περισσοτέρων χημικῶν δεσμῶν περιλαμβάνονται μεταξὺ ἑνὸς καὶ πέντε eV.

Δεδομένου, ὅτι ἡ δέσμευσις νετρονίου προκαλεῖ διέγερσιν τοῦ πυρῆνος ὡς ἐπὶ τὸ πολὺ

6-8 MeV και ότι σημαντικόν ποσοστόν της ενεργείας αυτής εκλύεται δι' έκπομπης μιᾶς ἢ περισσοτέρων ακτίνων γ, πρέπει ἢ ἔνωσης, εἰς ἔν τῶν ἀτόμων τῆς ὁποίας ἐπιτελεῖται ἢ ἀντίδρασις αὕτη (n, γ) νὰ διασπασθῇ.

Ἡ διάσπασις αὕτη καλεῖται φαινόμενον Szilard-Chalmers ἀπὸ τὰ ὀνόματα τῶν ἔρευνητῶν, οἱ ὅποιοι, πρῶτοι, τὸ παρετήρησαν.

Οἱ Szilard καὶ Chalmers (1) εἶχον ἀκτινοβολήσει μὲ νετρόνια C_2H_5J . Τοῦτο ἐπλύθη δι' ὕδατος, εἰς τὸ ὁποῖον εἶχε προστεθῆ μικρὰ ποσότης συνήθους ἰωδίου. Μέγα ποσοστόν τοῦ ραδιενεργοῦ ἰωδίου, τὸ ὁποῖον εἶχε σχηματισθῆ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν $^{127}J + n \rightarrow ^{128}J^*$ (περίοδος: 25'), ἀνευρέθη εἰς τὴν ὕδατιν φάσιν. Ἡ προσθήκη, ὡς φορέως, συνήθους ἰωδίου, διευκολύνει τὴν καταβύθισιν τοῦ ραδιενεργοῦ ἰωδίου, ὑπὸ μορφὴν AgJ.

Κατὰ τὴν μελέτην τοῦ φαινομένου Szilard-Chalmers μετροῦνται δύο μεγέθη: ὁ παράγων ἐμπλουτισμοῦ καὶ ἡ «κατακράτησις» (retention), ὅρος εἰσαχθεὶς ὑπὸ τοῦ Libby (2), ὁ ὁποῖος ἐπεχίρησε θεωρητικὴν ἐρμηνείαν τοῦ φαινομένου.

Ὁ παράγων ἐμπλουτισμοῦ καθορίζεται ἐκ τοῦ λόγου:

$$\frac{\text{Εἰδικὴ ραδιενέργεια τοῦ τελικοῦ προϊόντος}}{\text{Εἰδικὴ ραδιενέργεια τῆς ἀκτινοβοληθείσης οὐσίας}}$$

Ἡ κατακράτησις ἐκφράζει ἐπὶ τοῖς ἑκατόν, τὸ κλάσμα τῆς ραδιενεργείας, ἢ ὁποία συγκρατεῖται ἀπὸ τὴν ἀκτινοβοληθεῖσαν οὐσίαν καὶ δὲν δύναται νὰ ἀποβληθῇ διὰ τῶν χημικῶν ἢ φυσικῶν μέσων, τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιήθησαν πρὸς χωρισμὸν τῶν «θερμῶν ἀτόμων».

Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι σπουδαιότατη πρὸς παρασκευὴν ραδιενεργῶν στοιχείων ὑψηλῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας. Φυσικά, ἡ ἐπιτυγχανομένη εἰδικὴ ραδιενέργεια εἶναι τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ ποσότης τοῦ φορέως, ἢ ἀπαιτουμένη διὰ τὸν διαχωρισμὸν. Πολλάκις δὲν χρειάζεται διόλου φορεὺς (π.χ. ὅταν ὁ διαχωρισμὸς γίνεται διὰ χρωματογραφίας, ἤλεκτρολύσεως, ἐξαγωγῆς διὰ πηκτικοῦ διαλύτου κλπ.).

2. Ἐφαρμογαὶ

Πολυάριθμοι εἶναι αἱ μέχρι σήμερον ἐπιτευχθεῖσαι παρασκευαί. Τὸ φαινόμενον Szilard-Chalmers ἐπὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων ἀλόγων (CH_3Cl , CCl_4 , $C_2H_4Cl_2$, C_6H_5Cl , CH_3Br , C_2H_5Br , CH_3J , CH_2J_2 , C_6H_5J , κλπ.) δίδει πολὺ καλὰ ἀποτελέσματα. Τὰ ὑπερχλωρικά, χλωρικά, βρωμικά, ὑπεριωδικά καὶ ἰωδικὰ ἄλατα, ἀνάγονται πρὸς Cl^- , Br^- , J^- (3,4,5,6).

Τὰ χρωμικά ἄλατα δίδουν ραδιενεργὸν Cr^{3+} . Ἡ ἀκτινοβόλησις (C_6H_5) $_3PO_4$ (7) ἔχει μεγάλην ἀπόδοσιν εἰς ραδιενεργὸν φωσφόρον καὶ διὰ τὸ As , ἢ καλυτέρα μέθοδος, φαίνεται νὰ εἶναι ἡ τοῦ κακοδυλικικοῦ ὀξέος [$As(CH_3)_2COOH$] (8,9,10).

Πολλοὶ ὀργανομεταλλικαὶ ἐνώσεις ὑφίσταν-

ται ἐπιτυχῶς τὸ φαινόμενον Szilard: $As(C_6H_5)_3$, $Bi(C_6H_5)_3$, $Pb(C_6H_5)_4$ καὶ $Sn(C_6H_5)_4$ (11,12,13,14).

Ὁ παράγων ἐμπλουτισμοῦ διὰ τὸ $Sn(C_6H_5)_4$ εἶναι 2800.

Τὰ σύμπλοκα ὠρισμένων στοιχείων εἶναι ἐπίσης πολὺ κατάλληλα διὰ τὸ φαινόμενον Szilard. Π.χ.:

Fe $K_4Fe(CN)_6$ καὶ $H_4Fe(CN)_6$ (14). Ἐξαγωγή τῶν θερμῶν ἀτόμων: διὰ $Al(OH)_3$ ἢ δι' ἐκχυλίσεως τοῦ $FeCl_3$ μὲ αἰθέρα.

Co $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (15), $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3](NO_3)_3$ (16), $Na_3[Co(CN)_6]$ (17).

Ni $Ni[CS_2N(C_2H_5)_2]_2$ (δισουλφοδιθειοκαρβαμίδιον). Διὰ Ir , Rh , Pt , Os , Pd κατάλληλον σύμπλοκον εἶναι τὸ μετὰ φθαλοκυανίνης (18). Διὰ Pt ἐπίσης τὰ $[Pt(en)_3]Cl_4^*$, $[Pt(NH_3)_2]Cl_4$ κλπ. (19).

Ἐπίσης τὰ ραδιοϊσότοπα τῶν Cu , Mo , W , V , In , Ga , Zn καὶ τῶν σπανίων γαιῶν ἐπιτυγχάνονται δι' ἀκτινοβολήσεως τῶν συμπλόκων τῶν μετάλλων τούτων μετὰ φθαλοκυανίνης (18). Ἡ ἀπόδοσις εἶναι 90% διὰ τὰ ἑλαφρὰ καὶ μέσα στοιχεῖα καὶ 12% μόνον διὰ τὸν λευκόχρυσον καὶ τὸ ἱρίδιον.

Au Πρὸς παρασκευὴν ραδιενεργοῦ Au ὑποβάλλεται εἰς ἀκτινοβόλησιν $AuCl_3$ (20) καὶ τὰ ραδιενεργὰ ἄτομα συμπυκνοῦνται ἐπὶ κολλοειδοῦς χρυσοῦ.

U Σύμπλοκον ἐπιτευχθὲν δι' ἀντιδράσεως μὲ ὀξικὸν οὐρανύλιον (21, 22) ἐχρησιμοποιήθη πρὸς διαχωρισμὸν τῶν ^{239}U καὶ ^{237}U . Τὸ ^{239}U παρασκευάζεται δι' ἀκτινοβολήσεως καὶ ἄλλων συμπλόκων του, ὡς π.χ.: τὸ $UO_2Na(CH_3COO)_3$ (23).

Re Ραδιενεργὸν ρήνιον ἐπιτυγχάνεται δι' ἀκτινοβολήσεως $ReCl_3$ καὶ K_2ReCl_6 μὲ πολὺ καλὴν ἀπόδοσιν: $\approx 100\%$ ἔάν τὸ ἀκτινοβοληθὲν ἄλας εὑρίσκειται ἐν διαλύσει, ἀλλὰ μόνον 30% ἔάν εὑρίσκειται ἐν στερεῷ καταστάσει (24).

3. Μηχανισμὸς τοῦ φαινομένου

Τὰ αἷτια τῆς κατακράτησεως εἶναι πολλὰ. Ἀφοροῦν δέ: α) εἰς τὴν προσφερομένην εἰς τὸν πυρῆνα ἐνέργειαν, β) εἰς τὸν τρόπον διαχωρισμοῦ τῶν θερμῶν ἀτόμων ἀπὸ τὴν ἀκτινοβοληθεῖσαν οὐσίαν.

α) Κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (3) ὑποτίθεται, ὅτι ἡ προσφερομένη εἰς τὸ ἄτομον ἐνέργεια, ὑπερβαίνει κατὰ πολὺ τὴν ἐνέργειαν, ἥτις ἀπαιτεῖται πρὸς θραῦσιν τοῦ δεσμοῦ. Ἄλλ' ἔάν εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους, ἐπειδὴ εἰς αὐτὴν τὴν περίπτωσιν ἰκανὸν μέρος τῆς προσφερομένης ἐνεργείας διατίθεται ὡς κινητικὴ ἐνέργεια ὀλοκλήρου τοῦ μορίου, ἢ θραύσις τοῦ δεσμοῦ ἀποφεύγεται. Π.χ. διὰ μόριον ἀποτελούμενον ἐκ δύο ἀτόμων μάζης $A+A'$:

$$E_{κιν} = \frac{p^2}{2(A+A')} = \frac{536 E_γ^2}{A+A'} \text{ eV}$$

* (en)=αιθυλενοδιαμίνη.

Όπότε η απομένουσα ενέργεια προς θραύσιν του δεσμού είναι:

$$E_r' = E_r - E_{\text{κιν}} = 536 E_\gamma^2 \left(\frac{1}{A'} - \frac{1}{A+A'} \right) = E_r \left(\frac{A}{A+A'} \right)$$

όπου E_r είναι η ολική ενέργεια, ή οποία δύναται να διατεθῆ διὰ ἀνάκρουσιν. Ἐάν ἡ μάζα A εἶναι πολὺ μικρὰ (π.χ. H εἰς HBr), ἡ E_r πολλαπλασιάζεται ἐπὶ $\frac{1}{1+A}$, κλάσμα τοῦ ὁποῦ οὗ παρονομαστής εἶναι μεγάλος. Οὕτως ἡ πρὸς θραύσιν τοῦ δεσμοῦ διατιθεμένη ενέργεια, εὐρίσκειται σημαντικῶς μειωμένη.

Ἐξ ἄλλου, ἕως τώρα ὑπεθέσαμεν ὅτι τὸ φωτόνιον γ προέρχεται ἀπὸ ἓνα μόνον quantum ἐνεργείας E_γ . Ἀλλὰ πολλάκις ἡ ἐνέργεια, τὴν ὁποῖαν ἀποκτᾶ πυρὴν μάζης μεταξὺ 11 καὶ 72, ἀποδίδεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν (n, γ) δι' ἀλληπαλλήλων φωτονίων ἀπὸ 2 ἕως 6. Πολλάκις ὁ χρόνος μεταξὺ δύο διαδοχικῶς ἐκπεμπομένων φωτονίων, εἶναι μικρότερος τοῦ ἀπαιτουμένου πρὸς χωρισμὸν τοῦ ἀτόμου ἀπὸ τὸ μόριον ($\approx 10^{-14}$ δευτερόλεπτα). Τότε ἡ ἐνέργεια ἀνακρούσεως θὰ πρέπει νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ τῆς συνισταμένης τοῦ ἀνυσματικοῦ ἀθροίσματος τῶν ὀρμῶν, αἱ ὁποῖαι ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὰς γωνίας, ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐκπέμπονται τὰ φωτόνια. Ἐάν δύο φωτόνια ἐκπεμπόμενα ὑπὸ γωνίαν θ ἔχουν ἐνεργείας E_1 καὶ E_2 , ἡ ὀρμὴ p εἶναι:

$$p = \frac{1}{c} \sqrt{E_1 + E_2 + 2E_1E_2 \cos \theta}$$

Ὅταν $E_1 = E_2$ καὶ $\theta = 180^\circ$, ἡ ὀρμὴ καὶ κατ' ἀκολουθίαν ἡ ἐνέργεια ἀνακρούσεως ἰσοῦνται πρὸς τὸ μηδέν. Ἀποδεικνύεται (25, 26) ὅτι εἰς περιπτώσιν ἰσοτρόπου κατανομῆς, ἡ ἐνέργεια αὕτη εὐρίσκειται μεταξὺ δύο ὀριακῶν τιμῶν:

$$536 \frac{(E_1 + E_2)^2}{A} \text{ eV καὶ } 536 \frac{(E_1 - E_2)^2}{A} \text{ eV.}$$

Ἐάν αἱ τιμαὶ τῶν E_1 καὶ E_2 δὲν ἀπέχουν πολὺ, ἡ ἐνέργεια δὲν εἶναι ἀρκετὴ διὰ νὰ θραύσῃ ὠρισμένους χημικοὺς δεσμοὺς καὶ μερικὰ ἀπὸ τὰ ἀρχικὰ μόρια, τὰ ὁποῖα κατέστησαν ραδιενεργὰ, παραμένουν ἀναλλοίωτα.

β) Διὰ τὴν αὐτὴν οὐσίαν, ἡ κατακράτησις (retention) εἶναι μεγαλύτερα εἰς κατάστασιν στερεᾶν ἢ ὑγρᾶν, παρὰ εἰς ἀέριον φάσιν. Ἐλαττοῦται ὅσον ἡ πίεσις τοῦ αερίου ἢ ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος καθίστανται μικρότεροι. Π.χ. κατὰ τὴν ἀκτινοβόλησιν τῶν ἀτμῶν $n - C_2H_5Cl$ ὑπὸ χαμηλὴν πίεσιν, εὐρέθῃ κατακράτησις μικροτέρα τῶν 2% τοῦ ^{38}Cl ὑπὸ τῶν μορίων τοῦ $n - C_2H_5Cl$. Ἡ κατακράτησις εἶναι $\approx 100\%$ διὰ CBr_4 (26). Ἄλλ' ἔάν τοῦτο διαλυθῆ εἰς ἀλκοόλην, ἡ κατακράτησις κατέρχεται εἰς 28% διὰ μοριακὴν συγκέντρωσιν 1,15% καὶ μηδενίζεται διὰ συγκεντρώσεως μικροτέρας ἀπὸ 0,4%.

Ἐξ ἄλλου οἱ Glueckauf καὶ Fay (27) ἀνεκάλυψαν, ὅτι κατὰ τὴν ἀκτινοβόλησιν C_2H_5J ὑπὸ βραδέων νετρονίων, 11% τοῦ παραγομένου ρα-

διενεργοῦ ἰωδίου εὐρίσκειται ὑπὸ μορφήν CH_3J_2 .

Τὰ πειράματα ταῦτα ἀποδεικνύουν ἀφ' ἑνός, ὅτι ὠρισμένα τῶν ἀποσχισθέντων ραδιενεργῶν ἀτόμων δὲν ἀνευρίσκονται εἰς τὴν ὑδατίνην φάσιν, διότι ἔχουν σχηματίσει νέας ὀργανικὰς ἐνώσεις. Ἄφ' ἑτέρου ἀποτελοῦν τρόπον συνθέσεως μορίων περιεχόντων ραδιενεργὰ ἄτομα. Ἐπίσης ὠρισμένοι ραδιοσυνθέσεις ἐπιτυγχάνονται διὰ προσθήκης εἰς τὴν ἀκτινοβοληθεῖσαν οὐσίαν, ἐνώσεως δυναμένης νὰ ἀντιδράσῃ μετὰ τῶν θερμῶν ἀτόμων. Οὕτω οἱ Glueckauf καὶ Fay ἐπέτυχον βρωμοβενζόλιον με ραδιενεργῶν Br , δι' ἀκτινοβολήσεως μίγματος CH_3Br καὶ C_6H_6 . Ὁ Reid (28) παρεσκεύασε $C_6H_5J^*$ δι' ἀκτινοβολήσεως ἰωδίου διαλελυμένου ἐντὸς πεντανίου 38% τῆς ραδιενεργείας συνεκεντρώθησαν εἰς τὸ σχηματισθὲν ἄμυλοῦδιον. Ἐάν βρωμο-ὀλεφίναι, μεμιγμέναι μετὰ C_2H_5Br ἢ C_6H_5Br ὑποστοῦν βομβαρδισμὸν νετρονίων, μετατρέπονται εἰς τὰ ἰσομερῆ τῶν.

