

χημικά χροικά

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΕΠΙΣΗΜΟ ΟΡΓΑΝΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΜΑΪΟΣ 1979

MAY 1979

Βιβλιοθήκη
Αναστασίου Σ. Κώνστα
(1897-1992)ΤΟΜΟΣ
VOLUME

44

ΤΕΥΧΟΣ
NUMBER

5

Συντακτική ΈπιτροπήΔιευθυντής Συντάξεως
Καραγιάννης Ι. Μιλτιάδης**Τακτικά μέλη**Βαλαβανίδης Θανάσης
Εύσταθίου Κώστας
Μιχαηλίδης Μίλτος
Παπαδόπουλος Παναγιώτης**Έκπρόσωποι Δ.Σ. Ε.Ε.Χ.**Χαμακιώτης Παναγιώτης Γ. Γραμματέας
Δαρατσάνος Γιώργος Ταμίας**Έπιμέλεια Έκδόσεως****Διαφημιστική έπιμέλεια**

Έκδοτική Διαφημιστική ΕΠΕ

Λ. Βουλιαγμένης 49

τηλ. 9235487 - 8

Φωτοστοιχειοθέτηση

Ν. Δέρβης, Προύσης 1 Τηλ. 3465427

ΥΠΕΥΘΥΝΟΙ ΚΑΤΑ ΤΟ ΝΟΜΟ**Συντάξεως:**

Β Καπούλας Κάνιγγος 27

Τηλ. 3621524

Συνδρομές:

Βιομηχανίες - Όργανισμοί

1000 δρχ

Ίδιωτες

300 »

Φοιτητές

100 »

Συνδρομή εξωτερικού

15 \$

Τιμή τεύχους

30 δρχ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 'Απ' τή Συντακτική Έπιτροπή.....19
- 'Απ' τή δράση του Δ.Σ. τής ΕΕΧ..... 1
- 'Από τήν κίνηση τών τοπικών καί κλαδικών συλλόγων... 22
- Ειδήσεις - Σχόλια.....23
- Περισκόπιο.....28
- Α. ΜΑΥΡΙΔΗ, Α. ΚΩΝΣΤΑΝΤΑΚΟΠΟΥΛΟΥ-ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΗ:
Μέθοδος Hartree-Fock I Συστήματα κλειστής στιβάδος...31
- ΠΑΠΑΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ, ΚΟΥΠΠΑΡΗ, ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ, ΧΑΤΖΗ-
ΙΩΑΝΝΟΥ: Έκλεκτικά ήλεκτρόδια ιόντων.....40
- Κ. ΜΑΤΗ: Οι τεχνικές επίπλευσης στον καθαρισμό τών
άπόνερων.....54
- ΧΑΡ. ΜΠΟΥΣΙΑ: 'Η επίδραση τών oligομερών επί τής
βαφής τών πολυεστερικών ινών.....59

'Η Ε.Ε.Χ. καί ἡ Σ.Ε. τών Χημικῶν Χρονικῶν δέν εὐθύνονται
γιά ἀπόψεις πού διατυπώνονται στό ἐνυπόγραφα κείμενα.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

Σκοποί και πνεύμα του περιοδικού. Σκοπός της Γενικής Έκδοσης των Χημικών Χρονικών, σάν Έπισημόν Όργάνου τής ΕΕΧ, είναι ή έννημέρωση του κλάδου πάνω σε θέματα και εφαρμογές τής Χημείας και Χημικής Τεχνολογίας, κατά κύριο λόγο γενικού ενδιαφέροντος για τά μέλη τής ΕΕΧ και κατά προτίμηση παρμένα από τήν ελληνική χημική πραγματικότητα, χωρίς αυτό να έμποδίσει κάθε ένδιαφέρον θέμα, πού ξεπερνάει τόν ελληνικό χώρο. Μέσα στά πλαίσια αυτά και μέ τό ίδιο πνεύμα ή Γενική έκδοση δημοσιεύει επίσης κείμενα πάνω στα προβλήματα του κλάδου, όπως Έκπαίδευση, Έπιμόρφωση, Έρευνα (βασική και εφαρμοσμένη), Έπαγγελματικές - Οικονομικές και Συνδικαλιστικές διεκδικήσεις, καθώς και κάθε τι πού ένδιαφέρει άμεσα ή έμμεσα τόν κλάδο, βοηθώντας έτσι τούς συναδέλφους και τούς κλαδικούς ή τοπικούς συλλόγους να δραστηριοποιηθούν γύρω από τό Δ.Σ. τής ΕΕΧ για τή γρήγορη και καλύτερη ρύθμισή τους.

Γιά τήν έπιτυχία των σκοπών αυτών, ή συντακτική έπιτροπή του περιοδικού συνεργάζεται στενά μέ τό Δ.Σ. τής ΕΕΧ, τόν προβληματισμό και τή δραστηριότητα του όποιου προσπαθεί να μεταφέρει σε δλους τούς συναδέλφους.

Ταξινόμηση τής Ύλης: Τά Χημικά Χρονικά (Γενική Έκδοση) δημοσιεύουν άρθρα ή μελέτες, καθώς και κείμενα μέ μικρή έκταση, όπως ειδήσεις, κριτική και σχόλια πάνω σε θέματα τής έπιστήμης, τής βιομηχανίας, τής εκπαίδευσης, κ.λ.π. καθώς και σε επαγγελματικές, συνδικαλιστικές ή άλλες εκδηλώσεις τής ΕΕΧ και των κλαδικών ή τοπικών συλλόγων. Στην ίδια κατηγορία ύπάγονται επίσης και τά κείμενα ψηφισμάτων, ανακοινώσεων, ύπομημάτων, νόμων, διαταγμάτων, αποφάσεων κ.λ.π., καθώς και ή έννημέρωση, από τή στήλη του Περισκοπίου, πάνω στις τελευταίες εξελίξεις τής Χημείας και των εφαρμογών της στην Έλλάδα και στο διεθνή στίβο.

Τά άρθρα, μελέτες ή ρεπορτάζ (μέ σχετικά μεγαλύτερη έκταση) είναι είτε πρωτότυπα είτε μεταφράσεις (ή περιλήψεις) άρθρων, διαλέξεων ή σεμιναρίων, μέσα στους σκοπούς και τό πνεύμα του περιοδικού, όπως καθορίστηκε πύό πάνω. Πύό αναλυτικά, τά άρθρα αυτά διακρίνονται σε:

- α) Ανασκοπήσεις ή έννημερώσεις πάνω σε θέματα καθαράς και εφαρμοσμένης Χημείας και Χημικής Τεχνολογίας.
- β) Άρθρα βιομηχανικού, τεχνικοοικονομικού και οικονομολογικού ένδιαφέροντος, σχετιζόμενα μέ τό έργο και τήν άποστολή του χημικού στην προσπάθεια προαγωγής τής οικονομίας, των συνθηκών διαβίωσης και τής κοινωνικής προόδου τής Χώρας, καθώς και μέ τήν τεχνικοοικονομική πολιτική και τό σχετικό προγραμματισμό τής Χώρας.
- γ) Έρευνες και μελέτες μέ άντικείμενο τήν άξιοποίηση ή τήν καλύτερη έκμετάλλευση πλουτοπαραγωγικών πηγών τής Χώρας και μέ τίς πιθανές δυνατότητες συνεργασίας μέ άλλα κράτη.
- δ) Άρθρα και έρευνες έκπολιτιστικού περιεχομένου πού συνδέονται μέ τό έργο και τήν άποστολή των χημικών ή των έπιστημόνων γενικότερα σάν μελών κοινωνικού συνόλου.
- ε) Άρθρα και έρευνες σχετικές μέ τήν εκπαίδευση και τήν έπιμόρφωση των χημικών. Τά άρθρα αυτά είναι είτε ένυπόγραφα, είτε άνυπόγραφα, όπότε τήν εθύνη του περιεχομένου της έχει τό Δ.Σ. τής ΕΕΧ και ή Συντακτική Έπιτροπή των Χημικών Χρονικών, ώστε αυτό άποτελεί βασικό κριτήριο για τή δημοσίευση τους.

Έξ άλλου στην κρίση των ένυπογράφων άρθρων ή μελετών (ένός ή περισσοτέρων συγγραφέων) σημαντικό ρόλο παίζει ο χαρακτηρισμός (ή κατάταξη) τους σε μία από τίς ακόλουθες κατηγορίες:

1. Άρθρα Ανασκοπήσεως: Σάν τέτοια χαρακτηρίζονται έμπεριστατωμένες μελέτες βιβλιογραφικής άνασκοπήσεως (review) μέ πλήρη κάλυψη του θέματος, ένημερωμένα μέ τά τελευταία βιβλιογραφικά δεδομένα, μέ τυχόν σύνδεση μέ άλλους έπιστημονικούς κλάδους και μέ κριτική σνεισφορά από τόν ή τούς συγγραφείς, ώστε να έξασφαλίζεται ο άπαιτούμενος βαθμός πρωτοτυπίας.

2. Ειδικά θέματα: Ανασκοπήσεις ή άλλου είδους κείμενα, πού άποσκοπούν στο να ένημερώσουν τόν αναγνώστη πάνω σ' ένα περιορισμένο ειδικό θέμα. Ατά πρέπει να είναι βιβλιογραφικά ένημερωμένα, αλλά

μόνον ως προς τό συγκεκριμένο θέμα, δηλαδή χωρίς άπαραίτητη κάλυψη όλου του πεδίου ή σύνδεση του μέ παρεμφερή άντικείμενα. Έπί πλέον, τά πολύ έξειδικευμένα σημεία των άρθρων αυτών μέ συνοπτική -κατά τό δυνατό - διατύπωση, καταχωρούνται μέ τή μορφή «παραρτήματος» τής εργασίας (μέ διαφορετικά τυπογραφικά στοιχεία), ώστε έτσι τό όλο άρθρο να γίνεται πραγματικά κατατοπιστικό για τό μη ειδικό αναγνώστη.

3. Θεωρητικά Μέρη Διατριβών: Ατά είναι τμήματα διατριβών, πού έχουν έγκριθεί από Πανεπιστημιακές Σχολές και κατά τεκμήριο εκληρώνουν τίς προϋποθέσεις ενός άρθρου άνασκοπήσεως. Ωστόσο, ή ειδική προσαρμογή του κειμένου τους, σύμφωνα μέ τούς γενικότερους σκοπούς και τό πνεύμα του περιοδικού είναι πολλές φορές άπαραίτητη.

4. Διαλέξεις: (ή περιλήψεις διαλέξεων), κατάλληλα προσαρμοσμένες για τό περιοδικό. Η παράθεση βιβλιογραφίας είναι έπιθυμητή, όχι όμως άπαραίτητη.

5. Μεταφράσεις: (πιστές ή έλεύθερες) άρθρων, δημοσιευμένων σε άλλα περιοδικά. Για τή δημοσίευσή τους είναι άπαραίτητη προσυνεννόηση μέ τή Σ.Ε. των Χ.Χ. (invited papers).

5. Άλλα κατατοπιστικά Άρθρα ή Ρεπορτάζ, χωρίς αξιώσεις πρωτοτυπίας, αλλά βασική προϋπόθεση να πραγματοποιείται κάποιο θέμα πραγματικά γενικού ένδιαφέροντος.

Ύποβολή χειρογράφων: Τά χειρόγραφα των εργασιών κάθε κατηγορίας ύποβάλλονται στη γραμματεία του περιοδικού (Κάνιγγος 27) σε τρία αντίτυπα δακτυλογραφημένα σε διπλό διάστημα και μέ περιθώρια 3-4 εκ. στο άριστερό και πάνω άκρο τής σελίδας. Έπί πλέον, είναι άπαραίτητο να συνοδεύονται από ένα «διαβιβαστικό» γράμμα, στο όποιο ο ή οι συγγραφείς καθορίζουν σε ποιά από τίς παραπάνω κατηγορίες άνήκει ή εργασία (για να κριθεί κάτω από τό αντίστοιχο πρίσμα), καθώς και τυχόν άπόψεις τους σχετικά μέ τό σκοπό τής δημοσίευσής σε σχέση μέ δσα προαναφέρθηκαν για τούς σκοπούς και τό πνεύμα του περιοδικού.

Όργάνωση των χειρογράφων: Η πρώτη σελίδα κάθε χειρογράφου περιέχει τόν τίτλο τής εργασίας, τό ή τά όνόματα των συγγραφέων και ύποσημειώσεις (μέ άστερίσκους) είτε σχετικά μέ τούς τίτλους και τήν παρούσα διεύθυνση εργασίας των συγγραφέων, είτε σχετικά μέ τή φύση, τήν ιστορία κ.λ.π. τής εργασίας (λ.χ. Διάλεξη πού δόθηκε..., Πανηγυρική όμιλία...). Οι έπόμενες σελίδες περιέχουν τό κείμενο τής εργασίας μέ τή διάταξη πού περιγράφεται στα Χ.Χ., Νέα Σειρά (Guide to Authors), όπου φυσικά αυτή είναι εφαρμόσιμη, αλλά πάντως μέ τήν προοπτική δτι: Οι ύπότιτλοι και πλάγιοι τίτλοι μέσα στο κείμενο δέν είναι ποτέ μέ κεφαλαία γράμματα, αλλά μόνον μέ πεζά, μαύρα ή πλάγια, δύο μεγεθών. Έπί πλέον, άριθμηση των ύποδιαβίσεων ή τμημάτων τής εργασίας (μέ άριθμούς στους ύπότιτλους) πρέπει να άποφεύγονται.

Μετά τό τέλος του κειμένου ακολουθεί μία ελληνική περίληψη και μία άγγλική περίληψη (μέ άγγλικό τίτλο), σε χωριστές σελίδες. (Η τελευταία για διευκόλυνση των Chemical Abstracts κ.λ. πού δημοσιεύουν περιλήψεις).

Ακολουθεί κατάλογος βιβλιογραφικών παραπομπών (μέ τόν τρόπο πού καθορίζεται στα Χ.Χ., Νέα Σειρά) και τέλος, σε ιδιαίτερες σελίδες, οι πίνακες και τά σχήματα, μέ λεζάντες και στίς δύο περιπτώσεις. Μακροσκελείς πίνακες, μέ πολλές κατακόρυφες στήλες ή πού περιλαμβάνουν χημικούς τύπους και άλλες παραστάσεις, πρέπει να ύποβάλλονται σε τέτοια μορφή, ώστε να είναι δυνατή ή άπ' εϊθέρας φωτογράφιση τους μέ σμίκρυνση, για να δημοσιευθούν χωρίς στοχευόμενη. Τό ίδιο ισχύει για όλα τά σχήματα ή φωτογραφίες. Ένα καθαρό άναπαρογενόμενο πρωτότυπο των όποιων πρέπει να συνοδεύει τό ένα από τά τρία αντίτυπα τής εργασίας.

Έπιμέλεια διορθώσεων: Οι συγγραφείς είναι υπεύθυνοι για τόν τελικό έλεγχο των στοχευοθετημένων κειμένων πριν από τό τύπωμα μέσα στον έλάχιστο δυνατό χρόνο και πάντως όχι μέ καθυστέρηση πάνω από 3 ήμέρες. Δραστηκές τροποποιήσεις ή προσθήκες στο κείμενο κατά τό στάδιο αυτό δέν γίνονται δεκτές.

ΑΠ' ΤΗ ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μετά τις τελευταίες εκλογές στην Ένωση, όπως σ' όλα τα διοικητικά όργανά της, έτσι και στα Χημικά Χρονικά υπάρχει μία νέα συντακτική επιτροπή.

Τά μέλη της νέας συντακτικής επιτροπής των Χημικών Χρονικών στέλνουν σ' όλους τους συναδέλφους θερμό συναδελφικό χαιρετισμό και τους ευχαριστούν για την ψήφο τους. Μετά τις εκλογές δεν έχει πιά σημασία τό ποιός ψήφισε ποιόν. Εμείς αισθανόμαστε υπεύθυνοι απέναντι σ' όλους τους συναδέλφους και υποσχόμαστε μέσα στα μέτρα των δυνατοτήτων-μας και των δυνατοτήτων του περιοδικού, να παρουσιάσουμε μία επιμελημένη και καλύτερης ποιότητας δουλειά. Θεωρούμε όμως ότι γι' αυτό μία μόνο μέθοδος μπορεί να φέρει τά επιθυμητά αποτελέσματα: Αρμονική συνεργασία μεταξύ της συντακτικής επιτροπής και των συναδέλφων, συνεργατών και αναγνώστών.

Είμαστε ενήμεροι γιά τά πολλά προβλήματα πού υπάρχουν στό περιοδικό στά οικονομικά του και στό λειτουργικότητά του γενικότερα. Ξέρουμε επίσης, ότι τό περιοδικό μπορεί να προσφέρει μία καλύτερης ποιότητας ύλη. Είναι επίσης αλήθεια ότι μέχρι τώρα τό περιοδικό φέρνει τό βάρος μιάς λειτουργικότητας, πού στηρίζεται σέ μεγάλο ποσοστό, σέ έρασιτεχνισμό αφού όλοι έμεις πού δουλεύουμε γι' αυτό είμαστε έρασιτέχνες.

Μέ βάση τή πείρα πού υπάρχει μέχρι τώρα στό συντακτική επιτροπή και όπως μεταφέρθηκε από μέλη της, πού υπηρέτησαν και σέ παλαιότερες συντακτικές επιτροπές, αναφέρουμε μερικά από τά προβλήματα πού θά μπορούσαν να διορθωθούν εφαρμόζοντας αυτή τή συνεργασία.

Ημερομηνίες διακίνησης τής ύλης

Η αύξηση τής δραστηριότητας του περιοδικού μετά τή μεταπολίτευση, δημιούργησε λειτουργικά προβλήματα τά όποια ή Ένωση Έλλήνων Χημικών φρόντισε να καλύψει με τό διορισμό μιάς γραμματέας, πού ασχολείται με τή διοικητική όργάνωση και διεκπεραίωση. Όμως αυτό δεν φθάνει. Χρειάζεται να γίνει μία προσπάθεια απ' αυτούς πού στέλνουν ύλη στό περιοδικό ώστε τά κείμενα να φθάνουν έγκαιρα σ' αυτό. Η ίδια συνέπεια απαιτείται και από τους κριτές και συντονιστές πού όρίζονται γιά τή βελτίωση των κειμένων. Έτσι μόνο μπορεί να εξασφαλισθεί ή τακτική έκδοση του περιοδικού.

Έκταση και όργάνωση των υποβαλλομένων κειμένων

Η ύποβολή των διαφόρων κειμένων γιά δημοσίευση πρέπει να γίνεται αφού κρατιούνται όρισμένα μέτρα γιά τήν έκταση, τή σωστή όργάνωση (πίνακες, σχήματα κ.λ.π.) και τήν καθαρή παρουσίασή τους. Σ' αυτό μπορεί να βοηθήσει και τό κείμενο οδηγιών πού υπάρχει στην αρχή κάθε τεύχους και αναφέρει και τίς προδιαγραφές πού έχει βάλει τό περιοδικό γιά καθένα από τά παραπάνω χαρακτηριστικά.