Ἡ τεχνικὴ σύτη, ἥτις βασίζεται εἰς τὴν συγκράτησιν ἐλευθέρων ριζῶν (scavenger effect) χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν ἀναζήτησιν τῶν μηχανισμῶν τοῦ φαινομένου Szilard. Ἡ ἀντίδρασις τῶν ἐλευθέρων ριζῶν μετὰ διαφόρων οὐσιῶν ἐπιτελεῖται, ὅταν τὰ μοριακὰ θραύσματα ἔχουν πλέον χάσει τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς κινητικῆς τῶν ἐνεργείας καὶ ἔχουν γίνεαι πλέον «θερμικά». Ἡ συγκράτησις ὅθεν ἀποτελεῖ κριτήριον ἐπιτρέπον τὸν διαχωρισμὸν τῶν «θερμῶν» καὶ τῶν θερμικῶν ἀντιδράσεων. Αἱ «θερμαὶ» ἀντιδράσεις δὲν ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Ἐπίσης, διὰ τοῦ φαινομένου Szilard, ἐπιτυγχάνονται ὀργανικαὶ συνθέσεις ραδιενεργῶν πολυμερῶν ὑψηλοῦ σημείου ζέσεως. Δι' ἀκτινοβολήσεως Br_2 ἐντὸς CCl_4 , ὁ Willard (29) ἐπέτυχε 55% τῆς «ὀργανικῆς ἀποδόσεως» ὑπὸ μορφήν CCl_3Br , 20% ὡς CCl_2Br_2 καὶ 25% ὡς μίγμα διαφόρων ἐνώσεων μεταξὺ τῶν ὁποίων τὸ CBr_4 . Τοῦτο ἀποδεικνύει θραύσιν τῶν δεσμῶν $C-Cl$ τοῦ ἀρχικοῦ μορίου.

Ἐξ ἄλλου ὁ Libby ἐπέτυχε ἐνδιαφέροντα ἀποτελέσματα δι' ἀκτινοβολήσεως n - καὶ ἰσοβρωμοπροπυλίου εἰς ὑγρὰν ἢ στερεᾶν κατάστασιν εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἡ ἀπόδοσις εἰς ραδιενεργὸν C_3H_7Br εἶναι πάντοτε 2,5 ἕως 3 φορές μεγαλύτερα τῆς ἀποδόσεως εἰς ἰσο- C_3H_7Br εἴτε τὸ ἐν τῶν ἰσομερῶν ἀκτινοβοληθῆ, εἴτε τὸ ἄλλο.

4. Μηχανισμὸς τῆς «κατακράτησεως»

Πῶς εἶναι δυνατόν νὰ ἐξηγηθῆ ἡ ὑψηλὴ «κατακράτησις» τῶν θερμῶν ἀτόμων ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκης; Ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο, ἔδωσεν ὁ Libby διὰ τῆς θεωρίας του. Κατ' αὐτὴν, ὅταν ἀλογόνον ἀποσπασθῆ ἀπὸ τὸ μόριόν του, χάνει κατ' ἀρχὰς τὴν ὑψηλὴν κινητικὴν του ἐνέργειαν διὰ συγκρούσεων με ἄλλα ἄτομα, τῶν ὁποίων ἡ μάζα εἶναι περίπου ἴση, σύμφωνα πρὸς τὸν νόμον τῆς διατηρήσεως τῆς ὀρμῆς.

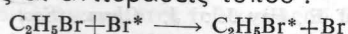
Είς μίαν σύγκρουσιν μεταξύ ενός ατόμου μάζης A_1 και άρχικης ένεργείας E_0 και ενός ατόμου μάζης A_2 , ή ένεργεια ΔE , τήν όποιαν τό πρῶτον δίδει είς τό δεύτερον είναι :

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{4A_1 A_2 \cos^2 \theta}{(A_1 + A_2)^2}$$

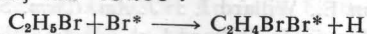
όπου θ είναι ή γωνία μεταξύ τών διευθύνσεων τών ατόμων κατά τήν σύγκρουσιν. Όταν ή κρούσις είναι κρούσις κατά μέτωπον ($\theta=0$), εάν $A_1=A_2$, ή μεταφορά ένεργείας είναι πρακτικῶς άπόλυτος και τό ραδιενεργόν άτομον, τό όποιον έχει χάσει τήν ένεργειάν του, εύρίσκεται αιχμαλωτισμένον έντός του «κλωβοῦ» (κατά τήν έκφρασιν τών Frank και Rabinowitch) του διαλύτου. Κατ' άρχάς τό «θερμόν άτομον» όδεύει μεταξύ τών μορίων άνευ κώλύματος, άλλ' είς δεδομένην στιγμήν, ή ένεργειά του είναι άρκούντως μικρά, ώστε νά μή δύναται νά διαπεράση τόν «κλωβόν του», άν και δύναται άκόμη νά προκαλέση μοριακάς διασπάσεις.

Τά φαινόμενα ταῦτα, τά όποια λαμβάνουν χώραν όταν ή ένεργεια άνακρούσεως έχει έλαττωθή, άπεκάλεσεν ό Libby έπιθερμικά. Είς αὐτάς τās περιπτώσεις, ή ένεργεια κυμαίνεται περί τά 10eV και τό άτομον εύρίσκεται πρό του «θερμικοῦ» σταδίου. Τότε άκριβῶς άτομον άλογόνου άντικαθιστᾶ άτομον Η, θραύει δεσμούςς C-C κλπ. Κατά τό στάδιον τοῦτο, ή έπίδρασις τής θερμοκρασίας δέν είναι μεγάλη.

Γενικῶς αἱ άντιδράσεις τύπου :



όφείλονται είς τό «θερμόν στάδιον», ένῶ αἱ άντιδράσεις του τύπου :

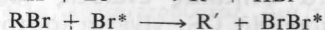


όφείλονται είς τό «έπιθερμικόν».

Μ' όλον τοῦτο ή θεωρία του Libby δέν εξηγεί όλα τά φαινόμενα τής «κατακράτησεως». Ό Willard (30) παρατήρησεν, ότι ώρισμέναι άντιδράσεις «κατακράτησεως» τελοῦνται μετά τό «θερμόν στάδιον». Έξ άλλου τά άλογόνα δύναται νά άντιδράσουν μετά θερμῶν ατόμων προερχομένων έξ οργανικῶν ένώσεων, παρά τās υποθέσεις του Libby.

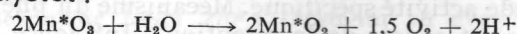
Έκ τών παρατηρήσεων τούτων, ό Willard συνεπέρανεν, ότι υπάρχουν διαφοραί είς τήν κατακράτησιν θερμῶν ατόμων είς άέριον φάσιν άφ' ένός και είς υγράν ή στερεάν άφ' έτέρου. Είς στερεάν ή υγράν φάσιν, άτομον συγκρουόμενον μετά μορίου δέν δύναται νά έξακολουθήσῃ τόν δρόμον του, άκόμη και εάν είναι «θερμόν», διότι περιστοιχίζεται άπό άλλα μόρια, τά όποια συντελοῦν είς τήν έλάττωσιν τής ένεργείας, διότι μέρος αὐτῆς διατίθεται πρός θραῦσιν τών δεσμῶν των. Όταν τό θερμόν άτομον άπωλέσῃ ίκανόν μέρος τής ένεργείας του, ένοῦται με έν εκ τών πλησίον του εύρισκομένων ατόμων ή ριζῶν. Η πιθανότης σχηματισμοῦ ώρισμένης ένώσεως έξαρτᾶται άπό τήν χημικήν φύσιν, τήν πυκνότητα και τήν δομήν του μέσου, είς

τό όποιον ή άντίδρασις τελείται, επίσης δέ, άπό τās ένεργείας ένεργοποιήσεως τών άντιδράσεων μετά τών σταθερῶν μορίων. Οὔτω ό Willard και άλλοι συγγραφείς (31,32) παραδέχονται, ότι άντιδράσεις όδηγοῦσαι είς τήν σύνθεσιν οργανικῶν ένώσεων είναι δυναταί και όταν άκόμη τά άτομα είναι «θερμά». Π.χ. :



Η «κατακράτησις» όφείλεται και είς πολλούς άλλους παράγοντας. Ό Libby εύρεν ότι τό pH του διαλύματος τήν έπηρεάζει πολύ. Π.χ. ή κατακράτησις του ^{56}Mn είναι πολύ μικρά, όταν $KMnO_4$, βομβαρδισθέν διά νετρονίων, εύρίσκεται είς οὔδετερον διάλυμα. Αὐξάνει είς 20% είς δξινον και είς 100% είς άλκαλικόν διάλυμα. Οι Maddock και McCallum (33) εύρον, ότι τά αὐτά φαινόμενα παρουσιάζονται και δι' ύπερμαγνακικά άλατα άλλων στοιχείων (Li, Na, K, Ag, Ca, Ba). Παρόμοια φαινόμενα παρουσιάζονται επίσης είς τό K_2CrO_4 (34). Ό Broda (35) εύρεν, ότι ή «κατακράτησις» αὐξάνει είς οὔδετερον διάλυμα μετά τής συγκεντρώσεως του άλατος. Παρατήρησεν επίσης, ότι διά βομβαρδισμοῦ με βραδέα νετρόνια και με νετρόνια κινητικῆς ένεργείας 1 MeV, άνεύρισκε τήν αὐτήν κατακράτησιν παρ' όλην τήν σημαντικῆν διαφοράν τής ένεργείας άνακρούσεως είς τās δύο περιπτώσεις.

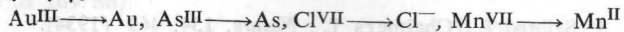
Ό Libby παραδέχεται, ότι κατά τήν άνάκρουσιν τό ίόν MnO_4^- χάνει έν ή περισσότερα ίόντα O^{2-} και μεταβάλλεται είς MnO_3^+ , MnO_2^{3+} , MnO^{5+} ή Mn^{7+} . Έκ τών ίόντων τούτων πιθανότερον είναι τό MnO_3^+ , τό όποιον άντιδρᾶ, κατά τό pH, είτε δι' όξειδώσεως, είτε δι' ύδρολύσεως. Είς άσθενῶς δξινον ή οὔδετερον διάλυμα, τό ίόν άνάγεται :



Είς άλκαλικόν περιβάλλον, αντιθέτως, ή κατακράτησις αὐξάνει, διότι τό ίόν MnO_3^+ μεταβάλλεται είς MnO_4^-



Συνήθως, εάν κατά τό φαινόμενον Szilard, ύπάρξη άλλαγή σθένους, πρόκειται περι άναγωγῆς :



Σπουδαίαν έξαίρεσιν του κανόνος αὐτοῦ αποτελοῦν τά άλατα του ρηνίου. Τά ύπερρηκικά άλατα δέν ύφίστανται άλλαγήν σθένους, ένῶ τά τρι- και τετρασθενή άλατα $ReCl_3$ και K_2ReCl_6 μεταβάλλονται είς ραδιενεργόν Re^{VII} με άπόδοσιν περίπου 100 %.

Έως τώρα ώμιλήσαμεν διά τās άντιδράσεις τās έπιτυχανομένας όταν ό βομβαρδισμός γίνεται διά νετρονίων και εκπέμπεται άκτινοβολία γ. Αλλά δέν είναι αἱ μόναι, μολονότι είς τήν έφαρμογήν είναι αἱ σημαντικώτεραι. Έμελετήθη επίσης ή «θερμή» χημεία άντιδράσεων τύπου (γ, n), (n, p), (n, e), (p, n), (p, α), (d, n)

κλπ. ἐκ τῶν ὁποίων αἱ σπουδαιότερα εἶναι $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$, $^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{32}\text{P}$, $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$, ὡς καὶ ἀντιδράσεις τῶν ἰσοτόπων τοῦ C.

Εἰς τὴν ἀντίδρασιν $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ π.χ. ἡ ἐνέργεια ἀνακρούσεως εἶναι 14,8 keV. Ἐὰν ἡ ἀκτινοβοληθεῖσα ἔνωσις εἶναι CCl_4 , 30% τοῦ ^{35}S ἀνευρίσκονται ὡς θεῖον, ἐνῶ τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ ραδιενεργοῦ θείου σχηματίζει κατὰ πᾶσαν πιθανότητα πητικὰς ἐνώσεις τοῦ τύπου CSCl_2 (36). Παρουσία CS_2 γίνεται ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγὴ (37), μολονότι τοῦτο δὲν συμβαίνει κανονικῶς εἰς συνήθη θερμοκρασίαν.

Κρύσταλλοι $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ καὶ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (38) ἀκτινοβόλουμένοι διὰ πρωτονίων παρέχουν ^{34}Cl , κατὰ τὴν ἀντίδρασιν $^{34}\text{S}(p,n)^{34}\text{Cl}$, κυρίως ὑπὸ μορφήν $^*\text{Cl}^-$. Τὸ ραδιενεργὸν ἄζωτον, τὸ προερχόμενον ἐκ τῆς ἀντιδράσεως $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$, ἀνευρίσκεται ἐν μέρει ὑπὸ μορφήν NH_4^+ , ἐν μέρει ὑπὸ μορφήν ὀξειδωμένων ἀνιόντων. Πολυάριθμοι ἀντιδράσεις αὐτοῦ τοῦ εἶδους ἔχουν μελετηθῆ, μεταξύ τῶν ὁποίων καὶ ἡ ἀντίδρασις $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ ἐπὶ NH_4NO_3 ὕδραζίνης καὶ οὐρίας. Ἀνευρέθησαν ἐνώσεις (39) ὡς CO_2 , CO , CH_4 , HCN , CH_3OH , HCHO , HCOOH . Ἀλλὰ περισσότεραι λεπτομέρειαι θὰ ἐπεξετέιναν πολὺ τὰ ὄρια τοῦ παρόντος ἄρθρου.

RÉSUMÉ

L'effet de Szilard et Chalmers

PAR MARIE M. PERTESSIS

Exposé de certaines modifications moléculaires dues aux transformations nucléaires avec émission de radiations (Effet Szilard et Chalmers). Production de radioisotopes de très grande activité spécifique. Mécanisme du phénomène et causes de la retention. Influence de certains facteurs (pH, état du corps irradié, milieu dans lequel se fait la réaction) sur l'effet Szilard et Chalmers.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Szilard L., Chalmers T.: *Nature*, **134**, 462 (1934).
2. Libby W.: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1930 (1940).
3. Roginsky S., Gopstein N.: *Phys. Z. Sow. Union* **7**, 672 (1935). Erbacher O., Philipp K.: *Ber.* **69**, 893 (1936).
4. Amaldi E., D'Agostino O., Fermi E., Pontecorvo B., Rasetti F., Segrè E.: *Ricerca Sci.* **5**, 467 (1934). *Proc. Roy. Soc. A.* **149**, 522 (1935).

5. Berne E.: *Acta Chem. Scand.* **6**, 1106 (1952).
6. Daudel R.: *C.R.* **213**, 479, **214**, 545 (1941).
7. Erbacher O., Philipp K.: *Z. physik. Chem. A.* **179**, 263 (1937).
8. D'Agostino O.: *Gaz. Chim. Ital.* **65**, 1071 (1935).
9. Starke K.: *Naturwiss.* **28**, 631 (1940).
10. Laurent H., Simonnin P.: *J. Phys.* **14**, 294 (1953).
11. Maddock A., Sutin N.: *Trans. Farad. Soc.* **51**, 184 (1955).
12. Maurer W., Ramm W.: *Z. Physik.* **119**, 609 (1942).
13. Spano H., Koch M.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 568 (1952).
14. Kenny A., Matton W.: *Nature* **162**, 567 (1948).
15. Süe P., Kayas G.: *J. Chim. Phys.* **45**, 188 (1948).
16. Steigman J.: *Phys. Rev.* **59**, 198 (1941).
17. Buser W., Imobersteg U.: *Experientia.* **9**, 498 (1953). Buser W., Grap P., Imobersteg U.: *Z. Electrochem.* **58**, 605 (1954).
18. Herr W., Götte W.: *Z. Naturforsch.* **5a**, 629 (1950). Herr W.: *ibid.* **7b**, 291, 265 (1952). *Angew. Chem.* **65**, 303 (1953).
19. Haldar R.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4229 (1954).
20. Herr W.: *Z. Naturforsch.* **3a**, 645 (1948).
21. Duffield R., Calvin M.: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1129 (1946).
22. Melander L.: *Acta Chem. Scand.* **1**, 169 (1947).
23. Irvine J.: *Phys. Rev.* **55**, 1105 (1939).
24. Herr W.: *Z. Elektrochem.* **56**, 911 (1952).
25. Edwards R., Davies T.: *Nucleonics* **2**, 10 (1948).
26. Libby W.: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2523 (1949).
27. Glueckauf E., Fay J.: *J. Chem. Soc.* 390 (1936). Glueckauf E., Jacobi R., Kitt G.: *ibid.* S330 (1949).
28. Reid A.: *Phys. Rev.* **17**, 647 (1949).
29. Bohlmann E., Willard J.: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1932 (1942). Hornig J., Willard J.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1461 (1953).
30. Williams R., Hamill W., Schwarz H., Burrell E.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5737 (1952).
31. Miller J., Dodson R.: *J. Chem. Phys.* **18**, 805 (1950).
32. Hamill W., Williams R.: *J. Chem. Phys.* **22**, 53 (1954).
33. McCallum R., Maddock A.: *Trans. Farad. Soc.* **49**, 1150 (1953).
34. Green J.H., Maddock A.: *Nature*, 789, 4175 (1949).
35. Broda E.: *J. Chim. Phys.* **45**, 196 (1949).
36. Kamen M.: *Phys. Rev.* **60**, 537 (1941).
37. Edwards R., Nesbitt F., Solomon O.: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1670 (1948).
38. Meier D., Garner C.: *J. Chem. Phys.* **17**, 1344 (1949).
39. Yankwich P., Rollefson G., Norris T.: *J. Chem. Phys.* **14**, 131 (1946).*

(Εἰσήχθη τῇ 9ῃ Μαρτίου 1962).

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Υπερύθρα φάσματα μεταλλικών χηλικών ενώσεων. V. **Επίδρασις ύποκαταστατών επί των υπερύθρων φασμάτων άκετυλακετονικών μετάλλων.** K. Nakamoto, Y. Morimoto και A.E. Martell. *J. Phys. Chem.*, **66**, 346 (1962).— Έλήφθησαν τὰ υπερύθρα φάσματα τῶν μεταλλικῶν χηλικῶν ενώσεων τῆς ἐξάφθορο - καὶ τρίφθορο - άκετυλακετόνης, τῆς βενζοϋλακετόνης καὶ τοῦ διβενζοϋλμεθανίου μετὰ Cu(II) καὶ Ni(II), εἰς τὴν περιοχὴν 300 - 4000 cm^{-1} . Ὑπολογίζονται συχνότητες δονήσεων αὐτῶν τῶν ενώσεων τῇ βοήθειᾳ τῆς μεθόδου διαταράξεως ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων προηγουμένης μελέτης τῶν κανονικῶν συντεταγμένων τοῦ δις - άκετυλακετόνο - Cu (II). Αἱ ὑπολογιζόμενα σταθεραὶ ἔλξεως χημικῶν δεσμῶν παρέχουν ἕνα ποσοτικὸν μέτρον τῆς ἠλεκτρονικῆς ἐπίδράσεως τῆς τριφθορομεθυλ - καὶ φαινύλ - ομάδος ἐπὶ τῶν χηλικῶν δακτυλίων.

K. Πολυδωρόπουλος

Προσδιορισμὸς τῆς ἰσορροπίας διαστάσεως τοῦ ὕδατος δι' ἀγωγιμομετρικῆς μεθόδου. H. C. Duecker καὶ W. Haller. *J. Phys. Chem.*, **66**, 225 (1962).— Ἐμετρήθη ἡ εἰδικὴ (ἠλεκτρικὴ) ἀγωγιμότης ὕδατος, καθαρισθέντος ἠλεκτροφορητικῶς, εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Τὸ ἐπιτευχθὲν ὕδωρ περιεῖχεν ἀκαθαρσίας μόνον τὸ ἕν τρίτον τοῦ ἐλαχίστου ἐκ τῶν προηγουμένως ἀναφερομένων εἰς τὴν βιβλιογραφίαν. Διὰ καταλλήλων προεκβολῶν ἡ θεωρητικὴ εἰδικὴ ἀγωγιμότης τοῦ καθαροῦ ὕδατος ὑπολογίζεται εἰς $0.0373 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ εἰς 18°, τιμὴ κατὰ 3%, χαμηλοτέρα τῆς ὑπολογισθείσης ὑπὸ τοῦ Kohlrausch πρὸ 60 ἐτῶν. Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ ὕδατος ὑπολογιζομένη ἐκ τῆς νέας τιμῆς τῆς εἰδ. ἀγωγιμότητος συμφωνεῖ μὲ τὴν ὑπολογιζομένην ἐκ μετρήσεων ἡ. ε. δ. γαλβανικῶν στοιχείων. Οὕτως αἴρεται μίᾳ ἀπὸ μακροῦ ὑφισταμένη ἀσυμφωνία (μεταξὺ τῆς ἀγωγιμομετρικῆς καὶ δυναμομετρικῆς μεθόδου) ὡς πρὸς τὴν ἀκριβῆ τιμὴν τῆς σταθερᾶς διαστάσεως τοῦ ὕδατος.

K. Πολυδωρόπουλος

Ἡλεκτρολυτικὸς σχηματισμὸς πυρήνων ἀργύρου ἐπὶ μεταλλικῶν ἠλεκτροδίων. W. Schottky. *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, **31**, 40 (1962).— Ἐνταῦθα ὁ συγγραφεὺς ἀσχολεῖται μὲ τὸ πρόβλημα τοῦ σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων ἀργύρου κατὰ τὴν ἀπόθεσιν τούτου εἰς ἠλε-

κτρόδιον λευκοχρῶσου. Αἱ χρησιμοποιούμεναι πυκνότητες ρεύματος εἶναι $0,60 - 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Οἱ σχηματιζόμενοι ἐντὸς 8 sec, μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς ἠλεκτρολύσεως, πυρῆνες φωτογραφίζονται, καὶ μετὰ τὴν ἐμφάνισιν τοῦ φιλμ καταμετροῦνται. Διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς υπερέτασεως εἰς τὴν κάθοδον κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν πυρήνων, λαμβάνονται διαγράμματα υπερέτασεως - χρόνου διὰ ταλαντωτρίας. Ὁ εὐρεθεὶς ἀριθμὸς τῶν πυρήνων συγκρίνεται μὲ τὸν ὑπὸ τῆς θεωρίας προβλεπόμενον. Ἡ αὔξησις τῶν πυρήνων, ὑπὸ τὰς δεδομένας πειραματικὰς συνθήκας, ὀφείλεται εἰς τὴν ἀπ' εὐθείας ἀποφόρτισιν τῶν ἰόντων καὶ τοποθέτησιν εἰς τὸ πλέγμα, καὶ ὄχι εἰς τὴν διάχυσιν. Αἱ καμπύλαι υπερέτασεως ἐξετάζονται ἀπὸ πλευρᾶς κινητικῆς καὶ τὰ ἀποτελέσματα συγκρίνονται μὲ τὰ ἀποτελέσματα ἐτέρων ἐρευνητῶν.

A. Φαμπρικᾶνος

Ἡλεκτροαπόθεσις τετηγμένων μετάλλων καὶ κρμάτων ἐκ γλυκερινούχων διαλυμάτων. G. Schnable. *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 965 (1961).— Διάφορα μέταλλα καὶ κράματα περιέχοντα In, In—Cd, In—Sn, In—Ga, Sn—Cd Sn—Zn χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν ἡμιαγωγῶν τῶν τύπων SBT (Surface Barrier Transistors), MAT (Micro Alloy Transistors) καὶ MADT (Micro Alloy Diffused - base Transistors). Τὰ ἀνωτέρω καὶ μέταλλα καὶ κράματα ὡς Sn, Sn—Pb, Pb—Cd, Rb—Sb, καὶ Cd—Zn ἠλεκτροαποτίθενται, εἰς τετηγμένην μορφήν, ἐπὶ μικρῶν συρμάτων ἐξ ἀλογονούχων ενώσεων τῶν μετάλλων διαλελυμένων εἰς πολικοὺς ὀργανικοὺς διαλύτας ὕψηλοῦ σημείου ζέσεως ὡς γλυκερίνης κλπ.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν συνήθη διεργασίαν ἠλεκτροαπόθεσεως, ἀποθέσεις τετηγμένων μετάλλων εἰς θερμοκρασίας μέχρι 270° C, δύνανται νὰ εἶναι λίαν ταχεῖαι ἐφ' ὅσον χρησιμοποιοῦνται ὕψηλα πυκνότητες ρεύματος. Ἐπὶ πλεόν εἶναι δυνατόν, εἰς τὰς ὕψηλὰς αὐτὰς πυκνότητας ρεύματος, 20—50 amp/cm^2 , νὰ ἀποτίθενται ὑπὸ μορφήν διαδικῶν ἢ τριαδικῶν κρμάτων, μέταλλα διαφέροντα κατὰ 0,6 V εἰς τὴν ἠλεκτροχημικὴν σειρὰν ὡς π.χ. Sn καὶ Zn, ἀνευ χρησιμοποίησεως συμπλόκων, ($E^0 = -0,76 \text{ V}$ διὰ τὸν Zn καὶ $-0,14 \text{ V}$ διὰ τὸν Sn).

A. Φαμπρικᾶνος

Ἄνόργανος Χημεία καὶ Ἄνόργανος Βιομηχανικὴ Χημεία

Παρασκευὴ νικελίου ὕψηλης καθαρότητος. K.K. Ker-shner, F. N. Hoertel and J. C. Stahl. *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, **5840**, 15 (1961), *C.A.* **55**, 25670 g (1961).— Τὸ κοβάλτιον ἐνίοτε εἶναι ἀνεπιθύμητον εἰς τοὺς χάλυβας, οἱ ὅποιοι χρησιμοποιοῦνται εἰς τοὺς ἀντιδραστήρας. Ὅταν ὑποβάλλεται εἰς βομβαρδισμὸν διὰ νετρονίων, ἕν ἄτομον τοῦ κοβαλτίου ἀπορροφᾷ ἕν νετρόνιον ὁπότε σχηματίζεται ^{60}Co , ἕν ἰσότοπον μὲ μεγάλον χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ καὶ ἔντονον ἀκτινοβολίαν. Ὁ κίνδυνος αὐτὸς περιορίζεται διὰ χρησιμοποίησεως χάλυβος περιέχοντος

νικέλιον ὕψηλης καθαρότητος. Παρασκευάσθη νικέλιον περιέχον 0,0005—0,002 % ἐξ ἐκάστου ἐκ τῶν μετάλλων Co, Cu καὶ Fe καὶ ἔχον καθαρότητα 99,99 %, ἐκ διαλυμάτων Ni περιεχόντων Ni 35—70, Co 0,02—0,09 καὶ Cu καὶ Fe 0,012—0,006 g/lit. Ἡ περιεκτικότης εἰς Co, Cu καὶ Fe μειοῦται εἰς $< 0,002 \text{ g/lit}$ ἐξ ἐκάστου διὰ καταβυθίσεως μὲ αἰθυλο - ξανθογονικὸν νάτριον. Χλωριοῦχον τετραφαινυλαρόνιον δύναται ἐπίσης νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐπιτυχῶς διὰ τὴν καταβύθισιν ἰόντων κοβαλτίου, συμπλεχθέντων μετὰ θειοκυανιούχων, ἀπὸ διαλύματα ἀκα-

θάρτου νικελίου. Ὁ Cu καὶ ὁ Fe πρέπει νὰ ἀπομακρυνθοῦν διὰ προσηκτικῆς καταβυθίσεως καὶ διηθήσεως ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας pH καθὼς ἐπίσης τὰ θειοκυανιοῦχα πρέπει νὰ ἀποσυντεθοῦν μὲ Cl_2 , πρὶν ἢ ληφθῆ τὸ νικέλιον ἠλεκτρολυτικῶς. Διαλύματα νικελίου καθαρισθέντα διὰ μεθόδων καθιζήσεως δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς ἠλεκτρολύται διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν τοῦ νικελίου, τὸ ὁποῖον ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἔχει καθαρότητα $> 99,99\%$. Ἐκτὸς ἀπὸ τὰ Co, Cu καὶ Fe τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς ποσότητες $< 0,001-0,002\%$ ἕκαστον, τὸ ἠλεκτρολυτικῶς παρασκευασθὲν μέταλλον περιέχει φασματοσκοπικῶς ἀνιχνεύσιμα ἴχνη Al, Mg καὶ Si. Ὁ διαχωρισμὸς τοῦ Co ἀπὸ διαλύματα Ni περιέχοντα θειοκυανιοῦχα δι' ἐκχυλίσεως δὲν εἶναι πλήρης.

Γ. Πνευματικῆς

Ἀνίχνευσις ὀξέων, βάσεων καὶ ἀλάτων, εὐρισκομένων ἐντὸς ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων, εἰς ἴχνη. Santi R. Palit. *Anal. Chem.*, **33**, 1441 (1961).— Ἡ μέθοδος στη-

ρίζεται εἰς τὸ ὅτι ὠρισμένα χρώματα, διαλυμένα εἰς κατάλληλον ρυθμιστικὸν διάλυμα, εἶναι δυνατόν νὰ ἐκχυλισθοῦν, ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας, διὰ βενζολίου, τοῦ χρώματος τοῦ ἐκχυλίσματος ἐξαρτωμένου ἐκ τῆς παρουσίας ἰχνῶν ὀξέων, βάσεων ἢ ἀλάτων. Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν ἰχνῶν ὀξέων, χρησιμοποιεῖται ἀντιδραστήριον παρασκευαζόμενον διὰ διαλύσεως 3mg. Ροδαμίνης 6G (C.I. 45100), εἰς 2,5 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}$ pH 10, ἐκχυλιζόμενον διὰ 100 ml C_6H_6 . Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν ἰχνῶν βάσεων χρησιμοποιεῖται ἀντιδραστήριον παρασκευαζόμενον διὰ διαλύσεως 1 mgf ἔρυθροῦ τῆς Βεγγάλης εἰς 5 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος ὀξίνου φθαλικοῦ K ἢ Na_3PO_4 - κιτρικοῦ ὀξέος pH 4, ἐκχυλιζόμενον διὰ 10 ml C_6H_6 . Ἀναφέρονται αἱ εἰδικαὶ συνθήκαι ἐκχυλίσεως ὡς καὶ αἱ ἀλλαγαὶ χρωμάτων αἱ παρατηρούμεναι παρουσίᾳ ἰχνῶν ὀξέων, βάσεων καὶ ἀλάτων.

M. Παναγιώτου

Ὄργανικὴ Χημεία καὶ Ὄργανικὴ Βιομηχανικὴ Χημεία

Πεπτίδια ἰνσουλίνης. I. Σύνθεσις πεπτιδίων περιεχόντων κυστεΐνην, σχετιζομένων μὲ τὴν Α-ἄλυσον τῆς ἰνσουλίνης τοῦ προβάτου. Π. Κατσόγιαννης. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4053 (1961).—Παρεσκευάσθησαν πεπτίδια περιέχοντα κυστεΐνην μὲ ἀλληλουχίαν ἀμινοξέων ἀνευρισκομένην εἰς τὸν μικρὸν δακτύλιον τῆς Α-άλυσου τῆς ἰνσουλίνης τοῦ προβάτου. Πρὸς προστασίαν τῶν σουλφουρυλομάδων τῶν πεπτιδίων αὐτῶν ἐκρησιμοποιήθησαν ἡ *p*-νιτροβενζυλομάς, ἡ καρβοβενζοξυμάς, ὡς καὶ ἡ βενζυλοθειομεθυλομάς, αἱ ὁποῖαι δύνανται ν' ἀπομακρυνθοῦν ἐκλεκτικῶς. Ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἐπίσης ἡ παρατήρησις τοῦ ἐρευνητοῦ, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ *S*-βενζυλοθειομεθυλ - *L*-κυστεΐνη δὲν μένει ἀνέπαφος κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὕδροβρωμίου εἰς ὀξικὸν ὀξύ, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς ὅ,τι εἶχεν ἄλλοτε διατυπωθῆ ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν.

B. Μπέζα

Πεπτίδια ἰνσουλίνης. II. Σύνθεσις ἐνὸς προστατευμένου πενταπεπτιδίου, περιέχοντος τὴν ἀλληλουχίαν τῶν ἀμινοξέων εἰς τὸ C-τελικὸν ἄκρον τῆς Α-άλυσου τῆς ἰνσουλίνης. Π. Κατσόγιαννης καὶ K. Suzuki. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4057 (1961).—Τὸ συντεθὲν πενταπεπτίδιον εἶναι ὁ *p*-νιτροβενζυλεσθῆρ τῆς N-καρβοβενζόξυ - *γ*-βενζύλ - *L*-γλουταμινύλο - *L*-ἀσπαργινύλο - *L*-τυροσινύλο *S*-*p*-νιτροβένζυλο - *L*-κυστεϊνύλο - *L*-ἀσπαργίνης. Ἡ τμηματικὴ ἐπιμήκυνσις τῆς ἀλύσου ἀπὸ τὸ τελικὸν καρβοξύλιον πρὸς τὴν τελικὴν ἀμινομάδα τοῦ ἐν λόγω πενταπεπτιδίου, ἐπετεύχθη διὰ χρησιμοποίησεως, κυρίως, *p*-νιτροφαινυλεστέρων τῶν καταλλήλων N-καρβοβενζοξυαμινοξέων.

B. Μπέζα

Μελέται ἐπὶ τῆς χημείας τοῦ οὐμικοῦ ὀξέος II. Οὐμικοὶ ἀνοδρίται. J. C. Wood, Σ. Μοσχοπαίδης, W. den Hertog. *Fuel. Lond.*, **40**, 491 (1961).—Κατὰ τὴν ἀνάμειξιν οὐμικῶν ὀξέων μὲ ὀξικὸν ἀνοδρίτην ἢ διάλυσιν εἰς σουλφονάλην καὶ θέρμανσιν ὑπεράνω τῶν 100°C, λαμβάνεται μία σειρά ἀνοδριτῶν, τὸ ὑπέρυθρον φάσμα τῶν ὁποίων προσφέρει θετικὴν ἔνδειξιν σχετικῶς μὲ τὴν φύσιν καὶ τὴν διάταξιν τῶν περιλαμβανουσῶν ὀξυγόνων ὁμάδων εἰς τὸ μόριον τοῦ οὐμικοῦ ὀξέος. Ἰδιαιτέρως, δύνανται νὰ δειχθῆ ὅτι μερικαὶ -COOH ὁμάδες ἐμφανίζονται κατὰ ζεύγη εἰς γειτονικὰς θέσεις ἐνὼ

ἕτεροι εὐρίσκονται εἴτε μεμονωμένοι εἴτε εἰς συμπλέγματα μὲ περιττὸν ἀριθμὸν -COOH ὁμάδων. Δύνανται νὰ ἐξαχθοῦν, ἐπίσης συμπεράσματα σχετικῶς μὲ τὴν κατανομήν τῶν -OH ὁμάδων, ὡς καὶ τὰς συγκεντρώσεις τῶν διαφοροτρόπως εἰς τὸ μόριον συνδεδεμένων -COOH καὶ -OH ὁμάδων.