Άρθρα άνασκόπησης

Με ευχαρίστηση διαπιστώνουμε τήν ύπαρξη μεγάλου αριθμού άρθρων άνασκόπησης πού φθάνουν στό περιοδικό γιά δημοσίευση. Έχει παρατηρηθεί ότι τά θέματα με τά όποια ασχολούνται τά άρθρα αυτά είναι ποικίλα, όμως πολλές φορές έξω από τά γενικότερα ενδιαφέροντα των χημικών και τά όρια του κλάδου πού υπηρετεί τό περιοδικό. Η ύπηρεσία πού προσφέρει ό χημικός με τά άρθρα αυτά στό κοινωνικό σύνολο και ή συμμετοχή μας στα προβλήματα του κοινωνικού συνόλου πρέπει να γίνεται με προσοχή και πρό παντός με σοβαρότητα και ύπευθυνότητα.

Ο χαρακτηρισμός, από τον ίδιο τον συγγραφέα κάθε τέτοιου άρθρου σύμφωνα με την κατάταξη τους στις οδηγίες που δίνονται σε κάθε τεύχος, είναι απαραίτητος. Έτσι κατά τη διαδικασία κρίσεως του άρθρου δεν δημιουργούνται καθυστερήσεις. Το κείμενο πρέπει να περιορίζεται στα απαραίτητα στοιχεία και με γνώμονα τη δυσκολία που υπάρχει σήμερα σ' όλα τα περιοδικά, δηλαδή την έλλειψη χώρου. Η παράθεση γνώσεων που μπορούν να δοθούν σαν βιβλιογραφική παραπομπή πρέπει να διακρίνονται από επιστημονική ακρίβεια. Τα Χημικά Χρονικά είναι ένα επιστημονικό περιοδικό και απευθύνεται σε επιστήμονες. Κάθε επιχειρηματολογία πρέπει λοιπόν να εδραιώνεται επιστημονικά, είτε με στοιχεία του συγγραφέα, είτε με αναφορές σε στοιχεία άλλων συγγραφέων. Εκτός του ότι μ' αυτόν τον τρόπο ενισχύεται ο επιστημονικός χαρακτήρας ενός άρθρου, αποφεύγονται άσκοπες συγκρούσεις του περιοδικού με πρόσωπα, υπηρεσίες ή οργανισμούς, τα όποια πιθανόν να θιγόνται από τό περιεχόμενο του άρθρου.

Όχι χειρόγραφα κείμενα

Ένα πρόβλημα για τό περιοδικό είναι τά χειρόγραφα κείμενα που φθάνουν σ' αυτό για δημοσίευση. Ένα χειρόγραφο άρθρο δεν μπορεί ν' αποτελέσει μιά καλή αρχή για τήν κρίση του. Η γραμματεία του περιοδικού δεν είναι δυνατόν να δακτυλογραφεί τά χειρόγραφα κείμενα. Απ' τήν άλλη μεριά όλοι μας ξέρουμε πόσο δύσκολα μπορούμε να διαβάσουμε και να κρίνουμε ένα κείμενο χειρόγραφο ακόμα κι' αν είναι καλογραμμένο. Τά κείμενα λοιπόν θά πρέπει να στέλνονται δακτυλογραφημένα με μεγάλο περιθώριο και διπλό διάστημα.

Η γλώσσα τών κειμένων

Νομίζουμε ότι θά πρέπει να αναφερθοῦμε και στό γλωσσικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει τό περιοδικό. Η συντακτική επιτροπή αναγνωρίζει τήν ὑπαρξη δυσκολίας στή χρήση τῆς δημοτικῆς ἀπό μιά μερίδα τών συνεργατῶν. (Άλλωστε και ἡ ἴδια δεν διατείνεται ὅτι ἔχει λύσει ὀριστικά τό πρόβλημα). Εὔχεται ὅμως, ὅτι οἱ συνεργάτες του θά κρατήσουν ἕνα σωστό μέτρο ἀνάμεσα στίς προθέσεις τους να γράψουν στή δημοτική γλώσσα και στή δυνατότητά τους να ἀνταποκριθοῦν στήν ἐπιθυμία τους αὐτή. Τό περιοδικό ἀναγνωρίζει σάν ἐπίσημη τή δημοτική γλώσσα, δηλ. τή γλώσσα που ἀναγνωρίζει και ὁ ἑλληνικός λαός μέσα ἀπό τήν ἐπίσημη κυβέρνησή του. Η γλώσσα που ζητοῦμε εἶναι μιά δημοτική χωρίς ἀκρότητες. Πρέπει ὅμως σάν συντακτική ἐπιτροπή να κάνουμε και τή δήλωση, ὅτι δεν ἀρνούμαστε να δημοσιεύσουμε κείμενα γραμμένα στήν καθάρεῦσα. Αφού ἀναγνωρίζουμε ὅτι σέ ὀρισμένες περιπτώσεις αὐτό δεν γίνεται ἀπό πρόθεση, ἀλλά ἀπό ἀδυναμία να γραφεῖ ἕνα κείμενο στή δημοτική.

Κλείνοντας τήν πρώτη αὐτή ἐπαφή με τούς συναδέλφους, ἡ νέα συντακτική ἐπιτροπή θάθελε να τονίσει ὅτι πρῶτα και κύρια θά προσπαθήσει να διατηρήσει τό περιοδικό σέ ἕνα ἀξιοπρεπές ἐπίπεδο. Ἀπό κει και πέρα μένει να γίνει κι ἄλλη δουλειά. Τίς σκέψεις της πρὸς τήν κατεύθυνση αὐτή θά ἐκθέσει σ' ἕνα ἐπόμενο σημείωμα, ἐνῶ παράλληλα θά προσπαθήσει να ἀνοίξει διάλογο γύρω ἀπ' ὅλα τά θέματα του περιοδικού με τούς ἀναγνώστες του.

Από τη δράση του ΔΣ της ΕΕΧ

Μετά τις εκλογές της 18 του Μάρτη 1979 τὰ μέλη πού εκλέχθηκαν γιά τὸ Δ.Σ. στήν πρώτη συνεδρίασή τους σύμφωνα μέ τὸ καταστατικό προέβησαν μέ μυστική ψηφοφορία στήν ἐκλογή τοῦ Προεδρείου.

Γιά τήν θέση τοῦ Προέδρου ἐκλέχθηκε ὁ συνάδελφος Παναγιώτης Ξυθάλης, ἐνῶ ὁ συνάδελφος Τάσος Τσέτης ἐκλέχθηκε ἀντιπρόεδρος καί ὁ συνάδελφος Παναγιώτης Χαμακιώτης γεν. γραμματέας. Ἐπίσης ὁ συνάδελφος Γιάννης Νικολάου ἐκλέχθηκε κοσμητορας καί ὁ συνάδελφος Γιώργος Δαρατσάνος ταμίας. Μετά ἀπό τήν εἰσήγηση τοῦ προέδρου συν. Π. Ξυθάλη καθορίσθηκαν οἱ στόχοι τῆς ἐπομένης διετίας οἱ ὁποῖοι μποροῦν νὰ συνοψισθοῦν ὅτι θά εἶναι:

1. Τὸ Ε' Πανελλήνιο Συνέδριο, 2. τὸ Πανβαλκανικὸ Συμπόσιο, 3. Ἡ πρόωθηση καί ἐγκριση ἀπὸ τοὺς Χημικούς ἐνός καταστατικῆς, 4. Ἡ ἀλλαγὴ τοῦ ἐσωτερικοῦ κανονισμοῦ τῶν Χημικῶν Χρονικῶν.

Στὶς ἐπόμενες συνεδριάσεις τὸ Δ.Σ. ἀπασχολήθηκε μέ τὸν καταμερισμὸ τῶν θεμάτων στὰ μέλη του καί τὸν καθορισμὸ τῶν διαδικασιῶν στήν διάρκεια τῶν συνεδριάσεων. Ὅλα τὰ μέλη τοῦ Δ.Σ. ἀνέλαβαν σάν ὑπεύθυνοι συγκεκριμένους τομεῖς δράσεως τῆς ΕΕΧ.

Ἐχοντας τὸ συγκεκριμένον προγραμματισμὸ τῶν στόχων καί μετὰ ἀπὸ συζητήσεις τὸ Δ.Σ. ἀποφάσισε τὰ παρακάτω:

1. Νὰ προτείνει τήν πραγματοποίηση τοῦ Βαλκανικοῦ Συμποσίου γιά τὸν Μάρτιο τοῦ 1980, μέ παράλληλη προσπάθεια ὅσο τὸ δυνατόν εὐρύτερης συμμετοχῆς.

2. Νὰ ὀρίσει γιά χρόνον πραγματοποίησης τοῦ Ε' Πανελληνίου Συνεδρίου τῆς ΕΕΧ τὸν Ὀκτώβριο-Νοέμβριο 1980.

Γιά τὸ σκοπὸ αὐτὸ ὀρίστηκε προσωρινὴ προπαρασκευαστικὴ ὀργανωτικὴ ἐπιτροπὴ ὡς ἐπίσης καί οἰκονομικὴ ἐπιτροπὴ.

3. Νὰ καταρτίσει ἐπιτροπὴ γιά τὸν Νέο ἐσωτερικὸ κανονισμὸ λειτουργίας τῆς ΕΕΧ σύμφωνα καί μέ τήν ἀπόφαση τῆς Γενικῆς Συνέλευσης

4. Νὰ καταρτίσει ἐπιτροπὴ γιά τὰ θέματα περιβάλλοντος καί νὰ προγραμματίσει πέντε ἐκδηλώσεις τὸν Μάιο-Ἰούνιο μέ μαθηματα-συζητήσεις πού θά γίνουν ἀπὸ τὸν συνάδελφο Διονύσιο

Σκιάτη Ὑψηγῆτὴ στό Βασιλικὸ Ἰνστιτοῦτο Τεχνολογίας τῆς Μεμβούρνης.

5. Νὰ συζητήσῃ τὸ θέμα τῆς Πυρκάλ καί γενικά τῶν ἐργοστασίων ἐκρηκτικῶν μέ συναδέλφους πού δουλεύουν σ' αὐτὸ τὸν τομεᾶ.

6. Νὰ ἀποδεχθῆ τήν πρόσκληση γιά συμμετοχὴ μας στήν Σόφια ἀπὸ 22-26 Μαΐου στήν ὀγδόη συνάντηση τῆς Παγκόσμιας Ἐνώσεως τῶν Συνδικάτων τῆς Χημικῆς Βιομηχανίας τῶν Πετροχημικῶν μέ θέμα: Συνθήκες δουλειᾶς καί προβλήματα προστασίας τῆς ὑγείας τῶν Χημικῶν καί Χημικῶν Μηχανικῶν στή Χημικὴ-Πετροχημικὴ καί Βιομηχανία Πετρελαιοειδῶν, μέ διμελῆ ἀντιπροσωπεῖα ἀπὸ τὴν ΕΕΧ καί τὸν ΠΣΧΒ.

7. Νὰ συζητηθῆ τὸ θέμα τοῦ TEAX καί τὸ πρόβλημα τῆς ἀνεγέρσεως τοῦ κτιρίου του.

8. Νὰ προγραμματίσει τὰ θέματα πού θά μελετήσῃ καί θ' ἀποφασίσῃ τὸν μήνα Μάιο 1979 καί τὰ ὁποῖα θά συζητηθοῦν μετὰ ἀπὸ εἰσηγήσεις μέ ὑπεύθυνα μέλη τοῦ Δ.Σ. Αὐτὰ θά εἶναι:

α. Τὰ οἰκονομικὰ τῆς ΕΕΧ

β. Ἡ χημικὴ παιδεία στήν Ἑλλάδα

γ. Συνέδρια-σεμινάρια καί ἄλλες ἐκδηλώσεις τοῦ ἐξωτερικοῦ πού πρέπει νὰ πάρουμε μέρος τὸ 1979

δ. Οἱ ἐκδηλώσεις πού θά πραγματοποιηθοῦν στήν Ἐνωση ἀπὸ τὸ Σεπτέμβριο ἕως τὸν Δεκέμβριο τοῦ 1979

ε. Οἱ δημόσιες σχέσεις τῆς ΕΕΧ.

στ. Ἐσωτερικὸς κανονισμὸς λειτουργίας τῶν Χημικῶν Χρονικῶν.

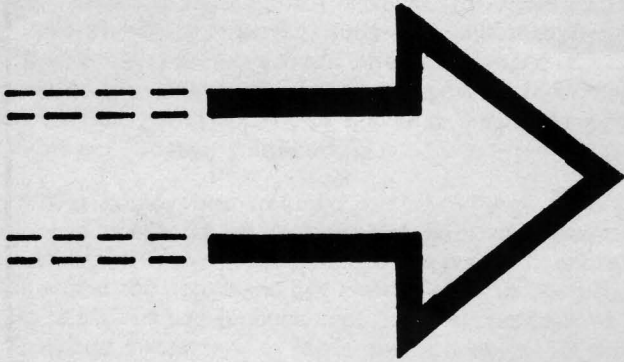
ζ. Διαμόρφωση ἐσωτερικῶν χώρων τῆς ΕΕΧ.

η. Συμπλήρωση τῶν ἐπιτροπῶν τοῦ ΕΛΟΤ

θ. Ἀνάπτυξη τῶν σχέσεων μέ τοπικοὺς καί κλαδικούς συλλόγους.

ι. Ἡ ἀνάπτυξη νέων τμημάτων.

ια. Ἀνάπτυξη τῶν διεθνῶν σχέσεων μέ τὶς ἀντίστοιχες ἐπιστημονικὲς ὀργανώσεις. Βασικὸς στόχος τοῦ Δ.Σ. εἶναι ἡ κινητοποίηση τοῦ κλάδου καί ἡ πραγματοποίησις εὐρύτερης συμμετοχῆς συναδέλφων στό ἔργο πού προγραμματίσθηκε.



απο την κίνηση των τοπικών και κλαδικών συλλογών

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ Π.Σ.Χ.Β. ΜΕ ΘΕΜΑ: «ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΡΕΙΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΓΓΕΛΙΑΣ ΤΗΣ Σ.Σ.Ε.»

Στις 13.4.79 πραγματοποιήθηκε στή γραφεία τής Ε.Ε.Χ. συγκέντρωση του Π.Σ.Χ.Β., με συζήτηση γιά τό θέμα τής Σ.Σ.Ε. Τό Δ.Σ. ενημέρωσε τούς συναδέλφους γιά τίς ενέργειες πού γίνανε μετά τήν απόρριψη τής καταγγελίας τής Σ.Σ.Ε. από τό Δ.Δ.Δ.Δ.Α. Οί ενέργειες αυτές κινήθηκαν σέ δύο επίπεδα, δηλαδή στήν έκ νέου καταγγελία τής Σ.Σ.Ε., καί τήν έναρξη τής διαδικασίας τών διαιτητικών Δικαστηρίων καί στίς άπ' εϋθείας έπαφές μέ τόν ΣΕΒ. Σχετικά μέ τίς έπαφές μέ τόν ΣΕΒ, έγινε γνωστό ότι στήν τελευταία συνάντηση, αποφασίστηκε νά συσταθεί έπιτροπή του Σ.Ε.Β. πού θά ασχοληθεί μέ τό θέμα τής αναπροσαρμογής τών μισθών τών Χημικών καί ή όποία θά συναντηθεί μέ τό Δ.Σ. στίς 24.4.79, όπου θά συζητηθούν καί οι τελικές προτάσεις.

Μέ τούς συναδέλφους συζητήθηκε ή προοπτική κινητοποίησης του κλάδου. Αφού επισημάνθηκε ή μικρή παρουσία τών συναδέλφων στή συγκέντρωση, αναπτύχθηκε ένας πλούσιος προβληματισμός πού κατέληξε στίς ακόλουθες προτάσεις:

1. Σύσταση μιάς έπιτροπής ή όποία θά ασχοληθεί μέ τήν προβολή τών αιτημάτων μας στον Τύπο, τήν ενημέρωση τών κομμάτων καί τών άρμοδίων παραγόντων τής Κυβέρνησης στή προβλήματά μας.

2) Ανάπτυξη τής συνεργασίας μας μέ όλους τούς έπιστημονικούς κλάδους τής βιομηχανίας (Φαρμακοποιούς, Χημικούς Μηχανικούς, Βιολόγους, Γεωπόνους κ.λπ.).

3) Κινητοποίηση γιά τή συγκέντρωση ύπογραφών συναδέλφων, οι όποιες θά συνοδεύσουν τίς προτάσεις μας κατά τή συνάντησή μας μέ τόν Σ.Ε.Β.).

4) Συνεργασία μέ τούς άλλους εργαζόμενους καί ιδιαίτερα μέ τούς εργαζόμενους στή Χημική Βιομηχανία.

Συνεργασία μέ τούς άλλους εργαζόμενους στους τόπους δουλειάς.

Στό τέλος τής συγκέντρωσης, έγινε ή συγκρότηση τής έπιτροπής κινητοποίησης γιά τή Σ.Σ.Ε., ή όποία όρισε τήν πρώτη συνεδρίαση τήν Πέμπτη 26.4.79 ώρα 8 μ.μ. στή γραφεία τής Ε.Ε.Χ. Παράλληλα τό Δ.Σ. θά επεξεργαστεί τίς ύπόλοιπες προτάσεις γιά νά προβεί στίς κατάλληλες ενέργειες.

ΨΗΦΙΣΜΑ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΟΙΝΟΛΟΓΩΝ

Η Γενική Συνέλευση τής Ένωσης Έλλήνων Οινολόγων στή σημερινή τής συνεδρία τής 11 Απριλίου 1979 απέφασε νά διαμαρτυρηθεί έντονα πρός τά άρμόδια Υπουργεία γιά τήν άδιαφορία μέ τήν όποία μάς αντιμετώπιζουν όρισμένες υπηρεσίες πού βρίσκονται σέ στενή σχέση μέ τά έπαγγελματικά καί έπιστημονικά ένδιαφέροντα του κλάδου μας.

Έπανειλημένα προσπαθήσαμε νά πετύχουμε μιά έποικοδομητική συνεργασία υπηρεσιών καί τής Ένωσης μας μέ σκοπό τήν αντιμετώπιση διαφόρων κλαδικών καί γενικότερου ένδιαφέροντος άμπελοοινικών θεμάτων, πού άπασχολούν τήν χώρα μας.

Δυστυχώς μέχρι σήμερα δέν τό κατωρθώσαμε λόγω τής στενής αντίληψης καί έλλειψης διάθεσης γιά συνεργασία τών δημοσίων υπηρεσιών μέ τούς έπιστημονικούς φορείς.

Θέματα όπως ή συμμετοχή εκπροσώπου τής Ένωσης μας στήν Κ.Ε.Π.Ο., ή χρήση σορβικού όξέος καί στή ξηρά κρασιά, ή παράσταση οίνολόγου στίς κατ' έφεση εξέτασεις δειγμάτων κρασιού καί παραγώγων προϊόντων αυτού, ή άπασχόληση υπεύθυνου Οινολόγου σ' όλα τά Οίνοποιεία, αντιμετώπιστηκαν άλλα μέ άδιαφορία καί άλλα μέ έλάχιστο ένδιαφέρον.