E. Χατζοῦδης

Ἐν νέον ὀξειδωτικὸν μέσον: ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου - τριφθοριούχου βόριου εἰς αἰθέρα. J. D. McClure καὶ P. H. Williams. *J. Org. Chem.*, **27**, 24 (1962).—Παρητήρηθη ὑπὸ τῶν συγγραφέων, ὅτι διάλυμα ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου 90% εἰς αἰθερικὸν διάλυμα τριφθοριούχου βορίου* μετατρέπει ταχέως ἀπλᾶς ἀλειφατικές κετόνας πρὸς ἐστέρας, εἰς θερμοκρασίαν δωμάτιου, μὲ καλὴν ἀπόδοσιν. Ὑπὸ τοῦ ὀξειδωτικοῦ αὐτοῦ μέσου ὀξειδοῦνται καὶ κετόνας τοῦ τύπου $\text{RCH}_2\text{COCH}_2\text{R}'$, αἱ ὁποῖαι—ὡς εἶναι ἤδη γνωστὸν—δὲν ὀξειδοῦνται εὐκόλως πρὸς ἐστέρας μὲ τὰ συνήθη ὀξειδωτικά μέσα (ὡς τὸ ὑπερβενζοϊκὸν ὀξύ, τὸ ὑπεροξικὸν ὀξύ καὶ τὸ ὀξύ τοῦ Caro), ἀλλὰ μόνον μὲ τὸ τριφθοροῦπεροξικὸν ὀξύ. Ἐξ ἄλλου, ἀρκετοὶ ἀρωματικοὶ ὕδρογονάνθρακες ὀξειδώθησαν ἐπιτυχῶς πρὸς φαινόλας καὶ κινόνας ὑπὸ ὑπεροξειδίου ὕδρογόνου - τριφθοριούχου βορίου εἰς αἰθέρα, εἰς μικρὰν ὁμῶς ἀπόδοσιν. Τέλος, οἱ συγγραφεῖς προτείνουν μηχανισμὸν τῆς ὀξειδώσεως διὰ τοῦ νέου αὐτοῦ ὀξειδωτικοῦ μέσου.

Γ. Κ. Στελακάτος

Βενζυλίωσις τοῦ ἐρίου. Oku καὶ Ishibashi, *Teintex*, **27**, 143 (1962).—Οἱ συγγραφεῖς ἐπέτυχον τὴν βενζυλίωσιν μουσελίνης ἐξ ἐρίου διὰ χρησιμοποίησεως μίγματος βενζυλοχλωριδίου, ἀλκοόλης καὶ ἀνύδρου καταλύτου. Ὡς καταλύτης ἐκρησιμοποιήθη ἡ τριαιθανολαμίνη. Ἡ χρῆσις αὐτῆς καὶ τῆς ἀλκοόλης (μεθυλικῆς ἢ *n*-προπυλικῆς) εἶναι ἀπαραίτητος. Διὰ τῆς βενζυλίωσεως βελτιοῦνται αἱ ιδιότητες τῆς μουσελίνης ἐξ ἐρίου.

A. Πληβούρη

* Πρβλ.: E. S. Shanley καὶ F. P. Greenspan, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1536 (1947), ὅπου ἀναπτύσσονται λεπτομερῶς οἱ σοβαροὶ κίνδυνοι, τοὺς ὁποίους συνεπάγεται ἡ χρησιμοποίησις τοῦ πυκνοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου.

Βιολογική Χημεία

Απομόνωση των πολικών λιπιδίων εκ μιγμάτων αυτών μετά τριγλυκεριδίων : Γαλανός Δ. Σ. και Καπούλας Β. Μ. *J. Lipid Research.*, 3, 134 (1962).— Περιγράφεται άπλη και ήπια μέθοδος προς απομόνωση του συνόλου των πολικών λιπιδίων εκ μιγμάτων αυτών μετά μεγάλων ποσοτήτων ουδετέρου λίπους. Η πρωτεινομένη μέθοδος προέκυψε εκ της μελέτης των συντελεστών κατανομής ουδετέρων λιπών και πολικών τινων λιπιδίων (φωσφολιπιδίων εκ κρόκου φύου και εκ γαλακτος, σφιγγομυελίνης και κερεβροζίνης εκ μυελού βοός) εις διάφορα διφασικά συστήματα παρασκευαζόμενα δι' αναμίξεως ίσων όγκων πετρελαϊκού αιθέρος μετά διαφόρου έκαστοτε συστάσεως μιγμάτων αιθανόλης - ύδατος. Η περιγραφόμενη τεχνική περιλαμβάνει όκτώ κατανομής (κατ' αντιρροήν) εις διφασικόν σύστημα πετρελαϊκού αιθέρος - 87% αιθανόλης (1:1 κατ' όγκον). Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου έναντι άλλων μεθόδων χρησιμοποιούμενων προς τον αυτόν σκοπόν (διαδοχικά καθιζήσεις δι' άκετόνης, χρωματογραφία επί στήλης κλπ.) είναι ή δυνατότης διαχωρισμού μεγάλων σχετικώς ποσοτήτων μιγμάτων οίασοδήποτε ποσοτικής αναλογίας, ή οικονομία χρόνου και διαλυτών, ή ποσοτική ανάκτησις των συστατικών και αί ήπια συνθήκαι έργασίας.

Γ. Άγιουάντης

Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

Αναγνώρισις και προσδιορισμός των κυριωτέρων όξέων των γεωμήλων. J.H. Schwartz, R.B. Greenspun και W.L. Porter. *J. of Agric. and Food Chem.*, 10, 43 (1962). Υπάρχουν ένδειξεις ότι ή αλλοίωσις του χρώματος των γεωμήλων καθ' ήν καθίστανται ταύτα σκοτεινόχροα πιθανόν να όφείλεται εις τή άμινοξέα και τή έλεύθερα άζώτου όργανικά όξέα αυτών, δι' ό και ή μελέτη των έν λόγω όξέων πιθανόν να συνέβαλλεν εις την λύσιν του προβλήματος. Οί συγγραφείς άπεμόνωσαν τή κυριώτερα όξέα των γεωμήλων και άνέπτυξαν μεθόδους προσδιορισμού αυτών χρησίμους διά την μελέτην των μεταβολών της συστάσεως των γεωμήλων κατά την διάρκειαν των διαφόρων έπεξεργασιών των ή της πρό τούτων άποθηκεύσεως των. Ούτω άπεμονώθησαν και έχαρακτηρίσθησαν τή όξέα : γλουταμινικόν, πυρογλουταμινικόν (πιθανόν σχηματισθέν κατά την άνάλυσιν : *Artifact*), μηλικόν, κιτρικόν και όξαλικόν. Επίσης άπεμονώθησαν χρωματογραφικώς ή δι' άλλων μεθόδων, τή άμινοηλεκτρικόν όξύ, χλωρογονικόν όξύ καθώς και διάφορα φωσφορικά όξέα. Οί προσδιορισμοί των έν λόγω όξέων (έκτός του χλωρογονικού όξέος) έγινοντο διά χρησιμοποίησεως μεθόδων βασιζομένων επί των ιονοταλλακτικών ρητινών και της άπλης ποιοτικής χαρτο - χρωματογραφίας.

Ε. Βουδούρης

Ταχεία χημική μέθοδος προσδιορισμού της στρεπτομυκίνης εις τή τροφήμα. S. E. Katz. *J. of Agric. and Food Chem.* 10, 39 (1962).— Προτείνεται ταχεία χημική μέθοδος προσδιορισμού της στρεπτομυκίνης εις μη κατεργασθέντα τροφήμα. Αύτη βασίζεται επί της έκχυλίσεως της στρεπτομυκίνης διά τινος όξέος, της μετατροπής της στρεπτόζης αυτής διά τινος βάσεως εις μαλ-

Απομόνωση άλβουμίνης από όρρον ή πλάσμα αίματος διά της χρησιμοποίησεως όργανικών διαλυτικών. S.E. Michael. *Biochem. J.*, 82, 212 (1962).— Ό περιγραφόμενος τρόπος άπομόνωσεως άλβουμίνης από όρρον ή πλάσμα αίματος ανθρώπου ή ζώων, περιλαμβάνει την χρησιμοποίησιν κατωτέρων άλκοολών εις όξινον περιβάλλον. Διά της κατεργασίας αυτής, αί μεν γλοβουλίναι καθιζάνουν, ένω ή άλβουμίνη παραμένει εις τό ύπερκείμενον ύγρόν. Διεπιστώθη, ότι ή παρουσία, εις μικράν συγκέντρωσιν, ώρισμένων πολύ ίσχυρών όξέων είναι άρκετή διά νά συγκρατήση έν διαλύσει τήν όλην ποσότητα της άλβουμίνης. Από τό όξινον αυτό διάλυμα, καθιζάνει δι' έξουδετερώσεως ή άλβουμίνη, έλευθερά από γλοβουλίνας και σχεδόν μη μετουσιωμένη. Άντιθέτως, όταν χρησιμοποιηθούν άσθενέστερα όξέα, ή ως διαλυτικόν χρησιμοποιηθί άκετόνη, τότε ή λαμβανομένη άλβουμίνη είναι, εις τās πλείστας των περιπτώσεων, μερικώς μετουσιωμένη. Περαιτέρω, διερευνώνται υπό του συγγραφέως αί συνθήκαι, υπό τās όποιας γίνεται ό ως άνω διαχωρισμός, τή δε άποτελέσματα συγκρίνονται προς έκείνα άλλων αναλόγων έργασιών περιγραφομένων εις τήν βιβλιογραφίαν. Έξ άλλου, αναφέρονται και μερικά παρατηρήσεις του συγγραφέως επί της διαλυτότητας άλλων πρωτεϊνών εις άλκοόλας εις όξινον περιβάλλον.

Γ. Κ. Στελακάτος

τόλην και της έν συνεχεία φασματοφωτομετρήσεως ότε αί άπορροφήσεις είναι άνάλογοι των συγκεντρώσεων της στρεπτομυκίνης. Επί παρασκευασθέντων δειγμάτων τροφίμων έπετεύχθη ό προσδιορισμός ταύτης κατά 98,3—99,2% του θεωρητικού με συντελεστάς μεταβλητότητας 4,7—5,7%. Επί έμπορικων δειγμάτων προσδιωρίσθη αύτη κατά 103,5—109,4% με συντελεστάς μεταβλητότητας 3,2—6,4%.

Ε. Βουδούρης

Τό μη πρωτεϊνική προελεύσεως άζωτον των κύμων της σόγιας. C. A. Kober και S. T. Gibbons. *J. of Agric. and Food Chem.*, 10, 57 (1962).— Κατά τή τελευταία έτη οί κύμοι της σόγιας άποτελούν τή κυριώτερα πηγήν των χρησιμοποιούμενων, φυτικής προελεύσεως, πρωτεϊνών, δι' ό και έπιδιώκεται ή άνάπτυξις ποικιλιών έκ ταύτης παρεχουσών προϊόντα κατά τό δυνατόν μεγαλύτερας περιεκτικότητας εις πρωτεΐνας. Οί συγγραφείς παρατηρούν ότι έφ' όσον ή εις πρωτεΐνας περιεκτικότης των κύμων της σόγιας έκτιμάται διά προσδιορισμού του άζώτου κατά Kjeldahl και πολλαπλασιασμού επί τον συντελεστήν 6,25, ή έκτίμησις αύτη είναι ακριβής μόνον εις τήν περίπτωσιν καθ' ήν ή αναλογία του μη πρωτεϊνικού άζώτου είναι μικρά. Οδοι εδρον ότι άνω του 30% του άζώτου των λίαν άώρων κύμων της σόγιας είναι μη πρωτεϊνική φύσεως έναντι του 4 - 5% των ώριμων τοιοούτων. Επίσης εδρον ότι οί ώριμοι κύμοι σόγιας, οί άναπτυχθέντες υπό δυσμενείς συνθήκας, περιέχουν μεγαλύτεραν αναλογίαν μη πρωτεϊνικού άζώτου. Η σόγια μεγάλην περιεκτικότητος εις άζωτον προσδιοριζόμενον κατά Kjeldahl εύρήθη περιέχουσα μεγάλην αναλογίαν πραγματικών πρωτεϊνών.

Ε. Βουδούρης

Αναλυτική Χημεία και Συσκευαί

Ταχύς πολυρογραφικός προσδιορισμός κασσιτέρου εις σιδηροβολφράμιον, μεταλλικόν βολφράμιον και όρυκτά βολφραμίου. S. Kráb, V. Rett. *Hutu. Listy.*, **15** (8), 638 (1960).— Τό δείγμα (2g) διαλύεται έντός HNO_3 (1:1) (20ml) και εις ανάλογον ποσόν HF . Έν συνεχεία προστίθεται H_2SO_4 (1:1) (10ml) και θερμαίνεται μέχρως έκλύσεως ατμών. Ψύχεται και μεταφέρεται δι' ύδατος εις φιάλην τών 100 ml, προστίθεται πυκνόν HCl (10 ml) και 2 g. μεταλλικού σιδήρου, αναδεύεται και θερμαίνεται επί 10 λεπτά εις τούς 60°C δια νά άναχθῆ ὁ Fe^{3+} εις Fe^{2+} , τό WO_3 εις W_2O_5 και ὁ Sn^{4+} εις Sn^{2+} . Προστίθεται και άλλη ποιότης HCl (10 ml), μεταλλικός σί-

δηρος (2g) και άνάγεται πάλι δια προσθήκης θεικῆς ύδραζίνης (1g). Κατόπιν ψύχεται και προστίθεται διάλυμα ζελατίνης (0,5%) (10 ml), άραιούται, διηθείται και λαμβάνεται τό πολυρογράφημα τοῦ διηθήματος. Διά τόν προσδιορισμόν εις όρυκτά βολφραμίου τήκεται τό κονιοποιηθέν δείγμα (2g) με Na_2O_2 (5g) και μεταφέρεται εις φιάλην τών 200 ml δι' ύδατος. Ψύχεται άραιούται και διηθείται. Εις 100 ml τοῦ διαλύματος προστίθεται HCl και έξατμίζεται εις τά 50 ml. Μεταφέρεται εις φιάλην τών 100 ml και ἡ έργασία συνεχίζεται ως άνωτέρω.

E. Χατζουδης

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Βενζίνη περιέχουσα μόλυβδον δέν είναι επικίνδυνος διά τήν δημοσίαν ύγιαν. *The Oil and Gas Journal*, **25**, 171 (1961).— «Δέν ύπάρχει κίνδυνος οὔτε κατά τήν χρῆσιν βενζίνης περιεχοῦσης μόλυβδον». Αυτό είναι τό συμπέρασμα τοῦ Robert A. Kehoe, MD, Δ/ντοῦ τοῦ έργαστηρίου Kettering τοῦ τμήματος Προληπτικῆς Ίατρικῆς και Βιομηχανικῆς Ύγιεινῆς τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Cincinnati.

Ὁ Dr. Kehoe ἤρχισε τās μελέτας του άπό τό 1925, με σκοπόν νά χρησιμοποιήση τά άποτελέσματα δια τήν ύποστήριξιν τῆς δια νόμου καταργήσεως ἡ έλαττώσεως τοῦ τετρααιθυλιούχου και τετραμεθυλιούχου μολύβδου (TEL και TML) εις τήν βενζίνην. Ἡ μεγίστη περιεκτικότης τῆς βενζίνης εις TEL εις τās ΗΠΑ άνέρχεται εις 4 cc/U. S. Gal. (εις τήν χώραν μας είναι 3 cc/U. S. Gal.) Ὁλόκληρος ἡ ποσότης αὔτη τοῦ μολύβδου, μετά τήν καθισιν, εὔρσκεται εις τά καυσάερια τῆς μηχανῆς ύπό μορφήν άνοργάνων χλωριούχων, βρωμιούχων, θεικῶν, άνθρακικῶν, φωσφορικῶν κλπ. ένώσεων τούτου. Ἡ βενζίνη μολύνει τήν ατμόσφαιραν δι' όργανικοῦ Pb μόνον εάν άφεθῆ νά έξατμίζεται έλευθέρως. Ἡ συγκέντρωσις συνολικοῦ Pb εις τήν ατμόσφαιραν τών πόλεων ποικίλλει άπό πόλεως εις πόλιν, άπό περιοχή εις περιοχή και άναλόγως τῆς έποχῆς τοῦ έτους, τῆς ώρας τοῦ 24ώρου κ.λ.π. Εὔρέθη π.χ. ὅτι εις Cincinnati κυμαίνεται μεταξύ 1 και 6 $\mu\text{gr}/\text{m}^3$. Τό ποσόν τοῦ Pb τό εισαγόμενον εις τόν όργανισμόν εκάστου Ἀμερικανοῦ δια τῆς τροφῆς, κυμαίνεται μεταξύ 100 και 4.000 μgr ανά ἡμέραν, είναι δέ κατά μέσον όρον 330 μgr , τό δέ εισαγόμενον δια τοῦ άναπνευστικοῦ συστήματος κυμαίνεται μεταξύ 15 και 100 μgr ανά ἡμέραν. Ὁ μόλυβδος ὅστις άπορροφάται ύπό τοῦ σώματος είναι ὀλίγον κάτω τοῦ 10% τοῦ εὔρισκομένου εις τās τροφάς και τοῦ 50% τοῦ εισπνεομένου. Κατ' αὐτόν τόν τρόπον ὁ Dr. Kehoe ύπολογίζει ὅτι εκάστος Ἀμερικανός άπορροφά περίπου 30 μgr Pb καθ' ἡμέραν δια τοῦ στομάχου και 7 έως 50 μgr δια τοῦ άναπνευστικοῦ συστήματος.

Τό δια τών οὔρων άποβαλλόμενον ποσόν Pb κυμαίνεται μεταξύ 10 και 80 με μέσον όρον 30 μgr ανά ἡμέραν, ἦτοι παραμένει ποσότης περίπου ἴση με εκείνην ἡ ὁποία άπορροφάται δια τοῦ άναπνευστικοῦ συστήματος. Περιοδικός έλεγχος περιεκτικότητος τών οὔρων και τοῦ αίματος εις Pb παραμένει άναλλοίωτος δια πρόσωπα τά ὁποία δέν είναι εκτεθειμένα εις άμεσον έπαφήν με ένώσεις Pb. Περαιτέρω ὁ Dr. Kehoe διατείνεται ὅτι ποσότητες Pb κάτω τών 150 μgr ανά λίτρον οὔρων και 80 μgr ανά 100 gr. αίματος είναι ακίνδυνοι.

Ἐτερον θέμα τό ὁποῖον έξητάσθη ύπό τοῦ Dr. Kehoe είναι ἡ επίδρασις τήν ὁποίαν θά έχη εις τά άνωτέρω εκτεθέντα ἡ χρῆσις TML. Ἡ μερικῆ ἡ ὀλικῆ άντικατάστασις τοῦ TEL δια τοῦ πιητικωτέρου TML εὔρέθη ὅτι προκαλεῖ άσήμαντον έπαύξησιν τῆς περιεκτικότητος τῆς ατμοσφαιρας εις όργανικόν μόλυβδον παρ' ὅλον ὅτι πολύ πλησίον εις μέρη ὅπου βενζίνη περιέχουσα TML έρχεται εις άμεσον έπαφήν με τήν ατμόσφαιραν (π.χ. εις τούς σταθμούς άνεφοδιασμοῦ τών αυτοκινήτων) παρουσιάζεται σαφῆς αύξησις τοῦ όργανικοῦ μολύβδου. Τοῦτο ὀφείλεται εις τό ὅτι τά ρεύματα άέρος ταχέως διασκορπίζουν τόν TML. E. Βούλγαρης

Λεύκανσις δι' ύποχλωριώδους λίθιου. *Teintex*, **27**, 145 (1962).— Παρασκευάζεται σήμερα εις βιομηχανικήν κλίμακα ύποχλωριώδες λίθιον χρησιμοποιούμενον ως μέσον λευκάνσεως. Είναι στερεόν φερόμενον εις τό έμπόριον εις κοκκώδη μορφήν. Διαλύεται εύκόλως εις τό ύδωρ και δέν σχηματίζει ίζήματα με σκληρόν ύδωρ και τά άπορρυπαντικά. Τό ύποχλωριώδες λίθιον δύναται νά άντικαταστήση τό ύποχλωριώδες νάτριον εις ὅλας τās χρήσεις. Έξ ὅλων τών ύποχλωριωδών αλάτων, τό ύποχλωριώδες λίθιον δίδει περισσότερο ενεργόν χλώριον (121 % κατά βάρος). Καλυτέρα λεύκανσις έπιτυγχάνεται εις οὔδετερον περιβάλλον. A. Πληθούρη

Παραγωγή ὀξυγόνου. *Angew. Chem.*, **74**, (2) 19 (1962).— Ὑπελογίσθη ὅτι σχεδόν τά 50 % τῆς έν τῷ κόσμῳ παραγωγῆς ὀξυγόνου καταναλίσκονται ύπό τών χημικῶν βιομηχανιών (περίπου 35.500 tato —τόννοι ἡμερησίως). 30.000 tato καταναλίσκονται εις τήν βιομηχανίαν σιδήρου και άλλων μετάλλων και 5.000 tato εις τήν βιομηχανίαν πυραύλων. Εις τήν Ἀμερικῆν πλέον τών 50 % τοῦ ὀξυγόνου χρησιμοποιείται εις τήν παρασκευῆν χάλυβος. Ὁμοίως εις τήν Δυτ. Γερμανίαν ὁ μεγαλύτερος καταναλωτῆς ὀξυγόνου είναι ἡ χημικῆ βιομηχανία.

Έξαφθοριοχον τεχνητίον. *Angew. Chem.*, **74**, (1) 2 (1962).— Δι' επίδράσεως φθορίου επί μεταλλικοῦ τεχνητίου εις 400°C λαμβάνεται έξαφθοριοχον τεχνητίον με άπόδοσιν 90 %. Τό TeF_6 άποτελεῖ πρασίνην, πιητικῆν οὔσιαν με σημείον πήξεως 33°C. Έμφανίζεται ύπό δύο μορφάς με σημείον μετατροπῆς $-3,5^\circ\text{C}$.

Ὁξειδιον Νικελίου. *Angew. Chem.*, **74**, (1) 2 (1962).— Έκ τοῦ καρβονυλίου τοῦ Νικελίου δύναται νά ληφθῆ λίαν λεπτή κόνις NiO . Ἡ κόνις τοῦ ὀξειδίου τούτου έχει ειδικῆν έπιφάνειαν 160 m^2/g και μέγεθος κόκκων 50—300 Å. A. Φαμπριάνος

ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΝ ΜÖSSBAUER ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ

Υπό ΒΑΣ. Ι. ΚΑΝΕΛΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ *

Εισαγωγή

Κατά τὸ παρελθὸν ἔτος ἀπενεμήθη εἰς τὸν Rudolf Mössbauer τὸ βραβεῖον Nobel (βλ. Χημικὰ Χρονικά. 27B, 5, (1961) διὰ τὰς ἐργασίας του ἐπὶ τοῦ πυρηνικοῦ συντονισμοῦ φθορισμοῦ. Ἐν τῇ Πυρηνικῇ Φυσικῇ καθιερώθη ἤδη, ὅπως τὸ ἐν λόγω φαινόμενον φέρῃ τὸ ὄνομά του. Κατωτέρω περιγράφεται ἡ ἀρχὴ τοῦ φαινομένου, ὡς καὶ ἡ σημασία τούτου διὰ τὴν Πυρηνικὴν Φυσικὴν καὶ τὴν Πυρηνικὴν Χημείαν.

Τὸ φαινόμενον Μ. ἀποτελεῖ περίπτωσιν ἐμφανίσεως πυρηνικοῦ συντονισμοῦ. Ἐκ τῆς Ραδιοφωνίας εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ κύκλωμα τοῦ δέκτου τοποθετεῖται εἰς τὸ μήκος κύματος τοῦ πομποῦ, ὁπότε λόγω τοῦ ἐπερχομένου συντονισμοῦ λαμβάνει χώραν ἡ μεγίστη ἀπόδοσις λήψεως. Ἀνάλογον ἰσχύει καὶ διὰ τὸν συντονισμὸν ἀπορροφῆσεως καὶ ἐκπομπῆς εἰς τοὺς ἠλεκτρονικοὺς φλοιοὺς τῶν ἀτόμων.

Ὡς γνωστὸν τὰ ἄτομα διαθέτουν ὠρισμένας στάθμας ἐνεργείας, αἱ ὁποῖαι ἀπέχουν καθωρισμένας ἀποστάσεις ἀπὸ τὴν βασικὴν (ἢ θεμελιώδη) ἐνεργειακὴν στάθμην τ.ἔ. ἡ ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων εἰς ἐκάστην στάθμην εἶναι σαφῶς καθωρισμένη. Ἐὰν ἐν κβάντων φωτός, ἐνεργείας $h\nu$, προσπέσῃ ἐπὶ ἐνὸς ἀτόμου, τὸ ὁποῖον διαθέτει ἐνεργειακὴν στάθμην τῆς ὁποίας ἡ ἐνεργειακὴ διαφορά ἀπὸ τῆς

θεμελιώδους στάθμης τοῦ ἀτόμου εἶναι $h\nu$, εἶναι δυνατόν νὰ λάβῃ χώραν συντονισμός, ὁπότε τὸ κβάντων ἀπορροφεῖται ἰσχυρῶς ὑπὸ τοῦ ἀτόμου. Συνήθως τὸ φαινόμενον ἀκολουθεῖται ἀπὸ ἐκπομπὴν ἐνὸς κβάντου τῆς αὐτῆς ἐνεργείας. Οὕτω π.χ. ἐὰν ἀκτινοβολήσωμεν ἄτομα Na διὰ κίτρινου φωτός λυχνίας Νατρίου, ἀπορροφεῖται ἡ φωτεινὴ ἀκτινοβολία καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐκπέμπεται ἐκ νέου.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι καὶ οἱ πυρῆνες διαθέτουν διαφόρους ἐνεργειακὰς στάθμας. Αἱ ἐνεργειακαὶ ὁμοῦ διαφοραὶ εἶναι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μεγαλύτεραι ἐκείνων τῶν ἀτόμων (κατὰ μερικὰς δυνάμεις τοῦ 10). Ὡς ἐκ τούτου ἡ γ - πυρηνικὴ ἀκτινοβολία ἔχει πολὺ μεγαλύτεραν ἐνέργειαν, τ.ἔ. τὸ μήκος κύματος αὐτῆς εἶναι πολὺ μικρότερον καὶ ἀντιστοίχως ἡ συχνότης πολὺ μεγαλύτερα ἢ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀτόμων. (Πίναξ 1).

Ἐὰν λάβωμεν τὸν πυρῆνα τοῦ ^{191}Os (Σχ. 1) παρατηροῦμεν ὅτι οὗτος διαθέτει μίαν ἐνεργειακὴν στάθμην ἀπέχουσαν 129 KeV (0,129 MeV) ἀπὸ τῆς βασικῆς τιοαύτης (^{191}Ir). Ὡς ἐκ τούτου εἰς τὸ φάσμα τοῦ πυρῆνος παρατηρεῖται μία γ - ἀκτινοβο-

Πίναξ 1.— Κατάταξις ἀκτινοβολιῶν.

Εἶδος ἀκτινοβολίας	Μήκος κύματος cm	Συχνότης Hz	Ἐνέργεια eV	Ἐκπομπὴ ἀπὸ
Ἡλεκτρ. κύματα	ἀπὸ ∞ ἕως $<10^{-1}$	ἀπὸ 0 ἕως $3 \cdot 10^{11}$	ἀπὸ 0 ἕως 10^{-3}	Ἡλεκτρ. ταλαντ. δίπολα κλπ.
Ὀπτικὴ περιοχὴ	>1 ἕως $<10^{-6}$	$>3 \cdot 10^{10}$ ἕως $3 \cdot 10^{16}$	$>10^{-4}$ ἕως 10^2	Μόρια ἄτομα ἰόντα Θεσμικὴ διέγερσις ἠλεκτρονικῶν
Ἀκτίνες Röntgen	$>10^{-6}$ ἕως $<10^{-10}$	$>3 \cdot 10^{16}$ ἕως $3 \cdot 10^{20}$	$>10^2$ ἕως $>10^6$	
γ - ἀκτινοβολία	$>10^{-10}$ ἕως 0	$>>3 \cdot 10^{20}$	$>>10^6$	Φυσικὴ καὶ τεχνητὴ πυρηνικὴ ἀκτινοβολία

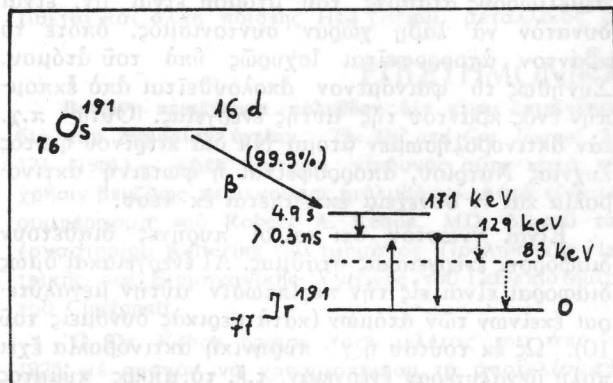
γιακὴν στάθμην τ.ἔ. ἡ ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων εἰς ἐκάστην στάθμην εἶναι σαφῶς καθωρισμένη. Ἐὰν ἐν κβάντων φωτός, ἐνεργείας $h\nu$, προσπέσῃ ἐπὶ ἐνὸς ἀτόμου, τὸ ὁποῖον διαθέτει ἐνεργειακὴν στάθμην τῆς ὁποίας ἡ ἐνεργειακὴ διαφορά ἀπὸ τῆς

λίᾳ μὲ ἐνέργειαν 0,129 MeV. Ἐὰν τὴν ἀκτινοβολίαν αὐτὴν τὴν μετατρέσωμεν εἰς μήκος κύματος λαμβάνομεν τὴν τιμὴν $\lambda = 0,096 \text{ \AA}$ ($\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{6,624 \times 10^{-27} \times 2,997 \times 10^{10}}{0,129 \times 1,602 \times 10^{-6}} = 0,096 \times 10^{-8} \text{ cm}$).

Κατὰ τὴν ὑπὸ τοῦ πυρῆνος ἀπορρόφησην ἐνὸς γ - κβάντου ἐπέρχεται ἀπώλεια μέρους τῆς ἐνεργείας

* Παροῦσα διεύθυνσις: Kernforschungszentrum Karlsruhe, Deutschland, Institut für Radiochemie.

αυτού λόγω μεταβιβάσεως μέρους της όρμης του κβάντου εις τὸν πυρήνα. Ἡ όρμη τοῦ κβάντου εἶναι ὡς γνωστὸν $\frac{h\nu}{c}$, ὅπου c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός, h ἡ σταθερὰ δράσεως τοῦ Planck καὶ ν ἡ συχνότης τῆς ἀκτινοβολίας. Ἡ τιμὴ τῆς όρμης αὐτῆς διὰ φωτόνια όρατῆς ἀκτινοβολίας εἶναι ἐλαχίστη καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀμελητέα, τὸ αὐτὸ ὅμως δὲν συμβαίνει καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς γ -ἀκτινοβολίας. Τὸ γ -κβάντον ἔχει τὴν δυνατότητα νὰ προκαλέσῃ ἰονισμόν τοῦ μέσου διὰ τοῦ ὁποίου διέρχεται. Ὁ ἰονισμὸς



Σχ. 1. Ἐνεργειακὰ στάθμια πυρήνος ^{191}Os (d = ἡμέραι, s = δευτερόλεπτα, ns = 10^{-9} δευτερόλεπτα. Οἱ χρόνοι δηλοῦν ἡμιπεριόδους ζώης).

οὗτος ὀφείλεται κυρίως εἰς τὴν μεταβίβασιν μέρους τῆς όρμης τοῦ κβάντου εἰς τὰ περιφερειακὰ ἠλεκτρόνια τῶν ἀτόμων (φαινόμενον Compton). Ὁ πυρηνικὸς συντονισμὸς φθορισμοῦ βασίζεται εἰς τὸ ὅτι ἐν γ -κβάντον εἶναι δυνατόν νὰ ἀπορροφηθῇ ὑπὸ τοῦ πυρήνος καὶ ἐν συνεχείᾳ νὰ ἐκπεμφθῇ ἐκ νέου, ὅταν αἱ τιμαὶ τῆς ἐνεργείας τοῦ κβάντου καὶ τῆς ἐνεργειακῆς στάθμης, εἰς τὴν ὁποίαν μεταπίπτει ὁ πυρῆν, ἐπιτρέπουν αὐτό. Ἐκ τοῦ ὅτι κατὰ τὴν ὑπὸ τοῦ πυρήνος ἀπορρόφωσιν τοῦ κβάντου μέρος τῆς όρμης τοῦ τελευταίου μεταβιβάζεται εἰς αὐτόν, καθίσταται προφανές, ὅτι διὰ νὰ εἶναι δυνατόν νὰ ἀπορροφηθῇ τὸ κβάντον, θὰ πρέπει νὰ ἔχη ἐνεργεῖαν κατὰ τι μεγαλύτεραν τῆς ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὸν συντονισμόν.

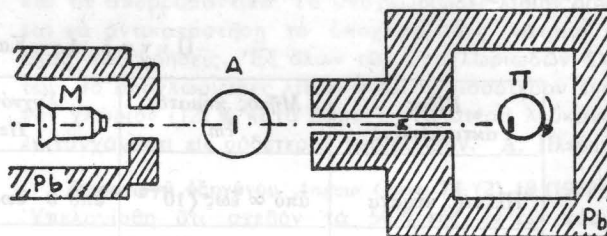
Κατὰ τὴν ἐκπομπὴν ἐξ ἄλλου γ -ἀκτινοβολίας ὑπὸ τοῦ πυρήνος, ὑφίσταται οὗτος μίαν ἀνάκρουσιν (ὅπως ἐν πυροβόλον ὄπλον κατὰ τὴν ἐκπυροσκορότησιν), τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$A = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (1)$$

ὅπου E_0 ἡ ἐνεργεῖα τοῦ κβάντου καὶ m ἡ μᾶζα τοῦ πυρήνος. Συνεπῶς τὸ ἐκπεμπόμενον γ -κβάντον θὰ ἔχη ἐνεργεῖαν μικροτέραν τῆς ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὸν συντονισμόν κατὰ ποσὸν ἴσον πρὸς τὸ ποσὸν τῆς εἰς τὸν πυρῆνα μεταβιβάσεως κινητικῆς ἐνεργείας.