Άλλα σοβαρά προβλήματα πού μάς άπασχολούν είναι:

α) Η σύνταξη νόμων καί αποφάσεων πού συντάσσονται χωρίς νά ζητηθούν οι άπόψεις μας ενώ καλούμαστε έμεις σάν υπεύθυνοι τεχνικοί νά τούς εφαρμόσουμε, β) ή εκμετάλλευση άδειας οινολόγου μέ εταιρική σχέση οιασδήποτε μορφής πού νομιμοποιήθηκε κάτω από περιέργες συνθήκες μέ τόν νόμο 427/76. γ) ή άδιαφορία τής πολιτείας όσον άφορά τήν έπιμόρφωση τών παλαιών καί σωστή εκπαίδευση τών νέων οινολόγων.

Η Γενική Συνέλευση εκφράζει τήν άνησυχία τής γιά τήν κατάσταση αύτή πού μπορεί νά όδηγήσει στον μαρασμό του κλάδου καί κατ' επέκταση τής έλληνικής άμπελοοινικής μας παραγωγής.

Είμαστε άποφασισμένοι νά πηρήσουμε στό άκέραιο τήν Καταστατική μας Αρχή γιά ούσιαστική συμβολή στήν προστασία καί βελτίωση τής άμπελοοινικής μας παραγωγής γι' αυτό σάς καλούμε Κύριοι Υπουργοί νά δώσετε τίς πρέπουσες κατεύθυνσεις στίς άρμόδιες υπηρεσίες γιά τήν όρθή καί σύντομη αντιμετώπιση τών προβλημάτων πού μάς άπασχολούν, καί νά έπιδείξουν τό ανάλογο πνεύμα συνεργασίας στό μέλλον.

Γενική Συνέλευση Ένωσης Έλλήνων Οινολόγων
Τετάρτη 11 Απριλίου 1979

Ειδίσεις

Ειδίσεις

Ειδίσεις

Ειδίσεις

Ένα «ατύχημα» που πρέπει να μας προβληματίσει.

Μετά τις τελευταίες Κυβερνητικές ανακοινώσεις σχετικά με την προοπτική κατασκευής πυρηνικού αντιδραστήρα στην Ελλάδα και τις αντιδράσεις που δημιούργησαν στο κοινό και τους επιστημονικούς φορείς, τα Χημικά Χρονικά θεωρούν υποχρεωσή τους να ανοίξουν μία συζήτηση γύρω στο θέμα. Η ανάγκη για μία τέτοια συζήτηση έγινε πιά επιτακτική μετά από το τελευταίο πυρηνικό «ατύχημα» στο Harrisburg της Πενσυλβανίας στις ΗΠΑ. Τα Χημικά Χρονικά ελπίζουν ότι μετά το κείμενο που ακολουθεί θα υπάρξει ανταπόκριση από τους συναδέλφους και θα δημοσιεύσει εύχαριστως απόψεις που θα σταλούν πάνω στο θέμα.

Η πυρηνική μονάδα ηλεκτροπαραγωγής στο Three Mile Island όπου συνέβη το σοβαρό «ατύχημα» στις 28.3.79 ήταν τύπου «συμπιεσμένου νερού». (PWR: μοντέλλο της Babcock and Wilcox. Τη μονάδα ισχύος 2500 θερμικών MW έκμεταλλευόταν η Metropolitan Edison Electric Institute).

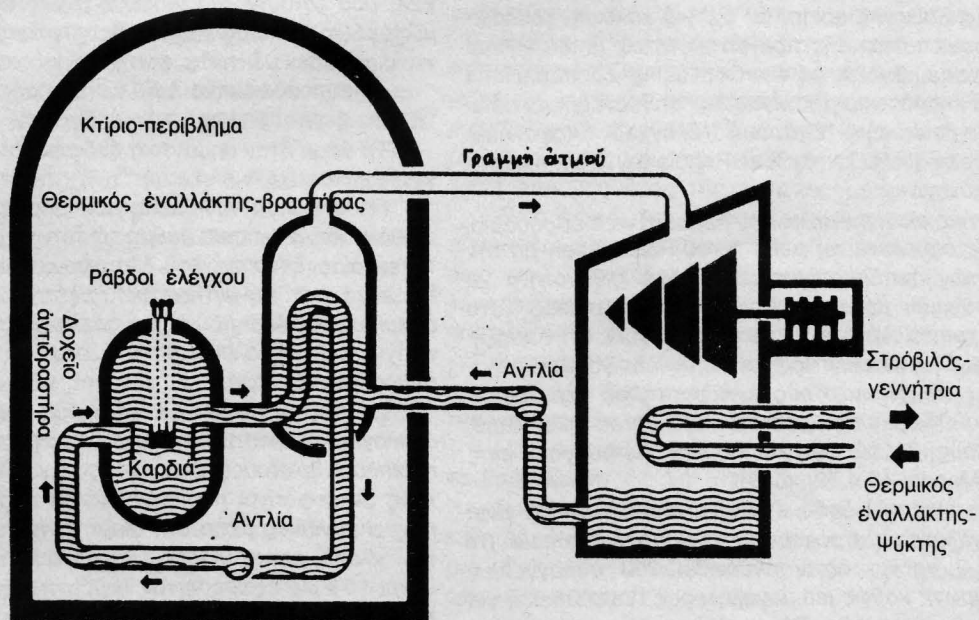
Είχε μπει σε λειτουργία το Δεκέμβρη του '78 και στο διάστημα μέχρι το «ατύχημα» παρουσίασε σημαντικές ανωμαλίες.

Ένας τέτοιος αντιδραστήρας αποτελείται σχηματικά από ένα χαλύβδινο δοχείο που περιέχει την «καρδιά» με το σχάσιμο υλικό (διοξειδίο του ουρανίου) καθώς και τις ράβδους ελέγχου, από υλικό με μεγάλη ικανότητα να απορροφά νετρόνια. Αυτές, κινούνται κατακόρυφα μέσα στην καρδιά και κανονίζουν το ρυθμό της αντίδρασης σχάσης. Αν είναι τελειώς κατεβασμένες, η αντίδραση «σβήνει». Η έκλυση όμως ενέργειας συνεχίζεται από τους ασταθείς πυρήνες των προϊόντων σχάσης με ρυθμό περίπου 150MW.

Μέσα στο δοχείο κυκλοφορεί νερό συμπιεσμένο σε 150 ατμόσφαιρες, θερμοκρασίας 320°C, που χρησιμεύει συγχρόνως σαν επιβραδυντής νετρονίων και σαν μέσο άπαγωγής της ενέργειας σχάσης. Επειδή το νερό αυτό έρχεται σε άμεση επαφή με την καρδιά είναι ραδιενεργό.

Η άπαγόμενη θερμότητα μεταφέρεται με ένα θερμικό εναλλάκτη - βραστήρα στο νερό ενός δευτερεύοντος κυκλώματος που ατμοποιείται και βάζει σε κίνηση ένα σύστημα στρόβιλου-γεννήτριας που παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Μετά ο έκτρονωμένος ατμός συμπυκνώνεται σε δεύτερο θερμικό εναλλάκτη-ψύκτη και με τη βοήθεια της αντλίας οδηγείται πίσω στο βραστήρα. Το σύστημα αντιδραστήρα-βραστήρα είναι κλεισμένο σε ειδικό κτίριο-περίβλημα.

Φαίνεται πώς όλα ξεκίνησαν με το σταμάτημα της



άντλιας του δευτερεύοντος κυκλώματος, έξω από το κτίριο του αντιδραστήρα. Σταμάτησε έτσι η έναλλαγή θερμότητας στο βραστήρα και η θερμοκρασία, συνεπώς και η πίεση, άρχισε ν' ανεβαίνει. Τότε έπεσαν οι ράβδοι έλέγχου για νά σταματήσει η αντίδραση. Από την υπερπίεση άνοιξε μία βαλβίδα εκτόνωσης στο πρωτεύον και άρχισε νά χύνεται ραδιενεργό νερό στο πάτωμα του κτιρίου του αντιδραστήρα. Η βαλβίδα όμως δέν έκλεισε αυτόματα, όπως έπρεπε όταν η πίεση έπεσε στα κανονικά πλαίσια. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα νά χυθούν συνολικά 250.000 gal. νερού και από τή χαμηλή πίεση νά άτμοποιηθεί μέρος του νερού πού είχε μείνει στο πρωτεύον. Δημιουργήθηκε έτσι μία φυσαλίδα ύδρατμου άρχικά πού άφησε άκάλυπτα τά στοιχεία καυσίμου. Η θερμοκρασία τους τοπικά αύξηθηκε πολύ και τμήματά τους άρχισαν νά λειώνουν, (μερική τήξη καρδιάς), μολύνοντας τό νερό με ισχυρή ραδιενέργεια.

Η κατάσταση όμως έγινε πολύ πιά επικίνδυνη όταν κάποιος χειριστής έκλεισε για άρκετή ώρα τό σύστημα ψύξης; έκτάκτου ανάγκης, θεωρώντας ότι η κρίση είχε περάσει. Άποτέλεσμα ήταν ή δημιουργία τής φυσαλίδας ύδρογόνου (άπό τή διάσπαση των μορίων του νερού) πού έφτασε μέχρι 1800 ft³ (60m³) και έκανε άδύνατη τήν πλήρη ψύξη τής καρδιάς, όποτε η άπειλή για όλική τήξη διαγραφόταν μεγάλη. Τελικά κατόρθωσαν οι μηχανικοί νά άντιμετωπίσουν με έπιτυχία τήν κατάσταση.

Τό έντονα ραδιενεργό όμως νερό, μεταφέρθηκε αυτόματα σε μία άντλία σε γειτονικό κτίριο πού δέν ήταν σχεδιασμένο νά συγκρατεί τή ραδιενέργεια και μέρος του χύθηκε και στον ποταμό. Όλα αυτά προκάλεσαν ισχυρή ραδιενεργό ρύπανση στο περιβάλλον. Η έκταση αυτής τής ρύπανσης δέν είναι ακόμα γνωστή, πέρα από μεμονωμένα και μερικές φορές άντιφατικά στοιχεία. (Χαρακτηριστική είναι ή επικίνδυνη αύξημένη ποσότητα ραδιενεργού Ιωδίου J¹³¹ στην άτμόσφαιρα).

Έγινε μεγάλη προσπάθεια, ιδιαίτερα από τούς εκπροσώπους τής Edison Electric, άν όχι για κάλυψη, τουλάχιστον για ώραιοποίηση τής πραγματικότητας (International Herald Tribune, 2.4.79, p. 4: «Continuing contradictions noted»). Οι εκπρόσωποι τής εταιρίας καθυστέρησαν πολύ νά ειδοποιήσουν τήν Έπιτροπή Έλέγχου Άσφαλείας αντιδραστήρων (N.R.C.: Nuclear Regulatory Commission) για τό «άτύχημα».

Σημαντικό είναι ότι μόλις τόν περασμένο Φεβρουάριο, ή NRC είχε άπορρίψει τή μελέτη του Rasmussen για τήν ασφάλεια των αντιδραστήρων πού έδινε πιθανότητα νά συμβεί «άτύχημα» με κάποια διαφυγή ραδιενέργειας 1 στα 1.000.000 χρόνια. Αυτό άλλωστε άπορρίφθηκε στην πράξη.

Η N.R.C. δήλωσε στις 11.4.79 ότι επείγουσες άλλες πράξεις πρέπει νά γίνουν στους αντιδραστήρες ήλεκτροπαραγωγής του ίδιου τύπου με αυτόν του Three Mile Island, δηλαδή στους 71 σε σύνολο 72 πού λειτουργούν στις ΗΠΑ (Le Monde 13.4.79, p. 9).

Με τά σημερινά δεδομένα είναι βέβαιο ότι θά γίνει ακόμα μεγαλύτερη στροφή στα συμβατικά καύσιμα (τά τελευταία 3 χρόνια είχαν άκρωθεί 200 παραγγελίες αντιδραστήρων), καθώς και μεγαλύτερες προσπάθειες για άνάπτυξη νέων τεχνολογιών.

Τό «άτύχημα» είχε φυσικά σαν άποτέλεσμα τήν όξυνση τής πολεμικής άνάμεσα σε ύποστηρικτές και μή των πυρηνικών αντιδραστήρων ισχύος. Ξεσηκώθηκε παγκόσμια μία άνησυχία στις ίδιες τις κυβερνήσεις διαφόρων χωρών. Άλλου έκλεισαν, έστω προσωρινά μονάδες αυτού του τύπου, άλλου δόθηκαν οι απαιτούμενες διαβεβαιώσεις ότι τηρούνται οι προϋποθέσεις άσφαλείας και στην Έλλάδα (πού μās ενδιαφέρει άμεσα) ανακοινώθηκε επίσης, άμέσως μετά τό «άτύχημα», ή άνάθεση τής έρευνας για τήν κατάλληλη τοποθεσία όπου θά εγκατασταθεί μία τέτοια μονάδα.

Τό «άτύχημα» τής Πενσυλβανίας δέν εξελίχθηκε σε τραγωδία με τήν επέμβαση του εξααιρετικά ειδικευμένου και εκπαιδευμένου προσωπικού, πού όπως τονίζεται σε έπίσημες ανακοινώσεις έπιστημονικών συλλόγων (Σύλλογος Φυσικών Έρευνας και Έφαρμογών, Κίνηση Φυσικών «ή φυσική για τόν άνθρωπο») λείπει από τήν Έλλάδα. Άν λοιπόν μεταφερθεί τό «άτύχημα» στις συνθήκες τής έλληνικής πραγματικότητας, ό καθένας μπορεί νά βγάλει τά συμπεράσματά του για τις έπιπτώσεις ενός ένδεχόμενου άνάλογου «άτυχήματος» στην Έλλάδα.

Έκδήλωση του Συλλόγου Φοιτητών Χημείας στα Γιάννενα

Σ' αυτό τό τεύχος δημοσιεύουμε τό παρακάτω κείμενο πού μās έστειλε ή συνάδελφος Στέλλα Μηναδάκη ή όποια παρακολούθησε σαν εκπρόσωπος τής ΕΕΧ τήν έκδήλωση πού όργάνωσε ό Σύλλογος Φοιτητών Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με θέμα «Ό ρόλος τής Έλληνίδας Έπιστημόνισσας».

Ό Σύλλογος των φοιτητών Χημείας στα Γιάννενα είχε προγραμματίσει για τις 7 του Άπριλη μία έκδήλωση με θέμα «Ό ρόλος τής Έλληνίδας Έπιστημόνισσας».

Είχε στείλει γι' αυτό τό λόγο μία πρόσκληση προς τήν ΕΕΧ, πού ζητούσε μία γυναίκα χημικό εκπρόσωπό της νά μιλήσει για τά προβλήματα τής γυναίκας-έπιστήμονος και νά συζητήσει με τούς φοιτητές γι' αυτά.

Άνταποκρινόμενη ή ΕΕΧ στην πρόσκληση μ' έστειλε νά τήν εκπροσωπήσω στην έκδήλωση.

Τό θέμα ήταν σημαντικά ενδιαφέρον, αλλά τά έπεξεργασμένα στοιχεία έλάχιστα.

Προσάθησα νά προσεγγίσω από πλευράς στοιχείων τό θέμα και σε κάποιο βαθμό τό πέτυχα με τή βοήθεια τής τελευταίας έκδοσης του Μητρώου των μελών τής ΕΕΧ. Κι' αυτό γιατί με μία σχετική μελέτη των καταλόγων του άρχείου μας, εκεί πού οι συνάδελφοι κατατάσσονται κατά έπάγγελμα άνακάλυψα άρκετά στοιχεία πού σχετίζονταν άμεσα με τό θέμα.

Οι άριθμοί μιλούν με σαφήνεια και λένε ότι, ενώ ή άναλογία των φοιτητριών-φοιτητών στο χημικό τμήμα είναι περίπου 1:3, στους πτυχιούχους οι γυναίκες σε σχέση με τούς άντρες είναι περίπου 1:5. Τά στοιχεία λένε ακόμα πώς οι γυναίκες μέσα στη βιομηχανία γενικά, άνάλογα με τόν κλάδο άπασχόλησης, καλύπτουν ποσοστά από 1% μέχρι 10% με εξαίρεση τόν τομέα των φαρμάκων-καλλυντικών όπου φτάνουν τό 27%.

«Αν παρακολουθήσει κάποιος την πορεία μιάς μαθήτριας από τό Δημοτικό στό Γυμνάσιο γιά τό Πανεπιστήμιο θά είχε κατ' άρχή ένδιαφέρον νά βρει πόσες «έγκαταλείπουν» καί δέν τελειώνουν ή παίρνουν τό πτυχίο τους, άλλα δέν εργάζονται ποτέ.

Τό ποσοστό μέσα στή σχολή μέ την άναλογία 1:5 πού υπάρχει στους πτυχιούχους είναι μιά πρώτη ένδειξη.

Από κεί καί πέρα άν υπάρχει κάποιος κοινωνικός ρόλος γιά τή Χημικό αυτό θά φανεί από τούς τομείς τής δραστηριότητάς της.

Στίς Δημόσιες Ύπηρεσίες τό ποσοστό άνεβαίνει στό 41% καί στό Πανεπιστήμιο τής Αθήνας φτάνει τό 42%. Όσο γιά τόν τομέα πού κατέχουν τά πρωτεία, αυτές είναι τά Νοσηλευτικά Ίδρύματα τής χώρας όπου φτάνουν τό 56%.

Τέλος ένα πολύ ένδιαφέρον στοιχείο είναι τό ποσοστό πού έμφανίζεται στόν κατάλογο τών συνταξιούχων συναδέλφων. Εκεί πέφτει στό 4%.

Μέ αυτά λοιπόν τά άντικειμενικά δεδομένα καί μέ τίς πιθανές τους εξηγήσεις πέρα μέρος στή συζήτηση πού έγινε μέσα στό Πανεπιστήμιο, σέ μιά μεγάλη αίθουσα διδασκαλίας τό άπόγευμα στις 7.30.

Οί όργανωτές τής εκδήλωσης πρέπει νά έμειναν εύχαριστημένοι από την προσέλευση. Νομίζω ότι τά τριακόσια πενήντα άτομα πού γέμισαν την αίθουσα είναι μιά άπόδειξη γιά τό ότι ό Σύλλογος έχει κερδίσει την έμπιστοσύνη τής πανεπιστημιακής κοινότητας καί μιά δημόσια θαρύτητα.

Τό γεγονός ότι ή Ύφηγήτρια τής Φιλοσοφικής Σχολής Ιωαννίνων Κα Άννα Φραγκουδάκη θά μιλούσε στην εκδήλωση έπαιξε όπωσδήποτε θετικό ρόλο όσον άφορά στην προσέλευση, δέν νομίζω όμως ότι άναιρεί την άποψή μου γιά τό κύρος του Συλλόγου.

Η εκδήλωση ξεκίνησε μέ σύντομες περιεκτικές εισηγήσεις πού έγιναν από τό Δ.Σ. καί από μιά νέα ύποψήφια συνάδελφο πού μίλησε γιά τή θέση καί τά προβλήματα τής γυναίκας σήμερα.

Στή συνέχεια ή Κα Φραγκουδάκη έξήγησε ποιά μορφή είχαμε άποφασίσει νά δώσουμε στην εκδήλωση καί γιατί κρίναμε σκοπιμότερο νά έχει περισσότερο τό χαρακτηριστήρα συζήτησης καί λιγότερο τή μορφή τών τυπικών εισηγήσεων.

Αρχίσαμε μέ τά στοιχεία πού σάς άνέφερα πιό πάνω, από τό χώρο τών χημικών γυναικών. Πιστεύω ότι ή κατανομή τών γυναικών στό χημικό ειδικά κλάδο άποτελεί ένα από τά πιό άντιπροσωπευτικά δείγματα τής κατανομής στή σύγχρονη κοινωνία, γιατί τό επάγγελμα του χημικού καλύπτει ίσως τό ευρύτερο φάσμα άπασχολήσεων τών έπιστημόνων στην Ελλάδα.

Ερώτημα λοιπόν πρώτο: Γιατί τό ποσοστό τών φοιτητριών από 30% πέφτει στό 20% στίς πτυχιούχους συναδέλφους. Γιατί έγκαταλείπουν αυτόν, τόν άγώνα τών σπουδών τόσες νέες κοπέλες ύστερα μάλιστα από τίς φοβερές προσπάθειες γιά τήν άπόκτηση τής ιδιότητας τής φοιτήτριας; Ποιάς τίτλος είναι περισσότερο έλκυστικός από τόν τίτλο τής φοιτήτριας;

Ερώτημα δεύτερο: Γιατί αυτή ή «περίεργη» κατανομή στίς εργαζόμενες συναδέλφους. Γιατί τόσο έλάχι-

στες στή Βιομηχανία; Γιατί τόσο σχετικά πολλές ειδικά στά φάρμακα καί καλλυντικά; Πώς ξαφνικά στίς Δημόσιες Ύπηρεσίες τόσο πολλές γυναίκες ή στό Έκπαιδευτικό προσωπικό του Πανεπιστημίου τής Αθήνας ή τά Νοσηλευτικά Ίδρύματα; Τι ώράριο έχει ή Βιομηχανία καί τί τά Νοσηλευτικά Ίδρύματα; Ποιάς «ευθύνες» έχει ή παραγωγή καί ποιές συνεπάγεται μιά θέση σέ Δημόσια Ύπηρεσία; Ποιά είναι τελικά ή προσπάθεια πού κάνει ή χημικός, νά χρησιμοποιήσει αυτή την ιδιότητά της γιά νά πάρει από τή ζωή όσα περισσότερα μπορεί ή γιά νά καλύψει μιά θέση μέ όσο τό δυνατό λιγότερο κόπο καί χρόνο καί συνεπώς μέ λιγότερη προοπτική; Ποιά είναι οί λόγοι πού ύποχρεώνουνε τή γυναίκα νά προσπαθεί νά πετύχει (κατά πλειοψηφία) τό δεύτερο καί όχι τόν πρώτο στόχο;

Ερώτημα τρίτο: βασικό καί πολύ ένδιαφέρον. Εκεί πού έν πάσει περιπτώσει δουλεύουν οί γυναίκες στή βιομηχανία, δηλ. στα φάρμακα καί καλλυντικά, τί δουλειά κάνουν; Πώς είναι ή κατανομή; Πόσες δουλεύουν στην παραγωγή καί πόσες στόν ποιοτικό έλεγχο, πόσες είναι υπεύθυνες τμημάτων καί πόσες δουλεύουν στό έργαστήριο;

Ερώτημα τέταρτο: άκόμα πιό ούσιαστικό. Γενικά όπου κι άν δουλεύουν οί γυναίκες χημικοί σέ τί ποσοστό κατέχουν διευθυντικές θέσεις; Πόσες σταδιοδρομούν άνεβαίνοντας στα ψηλά κλιμάκια τής όποιασδήποτε ιεραρχίας, άκόμα καί εκεί πού δουλεύουν σέ μεγάλα ποσοστά π.χ. Πανεπιστήμιο; Τέλος, άν ξεχάσουμε πρós στιγμήν τί είπαμε ως τώρα γιά τό είδος τής δουλειάς, πώς πέφτουμε από τό 20% τών πτυχιούχων στό 4% τών συνταξιούχων;

Αυτό τό τελευταίο είναι νομίζω ένα τρομερό έρώτημα, άν μάλιστα τό συνδυάσει κανείς μέ τό άρχικό ποσοστό στους φοιτητές πού είναι πάνω από 30%. Αυτό είναι μερικά από τά έρωτήματα πού τέθηκαν (καί συζητήθηκαν ή δέν πρόλαβαν νά συζητηθούν εκείνο τό βράδυ) καί πού όπωσδήποτε ισχύουν, άνεξάρτητα από τίς έρμηνείες πού ό καθένας μας μπορεί νά δώσει. Καλό θά ήταν νά τά συζητούσαμε καί μέ τούς φοιτητές τής Αθήνας.

Βέβαια, ή συζήτηση δέν ήταν δυνατό νά περιοριστεί στίς χημικούς. Γενικεύτηκε καί περιστράφηκε στα προβλήματα τής γυναίκας γενικά χωρίς επαγγελματικούς διαχωρισμούς, γιατί ήταν κοινή ή άίσθηση ότι αυτά πού παρατηρούσαμε στους χημικούς είναι φαινόμενα πού έχουν μιά κοινή αίτια: τή θέση τής γυναίκας μέσα στην κοινωνία.

Συζητήσαμε γιά αίτιες κοινωνικές πού είναι όμως σύμπλοκες όπως τά άλατα, καί είναι δύσκολο νά καθορίσεις πού σταματάει νά λειτουργεί ό παράγοντας πού λέγεται οικονομική θέση τής γυναίκας ή θέση στην παραγωγή καί στην οίκογένεια καί πού αρχίζει νά λειτουργεί ό παράγοντας νοοτροπία τών ανθρώπων, ιδεολογική προκατάληψη άκόμα καί θεωρητική-έπιστημονική τοποθέτηση του ρόλου καί τής «άποστολής» της σάν γυναίκας.

Προσπαθήσαμε δηλαδή νά προσδιορίσουμε ποιά είναι τά προβλήματα εκείνα στίς σύγχρονες κοινωνίες πού ή γυναίκα τά άντιμετωπίζει λόγω του κοινωνικού συστήματος καί ποιά είναι εκείνα πού τά ύφίσταται λόγω τής γυναικείας τής «ιδιότητας» όπως αυτή γίνεται άντιληπτή μέσα σ' ένα όρισμένο σύστημα νοοτροπιών.

Συζητήσαμε τό πρόβλημα τής εργαζόμενης μέσα καί

έξω από τό σπίτι, αυτό που σχηματικά αποκαλούμε «διπλό οκτώωρο».

Γιατί, βέβαια, όταν μιλάμε για γυναίκες που εργάζονται, αναφερόμαστε σε εκείνες που έχουν αντικειμενικά ξεφύγει από την παλιότερη νοοτροπία της «γυναίκας νοικοκυράς». Αυτό όμως δε σημαίνει ότι ξεπεράσαμε την περίοδο εκείνη που η κοινωνία προβάλλει τό πρότυπο της γυναίκας εργαζόμενης και ταυτόχρονα νοικοκυράς! Τό πρότυπο εξακολουθεί να υπάρχει και άπλως οι γυναίκες είναι υποχρεωμένες να φτιάξουν έτσι τή ζωή τους ώστε να μη ξεφεύγουν από αυτό. Τό αν οι γενιές των σημερινών φοιτητών και των μαθητών θά μπορούσαν συνειδητά πιά να διαμορφώσουν νοοτροπίες λιγότερο ξεπερασμένες και περισσότερο ανοιχτές, είναι κάτι που θά εξαρτηθεί και από τή συστηματική διερεύνηση των προβλημάτων, των αιτίων τους και των λύσεων που προτείνουν τά προοδευτικά κινήματα σ' αυτό τόν κόσμο.

Ό,τιδήποτε γίνεται πρὸς τήν κατεύθυνση τής απελευθέρωσης του χρόνου τής γυναίκας από ασχολίες κουραστικές και βαρετές ή υποχρεώσεις που μέχρι τώρα τίς θεωρούσαμε αποκλειστικά δικές της νομίζουμε ότι είναι θετικό. Θετικό μέ τήν προοπτική ότι αυτός ὁ ἐλεύθερος χρόνος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τήν πραγματική πιά αποδέσμευση των δυνατοτήτων που έχει (ὅπως κάθε ἄνθρωπος) και των πλευρών τής προσωπικότητάς της που μέχρι σήμερα παραμένουν ἄγνωστες, συμπιεσμένες, στρεβλωμένες. Φυσικά, τά προβλήματα που βάζει τό γυναικείο κίνημα δέν εξαγλούνται σε καμιά περίπτωση στή συμμετοχή τής γυναίκας στήν παραγωγή και στή δημιουργία παιδικών σταθμών. Αὐτά είναι πραγματικότητες σε ἄρκετές από ἀνεπτυγμένες καπιταλιστικές χώρες και τίς σοσιαλιστικές ἀνεπτυγμένες και μή. Και είναι πραγματικότητες γιατί ἡ σύγχρονη μεταβιομηχανική κοινωνία έχει ἀνάγκη από τή συμμετοχή ὄλων μας στήν παραγωγική διαδικασία. Και όταν λέμε έχει ἀνάγκη ἐννοοῦμε ότι δέν μπορεί παρά να πάρει και ὀρισμένα μέτρα για να «διευκολύνει» αὐτή τή συμμετοχή. Αὐτό ὅμως δέν ἀποτελεῖ τήν ἱκανή και ἀναγκαῖα συνθήκη που θά ἀλλάξει τίς νοοτροπίες και τίς ἀντιλήψεις. Ἀναγκαῖα ναι, ἱκανή ὀχι. Γιατί ὄλοι μας ἔχουμε και ἐμπειρικά ἀκόμη καταλάβει πόσο ἀργά ἀλλάζουν οι νοοτροπίες ἔστω κι ἂν ἔχουν ἀλλάξει οἱ θεσμοί.

Οἱ ἀντιλήψεις που ἐπικρατοῦν σήμερα και στοὺς πιό προοδευτικούς κύκλους, ὁμάδες ἢ κόμματα για τή «φύση» και τό ρόλο τής γυναίκας είναι ἀπόδειξη, μέ παγκόσμιο κύρος!

Στήν τόσο ζωντανή συζήτηση που εἶχα τήν εὐκαιρία να πάρω μέρος στά Γιάννενα, αὐτά τά θέματα ἀκούστηκαν και ἡ πρωτοβουλία των φοιτητών αὐτή τήν ἀξία νομίζω ότι έχει. Νά ξεκινήσει τή συζήτηση, τόν προβληματισμό και τήν ἀναζήτηση. Κανένας δέν έχει τήν ἀπαίτηση να ὀλοκληρωθεί μιά τέτοια προσπάθεια μέσα σ' ἓνα ἀπόγευμα. Τό ἐνδιαφέρον ὅμως και τό ἀνοιχτό μυαλό αὐτῶν των μελλοντικών συναδέλφων είναι πραγματικά ἐλπιδοφόρο.

Για μένα, προσωπικά πιά, ἦταν μιά ἐμπειρία θετική ἀπό κάθε πλευρά και κυρίως ἀπό τήν πλευρά που σχετίζεται μέ τίς δυνατότητες ἐπαφῆς μας μέ αὐτό που ἀνόητα ὀνομάζεται «ἐπαρχία».

Τόσο οὐσιαστική, προβληματισμένη και κυρίως ζωντανή συζήτηση σε παρόμοιο χώρο δέν ἔτυχε να παρακολουθήσω στήν λαμπερή μας «πρωτεύουσα».

Στέλλα Μηναδάκη
10 Ἀπριλίου 1979

ΙΓΜΕ - Προσπάθεια διάλυσής του ἀπό τούς Μεταλλοβιομηχάνους

Μέ ἐπιστολή του πρὸς τόν πρῶθυπουργό κ. Κ. Καραμανλή (2.2.78) και τόν Ὑπουργό Βιομηχανίας και Ἐνεργείας κ. Μ. Ἐθερτ (10.5.78), ὁ τότε Γενικός Διευθυντής του Ἰνστιτούτου Γεωλογικῶν και Μεταλλευτικῶν Ἐρευνῶν (Ι.Γ.Μ.Ε.) κ. Γ. Μαχαίρας ἐπεσήμεινε ότι τό Ἰνστιτούτο διατρέχει κίνδυνο ἀπό «σαμποτέρ» που ἐμφανίζονται μέ ποικίλην μορφήν.

Παράλληλα τόνιζε τόν κίνδυνο τής διάλυσής του και ἐπεσήμεινε τήν εὐθύνη του κ. Ὑπουργοῦ για τήν ἀποτυχία του ΙΓΜΕ.

Τό Ἰνστιτούτο Γεωλογικῶν και Μεταλλευτικῶν Ἐρευνῶν - προηγουμένη ὀνομασία του Ι.Γ.Ε.Υ. μέχρι τό 1972 και ΕΘΙΓΜΕ μέχρι τό 1976 - είναι ὁ κρατικός φορέας γεωλογικῶν και μεταλλευτικῶν ἐρευνῶν μέ ἀρμοδιότητα τήν ἐρευνα τής γεωλογικῆς δομῆς και του ὀρυκτοῦ πλούτου τής χώρας.

Οἱ ἐρευνητικές δραστηριότητες του εἶχαν ἀντικείμενο τούς φωσφορίτες στήν Ἠπειρο, τούς χρωμίτες στό Βοίρινο Κοζάνης, τά μικτά θειοῦχα στή Θράκη, τίς καλαμίτες τής Θάσου, τούς λιγνίτες μέ ἐπίκεντρο τό Ἀμύνταιο, τόν προσχωματικό χρυσό στή Νιγρίτα Σερρών και τό οὐράνιο στήν Κεντρική Μακεδονία. Παράλληλα ἐγιναν ὕδρογεωλογικές μελέτες, μελέτες τεχνικῆς γεωλογίας και μαρμαροφόρων περιοχῶν, γεωχημικές και γεωφυσικές ἐρευνες κ.λπ. σε περιοχές 25.000.000 στρεμμάτων που κηρύχθηκαν ἐρευνητικές περιοχές ἀπό τό Δημόσιο.

Πρόσφατα ὁ κ. Γ. Μαχαίρας ἀπεχώρησε ἀπό τό ΙΓΜΕ καταγγέλοντας ότι πλέγμα ἰσχυρῶν ὀργανωμένων συμφερόντων που ἀντιστρατεύονται τήν ἀνάπτυξη του κρατικοῦ φορέα ἐρευνῶν προσπαθεῖ να διαλύσει τό ΙΓΜΕ, χωρίς να ὑπάρχει καμιά ἀντίδραση ἀπό μέρος των ἀρμοδίων ἀρχῶν.

Ἀπεναντίας κατά καιρούς ἔχουν παροτρυνθεί προσπάθειες για τήν ἀποδυνάμωσή του ἢ και τήν κατάργησή του.

Χαρακτηριστική είναι ἡ ἀφαίρεση του 40% ἀπό τά 25.000.000 στρέμματα του ΙΓΜΕ πρὶν καν ἐρευνηθοῦν, που ἐγινε κατόπιν ἀπόφασης του τότε Ὑπουργοῦ Βιομηχανίας και Ἐνεργείας κ. Κονοφάγου, ὕστερα ἀπό πιέσεις ἐκ μέρους κυρίως του Συναδέσμου Μεταλλευτικῶν Ἐπιχειρήσεων (Σ.Μ.Ε.), που στήν ἐκθεση πεπραγμένων του Δ.Σ. τό 1978 τονίζεται ότι πρέπει να ἀποδεδεμευτοῦν ὄλες οἱ περιοχές του ΙΓΜΕ και να ἐπανεέλθουν στήν διάθεση τής ἰδιωτικῆς πρωτοβουλίας. Ἐπίσης ἡ προσπάθεια για τήν κατάργηση των παραρτημάτων του ΙΓΜΕ στήν ἐπαρχία και

ορισμένες «πρωτοβουλίες» του Δ.Σ. του ίδιου του ΙΓΜΕ, πού κατά τόν κ. Μαχαίρα αποτελείται από άτομα άσχετα πρὸς τήν ἔρευνα, ἐντάσσονται στίς γενικότερες προσπάθειες γιά τήν κατάργησή του.

Τέλος, τελευταία μερικές πληροφορίες ἀναφέρουν ὅτι ἐπίκειται ἡ διάλυση τοῦ ΙΓΜΕ καί ἡ συγχώνευσή του μέ τήν Γενική Ἑταιρία Μελετῶν Ἐρευνῶν Ἐκμεταλλεύσεων ΓΕΜΕΕ, θυγατρική τῆς ΕΤΒΑ.

Πιστεύουμε ὅτι τό Ἰνστιτούτο Γεωλογικῶν καί Μεταλλευτικῶν Ἐρευνῶν δέν πρέπει νά πέσει θύμα τῶν συμφερόντων καί τῶν κερδοσκοπικῶν ἐπιδιώξεων τῶν Μεταλλοβιομηχάνων.

Σάν κρατικός φορέας μπορεῖ νά κάνει πλήρη ἐπισημονική ἔρευνα μιά καί ὑπάρχει καί τό κατάλληλα εἰδικευμένο προσωπικό καί ὁ ἀπαραίτητος ἐξοπλισμός, δίνοντας ἔτσι στό κράτος τή δυνατότητα νά γνωρίζει τά χαρακτηριστικά τοῦ ὑπεδάφους τῆς χώρας μας.

Δέν πρέπει λοιπόν οὔτε νά καταργηθεῖ τό ΙΓΜΕ - ἀντίθετα νά ὑποβοηθηθεῖ στίς προσπάθειές του - οὔτε νά τοῦ ἀφαιρεθοῦν οἱ ἐκτάσεις του, ὅπως ὑποστηρίζει ὁ Σύνδεσμος Μεταλλευτικῶν Ἐπιχειρήσεων, πού φυσικό εἶναι νά ὑποστηρίζει ἐπιχειρησιακοῦς καθαρά στόχους καί συμφέροντα.

Τοξικές μολυβδοῦχες οὐσίες στούς δρόμους τῆς Ἀθήνας.

Ἐπιστήμονες ἔχουν ὑποστηρίξει στό παρελθόν ὅτι ἡ παρακμή τῆς Ρώμης ὀφείλονταν στήν χρόνια μολυβδίαση τῆς ἀρχουσας τάξης τῶν πατρικίων πού ἡ οἰκονομική τους κατάσταση τοῦς ἐπέτρεπε νά πίνουν τό κρασί τοῦς ἀπό μολυβένια κύπελα.

Ἀνεξάρτητα ἀπό τό πόσο σωστή εἶναι αὐτή ἡ μάλλον ἐλπιώτικη θεωρία, τό γεγονός εἶναι ὅτι ὁ μόλυβδος καί οἱ ἐνώσεις του, ἰδιαίτερα οἱ ὀργανικές, εἶναι πολύ τοξικές. Στήν περίπτωση πού ἡ δόση εἶναι μεγάλη τά συμπτώματα περιγράφονται σάν ὀξεῖα μολυβδίαση ἐνῶ στήν περίπτωση πού οἱ δόσεις εἶναι σχετικά μικρές, ἀλλά τό διάστημα κατά τό ὁποῖο εἰσέρχονται στόν ὀργανισμό εἶναι μεγάλο, τά συμπτώματα περιγράφονται σάν χρόνια μολυβδίαση.

Εἶναι ἐπίσης ἐξακριβωμένο ὅτι μεγαλύτερο ποσοστό μολύβδου φθάνει στό αἷμα μέσω τοῦ ἀναπνευστικοῦ συστήματος παρά μέσω τοῦ πεπτικοῦ.