Ἡ ἀνακάλυψις Μ. συνίσταται εἰς τὸ ὅτι κατὰ τὴν διεξαγωγὴν πειραμάτων πυρηνικοῦ συντονισμοῦ εἰς στερεὰ σώματα εἶναι δυνατόν, ὑπὸ ὠρισμένας πειραματικὰς συνθήκας, ἡ όρμη τοῦ κβάντου νὰ μὴ

μεταδίδεται εἰς αὐτὸν τοῦτον τὸν πυρῆνα, ὅποτε θὰ ἔχωμεν μεγάλην ἀπώλειαν τῆς ἐνεργείας του, ἀλλὰ εἰς ὀλόκληρον τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα τοῦ στερεοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν χημικῆς ἐνώσεως τοῦ ἐξεταζομένου πυρήνος (εἰς ἐν κρυσταλλικὸν πλέγμα), ἡ ἐνεργεῖα ἀνακρούσεως παραλαμβάνεται ὑπὸ τοῦ κρυστάλλου ὡς ἐσωτερικὴ ἐνεργεῖα. Ἐπειδὴ ὅμως ἡ ἐσωτερικὴ ἐνεργεῖα εἶναι ποσότης κβαντισμένη, κατὰ τὴν ἀνάκρουσιν δύναται τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα νὰ προσλάβῃ ἐνεργεῖας ὠρισμένης μόνον τιμῆς. Ἡ ἐνεργεῖα ἀνακρούσεως, τ. ἔ. ἡ ἀπώλεια ἐνεργείας τοῦ κβάντου, ἐξαρθάται ὡς ἐκ τούτου ἀπὸ τὴν πιθανότητα διεγέρσεως (πρὸς ταλάντωσιν) τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Διὰ θερμοκρασίας T , αἱ ὁποῖαι εἶναι μεγάλαι ἐν σχέσει μετὰ τὴν θερμοκρασίαν Debye Θ τοῦ κρυστάλλου, ἡ στατιστικὴ κατανομὴ τῶν ταχυτήτων τοῦ πυρήνος εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ δεσμοῦ, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπιτρέπει τὴν μετάδοσιν ὀλοκλήρου τοῦ ποσοῦ τῆς ἐνεργείας ἀνακρούσεως κατὰ τὸν τύπον (1). Ἐλαττωμένης ὅμως τῆς θερμοκρασίας αὐξάνεται ἡ πιθανότης τοῦ νὰ ἔχωμεν ὑψισύχρους ταλαντώσεις εἰς τὴν βασικὴν στάθμην τοῦ πλέγματος, με ἀποτέλεσμα νὰ μὴ δύνανται οἱ ταλαντώται νὰ μεταβιβάσουν καμμίαν ἐνεργεῖαν. Ἡ φασματικὴ μορφή τῶν γραμμῶν δὲν εἶναι πλέον συμμετρικὴ, ἐὰν ἡ ἐνεργεῖα ἀνακρούσεως δὲν εἶναι μεγάλη ἐν σχέσει πρὸς τὴν ὀριακὴν ἐνεργεῖαν $h/2\pi\omega$ τοῦ φάσματος ταλαντώσεως τοῦ κρυστάλλου. Εἰς τὴν περίπτωσιν λοιπὸν ἀδυναμίας τοῦ ταλαντωτοῦ νὰ μεταδώσῃ ἐνεργεῖαν, ἔχομεν ὡς ἀποτέλεσμα, ὅτι ἡ συχνότης παραμένει σχεδὸν ἀμετάβλητος, ὅποτε εἶναι δυνατόν νὰ λάβῃ χώραν συντονισμὸς καὶ τὸ κβάντον ἀπορροφῆται ἰσχυρῶς.

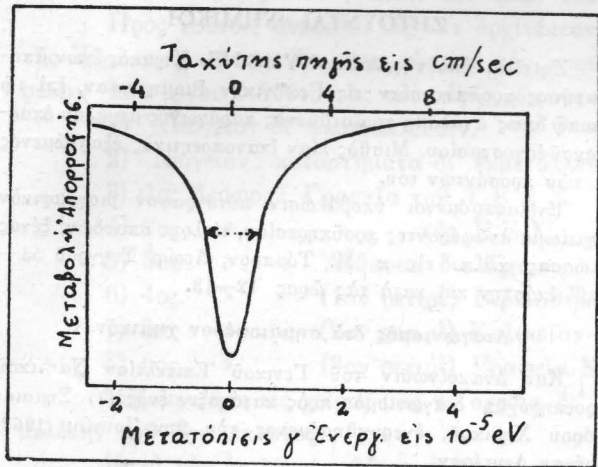


Σχ. 2. Ἀρχὴ πειραματικῆς διατάξεως διὰ τὴν παρατήρησιν τοῦ φαινομένου Mössbauer. Π = πηγὴ + κρυστάτης, Α = ἀπορροφητῆς + κρυστάτης, Μ = μηχανικὴ διάταξις (κρυστάλλος NaI).

Κατὰ τὸ πείραμά του ὁ Μ. ἐχρησιμοποίησε πειραματικὴν διάταξιν τῆς ὁποίας ἡ ἀρχὴ ἐμφαίνεται εἰς τὸ Σχ. 2. Ἡ πηγὴ (^{191}Os) εὐρίσκεται ἐπὶ διὰ μικρᾶς ταχύτητος περιστρεφομένου δίσκου Π. Αἱ γ -ἀκτίνες ἐπιπίπτουν μέσῳ τῆς σχισμῆς Σ ἐπὶ τοῦ ἀπορροφητοῦ Α (^{191}Ir) ὑπὸ τοῦ ὁποίου ἀπορροφῶνται ὅταν ἡ ἐνεργεῖα τῶν (συχνότης τῶν) ἰσοῦται μετὰ τὴν ἐνεργεῖαν (συχνότητα) συντονισμοῦ. Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως κρυστάτου ἤτο δυνατόν νὰ προσδιορίσῃ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἀπορροφῆσεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας T ($90^\circ \text{K} < T < 370^\circ \text{K}$). Οὕτω κατώρθωσε νὰ μετρήσῃ πειραματικῶς τὸν χρόνον ζώης

της διηγεμένης στάθμης του $I\gamma$ (όταν τούτο προσλάβη κβάντα ενέργειας 129 keV), ήτις εϋρέθη ίση προς $(3,8 \pm 0,8) \times 10^{-10}$ sec.

Κατά την μετακίνησην της πηγής μετατοπίζεται τὸ μήκος κύματος της ακτινοβολίας διὰ τοῦ φαινομένου Doppler. Συνεπῶς δι' ὀρισμένην θέσιν, θὰ ὑφίσταται σύμπτωσης τῶν συχνοτήτων ἐκπομπῆς καὶ ἀπορροφῆσεως. Τὸ Σχ. 3 δεικνύει τὴν διὰ τῆς με-



Σχ. 3. Μετατόσεις τῆς γ - ἐνεργείας συναρτήσει τῆς ταχύτητος περιστροφῆς τῆς πηγῆς.

τρητικῆς διατάξεως M (Σχ. 2) μετρηθεῖσαν ἔντασιν τῆς ἀπορροφουμένης γ - ἀκτινοβολίας (ἣτις ἐν συνεχείᾳ ἀποβάλλεται ἐκ νέου) συναρτήσει τῆς ταχύτητος περιστροφῆς τῆς πηγῆς.

Ἐκ τῆς κατανομῆς αὐτῆς εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ τὸ πλάτος τῆς γραμμῆς τοῦ γ -κβάντου, τὸ ὁποῖον, ὡς εἰς τὸ Σχ. 3 διαφαίνεται, εἶναι περίπου τῆς τάξεως 10^{-5} eV. Ἐὰν τώρα θελήσωμεν νὰ εὑρωμεν τὴν ἀντίστοιχον μεταβολὴν ἐν σχέσει μετὰ τὴν ἐνέργειαν τοῦ γ - κβάντου, προκύπτει :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{10^{-5}}{129000} \approx 10^{-10}$$

μέγεθος τὸ ὁποῖον διὰ πρώτην φοράν ἐπιτυγχάνεται πειραματικῶς.

Αἱ ἐφαρμογαὶ τοῦ φαινομένου M. εἶναι πάρα πολυαί. Δι' αὐτοῦ παρέχεται πολύτιμος βοήθεια εἰς τὴν ἐξηγητικὴν διαφόρων πυρηνικῶν φαινομένων ὡς π.χ. τῆς ὑπερλεπτῆς ὕψους τῶν πυρηνικῶν φασμάτων καὶ ἡ δυνατότης διεξαγωγῆς λεπτοτάτων μετρήσεων ὅπως π.χ. ἡ διάρκεια ζωῆς καὶ τὸ εὔρος στάθμης διαφορῶν πυρηνικῶν καταστάσεων, ἐπίδρασις ταπεινῶν θερμοκρασιῶν ἐπὶ τῆς σταθερότητος χημικῶν δεσμῶν, παρέχεται δυνατότης μελέτης διαφορῶν φαινομένων τῆς Φυσικῆς στερεᾶς καταστάσεως, δυνατότης μελέτης ἰσομερῶν πυρήνων κ.λ.π. Ἐξ ἄλλου διὰ τοῦ φαινομένου M. εἶναι δυνατόν νὰ μελετηθοῦν πειραματικῶς αἱ συνέπειαι τῆς θεωρίας τῆς Σχετικότητος.

Ἐκ τῆς κλασσικῆς Μηχανικῆς εἶναι γνωστόν, ὅτι μᾶζα πίπτουσα ἀπὸ ὕψους H ἐπὶ τῆς γῆς χάνει δυναμικὴν ἐνέργειαν : $\Delta E = m \cdot g \cdot H$ ὅπου g ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς βαρύτητος εἰς τὸν τόπον τοῦ πειράματος. Κατὰ τὴν θεωρίαν τῆς Σχετικότητος ($E = mc^2$) εἶναι δυνατόν εἰς ἐνέργειαν ἀκτινοβολίας $h\nu$ νὰ ἀποδοθῇ μᾶζα ἴση πρὸς $\frac{h\nu}{c^2}$. Βεβαίως πρόκειται περὶ ἐλαχίστης τιμῆς, π.χ. διὰ κβάντον ὄρατοῦ φωτὸς ἡ μᾶζα εἶναι τῆς τάξεως 10^{-38} gr., τ.ἔ. κατὰ πολὺ μικροτέρα τῆς μᾶζης τοῦ ἠλεκτρονίου (τάξεως 10^{-27} gr.). Ἐὰν ἡ ἐν λόγω ἀκτινοβολία κινηθῇ ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου, πρέπει κατὰ τὴν θεωρίαν τῆς σχετικότητος νὰ χάσῃ δυναμικὴν ἐνέργειαν ἀκριβῶς ὅπως καὶ τὸ ἐπὶ τῆς γῆς πίπτον ὕλικὸν σῶμα. Ἐκ τῶν ἐξισώσεων $\Delta E = m \cdot g \cdot H$ καὶ $E = m \cdot c^2$ προκύπτει $\frac{\Delta E}{E} = \frac{g \cdot H}{c^2} \approx 1,1 \cdot 10^{-16}$ ἀνὰ μέτρον.

Διὰ τοῦ φαινομένου M. εἶναι δυνατὴ ἡ μέτρησις τῆς μεταβολῆς τῆς ἐνεργείας διὰ πολὺ μικρὰς τιμὰς τοῦ H (π.χ. 20 μέτρα), πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπιτρέπει πειραματικὸν ἔλεγχον τῆς θεωρίας τῆς Σχετικότητος.

Ἐντὸς τῆς τετραετίας, ἣτις διέρρησεν ἀπὸ τῆς πρώτης δημοσιεύσεως τοῦ Mössbauer, ἔχουν ἤδη δημοσιευθῆ πλέον τῶν 150 πρωτοτύπων ἐργασιῶν ἐπὶ τοῦ τομέως, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον πρᾶγματι ἀποδεικνύει τὴν σημασίαν τοῦ φαινομένου.

(Εἰσήχθη τῇ 26ῃ Μαρτίου 1962).

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Συνέδρια - Ἐκθέσεις

Φασματομετρία διὰ νετρονίων. Σειρὰ προκεχωρημένων μαθημάτων ἡ ὁποία θὰ λάβῃ χώραν ἀπὸ 18—27 Ἰουνίου 1962 εἰς The Advanced Study Institute at Kjeller τῆς Νορβηγίας. Ὄργανοῦνται ὑπὸ τῆς Ὀλλανδο - Νορβηγικῆς Σχολῆς Ἀντιδραστήρων.

Τὸ πρόγραμμα περιλαμβάνει θέματα περιθλάσεως νετρονίων ἐφαρμοζόμενα εἰς μελέτην κρυσταλλικῶν πλεγμάτων ὡς καὶ μαγνητικὰ καὶ δυναμικὰ προβλήματα αὐτῶν. Ἐκτὸς τῆς θεωρίας θὰ ἀναπτυχθοῦν καὶ διάφορα τεχνικὰ προβλήματα ἐνδιαφέροντα τὸν πειραματικὸν τομέα.

9ον Διεθνὲς ἐπιστημονικὸν συνέδριον ἐπὶ ἠλεκτρονικῶν θεμάτων. Λαμβάνει χώραν εἰς Ρώμην, ἀπὸ 18 ἕως 23 Ἰουνίου 1962. Διεύθυνσις : Rassegna Eletttronica, Via dela Scrofa 14, Rome.

Διεθνὲς συνέδριον πυρηνικῆς φυσικῆς καὶ πυρηνικῆς ἱατρικῆς. Λαμβάνει χώραν εἰς Γαλλίαν ἀπὸ 28 Ἰουνίου ἕως 3 Ἰουλίου 1962. Διεύθυνσις : L. Avan, Laboratoire de Physique Nucleaire, 34 Avenue Carnot, Clermont - Ferrand.

Διεθνὲς συνέδριον ἐπὶ θεμάτων μαγνητικοῦ καὶ ἠλεκτρικοῦ συντονισμοῦ. Λαμβάνει χώραν εἰς Ὀλλανδίαν, ἀπὸ 2—7 Ἰουλίου 1962. Διεύθυνσις : D. J. Kroom, Philips Research Laboratories, Eindhoven.

11ον Συνέδριον επί θεμάτων πυρηνικής φυσικής ύψηλων ενεργειών. Λαμβάνει χώραν εις Έλβετίαν από 4—11 'Ιουλίου 1962. Διεύθυνσις: IUPAP Commission on High Energy Physics, Scientific Conference Secretariat, Cern, Geneva 23.

Διεθνές συνέδριον επί οργάνων χρησιμοποιουμένων δια την έρευναν εις τὸ πεδίου τῆς Φυσικῆς ὑψηλῶν ενεργειῶν. Λαμβάνει χώραν εις Έλβετίαν από 16 ἕως 18 'Ιουλίου. Διεύθυνσις ὡς ἄνωτέρω.

Θερινὸν σεμινάριον θεωρητικῆς φυσικῆς Ὑπὸ τὴν αἰγίδα τοῦ Διεθνοῦς Ὁργανισμοῦ Ἀτομικῆς Ἐνεργείας (I.A.E.A.). Λαμβάνει χώραν εις Τεργέστην. Πληροφορίαί I.A.E.A., 11 Kaerntnerring, Vienna, Austria.

1962—Συνέδριον Τεχνολογίας κρυογεννήσεως. Λαμβάνει χώραν εις Los Angeles ἀπὸ 14 ἕως 16 Αὐγούστου. Πληροφορίαί K. D. Timmerhaus, Chemical Engineering Dept., University of Colorado, Boulder, U.S.A.

Διεθνή θερινὰ μαθήματα ἐπὶ κεφαλαίων πυρηνικῆς φυσικῆς. Λαμβάνουν χώραν εις Τσεχοσλοβακίαν, ἀπὸ 20 Αὐγούστου ἕως 9 Σεπτεμβρίου. Διεύθυνσις: V. Votruba, Nuclear Research Institute, Rez, Czechoslovakia.

4ον Διεθνές Συμπόσιον τεχνικῆς πυρηνικῆς φωτογραφίας. Λαμβάνει χώραν εις Δ. Γερμανίαν, ἀπὸ 16 ἕως 22 Σεπτεμβρίου. Διεύθυνσις: A. Frieser, Inst. für Wiss. Photographie, Technische Hochschule Munich.

8ον Συνέδριον ἐπὶ θεμάτων φυσικῆς χαμηλῶν θερμοκρασιῶν. Λαμβάνει χώραν εις Λονδίνον, ἀπὸ 16 ἕως 22 Σεπτεμβρίου. Διεύθυνσις: G. O. Jones, Dept. of Physics, Queen Mary College, Mile end Road, London E.1.