Ἐκεῖνο πού παραμένει ἀντιλεγόμενο εἶναι τό ἂν βλάπτει τήν ἀνθρώπινη ὑγεία ἡ συνεχῆς εἰσπνοή ἀέρα πού περιέχει σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ἀνοργάνων μολυβδοῦχων οὐσιῶν. Οἱ οὐσίες αὐτές προέρχονται ἀπό τήν καύση στίς μηχανές τῶν αὐτοκινήτων βενζίνης πού περιέχει τετρααιθυλῆδο μόλυβδο.

Ἡ ἐπιδημιολογία γίνεται μία πολύ δύσκολη ἐπιστήμη ὅταν καταπιάνεται μέ τόσο χαμηλές δόσεις. Ποιά εἶναι τά συμπτώματα καί πῶς μποροῦμε νά ἐλέγχουμε τόν μεγάλο ἀριθμό τῶν μεταβλητῶν πού ἐπηρεάζουν τήν ὑγεία ἐνός μεγάλου ἀριθμοῦ ἀνθρώπων;

Πῶς θά βρεθεῖ ὁ μεγάλος ἀριθμός ἀνθρώπων πού θά ἀποτελέσουν τήν ομάδα ἐλέγχου; Αὐτοί πρέπει νά ζοῦν ὅπως οἱ Ἀθηναῖοι γιά παράδειγμα, ἀλλά δέν πρέπει νά ἔχουν ἐπαφή μέ μολυβδοῦχες οὐσίες.

Σέ τέτοιες περιπτώσεις καί ἐφ' ὅσον μπορεῖ νά κινδυνεύει ἡ ὑγεία ἑκατομμυρίων ἀνθρώπων, τό λιγότερο πού πρέπει νά γίνει εἶναι συστηματικές μετρήσεις στούς δρόμους, στίς αὐλές σχολείων καί ἰδιαίτερα νηπιαγωγείων, σέ κλειστούς χώρους κ.λπ. Ἐάν οἱ συγκεντρώσεις μολύβδου στόν ἀέρα ξεπερνοῦν τά διεθνή πρότυπα πρέπει ἀμέσως νά ἐλαττωθεῖ ἡ συκέντρωση μολυβδοῦχων οὐσιῶν στήν βενζίνη.

Ἐκτός ἂν οἱ ἀρμόδιοι θελήσουν νά ἀκολουθήσουν τό παράδειγμα τῶν πραγματικά πολιτισμένων λαῶν ἀπαγορεύοντας τή χρήση μολυβδοῦχου βενζίνης στίς μεγάλες πόλεις τῆς Ἑλλάδας.

Νέες ἐκδόσεις

1. Ε. Χαιρόπουλου, Καθ. Ἀγγλικῶν «English for Pedagogical Studies, Students Book I», Ἀθήνα 1979.

2. Πρακτικά Α' Πανελληνίου Συνεδρίου Φυσικῆς, (Θεσσαλονίκη, 4 Ἀπριλίου 1977), ἐκδοση τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Φυσικῶν, Ἀθήνα 1978 (βλ. καί Χ. Χρ. Μάϊου 1977). Τό βιβλίο ὑπάρχει στή βιβλιοθήκη τῆς ΕΕΧ.

3. Ζ' Ἱατρικό Συνέδριο Ἐνόπλων Δυνάμεων:

Προληπτική Ἱατρική (Θεσσαλονίκη 5,6 καί 7 Ἀπριλίου 1979). Περιέχει τίς περιλήψεις τῶν ἀνακοινώσεων στό Συνέδριο καί βρίσκεται στή βιβλιοθήκη τῆς ΕΕΧ.

Ἀπό τό ΤΕΑΧ

Ἐπενθυμίζουμε στούς συναδέλφους πῶς μποροῦν νά ἀναγνωρίσουν σάν συντάξιμο χρόνο τό χρόνο τῆς ἐφεδρικής τους ὑπηρεσίας στό Στρατό.

Τό ΤΕΑΧ ἀναγνωρίζει τό χρόνο αὐτό σύμφωνα μέ πιστοποιητικό τῆς Στρατολογικῆς Ὑπηρεσίας καί ἀποδέχεται τήν ἐξαγορά τοῦ συντάξιμου αὐτοῦ χρόνου μέ τόσες δόσεις ὅσοι θά εἶναι οἱ μῆνες ἀναγνώρισης.

Γίνεται σύσταση στούς συναδέλφους νά σπεύσουν γι' αὐτή τήν ἀναγνώριση ὅσο ἀκόμα ἰσχύει ἡ σχετική διάταξη γιατί μπορεῖ κάποια μέρα γιά διάφορους λόγους πολιτικῆς νά παύσει ἡ ἰσχύ αὐτῆς τῆς εὐεργετικῆς διάταξης.

Ζητοῦνται

Γιά τήν ἔδρα Ἀναλυτικῆς Χημείας στό Πανεπιστήμιο Ἰωαννίνων

1. Ἐπιμελητής
2. Βοηθός
3. Παρασκευαστής

Πληροφορίες: Ἀθήνα κ. Μ. Καραγιάννη τηλ. 3613869
Ἰωάννινα κ. Ι. Τσαγκάρη τηλ. 0651/32723

ΠΕΡΙ ΠΕΡΙ ΣΚΟΠΙΟ

Τό Περισκόπιο κάνει μία προσπάθεια νά παρουσιάσει επίκαιρα θέματα τής επιστήμης, πού δέν παραμένουν όμως στεγνά καί τεχνοκρατικά, άλλα προεκτείνονται στό οικονομικό, πολιτιστικό καί κοινωνικό περιβάλλον πού αντιμετώπιζουμε καθημερινά. Τά περιοδικά πού χρησιμοποιούνται είναι τά πιά σημαντικά επιστημονικά εκλαϊκευμένα περιοδικά διαφόρων επιστημονικών οργανώσεων καί χημικών εταιριών.

New Scientist (Άγγλία)

Nature (Άγγλία)

Science (ΗΠΑ, American Association for the Advancement of Science)

Bulletin of the Atomic Scientists (ΗΠΑ)

The Sciences (ΗΠΑ, New York Academy of Sciences)

Scientific American (ΗΠΑ)

Science for the People (ΗΠΑ, Scientists and Engineers for Social and Political Action)

Science for People (Άγγλία, British Society for Social Responsibility in Science)

Chemistry in Britain (Royal Institute of Chemistry)

Chemical and Engineering News (American Chemical Association)

Endeavour (Άγγλία)

La Recherche (Γαλλία)

L' Actualité Chimique (Société Chimique de France)

Ώστόσο είναι ευπρόσδεκτη κάθε προσφορά συναδέλφων γιά θέματα επιστήμης από όποιοδήποτε περιοδικό, καί φυσικά μέσα στό πνεύμα τών σύντομων κειμένων του Περισκόπιου.

Η Αυστρία ψήφισε κατά τών πυρηνικών εργοστασίων.

W.C. Patterson; The Bulletin of the Atomic Scientists, Ιανουάριος 1979.

Η αυστριακή εταιρία ηλεκτρισμού άποφάσισε τόν Φεβρουάριο του 1970 νά κατασκευάσει ένα δίκτυο πυρηνικών αντιδραστήρων γιά τήν παραγωγή φτηνής ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι, τό Μάρτιο του 1971 άποφασίστηκε ή κατασκευή του πρώτου πυρηνικού εργοστασίου Tullnerfeld στό μικρό χωριό Zwentendorf 25 μίλλια βορειοδυτικά τής Βιέννης. Τό εργοστάσιο κατασκευάσθηκε από τήν δυτικογερμανική εταιρία Kraftwerk Union καί τελείωσε στις άρχές του 1977.

Από τήν άνοιξη του 1975 όμως, οι κάτοικοι τής Άνω Αυστρίας όπου προτάθηκε σάν τόπος γιά τό δεύτερο πυρηνικό εργοστάσιο, μάζεψαν γύρω στις 60.000 ύπογραφές κατά του εργοστασίου, ενώ ή αυστριακή κυβέρνηση έβγαλε 15.000 φυλλάδια τό 1976 μέ τίτλο: Πυρηνική Ένέργεια - Ένα πρόβλημα του, καιρού μας: Τί πρέπει νά ξέρει ό καθένας μας. Έτσι ξεκίνησε ή μεγάλη διαμάχη γιά τά πυρηνικά εργοστάσια. Διοργανώθηκαν Γολλές καί ένθουσιώδεις λαϊκές εκδηλώσεις ενάντια στα πυρηνικά έρ-

γοστάσια, όπου τό κοινό αντίταχθηκε στους πυρηνικούς επιστήμονες πού προσπάθησαν από τεχνοκρατική άποψη νά ύποστηρίξουν τήν κατασκευή τους.

Από τις άρχές του 1977, τό θέμα τών πυρηνικών εργοστασίων άρχισε νά επηρεάζει τήν πολιτική τών κομμάτων. Ο καγκελλάριος Bruno Kreisky, πού είχε ζήσει επί 12 χρόνια στή Σουηδία, καί ήταν στενός φίλος του σουηδου πρωθυπουργού Olaf Palme, του όποιου ή σοσιαλιστική κυβέρνηση έχασε τις εκλογές του Σεπτεμβρίου 1976 μέ τό θέμα τών πυρηνικών εργοστασίων, προσπάθησε νά μήν έμπλακει στή διαμάχη τών πολιτικών κομμάτων.

Από τόν Ιούλιο του 1977 κανένα κόμμα δέν ήθελε νά πάρει τήν εύθύνη γιά τά πυρηνικά εργοστάσια καί άποφάσισαν γιά ένα δημοψήφισμα - τό πρώτο στήν μεταπολεμική ιστορία του αυστριακού έθνους. Στις 5 Νοεμβρίου 1978 ό αυστριακός λαός άποφάσισε ότι δέν θέλει τά πυρηνικά εργοστάσια. Ψήφισε τό 64% τών εκλογέων, τό 50,47% ψήφισε κατά καί τό 49,53% ύπερ. Έτσι τό πυρηνικό εργοστάσιο Tullnerfeld, μία επένδυση 280 εκατ. λιρών (2.240 εκατ. δρχ.), πρέπει νά άφεθει νά σκουριάσει, αν καί μερικοί λένε ότι πρέπει νά τό βάλουνε στή ναφθαλίνη μήπως καί αλλάξουν μυαλό οι αυστριακοί άργότερα. Ώστόσο, τό αυστριακό δημοψήφισμα παραμένει τό πρώτο ενάντια σέ πυρηνικά εργοστάσια.

Δημοψήφισμα στην Έλβετία για τόν αυστηρό έλεγχο της λειτουργίας των πυρηνικών εργοστασίων.

Nature, 15.2.1979, σ. 508

Nature, 22.2.1979, σ. 592

Στις 18 Φεβρουαρίου 1979 έγινε δημοψήφισμα στην Έλβετία για να παρθούν αυστηρά μέτρα για τη λειτουργία των πυρηνικών αντιδραστήρων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το δημοψήφισμα περιείχε προτάσεις όπως:

- έγκριση των τοπικών αρχών για την εγκατάσταση πυρηνικών εργοστασίων σε ακτίνα 30 χιλ από περιοχές που προτάθηκαν από την Έπιτροπή Ατομικής Ενέργειας,
- αποζημίωση για περιπτώσεις ατυχημάτων χωρίς περιορισμούς,
- αδειες 25 χρόνων για τη λειτουργία των εργοστασίων και απόθεσης πυρηνικών αποβλήτων με έγκριση της κοινότητας,
- απαίτηση ώστε κάθε μέτρο πρόληψης καταστροφών να γίνει σωστό,
- διακοπή της λειτουργίας ή της κατασκευής πυρηνικών εργοστασίων εάν οι όροι ασφαλείας δεν τηρούνται πιστά, και
- τά παρόντα πυρηνικά εργοστάσια θά ανανεώνουν την άδεια λειτουργίας κάθε 3 χρόνια.

Μέχρι σήμερα λειτουργούν 3 πυρηνικά εργοστάσια στην Έλβετία (Beznau, Muehleberg και τό καινούργιο εργοστάσιο των 920 MW στο Goesgen) και πρόκειται να κατασκευαστούν άλλα 3 (Leibstadt, Kaiserangst, Graben).

Τό αποτέλεσμα του δημοψηφίσματος ήταν 965.271 κατά (δηλαδή να μην παρθούν τά περιοριστικά μέτρα) και 919.217 υπέρ. Τό αποτέλεσμα ήταν μία μεγάλη απογοήτευση για τούς όπαδούς της χρησιμοποίησης άλλων μεθόδων για τήν παραγωγή ενέργειας. Ο André Froideraux, αντιπρόσωπος των αντι-πυρηνικών οργανώσεων (National Coordinating Committee of Swiss Anti-Nuclear Organisations), δήλωσε μετά τό δημοψήφισμα ότι «ή προσπάθεια της κυβέρνησης και όλων αυτών που ήταν ενάντια στά περιοριστικά μέτρα ασφαλείας ήταν να εκμεταλλευθούν τούς φόβους της εργατικής τάξης ότι θά χάνονταν δουλειές εάν τό δημοψήφισμα ήταν θετικό».

Ωστόσο, τό αντι-πυρηνικό κίνημα δέ σταμάτησε να μάχεται για μία εναλλακτική μορφή ενέργειας. Συγκέντρωσε λοιπόν τίσ απαιτούμενες 50.000 υπογραφές για ένα νέο δημοψήφισμα που θά δίνει τή δύναμη στό Κοινοβούλιο να απαγορεύει τήν εγκατάσταση νέων πυρηνικών εργοστασίων και θά ρυθμίζει τήν ασφαλή αποθήκευση των πυρηνικών αποβλήτων.

Μία νέα νομοθεσία για τίσ χημικές ουσίες στό εργαστήριο και τή βιομηχανία προκαλεῖ αναστάτωση στίς ΗΠΑ.

Science, 3.11.1978, σελ. 496

Οί χημικές ουσίες και τά διαλυτικά που χρησιμοποιούνται στό έρευνητικά χημικά εργαστήρια και τή βιομηχανία πολύ σύντομα θά τεθούν κάτω από αυστηρές προδιαγραφές μέ ειδική νομοθεσία τής OSHA (Occupational

Safety and Health Administration). Ωστόσο, υπάρχουν σημαντικές αντιρρήσεις από διάφορους κλάδους τής έπισημονικής κοινότητας, ότι τά μέτρα αυτά θά περιορίσουν τήν έπισημονική δραστηριότητα και θά πλήξουν οικονομικά τά μικρά έρευνητικά εργαστήρια.

Η νομοθεσία, σύμφωνα μέ τήν τοξικολόγο τής OSHA Eula Bingham, θά επιβάλλει στό να υπάρχει σέ κάθε εργαστήριο ειδική συσκευή από προσροφητικό άνθρακα, σέ σχήμα σωλήνα, που μέ τή βοήθεια άντλίας θά απορροφά τούς άτμούς των βλαβερών ουσιών καθώς και αιωρούμενα σωματίδια. Κατά διαστήματα ό προσροφητικός σωλήνας θά στέλνεται για χρωματογραφία, πράγμα που θά στοιχίζει γύρω στά 25-20 δολάρια ανά σωλήνα.

Η NAS (National Academy of Sciences) που αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο μέρος τής άμερικανικής έπισημονικής κοινότητας, εκδήλωσε τήν άνησυχία της για τήν επίδραση που θά έχει ή νέα νομοθεσία στην έρευνητική δραστηριότητα στά πανεπιστήμια και τά μικρά εργαστήρια των ινστιτούτων έρευνών. Παράλληλα, διάφορες οργανώσεις, όπως ή American Chemical Society, ή Alfred P. Foundation, ή Manufacturing Chemists Association και τό Industrial Research Institute, έχουν προτείνει μία μεγάλη έρευνα για τόν ποσοτικό προσδιορισμό των βλαβερών χημικών ουσιών και τίσ επιδράσεις τους στόν ανθρώπινο οργανισμό που θά κοστίζει 250.000 δολάρια.

Η νέα νομοθεσία, όπως και ό Νόμος για τίσ Τοξικές Ουσίες (Toxic Substances Act), παρουσιάζουν σημαντικά οικονομικά και τεχνολογικά προβλήματα που δέν είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν άμέσως. Ωστόσο, παραμένει ένα μεγάλο έρωτηματικό κατά πόσο ή νέα νομοθεσία θά προφυλάξει όριστικά τήν υγεία των εργαζομένων στή βιομηχανία και τό χημικό εργαστήριο.

Ποιές είναι οι πιό βλαβερές χημικές ουσίες που χρειάζονται αυστηρό έλεγχο, περιορισμό στην κατανάλωσή τους ή και όριστική άπαγόρευση.

Chemical & Engineering News, 11.12.1978

Στίς ΗΠΑ ξεκινάει μία μεγάλη προσπάθεια για τή νομοθετική ρύθμιση του περιορισμού ή και άπαγόρευσης τοξικών και καρκινογόνων χημικών ουσιών. Οργανώσεις, όπως ή Consumer Product Safety Commission, τό Environmental Protection Agency, ή Food & Drug Administration, και ή Occupational Safety and Health Administration, σχημάτισαν μία κοινή έπιτροπή για τή ρύθμιση του μεγάλου αυτού προβλήματος.

Η πρώτη ομάδα των πιό βλαβερών χημικών ουσιών που πρέπει να ρυθμιστεί νομοθετικά ό περιορισμός τους ή και να απαγορευτούν από τούς χώρους εργασίας είναι:

άκρυλονιτρίλιο
 άρσενικό
 άμιάντος
 βενζόλιο
 βηρύλλιο
 κάδμιο
 χλωριωμένα διαλυτικά

(χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας, τριχλωροαιθυλένιο κ.ά.)

χλωροφθοριωμένοι υδρογονάνθρακες
χρωμικά άλατα
διοξειδίο του θείου
βινυλοχλωρίδιο και πολυβινυλοχλωρίδιο
δαιθυλοστυλβεστρόλη (DES)
διβρωμοχλωροπροπάνιο (DBCP)
αιθυλενοδιβρωμίδιο (EDB)
όξειδιο αιθυλενίου
μόλυβδος
υδράργυρος και παράγωγα
νιτροζαμίνας
όζον
πολυβρωμιωμένα διφαινύλια
πολυχλωριωμένα διφαινύλια

Η Συμφωνία της Βαρκελώνης και ο καθαρισμός της Μεσογείου.

S. Yanchinski, New Scientist, 15.2.1979, σελ. 459

Τό Σχέδιο για τόν καθαρισμό της Μεσογείου (Mediterranean Action Plan) συμφωνήθηκε μεταξύ των χωρών της Νότιας Εύρώπης και της Βόρειας Αφρικής και του Προγράμματος Περιβάλλοντος του ΟΗΕ (United Nations Environment Programme, UNEP) στη Βαρκελώνη τό 1976.

Τό Φεβρουάριο του 1979 οι ενδιαφερόμενες χώρες συγκεντρώθηκαν στη Γενεύη για τή ρύθμιση διαφόρων προβλημάτων, κυρίως του οικονομικού.

Η UNEP έχει προσφέρει μέχρι τώρα 7,3 εκατ. δολάρια μέσα στά τελευταία 3 χρόνια και πρόκειται νά δώσει άλλα 3,2 εκατ. δολάρια, αλλά προτίθεται νά σταματήσει τήν χρηματική ενίσχυση τό 1983. Οι ενδιαφερόμενες χώρες θά προσφέρουν τό 50% των έξόδων του Σχεδίου πού θά έχει προϋπολογισμό 6,4 εκατ. δολάρια για τό 1979/80. Τά υπόλοιπα θά προσφέρουν διάφοροι διεθνείς οργανισμοί.

Όστόσο, τό Σχέδιο καθαρισμού της Μεσογείου είναι μεγαλοεπίβολο έργο και πολλές χώρες, μεταξύ των οποίων ή Γαλλία, θεωρούν τά ποσά πού πρόκειται νά διατεθούν ανεπαρκή. Οι μετρήσεις για θαριά μέταλλα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και των ποταμών πού χύνονται στη Μεσόγειο είναι πολυέξοδες και χρειάζονται μεγάλο αριθμό ειδικευμένου προσωπικού.

Σύμφωνα μέ τόν Stjerán Keckeş, διευθυντή του προγράμματος τοπικών θαλασσών της UNEP, οι μετρήσεις πού έχουν γίνει μέχρι τώρα από πειραματικούς σταθμούς δεν είναι καλής ποιότητας και θά πρέπει νά βελτιωθούν.

Η συμφωνία πού υπογράφηκε τό 1976 υποχρεώνει τις ενδιαφερόμενες χώρες νά περιορίσουν έθελοντικά τήν τοπική ρύπανση. Παρόλα αυτά, για μία άκριθη εικόνα της ρύπανσης της Μεσογείου θά χρειαστούν 3-4 χρόνια συστηματικών μελετών και έπεξεργασίας των μετρήσεών. Αυτό δείχνει και τό παράδειγμα της Βαλτικής. Μέχρι τώρα πιστευόνταν ότι τά θαριά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, προέρχονταν από τά βιομηχανικά απόβλητα και τούς

υπονόμεους, ενώ άποδείχθηκε ότι προέρχονται κυρίως από τόν άέρα.

Η Γαλλία, ή Ιταλία, και ή Ισπανία χρηματοδοτούν τό 90% της άξιας του Σχεδίου, ενώ οι φτωχότερες χώρες προσφέρουν μόνο τά έξοδα για τήν άποστολή των αντιπροσώπων τους στά συνέδρια, όπως αυτό της Γενεύης.

Μέχρι τό 1980 πιστεύεται ότι θά υπογραφεί τό πρωτόκολλο για τήν όριστική ρύθμιση της ρύπανσης στη Μεσόγειο από τήν ένδοχώρα κάθε χώρας.

Τέλος, πρέπει νά προστεθεί ότι και άλλες χώρες, όπως ή Πορτογαλία και ή Σ. Ένωση έδειξαν μεγάλο ένδιαφέρον για τό Σχέδιο και ζήτησαν νά συμμετάσχουν, πράγμα πού θά φέρει κάποια πρόσθετη χρηματοδότηση στό μεγαλοεπίβολο πρόγραμμα καθαρισμού της Μεσογείου.

Η άμμος της έρήμου και ο ήλιος καταλύτες για τό σχηματισμό άμμωνίας.

New Scientist, 8.2.1979, σελ. 383
Chemical & Engineering News, 13.11.1978, σελ. 7

Η άμμος της έρήμου καταλύει τή σύνθεση της άμμωνίας από ατμοσφαιρικό άζωτο μέ τήν επίδραση του ήλιακού φωτός. Ο Δρ. G. Schrauzer του Πανεπιστημίου της Καλιφόρνιας στό Σάν Ντιέγκο ανακοίνωσε τήν καινούργια του ανακάλυψη στό συνέδριο της Αμερικανικής Έταιρίας Χημικών στό Savannah της Γεωργίας.

Σύμφωνα μέ τις μελέτες του άμερικανού επιστήμονα 4 στρέμματα άμμου μπορούν νά παράγουν 1 μέχρι 10 κιλά άμμωνίας τό χρόνο. Έτσι οι έρημοι μέ τόν τύπο της άμμου πού μελέτησε, και πού καταλαμβάνουν έκταση 27,2 εκατ. στρεμμάτων σ' όλο τόν κόσμο, θά μπορούσαν νά παράγουν 7,5 μέχρι 75 εκατ. τόννους άμμωνίας τό χρόνο. Η νέα αυτή ανακάλυψη ανατρέπει τις άρχικές εκτιμήσεις για τις πηγές και τήν ισορροπία της άμμωνίας στην γήινη άτμόσφαιρα.

Ο Schrauzer πιστεύει ότι ή φωτοχημική αυτή σύνθεση είναι άρκετά ένδιαφέρουσα και για τήν περίπτωση του Άρη και άλλων πλανητών. Αλλά εκείνο πού προκάλεσε μεγαλύτερη άίσθηση στό συνέδριο από τήν ανακάλυψη είναι ή πιθανότητα της βιομηχανικής της έκμετάλλευσης. Σύμφωνα μέ τή μελέτη περίπου τό 1% της άμμου πού είναι πλούσια σέ διοξειδίο τιτανίου και διοξειδίο του σιδήρου πραγματοποιεί τό 60-80% της δέσμευσης του ατμοσφαιρικού άζώτου και μετατροπής του σέ άμμωνία. Η άμμωνία πού παράγεται μ' αυτό τόν τρόπο μπορεί νά προσροφηθεί από φωσφορικό όξύ στό ίδιο σημείο και νά δώσει άμμωνιοφωσφορικά λιπάσματα πού είναι και τά πιό χρήσιμα στη γεωργία.

Ένα παρόμοιο πείραμα για τή σύνθεση της άμμωνίας από νερό και άζωτο μέ καταλύτες όξειδιο τιτανίου και σιδήρου από τόν ίδιο έρευνητή είχε περιγραφεί στό Περισκόπιο των Χημικών Χρονικών του Οκτωβρίου 1978.

ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

I. ΜΕΘΟΔΟΣ HARTREE-FOCK

Προλεγόμενα

Η εισαγωγή της μοντέρνας κβαντικής θεωρίας έγινε πριν από πενήντα περίπου χρόνια με τρεις διαφορετικούς τρόπους, από τους Heisenberg¹, Schrödinger² και Dirac³, και η μαθηματική τους ισοδυναμία απέδειχθη σχεδόν άμεσα από τον Schrödinger⁴. Αν και η εισαγωγή της κβαντικής μηχανικής έφερε επανάσταση στην ανθρώπινη γνώση και μεγάλα προβλήματα καθαρώς επιστημονικά και επιστημολογικά παραμένουν ακόμη άνοιχτά, η θεωρία φιλοδοξεί να ερμηνεύσει και έν μέρει το κατορθώνει, μία τεράστια ποικιλία φυσικών φαινομένων. Οι ιδέες της έχουν εισχωρήσει σ' όλους τους κλάδους των φυσικών επιστημών, και ακόμη ποιό πέρα, στους χώρους της φιλοσοφίας και κοινωνιολογίας. Στο σύντομο αυτό άρθρο δεν πρόκειται να εξετασθεί η επιτυχία της κβαντικής μηχανικής, αυτό το δεχόμαστε a priori, ούτε το φιλοσοφικό τους περιεχόμενο^{5,6}. Θα επιχειρηθεί απλώς, η εξήγηση της εφαρμογής και των δυνατοτήτων της κβαντικής θεωρίας στον στενό χώρο της χημείας.

Ήδη, το 1927 επιχειρείται η λύση και η ερμηνεία του χημικού δεσμού από τους Heitler και London στο μόριο του υδρογόνου⁷. Το 1928 ο Hartree⁸, εισάγει την θεωρία του αυτόσυνεπους πεδίου για τόν ύπολογισμό των ενεργειακών καταστάσεων των ατόμων. Η μέθοδος του αυτόσυνεπους πεδίου, SCF (Self Consistent Field) θεμελιώνεται μαθηματικά από τους Slater⁹ και Gaunt¹⁰. Εφαρμόζεται για πρώτη φορά το 1929 από τον Slater¹¹, ο οποίος χρησιμοποίησε σαν προσεγγιστική λύση, συνάρτηση έκφρασμένη σε μορφή δρίζουσας. Την έκφραση της κυματοσυναρτήσεως σαν δρίζουσα για συστήματα που ακολουθούν στατιστική Fermi-Dirac είχαν εισηγηθή προηγουμένως οι Heisenberg¹² και Dirac¹³.

Τό 1930, οι Slater¹⁴ και Fock¹⁵ προτείνουν τις συνθήκες κάτω από τις οποίες συνάρτηση με την μορφή δρίζουσας μπορεί να δώσει την "καλλίτερη προσεγγιστική λύση". Οι συνθήκες αυτές, εξισώσεις Hartree-Fock (HF), παύσανε, και εξακολουθούν να παίζουν βασικό ρόλο στην κβαντική χημεία και γενικότερα στους κβαντικούς υπολογισμούς. Τό 1933 ο Koopmans¹⁶, απλουστεύει την φυσική ερμηνεία των εξισώσεων HF συνδεοντάς τες με απ'εύθεας πειραματικά αποτελέσματα. Η λύση των εξισώσεων HF, ειδικότερα για μόρια, διευκολύνεται με την μεθοδολογία των Roothaan¹⁷ και Hall¹⁸ που προτείνεται τό 1951. Τό 1955 ο Mulliken¹⁹, προτείνει την μέθοδο της "πληθυσμιακής ανάλυσεως" με την οποία η συνολική μοριακή ηλεκτρονιακή πυκνότητα διασπάται σε επί μέρους πυκνότητες μοριακών τροχιακών, και μπορεί να εφαρμοσθεί σε οποιαδήποτε συνάρτηση έκφρασμένη με την βοήθεια ατομικών τροχιακών κεντρωμένων στους πυρήνες. Τό 1960 ο Roothaan²⁰, προεκτείνει την μεθοδολογία του 1951 για την λύση των εξισώσεων HF^{18,19} σ' ευρύτερη κλάση μοριακών συστημάτων.

των **A. Μαυρίδη***
A. Κωνσταντακοπούλου-Αποστολίδη*

θεωρούμε σκόπιμο να σταματήσουμε στο σημείο αυτό την ιστορική σκιαγράφηση της κβαντικής χημείας. Περιττό να λεχθεί ότι η έκθεση αυτή μέχρι τό 1960 δέν έχει καμμία σχέση με πληρότητα, και ότι οι παραπομπές που δόθηκαν είναι απλώς αντιπροσωπευτικές στην χρονολογική τους σειρά, και στό είδος της μεθοδολογίας τό οποιο βρίσκει μεγάλη εφαρμογή σήμερα. Γι' αυτούς που θα ενδιαφερθούν περισσότερο, στην βιβλιογραφία δίνεται μία σειρά βιβλία τά οποία είναι χρήσιμα στόν τομέα αυτόν, και τόν καλύπτουν χρονολογικώς μέχρι και τό 1976²¹⁻²³.

Η εξίσωση Schrödinger

Τό βασικό πρόβλημα της κβαντικής χημείας είναι η επίλυση της χρονικώς ανεξάρτητης εξισώσεως Schrödinger

$$H\psi = E\psi \tag{1}$$

όπου, H ο τελεστής Hamilton και ψ , E η κυματοσυνάρτηση και η συνολική ενέργεια του συστήματος αντίστοιχως. Μαθηματικώς η εξ. (1) εκφράζει ένα πρόβλημα ιδιοτιμής τό οποίου η λύση μας δίνει συγχρόνως την ψ και E . Σύμφωνα με την "ορθόδοξη" ερμηνεία της κβαντομηχανικής²⁴, άρκεί η γνώση των λύσεων της εξ. (1) για την πλήρη περιγραφή του συστήματος, τό οποίου η εξ. (1) είναι τό μαθηματικό μοντέλο. Ο τελεστής H κατασκευάζεται από την αντίστοιχη κλασσική έκφραση ενεργείας H , βάσει γνωστών μετασχηματισμών²⁵.

Κλασσικώς και υπ' όποισδήποτε προϋποθέσεις²⁶, η όλική ενέργεια τό συστήματος εκφράζεται ως

$$H = T + V \tag{2}$$

όπου, T και V είναι η κινητική και δυναμική ενέργεια αντίστοιχως. Στο σημείο αυτό θα συγκεκριμενοποιήσουμε τό σύστημα σε κάποιο μόριο, τό οποίο αποτελείται από όρισμένο αριθμό πυρήνων M και όρισμένο αριθμό ηλεκτρονίων N . Χρησιμοποιούμε τά σύμβολα $\vec{r}_j, \vec{p}_j, j = 1, 2, \dots, N$ και $\vec{R}_a, \vec{P}_a, a = 1, 2, \dots, M$ για τις (καρτεσιανές) συντεταγμένες θέσεως και όρμης των ηλεκτρονίων και πυρήνων αντίστοιχως. Η όλική κλασσική ενέργεια τό συστήματος αυτού, βάσει της εξ. (2) δίνεται από την έκφραση

*Γανεπιστήμιο Αθηνών - Τμήμα Φυσικοχημείας

$$\begin{aligned}
 H &= T_e + T_N + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{m} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{P_a^2}{M_a} + \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \\
 &+ \sum_{k>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|} - \sum_{a>j} \frac{Z_a e^2}{|\vec{R}_a - \vec{r}_j|} \quad (3)
 \end{aligned}$$

Ο πρώτος όρος της σχέσεως (3) εκφράζει την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων (T_e), ο δεύτερος την κινητική ενέργεια των πυρήνων (T_N), ο τρίτος την δυναμική ενέργεια απόσεως των πυρήνων (V_{NN}), ο τέταρτος την δυναμική ενέργεια απόσεως των ηλεκτρονίων (V_{ee}) και ο τελευταίος την δυναμική ενέργεια έλξεως των ηλεκτρονίων από τους πυρήνες (V_{Ne}), είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, M_a ($a=1, 2, \dots, M$) η μάζα του πυρήνος α , $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου και $Z_\alpha e$ το φορτίο του πυρήνος α με ατομικό αριθμό Z_α .

Η έκφραση (3) μετατρέπεται στην αντίστοιχη της κβαντομηχανικής \mathcal{H} , βάσει των σχέσεων αντίστοιχίας

$$\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad \vec{r} \rightarrow \vec{r}$$

όπου, $\nabla = \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z}$, $i = (-1)^{1/2}$, $\hbar = h/2\pi$, h η σταθερά κβαντώσεως Planck και $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ μοναδιαία διανύσματα κατά μήκος των αξόνων X, Y και Z αντίστοιχως.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} \\
 &+ \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_{a>j} \frac{Z_a e^2}{r_{aj}} \quad (4)
 \end{aligned}$$

όπου, $\nabla_j^2 \equiv \nabla_j \cdot \nabla_j = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}$ ο τελεστής Laplace εκφρασιμένος ως προς τις συντεταγμένες (x_j, y_j, z_j) οποιουδήποτε σωματίου, ηλεκτρονίου ή πυρήνος. Οι συμβολισμοί r_{ab} , r_{jk} και r_{aj} είναι συντομογραφίες των $|\vec{R}_a - \vec{R}_b|$, $|\vec{r}_j - \vec{r}_k|$ και $|\vec{R}_a - \vec{r}_j|$ αντίστοιχως. Ο τελεστής \mathcal{H} διαμορφώνει την διαφορική ΕΞ. (1) της οποίας ζητάμε τις λύσεις Ψ :

Λόγω της πολυπλοκότητας του τελεστή \mathcal{H} ο οποίος περιγράφει όχι μόνον την κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τους πυρήνες, αλλά και την κίνηση των πυρήνων μεταξύ τους καθώς και την κίνηση ολοκληρω του μορίου στον χώρο, η αντίστοιχη εξίσωση Schrödinger είναι σχεδόν αδύνατον να λυθεί ακριβώς εκτός για τα απλούστερα των μορίων (H_2^+ , H_2^2). Το πρόβλημα απλοποιείται κάπως, με τον διαχωρισμό της κινήσεως των ηλεκτρονίων από την κίνηση των πυρήνων. Για τα μονοηλεκτρονιακά άτομα (H , He^+ , Li^{2+}) ο διαχωρισμός αυτός γίνεται ακριβώς, για όσα υπόλοιπα των ατόμων με πολύ μεγάλη ακρίβεια³². Για τα μόρια, τα όποια μας ενδιαφέρουν περισσότερο, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με την προσέγγιση Born-Oppenheimer³³, ή προσέγγιση των "στατικών πυρήνων". Κατ'αυτήν, ο όρος $T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2$ ο οποίος εκφράζει την κινητική ενέργεια των πυρήνων, παραλείπεται, δηλαδή παραλείπεται η ενέργεια "μηδενός" των πυρήνων. Θεωρούμε μόνο την κίνηση των ηλεκτρονίων τα όποια κινούνται στο ηλεκτρικό πεδίο, παραγόμενο από τους ακίνητους, "παγωμένους", πυρήνες. Κάτω από τις συνθήκες αυτές ο όρος $V_{NN} = \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}$ εκφράζει κάποια σταθερά, παραλείπεται δέ από τον τελεστή (4) διότι δεν επηρεάζει πλέον την λύση της διαφορικής εξίσωσεως. Η μαθηματική δικαιολόγηση της προσεγγίσεως Born-Oppenheimer ή όποια δεν είναι και τόσο απλή, καθώς και ορισμένες φυσικές συνέπειες δίνονται στις παραπομπές 33-35. Η φυσική δικαιολόγηση είναι, ότι ο λόγος M_a/m είναι πολύ μεγάλος (>2000), με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να κινούνται πολύ γρήγορα πάνω

απ'ένα σκελετό σχετικώς ακίνητων πυρήνων, και έτσι να είναι αυτά υπεύθυνα για την συμπεριφορά του μοριακού συστήματος.

Η ΕΞ. (1), σε συνδυασμό με την έκφραση (4) και την προσέγγιση Born-Oppenheimer γράφεται

$$\left[\sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a e^2}{r_{aj}} \right) + \sum_{j>k} \frac{1}{r_{jk}} \right] \Psi(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi(\vec{r}; \vec{R}) \quad (5)$$

Η ΕΞ. (5) είναι γραμμένη σε ατομικές μονάδες (au). Στο σύστημα αυτό η μάζα του ηλεκτρονίου m , το στοιχειώδες φορτίο e και η ποσότης \hbar ανάγονται σε μονάδα³⁶. Η μονάδα μήκους, το bohr, είναι η ακτίνα της πρώτης τροχιάς Bohr στο άτομο του υδρογόνου υποθέτοντας ότι η μάζα του πρωτονίου είναι άπειρη

$$1 \text{ bohr} = a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 1 \text{ au} = 0.529167 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

και η μονάδα ενέργειας, το hartree, είναι το διπλάσιο της ενέργειας ιοντισμού του ατόμου του υδρογόνου, υποθέτοντας άπειρη μάζα πυρήνος

$$1 \text{ hartree} = \frac{m e^4}{\hbar^2} = 1 \text{ au} = 27.21070 \text{ eV} = 627.51 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

Στην ΕΞ. (5) η ηλεκτρονιακή ενέργεια $E_e(\vec{R}) = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ είναι συνάρτηση της γεωμετρίας των πυρήνων και ο συμβολισμός $\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ σημαίνει ότι η Ψ εξαρτάται παραμετρικώς από τις συντεταγμένες $\vec{R}_a, a=1, 2, \dots, M$: για μία ορισμένη κβαντική κατάσταση, η εξίσωση Schrödinger λύνεται τόσες φορές όσες οι υποτιθέμενες γεωμετρίες των πυρήνων. Έκείνη η γεωμετρία είναι σταθερή ("φυσικώς" σωστή) για την όποια η ολική ενέργεια

$$E_\sigma(\vec{R}) \equiv E_e(\vec{R}) + V_{NN} \quad (6)$$

είναι ελάχιστη.