6ον Διεθνές Συνέδριον ἐπὶ θεμάτων ταχείας φωτογραφίσεως. Λαμβάνει χώραν εις Ὀλλανδίαν, ἀπὸ 17 ἕως 22 Σεπτεμβρίου. Διεύθυνσις: J. G. H. De Graaf, 14 Burgemeester de Marchyplein, La Haye.

Δωρεαὶ πρὸς τὴν E.E.X.

Ὁ χημικὸς κ. Πάνος Γραμματικάκης ἐδῶρσεν εἰς τὴν E.E.X. τὰ κάτωθι περιοδικά:

1) Chemical Abstracts, ἔτος 1928, τόμος 22 (ἐλλείπουν τεύχη No 17 καὶ 24, Part I -Subject Index).

2) Journal of the American Chemical Society. Ἔτος 1928, τόμος 50 (Ἐλλείπουν τεύχη No 1 καὶ 11).

3) Industrial and Engineering Chemistry, New Edition, ἔτος 1928, τόμος 6. (Ἐλλείπουν τεύχη No 8, 14 καὶ 15).

4) Industrial and Engineering Chemistry. Ἔτος 1928, Τόμος 20 (Ἐλλείπουν τεύχη No 1 καὶ 12).

ΖΗΤΟΥΝΤΑΙ ΧΗΜΙΚΟΙ

Ζητεῖται ὑπὸ τῆς Α.Ε. «ΧΥΜΟΦΙΞ» Χημικὸς ἔχων ἀπαραίτητως προϋπηρεσίαν εἰς Γεωργικὴν Βιομηχανίαν, ἐπὶ τῷ σκοπῷ ὅπως ἀνάληθι προϊστάμενος παραγωγῆς μεγάλου ἔπαρχιακοῦ ἐργοστασίου. Μισθὸς λίαν ἱκανοποιητικὸς ἐξαρτώμενος ἐκ τῶν προσόντων του.

Ἐνδιαφερόμενοι ὑποβάλλωσιν αὐτόγραφον βιογραφικὸν σημείωμα ἀναφέροντες προϋπηρεσίαν, τίτλους σπουδῶν, ξένας γλώσσας κ.λ.π. εἰς κ. Μ. Τόμπρον, Λεωφ. Συγγροῦ 53—καθ' ἑκάστην καὶ κατὰ τὰς ὥρας 12—13.

Διαγωνισμὸς διὰ σηματοφόρον χημικῶν

Κατ' ἀνακοίνωσιν τοῦ Γενικοῦ Ἐπιτελείου Ναυτικοῦ προεκηρύχθη διαγωνισμὸς πρὸς κατὰτάξιν ἐνὸς (1) Σηματοφόρου Χημικοῦ, ἐνεργηθησόμενος τὴν 9ην Ἰουνίου 1962, ἡμέραν Δευτέραν.

Αἰτήσεις ὑποψηφίων ὑποβαλλόμεναι πρὸς ΓΕΝ/ΑΚΒ Διεύθυνσιν Στρατολογίας, γίνονται δεκταί, μέχρι τῆς 9ης Μαΐου 1962.

Ἡ ὑγειονομικὴ ἐξέτασις τῶν ὑποψηφίων ὑπὸ τῆς ΑΝΥΕ θὰ γίνῃ τὴν 29ην Μαΐου 1962 ἡμέραν Τρίτην, ἡ δὲ ψυχοτεχνικὴ τοιαύτη τὴν 4ην Ἰουνίου 1962 ἡμέραν Δευτέραν.

Εἰς τὸν διαγωνισμὸν γίνονται δεκτοὶ διπλωματοῦχοι Χημικοὶ τῶν Ἑλληνικῶν Πανεπιστημίων ἢ τῆς Ἀνωτάτης Σχολῆς Χημικῶν Ἐθνικοῦ Μετσόβιου Πολυτεχνείου ἢ ἰσοτιμῶν Σχολῶν καὶ Πολυτεχνείων τῆς Ἀλλοδαπῆς.

Διὰ πλείονας πληροφορίας οἱ ἐνδιαφερόμενοι δύνανται νὰ ἀπευθύνωνται εἰς Δ/σιν Στρατολογίας, Γραφεῖον Πληροφοριῶν ΓΕΝ καὶ εἰς τὰς κατὰ τόπους Ν. Διοικήσεις.

ΣΤΕΓΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ

(Έκ του απολογισμού του Δ.Σ. της Ε.Ε.Χ. κατά την Γενική Συνέλευση της 26-7-61)

Το Δ.Σ. απεφάσισε κατ' αρχήν όπως προχωρήσει εις την μελέτην της λύσεως του οικοπέδου του Τ.Ε.Α.Χ. μετά σύμφωνον γνώμην του Δ.Σ. του Ταμείου.

Πρός τούτους ανέθεσεν εις τον αρχιτέκτονα κ. Βογιανόν την εκπόνησιν σχεδίου, βάσει των αναγκών της Ένώσεως και του Ταμείου, ως και τον προϋπολογισμόν της απαιτουμένης δαπάνης δια την ολοκλήρωσιν του έργου διαθέτοντος τους εξής χώρους :

- 1) 'Υπόγειον δι' εκμετάλλευσιν.
- 2) 'Ισόγειον : καταστήματα δι' εκμετάλλευσιν.
- 3) 1ος όροφος : Γραφεία του Τ.Ε.Α.Χ.
- 4) 2ος » » της Ε.Ε.Χ.
- 5) 3ος » Αίθουσα διαλέξεων
- 6) 4ος » (1ον ορειθρέ) Βιβλιοθήκη
- 7) 5ος » (2ον ορειθρέ) Κυλικείον
- 8) 6ος » (3ον ορειθρέ) Γραφεία Κλαδικών Συλλόγων.

Έχομεν ήδη εις χείρας μας τα σχέδια δι' όλους τους χώρους του οικήματος συμφώνως προς την μελέτην του αρχιτέκτονος.

Κατά την εν λόγω μελέτην ο όγκος της όλης οικοδομής θα ανέλθη εις 3425 κυβ. μέτρα.

Η προϋπολογισθείσα δέ δαπάνη δια την οικοδόμησιν, ασανσέρ, θέρμανσιν κ.λ.π. θα ανέλθη

	εις δραχ.	1.550.000
άδειας και μελέτης	» »	150.000
Σύνολον	» »	<u>1.700.000</u>

Δια της λύσεως ταύτης αφ' ενός επιτυγχάνεται η συστέγασις όλων των υπάρχόντων χημικών Σωματείων, η όποία θα αποδειχθή ευεργετική δια τον κλάδον, αφ' ετέρου το Ταμείον αποκτά δια του ένοικίου των καταστημάτων μόνιμον έσοδον της τάξεως των 20.000 δραχ. μηνιαίως περίπου.

Η Ε.Ε.Χ. αφού μελετήση θα υποβάλη προς έγκρισιν τα εν λόγω σχέδια εις το Δ.Σ. του Ταμείου καθώς και εις την εποπιτεύουσαν το Ταμείον Κρατικήν Αρχήν.

Η Ένωσις διαθέτει σήμερα προς τον σκοπόν αυτόν 1.000.000 δραχ. περίπου εις καταθέσεις και επί πλέον 300.000 δραχ. όφειλας συναδέλφων έγγραφέντων εις την εισφοράν δια την Στέγην του Χημικού. Με την καθολικήν έγγραφην των συναδέλφων και με την συνδρομήν των βιομηχανιών, επιχειρήσεων και ιδρυμάτων πιστεύομεν ότι θα εξοικονομήσωμεν το απαιτούμενον ποσόν δια την στέγασιν της Ε.Ε.Χ.

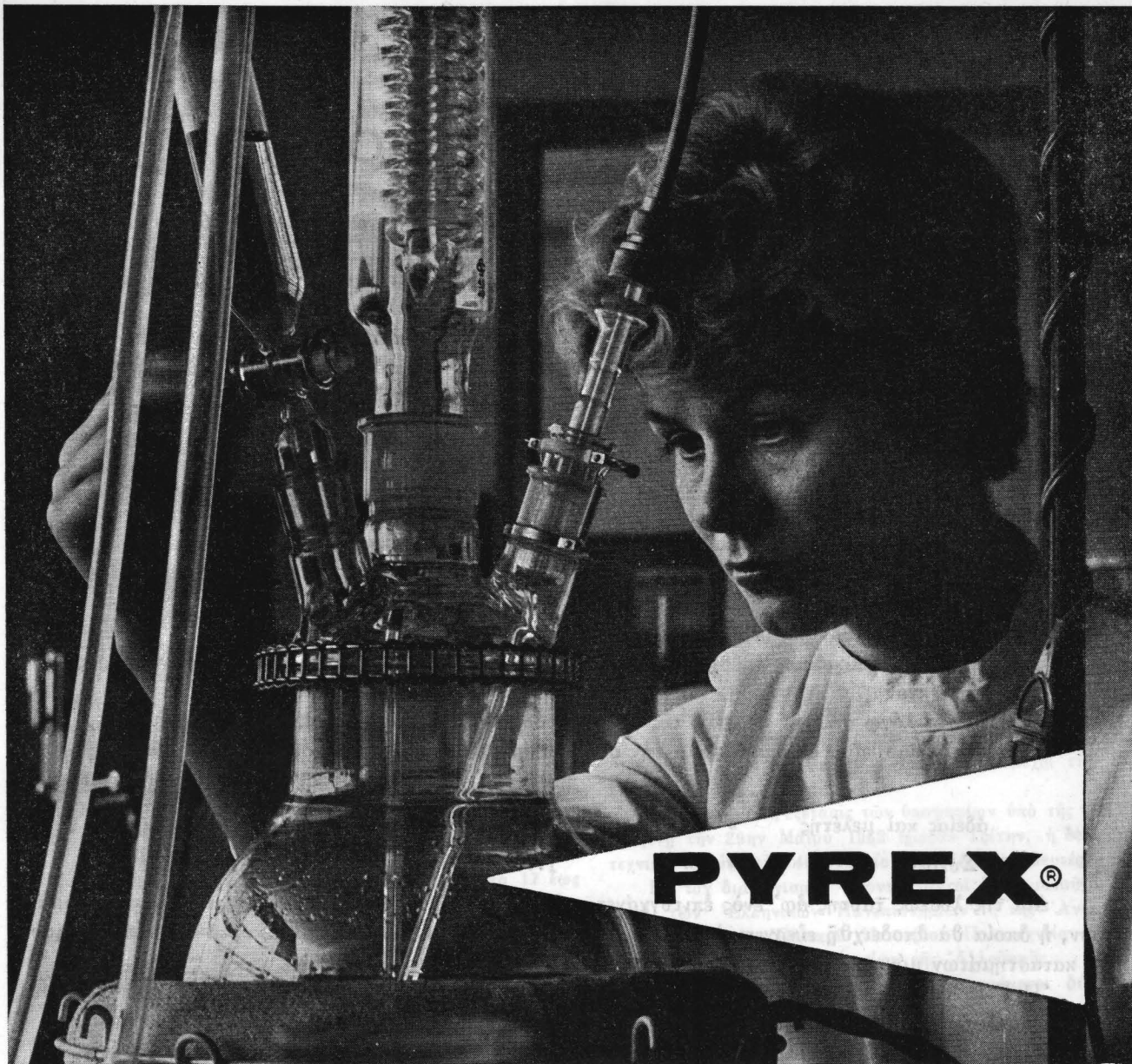
Παρακαλούνται οι Συνάδελφοι όπως έγγραφούν εις την εισφοράν και προσπαθήσουν να πείσουν και τους μη έγγραφέντας δια να τελειώση το συντομότερον η οικοδόμησις της Στέγης.

Τα μέλλοντα να προκύψουν πλεονεκτήματα δια τον κλάδον μας εκ της συγκεντρώσεως όλων των χημικών σωματείων εις έν οίκημα είναι τεράστια.

Κατωτέρω παραθέτομεν κατάλογον ονομάτων συναδέλφων, οίτινες ένεγράφησαν εις την εισφοράν δια την «Στέγην του Χημικού» κατά τον μήνα Οκτώβριον μετά των αντίστοιχως δηλωθέντων ποσών, κατά χρονολογικήν σειράν :

842) Πυρπασόπουλος Αντώνιος	500
843) Κωτσιόπουλος Σαράντης	1000

Εις το προσεχές τεύχος θα συνεχισθῆ η δημοσίευσις ονομάτων συναδέλφων, οίτινες ένεγράφησαν εις την εισφοράν δια την «Στέγην του Χημικού». Υπενθυμίζεται ότι έγγραφαί γίνονται παρά τῷ Προέδρῳ της Ε.Ε.Χ. καθηγητῆ κ. Καραντάση εις τα γραφεία της Ένώσεως και υπό του κ. Μακρῆ, ο όποιος επισκέπτεται τους συναδέλφους δια την εΐσπραξιν των συνδρομῶν.



PYREX®

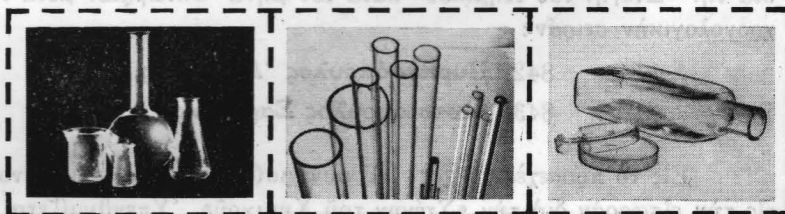
ΕΝΑ ΤΕΛΕΙΟ ΠΕΙΡΑΜΑ!..

Ἡ ὕαλος PYREX εἶναι ἀναμφισβητήτως ἡ εἰς μεγαλυτέραν κλίμακα χρησιμοποιοιμένη εἰς τὰ ἐργαστήρια ἐρευνῶν ὅλου τοῦ κόσμου. Αὐτός εἶναι ὁ λόγος τῆς μεγάλης πείρας τῶν κατασκευαστῶν αὐτοῦ.

Ἡ ὕαλος μικροῦ συντελεστοῦ διαστολῆς, ἀντέχει ἰδιαιτέρως τόσο εἰς τὰς θερμικάς, ὅσον καὶ εἰς τὰς μηχανικάς κρούσεις. Ἐκτός τῶν ὡς ἄνω πλεονεκτημάτων, τὰ PYREX ἐνδείκνυνται, λόγω τῆς τελείας οὐδετερότητός των καὶ τῆς ἀντοχῆς τῶν εἰς τὴν διάβρωσιν, διὰ χρήσεις ρευστῶν δυσκόλως παρασκευαζομένων ἢ προκαλοῦντα διάβρωσιν.



Ἄλλα τὰ ἐργαστηριακά εἶδη ἐξ ὕαλου PYREX τῆς τρεχούσης παραγωγῆς φέρουν τὸ παραπλεύρως εἰκονιζόμενον σῆμα. Μόνον τὸ σῆμα αὐτό σᾶς ἐξασφαλίζει τὴ γνήσιον τῶν εἰδῶν PYREX ἅτινα κατασκευάζονται παρὰ τοῦ οἴκου. ΣΟΒΙΡΕΛ - ΓΑΛΛΙΑΣ (SOVIREL - FRANCE)

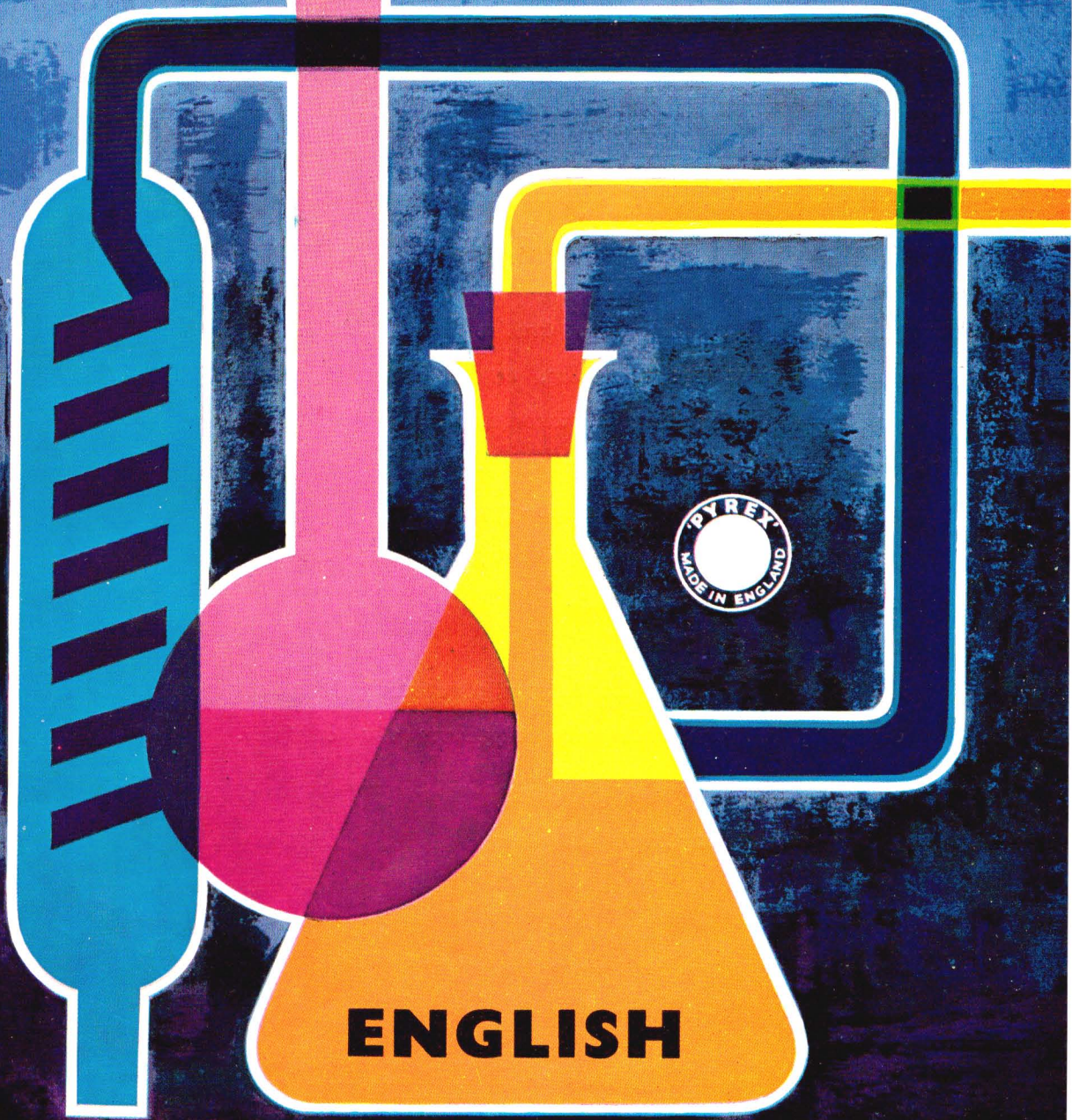


κατασκευασθέν εἰς τὴν Γαλλίαν παρὰ τοῦ ΣΟΒΙΡΕΛ

SOVIREL

27, RUE DE LA MICHODIÈRE-PARIS 2°

FRANCE



ENGLISH

'PYREX'



Ευρύτατον πρόγραμμα κατασκευαζομένων ειδών

- Φιάλαι, και ποτήρια ζέσεως.
 - Κλασματήρες (άπλοϊ, A.S.T.M. κλπ).
 - Συσκευαί SOXHLET μεγάλης στερεότητας μετ'έσφυρισμένων συνδέσεων.
 - Φιάλαι αντιδραστηρίων και συλλογής άπεσταγμένου ύδατος.
 - Ξηραντήρες άπλοϊ και κενού.
 - Ψυκτήρες, επιθέματα, πλυντρίδες, άντλία κενού δι' ύδατος.
 - Όγκομετρικά όργανα ως: προχοϊδες, σιφόνια, όγκομετρικαί φιάλαι CLASS A μεγάλης άκριβείας μετá πιστοποιητικού.
 - Στρόφιγγες κοιναί και στρόφιγγες κενού.
 - Ύάλινα όργανα μικρο- και ήμιμικρο-χημείας.
 - Σωλήνες ύάλινοι άπό έσωτερικής διαμέτρου 1 έως 100 mm.
 - Ράβδοι ύάλινοι άπό 3 — 20 mm.
- Και έν NEON προϊόν!!!**
- Σωλήνες ύάλινοι PYREX μετ'έξωτερικής συντετηγμένης εθηλεκτραγωγού έπι-στρώσεως δια την ήλεκτρικην θέρμανσιν τών σωλήνων.

Ή άντοχή και αί ιδιότητες της ύάλου PYREX - ΑΓΓΛΙΑΣ καθιστούν ταύτην τόν πολυτιμότερον σύντροφον του Έργαστηρίου σας.

Ζητήσατέ μας τόν νέον γενικόν κατάλογον του Έργοστασίου JAMES A. JOBLING & CO. LTD., εις τόν όποϊον θα εύρετε πλήρη περιγραφήν τών ύάλινων όργάνων και συσκευών έξ ύάλου PYREX - Άγγλίας.

ΑΠΟΚΛΕΙΣΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ - ΔΙΑΡΚΗΣ ΠΑΡΑΚΑΤΑΘΗΚΗ

"Π. Μ Π Α Κ Α Κ Ο Σ,, Α. Ε.

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

ΠΛΑΤΕΙΑ ΟΜΟΝΟΙΑΣ - ΑΘΗΝΑΙ

ΤΗΛΕΦΩΝΟΝ: 532-631 (5 γραμμαί)

Μέσα στον θόρυβο και στη σύγχυση μιάς
μεγάλης πόλεως..... ATARAX

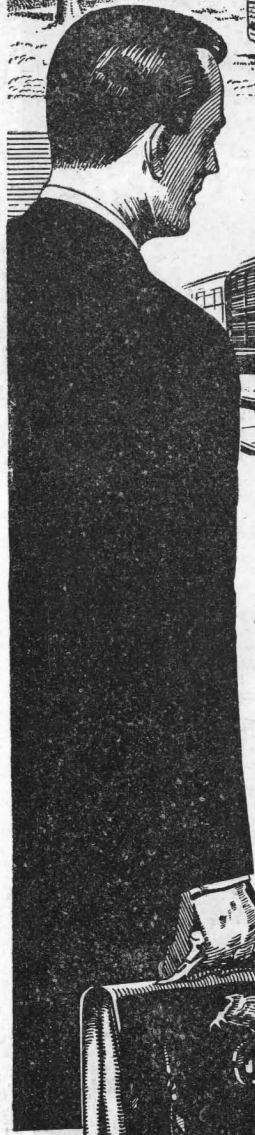
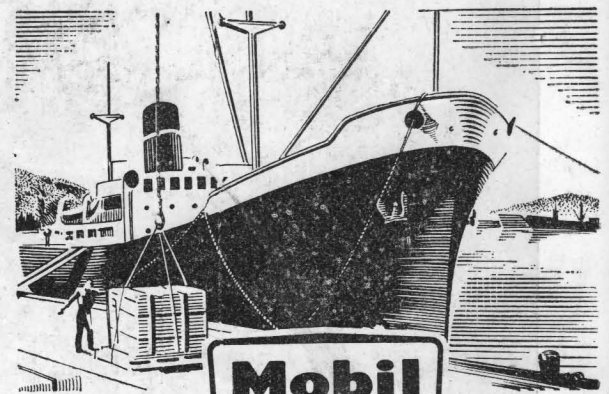
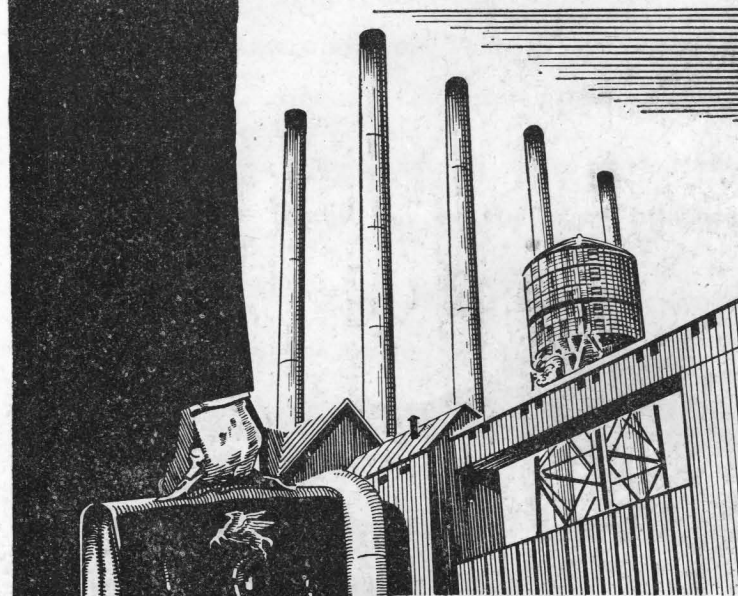
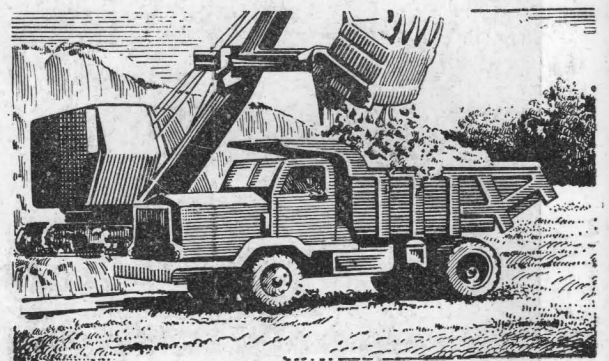
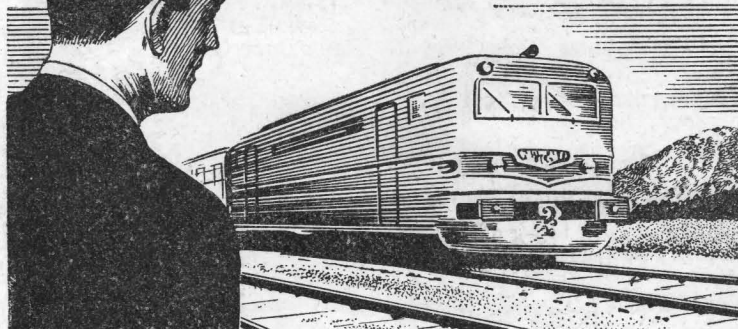
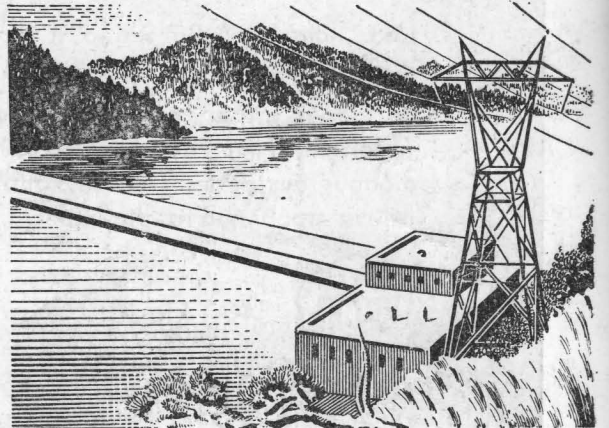
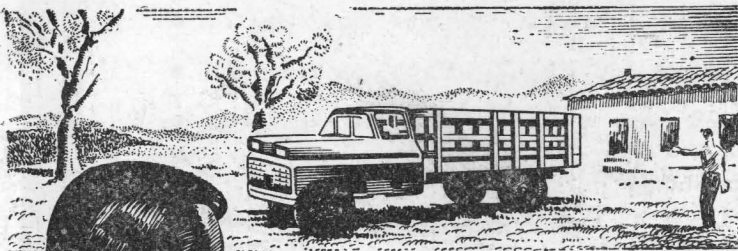
Ο Ιατρός μπορεί τώρα να εξασφαλίσει
ήρεμία, ψυχική γαλήνη και σταθερότητα
σ' όσους αντιμετωπίζουν με κόπο τα καθη-
μερινά προβλήματα τής ζωής.



ATARAX



Remek ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ Α.Ε.
ΝΕΟΝ ΨΥΧΙΚΟΝ • ΑΘΗΝΑΙ



ΙΡΙΣ

ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΕΞΥΠΗΡΕΤΗΣΙΣ

ΕΙΣ ΤΗΝ ΔΙΑΘΕΣΙΝ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΜΟΜΠΙΛ ΟΪΛ ΕΛΛΑΣ Α.Ε.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΟΡΥΚΤΟΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΕΡΓΑΤΗΡΙΑΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ Α.Ε.
BEON OILCORP. - ATHENS

Για την αύξηση της παραγωγικότητας

Χρώματα Όξυμαχα
καί για

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ



ΟΔΟΣ ΑΡΧΑΓΕΩΝ Β. ΑΘΗΝΑΙ ΤΗΛΕΦ. 22-381



ΤΣΙΜΕΝΤΑ
ΗΡΑΚΛΗΣ

ΑΝΩΝΥΜΟΣ ΓΕΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ
ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΗΡΑΚΛΗΣ ΟΛΥΜΠΟΣ
ΟΔΟΣ ΔΡΑΓΑΤΣΑΝΙΟΥ 8 ΑΘΗΝΑΙ ΤΗΛΕΦ. 33-381

Είδη Υγιεινής



Προϊόντα
Ποιότητας

- ΝΙΠΤΗΡΕΣ
- ΛΕΚΑΝΕΣ W.C.
- ΛΟΥΤΗΡΕΣ
- ΘΕΡΜΟΣΙΦΩΝΕΣ
- ΠΛΑΚΑΚΙΑ ΤΟΙΧΟΥ
- ΕΙΔΗ ΧΡΩΜΕ
- ΛΕΒΗΤΕΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΕΩΣ
- ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ
- ΕΙΔΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΑ
- ΥΔΡΟΜΕΤΡΑ ΠΟΠ



...των καλύτερων
εργασιών.



ΑΘΗΝΑΙ: Γ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 32 ΤΗΛ. 523.671 523.104
ΠΕΙΡΑΙΕΥΣ: ΝΑΥΑΡΙΝΟΥ 19^α ΤΗΛ. 40.240

COLEMAN

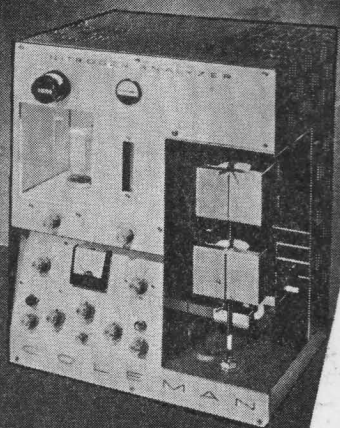


Αυτόματος προσδιορισμός Άζώτου

...ταχύς

...άκριβής

...οικονομικός



Μέγα πλήθος εφαρμογών δια του Αυτόματου Αναλυτού Άζώτου

Από το άργον πετρέλαιον μέχρι της πλέον πολυπλόκου φαρμακευτικής ουσίας, από τα ροδοπέταλα μέχρι τα λιπάσματα, τα τρόφιμα, καθώς και τας ύφανσίμους ίνας, ο Αυτόματος Αναλυτής Άζώτου «Coleman» καλύπτει τας ανάγκας τόσο του Έργαστηρίου Έρευνας, όσον και των Έργαστηρίων της Βιομηχανίας.

Το κοινόν χαρακτηριστικόν εκάστης των άνωτέρω εφαρμογών είναι ή μεγάλη αύξησης της ταχύτητος, της ακριβείας και της οικονομίας, μεθ' όν φέρεται εις πέρας ο προσδιορισμός του άζώτου έναντι των άλλων μεθόδων.

Συγκρίνατε την παρούσαν μεθόδον σας με τας πλεονεκτήματα του πλήρους Αυτόματου Αναλυτού Άζώτου «Coleman».

ΤΑΧΥΤΗΣ: Μία πλήρης ανάλυσις εντός κύκλου λειτουργίας 8 λεπτών. Με έν όργανον φέρονται εις πέρας 40 αναλύσεις ήμερησίως.

ΑΚΡΙΒΕΙΑ: Η περιεκτικότης εις Άζωτον προσδιορίζεται εντός των όρων 0,15% του θεωρητικού δι' ουσίας περιεχούσας 10% Άζωτον, αυξανομένης της ακριβείας δι' ουσίας περιεχούσας μεγαλύτερον ποσοστόν άζώτου.

ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ: Τό κόστος της λειτουργίας κατά μέσον όρον είναι κατώτερον των 9 δραχμών ανά ανάλυσιν (άντιδραστήρια κλπ.).

Η έκ κατασκευής του όργάνου επάρχουσα ικανότης προσαρμογής τούτου επιτρέπει την ανάλυσιν πάσης ουσίας διασπομένης κάτω των 1100° C, περιεκτικότητος εις Άζωτον από 0,01% έως 75% και πλέον, επί δείγματος 1-100 mg. Έπωφεληθήτε των πλεονεκτημάτων του Αυτόματου Αναλυτού Άζώτου «Coleman» όσον άφορᾷ την ταχύτητα-ακρίβειαν και οικονομίαν.

Ζητήσατέ μας τό εικονογραφημένον έντυπον
«Coleman» B-258.

Μερικαί περιπτώσεις συνήθους
εφαρμογής του Αναλυτού
Άζώτου «Coleman»:

Λιπάσματα
Καπνός
Έδάφη
Άργον πετρέλαιον
Έξευγενισμός-ύδρογόνωσις
λιπών.
Στερεά συστατικά γάλακτος
Υφάνσιμοι ύλοι
Βιοχημικαί αναλύσεις
Σογιέλαιον
Κρέας
Ζωϊκοί ιστοί
Τροφαι ζώων
Καφεΐνη
Καύσιμα άερισθουμένων
Λιποειδή σόγιας
Πλαστικά
Φυτικοί ιστοί
Πετρώματα
Φαρμακευτικά
Άσφαλτος πετρελαίου
Τροφαι
Άφυδατωμένον κρέας
Δέρματα
Όργανικά ένδιάμεσα προϊόντα
Πλήρης τεχνική παρακολούθησις
✓ Ο ΠΡΩΤΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΑΖΩΤΟΥ
"COLEMAN", ΕΦΘΑΣΕ ΚΑΙ ΠΑ-
ΡΕΔΟΘΗ ΕΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ, ΜΕ
ΑΡΙΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.

Ταχύς και άποροσπίσιμος είναι τό αρριστα βήματα δια την υαίαιυτησιν υαδε ένδυστήμης

ΑΝΤΙΠΡ. Π. ΜΠΑΚΑΚΟΣ Α. Ε. ΑΓ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ 3 (ΟΜΟΝΟΙΑ) Τηλ. 532.631-5