Οι καταστάσεις των διαφόρων συστημάτων (ατομικών, μοριακών) περιγράφονται πλήρως από τις λύσεις της εξίσωσεως Schrödinger

$$\mathcal{H} \Psi_\sigma = E_\sigma \Psi_\sigma, \quad \sigma = 0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

όπου \mathcal{H} ο τελεστής της ΕΞ. (5). Ο αριθμός σ αναφέρεται στο σύνολο των κβαντικών αριθμών και εκφράζει τις στατικές κβαντικές καταστάσεις του συστήματος. Πολύ συχνά ενδιαφερόμαστε αποκλειστικά για την θεμελιακή κατάσταση κάποιου συστήματος (Ψ_0, E_0). Οι "ίδιοσυναρτήσεις" Ψ_σ που αντιστοιχούν στις "ίδιοτιμές" E_σ μπορούν πάντα να διαλεχθούν έτσι ώστε να είναι ορθογώνιες και κανονικοποιημένες μεταξύ τους, δηλαδή

$$\int \Psi_\rho^* \Psi_\sigma d\Omega = \delta_{\rho\sigma} \quad (8)$$

όπου

$$\delta_{\rho\sigma} = \begin{cases} 0, & \rho \neq \sigma & (\text{όρθογωνικότητας}) \\ 1, & \rho = \sigma & (\text{κανονικότητας}) \end{cases}$$

και Ψ_ρ^* η συζυγής μιγαδική της Ψ_ρ . Η ποσότης $d\Omega$ εκφράζει κάποιον γενικευμένο όγκο ως προς τον όποιο γίνεται η ολοκλήρωση, στην προκειμένη περίπτωση ως προς τις συντεταγμένες θέσεως των N ηλεκτρονίων, $d\Omega \equiv dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$.

Συμμετρία εναλλαγής. Αρχή Pauli

Λόγω των ανισοτήτων Heisenberg ένα σωματίο δεν μπορεί να έχει συγχρόνως ορισμένη θέση και όρμη, και η ιδέα της κλασσικής τροχιάς για ένα τέτοιο σωματίο δεν έχει πλέον νόημα. Αυτό επίσης εισηγείται ότι εάν θεωρήσουμε κάποιο σύστημα το όποιο αποτελείται από σω-

ματρία με την ίδια μάζα και τό ίδιο φορτίο, π.χ. ηλεκτρόνια, είναι αδύνατο να διαχωρήσουμε τό ένα σωματίο από τό άλλο, δηλαδή είναι αδύνατο να πούμε ποιά είναι ποιά, διότι ο παρατηρητής δέν είναι δυνατόν να παρακολουθήσει πειραματικά κάποια τροχιά. Στο κβαντικό λοιπόν επίπεδο δύο σωματρία μπορούν να εναλλάξουν τήν θέση τους χωρίς αυτό να είναι δυνατόν να γίνει πειραματικά αντιληπτό. Συνεπώς ή εκβαση κάθε πειράματος είναι ανεξάρτητη από τήν "όνομασία" τών σωματιών. Η αρχή αυτή συμμετρίας έχει θεμελιώδεις συνέπειες στην συμπεριφορά τών φυσικών και χημικών συστημάτων.

Ο τελεστής της εξ. (5) για σύστημα N ηλεκτρονίων περιέχει τίσ 3N χωρικές συντεταγμένες τών ηλεκτρονίων, και επομένως οι ιδιοσυναρτήσεις $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ θά είναι συναρτήσεις αυτών τών συντεταγμένων. Τά ηλεκτρόνια όμως είναι σωματρία "όμοια", ύπακούουν στην αρχή της συμμετρίας εναλλαγής, και επομένως ο τελεστής \hat{H} είναι άμεταβλητος ως προς τήν εναλλαγή συντεταγμένων τών ηλεκτρονίων. Η συμμετρία αυτή αντανακλά απ' εύθείας στίς συναρτήσεις Ψ οι όποιες πρέπει να έχουν ασύμμετρες καθορισμένες ιδιότητες συμμετρίας ως προς τήν εναλλαγή τών συντεταγμένων. Συγκεκριμένα, πρέπει να μετασχηματίζονται σύμφωνα με τίσ μη αναγώγιμες παραστάσεις της συμμετρικής ομάδος $S(N)$ της οποίας τά στοιχεία συμμετρίας είναι οι N! εναλλαγές τών N αντικειμένων³⁷ (έδω ηλεκτρονίων). Αν και ή ανάπτυξη της κβαντικής χημείας είναι δυνατή δίχως τήν έννοια του spin³⁸, είναι απλούστερο και ίσως φυσικότερο ή πληροσορία του spin τών ηλεκτρονίων να "χτιστεί" έκ τών προτέρων στην συνάρτηση Ψ . Αυτό γίνεται με τήν εισαγωγή μιας τετάρτης συντεταγμένης ξ για κάθε ήλεκτρονίο, ή οποία περιγράφει τυπικά τήν κίνηση του spin. Συνεπώς, ή κυματοσυνάρτηση είναι συνάρτηση 4N συντεταγμένων, 3N-θέσεως και n-spin

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \xi_1, \vec{r}_2, \xi_2, \dots, \vec{r}_N, \xi_N)$$

$$\hat{H} \Psi = \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (10)$$

όπου , $X_j = (\vec{r}_j, \xi_j), j = 1, 2, \dots, N$

Η συνάρτηση Ψ δέν είναι πειραματικά παρατηρήσιμη και δέν αποδίδεται σ' αυτήν άμεσο φυσικό νόημα. Η ποσότης όμως

$$|\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 = \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \Psi^*(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

ερμηνεύεται ως πυκνότης πιθανότητας, δηλαδή πιθανότητας ως προς κάποιον γενικευμένο όγκο $d\tau$ στον χώρο τών 4N διαστάσεων. Άρα ή ποσότης

$$|\Psi|^2 d\tau \equiv |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 dX_1 dX_2 \dots dX_N \quad (11)$$

έκφράζει πιθανότητα, τήν όποια έχει τό ήλεκτρονίο 1 να βρεθεί στον χώρο dX_1 , τό ήλεκτρονίο 2 συγχρόνως στον χώρο dX_2 κ.λ.π. Τό γινόμενο $\Psi^* \Psi$ είναι λοιπόν παρατηρήσιμο μέγεθος, π.χ. ή πυκνότης ηλεκτρονίων που μετρείται στην κρυσταλλογραφία, δίνεται από τήν σχέση

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \int |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N$$

Εφαρμόζουμε τώρα τήν αρχή τών όμοίων σωματιών ή τήν συμμετρία εναλλαγής στην ποσότητα $|\Psi|^2$

$$|\Psi(X_1, X_2, \dots, X_k, \dots, X_j, \dots, X_N)|^2 = |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_k, \dots, X_N)|^2$$

Η τελευταία οδηγεί άμέσως στο συμπέρασμα ότι οι έκφράσεις $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_k, \dots, X_N)$ και $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_k, \dots, X_j, \dots, X_N)$ διαφέρουν τό πολύ κατά μία σχέση α , δηλαδή

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_k, \dots, X_j, \dots, X_N) = \exp(i\alpha) \Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_k, \dots, X_N) \quad (12)$$

Μέχρι τώρα δέν έχουν βρεθεί παρά μόνο δύο είδών σωματρία στην φύση: έκείνα για τά όποια $\alpha = 0$ (εξπίνα) και έκείνα για τά όποια $\alpha = \pi$

($\exp(i\pi) = -1$) Όταν $\alpha = 0$, ή Ψ μένει άναλλοίωτη στην εναλλαγή, ή λέμε ότι είναι συμμετρική ως προς τήν εναλλαγή

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_k, \dots, X_j, \dots, X_N) = \Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_k, \dots, X_N)$$

Μιλάμε τότε για σύστημα σωματιών που ύπακούουν στατιστική Bose-Einstein. Όταν $\alpha = \pi$ ή Ψ παρουσιάζει πλήρη άντισυμμετρία ως προς τήν εναλλαγή.

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_k, \dots, X_j, \dots, X_N) = - \Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_k, \dots, X_N)$$

και τότε έχουμε σύστημα σωματιών που ύπακούουν στατιστική Fermi-Dirac.

Σωματρία με spin άκέραιο θετικός αριθμός ή μηδέν ύπακούουν στην στατιστική Bose-Einstein και καλούνται για τόν λόγο αυτόν "μυσοόνια" (H^2, He^4, B^{10}, \dots τά μεσόνια $\pi^{\pm}, p^0, K^{\pm}, \dots$ φωτόνια, σωματριομ). Σωματρία με spin ήμισυ ακεραίο αριθμός ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$) ύπακούουν στην στατιστική Fermi-Dirac και για τόν λόγο αυτόν καλούνται "φερμιόνια" (He^3, C^{13}, \dots τά βαρυόνια P, N, Λ , τά λεπτόνια $e^{\pm}, \mu^{\pm}, \nu_e, \nu_{\mu}$)

Τά ήλεκτρόνια, με spin 1/2, είναι συνεπώς φερμιόνια και ή συνάρτηση Ψ ή όποια τά περιγράφει πρέπει να είναι άντισυμμετρική. Αποτέλεσμα της άντισυμμετρίας είναι ή αρχή του Pauli για συστήματα φερμιονίων, ή όποια λέει ότι "κβαντική κατάσταση δέν μπορεί να καταλαμβάνεται συγχρόνως από περισσότερα τό δύο σωματριομ". Αυτό φαίνεται άμέσως από τήν σχέση (12), για $\alpha = \pi$ (φερμιόνια). Εάν $j = k$

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_j, \dots, X_N) = - \Psi(X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_j, \dots, X_N)$$

ή $\Psi = 0$

Η άντισυμμετρία της συναρτήσεως Ψ είναι ούσιαστική για τήν εξήγηση και κατανοηση φαινομένων όπως ή ενέργεια άνταλλαγής, ή χημικός δεσμός, ή κορεσμός τών πυρηνικών δυνάμεων, μαγνητική σαινόμενα κ.τ.λ. Η δίχτομική αυτή ιδιότης τών σωματιών, μυσόνια ή φερμιόνια, $\alpha = 0$ ή π , ή όποια μπορεί να έκφράζεται τόσο απλά, άποτελεϊ έναν από τούς γενικότερους και ίσως τόν ποιά θεμελιώδη νόμο της φύσεως³⁹.

Μοριακά τροχιακά - Μέθοδος Hartree-Fock

Εκτός από τίσ απλούστερες τών περιπτώσεων, πλήρης λύση της εξίσώσεως Schrödinger, εξ. (5), είναι αδύνατος και αυτό όφείλεται στους όρους r_{jk}^{-1} οι όποιοι έκφράζουν τίσ άπώσεις τών ήλεκτρονίων. Η παράλειψη τών όρων αυτών θά όδηγοϋσε σε τελείως λανθασμένα αποτελέσματα, όχι μόνον ποσοτικά αλλά και ποιοτικά. Για τήν εύρεση συναρτήσεως ή όποια περιγράφει τήν κίνηση N ήλεκτρονίων είναι άνάγκη να καταφύγουμε σε προσεγγιστικές μεθόδους. Σχεδόν όλες αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στην αρχή της "μεταβολής" ή του "ένεργειακού ελαχίστου", ή όποια λέει ότι, "δοθείσης μιας προσεγγιστικής συναρτήσεως $\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ ή όποια ίκανοποιεί τίσ όριακές συνθήκες του συστήματος, ένα άνω όριο της άκριβοϋς ενέργειας της θεμελιακής καταστάσεως, E_0 , μπορεί να βρεθί από τήν σχέση

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_0 \quad (13)$$

Η συνάρτηση Φ είναι κανονικοποιημένη. Παρόμοιες άνισότητες ισχύουν και για τίσ διηγεργμένες καταστάσεις. Η άνισότητα (13) αποδεικνύεται εύκολα²⁸, μάς βεβαιώνει δέ, ότι μόνο όταν $E \rightarrow E_0$ ή $\Phi \rightarrow \Psi_0$

Η αρχή του ελαχίστου της ενέργειας ύπαγορεύει και όρισμένη μεθοδολογία για τόν προσδιορισμό της Φ : διαλέγεται κάποια συνάρτηση ή όποια ύπακούει σ' όρισμένους μαθηματικούς και φυσικούς περιορισμούς (συνθήκες κανονικοποιήσεως, συμμετρίας κ.τ.λ.) και παραμετροποιείται καταλλήλως, δηλαδή $\Phi(X; \eta) = \Phi(X_1, X_2, \dots, X_N; \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_K)$ όπου $\eta_j, j = 1, 2, \dots, K$ τό σύνολο τών παραμέτρων. Η $\Phi(X; \eta)$ εισάγεται στην εξ. (13), ύπολογίζεται ή συναρτησιακή σχέση ενέργειας

$E(\eta) = E(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_K)$ ή όποια και ελαχιστοποιείται βάσει τών σχέσεων

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \lambda_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, K \quad (14)$$

Οι σχέσεις (14) μās επιτρέπουν τόν προσδιορισμό τών παραμέτρων $\lambda_j, j=1, 2, \dots, K$ και οι τελευταίες τόν προσδιορισμό τής Φ .

Είναι γενικώς σωστό ότι όσο αυξάνει ο αριθμός τών παραμέτρων, τόσο βελτιώνεται και η ακρίβεια τής αντιστοίχου ενεργείας. Έάν η αρχική συνάρτηση έχει αρκετά γενική μορφή, και ο αριθμός τών παραμέτρων αυξάνεται δίχως όριο, η συνάρτηση η οποία περιγράφει μιá δ-ρισμένη κατάσταση του συστήματος θα πλησιάζει άσυμπτωτικώς προς τήν αντίστοιχη Ψ η οποία είναι και η ακριβής λύσις τής ΕΣ. (5). Στην "πράξη" όμως, η Φ είναι περιορισμένης μορφής και έτσι σπάνια έχουμε ακριβή λύση τής εξισώσεως Schrödinger. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι και η προσέγγισις τών "μοριακών τροχιακών" τά όποια συνήθως ύπολογίζονται βάσει τής μεθόδου Hartree-Fock (HF). Τό μοντέλο HF έχει ευρύτερο χαρακτήρα και βρίσκει εφαρμογή όχι μόνον στή χημεία, αλλά και στή φυσική τών πυρήνων, τών κρυσταλλικών στερεών και γενικότερα, πολλών σωματίων, τά όποια αποτελούν σταθερό ενεργειακό σύστημα και αντιδρούν μεταξύ τους μέσω κάποιου δυναμικού ενεργείας.

Η βασική ιδέα του μοντέλου HF είναι ότι κάθε σωματίο (έδώ ήλεκτρονίο), κινείται ανεξάρτητα τών άλλων σωματίων σ'ένα δρισμένο "τροχιακό" $\phi_j(X_j)$ η μορφή του όποιου εξαρτάται από τήν μέση κίνηση τών άλλων σωματίων. Στην συνέχεια ύποθέτουμε ότι η συνολική συνάρτηση είναι ένα άπλο γινόμενο (γινόμενο Hartree).

$$\Phi = \phi_1(X_1)\phi_2(X_2)\dots\phi_N(X_N) \quad (15)$$

Τά τροχιακά $\phi_j(X_j), j=1, 2, \dots, N$ είναι μονοηλεκτρονιακές συναρτήσεις και περιγράφουν τήν κίνηση ενός ήλεκτρονίου με συντεταγμένες (x_j, y_j, z_j, ξ_j) . Η παρουσία τής συντεταγμένης του spin ξ στις συναρτήσεις $\phi_j, j=1, 2, \dots, N$ είναι ή αίτια για τήν όνομασία τών συναρτήσεων αυτών "τροχιακά spin". Η συνάρτηση (15) στερεείται τής βασικής ιδιότητος τής συμμετρίας éναλλαγής και ειδικότερα τής αντισυμμετρίας. Ο άπλοστερος τρόπος προβολής τής αντισυμμετρικής συνιστώσεως τής Φ από τό μη συμμετρικό γινόμενο $\phi_1(X_1)\phi_2(X_2)\dots\phi_N(X_N)$ είναι ο μετασχηματισμός του τελευταίου σε μορφή όρίζουσας (όρίζουσα Slater).

$$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N) \equiv (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_1(X_2) & \dots & \phi_1(X_N) \\ \phi_2(X_1) & \phi_2(X_2) & \dots & \phi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(X_1) & \phi_N(X_2) & \dots & \phi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (16)$$

Η συνάρτηση (16) είναι γραμμικός συνδυασμός $N!$ γινόμενων Hartree τά όποια αντιστοιχούν σε $N!$ τρόπους κατανομής τών N ήλεκτρονίων μεταξύ τών N τροχιακών spin. Η μαθηματική έκφρασις τής προσεγγιστικής συναρτήσεως Φ με τήν μορφή όρίζουσας éκπληρώνει αυτομάτως τούς περιορισμούς αντισυμμετρίας (έναλλαγή δύο ήλεκτρονίων σημαίνει éναλλαγή δύο στηλών ή γραμμών με αποτέλεσμα τόν πολλαπλασιασμό τής όρίζουσας με -1) καθώς και τής πλήρους ίσοδυναμίας τών ήλεκτρονίων.

Με τήν προϋπόθεση ότι τά τροχιακά spin $\phi_j(X_j), j=1, 2, \dots, N$ είναι κανονικοποιημένα και όρθογωνικά μεταξύ τους

$$\int \phi_j^*(X) \phi_k(X) dX = \delta_{jk} \quad (17)$$

ο παράγων $(N!)^{-1/2}$ στήν σχέση (16) είναι άπλως σταθερά κανονικοποίησης τής Φ

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (18)$$

όα περιορισθούμε τώρα σε συστήματα τά όποια βρίσκονται σε θεμελιακή ενεργειακή κατάσταση, αποτελούνται από άρτιο αριθμό ήλεκτρονίων $N=2n$ και δέν έχουν ασύζευκτα ήλεκτρόνια (συστήματα κλειστής στιβάδος). Οι τελευταίες δύο συνθήκες éκπληρώνονται άπ' όλα

σχεδόν τά μόρια (έξαιρούνται όρισμένα μόρια όπως π.χ. τά O_2, NO_2 τά όποια στήν θεμελιακή τους κατάσταση έχουν ασύζευκτα ήλεκτρόνια). Κάτω από τίς συνθήκες αυτές, και χωρίς να χάνεται τίποτα από τήν γενικότητα, τά τροχιακά spin $\phi_j, j=1, 2, \dots, N$ μπορούν να θεωρηθούν ως γινόμενα δύο συναρτήσεων, μιáς χωρικής, ψ , η όποια καλεϊται "χωρικό τροχιακό" ή άπλως τροχιακό και μιáς συναρτήσεως spin, α ή β .

$$\phi_j = \psi_j(\vec{r})\alpha \text{ ή } \psi_j(\vec{r})\beta$$

Οι συναρτήσεις spin $\alpha(1/2, 1/2)$ και $\beta(1/2, -1/2)$ περιγράφουν ήλεκτρόνια με κβαντικούς άριθμούς spin $m_s = 1/2$ και $m_s = -1/2$ αντίστοιχως. Κάθε συνάρτησις $\psi_j, j=1, 2, \dots$ έχει τήν δυνατότητα να περιγράφει τήν χωρική κατανομή δύο ήλεκτρονίων με διαφορετικό spin σύμφωνα με τήν αρχή Pauli. Με τόν τρόπο αυτό, οι χωρικές συναρτήσεις περιορίζονται σε $N/2 = n$ αντί $2n$ για τήν περιγραφή τών $2n$ ήλεκτρονίων. Με τίς προϋποθέσεις αυτές οι όρίζουσα (16) διαμορφώνεται

$$\Phi(\alpha, \beta) = \left[\frac{(2n)!}{(n!)^2} \right]^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(\alpha)\psi_1(\beta)\alpha\beta & \dots & \psi_n(\alpha)\psi_n(\beta)\alpha\beta \\ \psi_1(\alpha)\psi_1(\beta)\beta\alpha & \dots & \psi_n(\alpha)\psi_n(\beta)\beta\alpha \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\alpha)\psi_n(\beta)\alpha\alpha & \dots & \psi_n(\alpha)\psi_n(\beta)\alpha\alpha \\ \psi_n(\alpha)\psi_n(\beta)\beta\beta & \dots & \psi_n(\alpha)\psi_n(\beta)\beta\beta \end{vmatrix} \quad (19)$$

όπου, ο συμβολισμός $\psi_j(k)$ αντικαθιστά τόν $\psi_j(\vec{r}_k)$ για τήν χωρική περιγραφή του ήλεκτρονίου k , από τήν συνάρτησις ψ_j . Τό ίδιο νόημα αποδίδεται και στα σύμβολα $\alpha(k)$ ή $\beta(k)$ για τήν περιγραφή τής κινήσεως spin. Οι συναρτήσεις α και β ικανοποιούν τίς σχέσεις

$$\left. \begin{aligned} \int \alpha^* \alpha d\xi &= \int \beta^* \beta d\xi = 1 \\ \int \alpha^* \beta d\xi &= \int \beta^* \alpha d\xi = 0 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Αντικαθιστώντας τήν συνάρτηση (19) στήν σχέση (13) και κάνοντας χρήσι τών σχέσεων (17) και (20), επιτυγχάνεται για τήν όλική éνεργεια του συστήματος ή έκφραση

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau \left[\sum_{j=1}^{2n} \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{aj}} \right) + \sum_{j,k} \frac{1}{r_{jk}} \right] \Phi(\alpha, \beta) d\tau \\ &+ \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \\ &= 2 \sum_{j=1}^n f_{jj} + \sum_{j,k} (E_{jk}^J - K_{jk}) + \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \end{aligned} \quad (21)$$

$$f_{jj} = \int \psi_j^*(1) f(1) \psi_j(1) d\tau(1) \quad (22)$$

$$f(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \quad (23)$$

Η ποσότης $f(1)$ είναι μονοηλεκτρονιαικός τελεστής ο όποιος éκφράζει τήν κινητική, και δυναμική éνεργεια ενός όποιουδήποτε ήλεκτρονίου στο ήλεκτρικό πεδίο τών n πυρήνων.

$$\begin{aligned} J_{jk} &= \int \psi_j^*(1) \psi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_k(2) d\tau(1, 2) \\ &= \int \psi_j^*(1) \int \psi_k(2) \psi_j(1) d\tau(1) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} K_{jk} &= \int \psi_j^*(1) \psi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(1) \psi_j(2) d\tau(1, 2) \\ &= \int \psi_j^*(1) \int \psi_k(1) \psi_j(2) d\tau(1) \end{aligned} \quad (25)$$

Ο₂, ΝΟ₂ τὰ τρόνια). Κά- θό τήν γενι- θούν ως γι- "χωρικό β.

Οι ποσότητες J_{jk} και K_{jk} ονομάζονται ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής αντίστοιχως. Οι μονοηλεκτρονικοί τελεστές J_k⁽¹⁾ και K_k⁽¹⁾ ορίζονται από τις σχέσεις

$$\left. \begin{aligned} J_k^{(1)}\psi(a) &= \left[\int \psi_k^*(r) \frac{1}{r} \psi_k(r) d\sigma(r) \right] \psi(a) \\ K_k^{(1)}\psi(a) &= \left[\int \psi_k^*(r) \frac{1}{r} \psi(r) d\sigma(r) \right] \psi_k(a) \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Τό ολοκλήρωμα J_k εκφράζει τήν ενέργεια άπόσεως κατά Coulomb μεταξύ των μονοηλεκτρονικών πυκνοτήτων |ψ_k⁽¹⁾|² dσ(u) και |ψ_k⁽²⁾|² dσ(r). Τό ολοκλήρωμα ανταλλαγής K_{jk} δέν έχει κλασσική έννοια και είναι αποτέλεσμα της αντισυμμετρίας της συναρτήσεως Φ(1,2,...N)

Δοθέντων των συναρτήσεων ψ_j, j=1,2,...n οι ποσότητες E και Φ μπορούν να υπολογιστούν. Αλλά οι συναρτήσεις αυτές είναι άγνωστες, πρέπει δε να βρεθούν εκείνες οι ψ_j, j=1,2,...n οι οποίες ελαχιστοποιούν τήν ενέργεια E, και βάσει της αρχής του ελαχίστου δίνουν τήν καλλίτερη συνάρτηση Φ. Η E=E(ψ₁, ψ₂, ..., ψ_n), E.E. (21).

Είναι συνάρτηση των συναρτήσεων ψ_j, j=1,2,...n οι οποίες μεταβαλλόμενες κατάλληλα ελαχιστοποιούν τήν E. Τό αποτέλεσμα αυτό της ελαχιστοποίησης είναι οι συνθήκες²⁶

$$\left[f(1) + \sum_{j=1}^n (2J_{jk}^{(1)} - K_{jk}^{(1)}) \psi_k^{(j)}(1) \right] \psi_k^{(j)}(1) = \epsilon_k \psi_k^{(j)}(1), \quad k=1,2,\dots,n$$

ή
$$\mathcal{F}(1) \psi_k^{(j)}(1) = \epsilon_k \psi_k^{(j)}(1) \quad (27)$$

όπου,
$$\mathcal{F}(1) = f(1) + \sum_{j=1}^n (2J_{jk}^{(1)} - K_{jk}^{(1)}) \quad (28)$$

Οι εξισώσεις (27) γνωστές με τήν ονομασία "κανονικές εξισώσεις Hartree-Fock", έπροτάθηκαν συγχρόνως από τους Slater¹⁴ και Fock¹⁵. Αποτελούν τήν βάση των μοριακών υπολογισμών για τήν βαθύτερη κατανοήση της συμπεριφοράς των μορίων, και σχεδόν πάντα τήν αρχή πολυπλοκώτερων υπολογισμών^{28, 29}.

Ο μονοηλεκτρονικός τελεστής F ονομάζεται τελεστής Fock. Ε_k είναι η ενέργεια του τροχιακού ψ_k και σύμφωνα με τό θεώρημα Koopmans¹⁶, η -ε_k εκφράζει τήν ενέργεια άποσπάσεως ενός ηλεκτρονίου από τό τροχιακό ψ_k. Οι ενέργειες αυτές λανθασμένα μπορούν να μετροθούν ά- π'εύθείας με τήν μέθοδο της ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας^{10, 11}.

Χρησιμοποιώντας τους όρισμούς (23) και (26) για τους τελεστές f, J και K οι εξισώσεις HF γράφονται αναλυτικότερα ως εξής:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{a1}} + 2 \sum_{j=1}^n \int d\sigma(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{r} (1 - P_{12}) \psi_j(r) \right] \psi_k^{(1)}(1) = \epsilon_k \psi_k^{(1)}(1) \quad (21)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] \psi_k^{(1)}(1) + 2 \sum_{j=1}^n \int \psi_k^{(1)}(1) \psi_j^{(2)}(r) \frac{1}{r} d\sigma(r) - \quad (22)$$

$$- \sum_{j=1}^n \int \psi_j^{(1)}(1) \psi_j^*(r) \psi_k^{(2)}(r) \frac{1}{r} d\sigma(r) = \epsilon_k \psi_k^{(1)}(1) \quad (23)$$

Ο τελεστής P₁₂ άπλως εναλλάσσει τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων 1 και 2

$$P_{12} \psi_j^{(2)}(r) \psi_k^{(1)}(1) = \psi_j^{(1)}(1) \psi_k^{(2)}(r)$$

και είναι υπεύθυνος για τήν μετατροπή των εξισώσεων HF σε εξισώσεις "ψευδοϊδιοτιμής" όπως αυτό φαίνεται καθαρά από τήν έκφραση (29). Η ποσότης

$$U(1) = 2 \sum_{j=1}^n \int d\sigma(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{r} (1 - P_{12}) \psi_j(r) \quad (24)$$

ονομάζεται δυναμικό HF.

Η φυσική έρμηνεία των εξ. (27) ή (29) είναι άπλή: "εκφράζουν τήν κίνηση ενός ηλεκτρονίου στο θετικό ηλεκτρικό πεδίο των στατικών πυρήνων, και στο άρνητικό πεδίο τό όποιο όφείλεται στην κατανομή όλων των ύπολοίπων ηλεκτρονίων".

Η λύση των εξισώσεων HF για τόν υπολογισμό των συναρτήσεων ψ_j, j=1,2,...n, δέν είναι άπλή, και αυτό όφείλεται στον παράγοντα U ό όποιος είναι συνάρτηση των άγνωστων ψ_j, j=1,2,...n. Τό πρόβλημα συνήθως αντιμετωπίζεται με τήν μέθοδο του άυτοσυνεπούς πεδίου (SCF):

1. Υποθέτουμε μιά σειρά από συναρτήσεις ψ_j⁽⁰⁾, j=1,2,...n οι οποίες πληρούν τούς γενικούς περιορισμούς.
2. Υπολογίζουμε τό δυναμικό U⁽⁰⁾, λύνουμε τις εξισώσεις (29) και υπολογίζουμε μιά καινούργια σειρά συναρτήσεων ψ_j⁽¹⁾, j=1,2,...n.
3. Συγκρίνονται οι ψ_j⁽⁰⁾ με τις ψ_j⁽¹⁾, j=1,2,...n. Εάν ψ_j^{(0) ≈ ψ_j⁽¹⁾, j=1,2,...n (ισότητα των συναρτήσεων ως προς κάποια προκαθορισμένη ακρίβεια), οι ζητούμενες λύσεις είναι οι ψ_j⁽¹⁾, j=1,2,...n. Εάν ψ_j^{(0) ≠ ψ_j⁽¹⁾ υπολογίζεται τό δυναμικό U⁽¹⁾ βάση των ψ_j⁽⁰⁾, j=1,2,...n και ό κύκλος επαναλαμβάνεται. Ο κύκλος των υπολογισμών διακόπτεται όταν οι συναρτήσεις του ν-οστού κύκλου είναι ταυτόσημες με εκείνες του (ν-1) κύκλου.}}

Η όλη πορεία μπορεί να παρασταθθ διαγραμματικώς

$$\psi_j^{(0)} \rightarrow U^{(0)} \rightarrow \psi_j^{(1)} \rightarrow U^{(1)} \rightarrow \psi_j^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow \psi_j^{(n-1)} \rightarrow U^{(n-1)} \rightarrow \psi_j^{(n)} \equiv \psi_j$$

Η ενέργεια ε_k του τροχιακού ψ_k επιτυγχάνεται κατ'εύθειαν από τις εκφράσεις (27) λαμβάνοντας υπ'όψιν τήν ορθοκανονικότητα των ψ_j, j=1,2,...n

$$\epsilon_k = \int \psi_k^*(1) \mathcal{F}(1) \psi_k^{(1)}(1) d\sigma(1) = f_{kk} + \sum_{j=1}^n (2J_{jk}^{(1)} - K_{jk}^{(1)}) \quad (31)$$

Η συνολική ενέργεια του συστήματος, ενέργεια HF, E_{HF} δίνεται από τις εξής διαφορετικές σχέσεις: η πρώτη είναι η (21), η όποια επαναλαμβάνεται για σαφήνεια

$$\begin{aligned} E_{HF} &= 2 \sum_{j=1}^n f_{jj} + \sum_{j,k} (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \\ &= 2 \sum_{j=1}^n \epsilon_j - \sum_{j,k} (2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \\ &= \sum_{j=1}^n (\epsilon_j - f_{jj}) + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \end{aligned} \quad (32)$$

Από τήν δεύτερη έκφραση της ενεργείας στις σχέσεις (32) είναι φανερό ότι η συνολική ηλεκτρονιακή ενέργεια ενός συστήματος 2N ηλεκτρονίου στην προσέγγιση HF δέν είναι άπλως τό άθροισμα των επί με- ρους ενεργειών των N κατειλημμένων μοριακών τροχιακών ψ_j, j=1,2,...n.

Στό σημείο αυτό ίσως είναι σκόπιμο να δώσουμε ένα παράδειγμα ενός σχετικά άπλου μοριακού συστήματος, π.χ. τό διατομικό μόριο LiH με τέσσερα ηλεκτρόνια. Η θεμελιακή του ενεργειακή κατάσταση περιγράφεται από τό φασματοσκοπικό σύμβολο X¹Σ⁺ με αντίστοιχη συνάρτηση τήν όρίζουσα

$$\Phi(1,2,3,4) = (4!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(4)\alpha(4) \\ \psi_1(1)\beta(1) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_1(4)\beta(4) \\ \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(4)\alpha(4) \\ \psi_2(1)\beta(1) & \psi_2(2)\beta(2) & \psi_2(3)\beta(3) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

αντίστοιχη της (19) με $\psi_j, j=1, 2$. Η συνολική ενέργεια HF του LiH βάσει της σχέσεως (32) δίνεται από την έκφραση

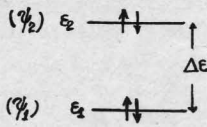
$$E_{HF} = 2f_H + 2f_{22} + J_H + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12} + \frac{3}{r_{LiH}}$$

όπου r_{LiH} η απόσταση των πυρήνων Li και H εκφρασμένη σε α.u. Οι ενέργειες των κατειλημμένων τροχιακών ψ_1 και ψ_2 δίνονται από την εξ. (31)

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 &= f_H + J_H + 2J_{12} - K_{12} \\ \epsilon_2 &= f_{22} + J_{22} + 2J_{12} - K_{12} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Οι εκφράσεις f, J και K έχουν οριστεί με τις εξ. (22), (24) και (25) αντίστοιχως. Το τροχιακό ψ_2 βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα (είναι ποιο άρνητικό) από το ψ_1 , η δε διαφορά ενέργειας Δε βάσει των εξ. (33) είναι:

$$\Delta\epsilon = (f_{22} - f_H) + (J_{22} - J_H) > 0, \quad \text{σχ. 1}$$



Σχ. 1

Διαγραμματική περιγραφή της θεμελιακής ηλεκτρονιακής καταστάσεως του LiH.

Η ηλεκτρονιακή κατανομή του LiH στην προσέγγιση μοριακών τροχιακών συμβολίζεται με την έκφραση $(\psi_1)^2(\psi_2)^2$.

Η απ'ευθείας (άριθμητική) λύση των εξισώσεων HF προς το παρόν δέν είναι δυνατή παρά μόνον για άτομα, των οποίων η σφαιρική συμμετρία επιτρέπει την αναγωγή των εξ. (27) σε εξισώσεις μιας διαστάσεως.

Για μόρια, προσεγγιστικές ή και ακριβείς λύσεις των εξισώσεων HF επιτυγχάνονται με την μέθοδο Roothaan-Hall^{17, 18}. Κατ'αυτήν, οι άγνωστες συναρτήσεις $\psi_j, j=1, 2, \dots, n$ αναπτύσσονται σε σειρά

$$\psi_k(x) = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu k} \chi_{\mu}(x), \quad k=1, 2, \dots, n \quad (34)$$

όπου $[\chi_{\mu}]_{\mu=1}^n$ γνωστές συναρτήσεις, π.χ. "ατομικά τροχιακά", και $c_{\mu k}$ προσδιορίσιμοι συντελεστές. Χρησιμοποιώντας τις εξ. (34) οι εξισώσεις HF μετασχηματίζονται

$$\begin{aligned} F^{(1)} \psi_k(x) &= \epsilon_k \psi_k(x) \\ \text{ή} \quad F^{(1)} \sum_{\mu=1}^n c_{\mu k} \chi_{\mu}(x) &= \epsilon_k \sum_{\mu=1}^n c_{\mu k} \chi_{\mu}(x), \quad k=1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

Πολλαπλασιασμός εξ. άριστων και των δύο μελών της τελευταίας με χ_{μ}^* και ολοκλήρωση δίνει

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu k} \int \chi_{\mu}^*(x) F^{(1)} \chi_{\mu}(x) dx = \epsilon_k \sum_{\mu=1}^n c_{\mu k} \int \chi_{\mu}^*(x) \chi_{\mu}(x) dx \quad (35)$$

Οι μήτρες Fock, F , και επικαλύψεως, Δ , διαστάσεων $n \times n$, ορίζονται με τα μητροστοιχεία $F_{\mu\lambda}$ και $\Delta_{\mu\lambda}$ αντίστοιχως:

$$\left. \begin{aligned} F_{\mu\lambda} &\equiv \int \chi_{\mu}^*(x) F^{(1)} \chi_{\lambda}(x) dx \\ \Delta_{\mu\lambda} &\equiv \int \chi_{\mu}^*(x) \chi_{\lambda}(x) dx \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Οι εξ. (35) σε συνδυασμό με τους τελευταίους ορισμούς δίνουν

$$\sum_{\mu=1}^n F_{\mu\lambda} c_{\mu k} = \epsilon_k \sum_{\mu=1}^n \Delta_{\mu\lambda} c_{\mu k}, \quad k=1, 2, \dots, n \quad (37)$$

Οι εξ. (37) γράφονται ποιο συμπυκνωμένα και κομψότερα με συμβολισμό μήτρων

$$F C_k = \epsilon_k \Delta C_k, \quad k=1, 2, \dots, n \quad (38)$$

όπου $C_k = \begin{pmatrix} c_{1k} \\ c_{2k} \\ \vdots \\ c_{nk} \end{pmatrix}$, μήτρα μίας στήλης.

Οι εξ. (38) είναι οι αντίστοιχες εξισώσεις HF εκφρασμένες σε μορφή μήτρων ως προς τις συναρτήσεις $[\chi_{\mu}]_{\mu=1}^n$.

Η μήτρα Fock, F , είναι συνάρτηση των άγνωστων συντελεστών $C_k, k=1, 2, \dots, n$ και για την λύση των εξ. (38) καταφεύγουμε πάλι στην μέθοδο SCF:

- Υποτίθεται, ή υπολογίζονται προσεγγιστικά, ένα σύνολο συντελεστών $C_k^{(0)}, k=1, 2, \dots, n$ ως προς μία τάξη γνωστών συναρτήσεων $[\chi_{\mu}]_{\mu=1}^n$.
- Υπολογίζονται τα μητροστοιχεία $F_{\mu\nu}$, $\Delta_{\mu\nu}$ και συναρμολογούνται οι μήτρες $F^{(0)}$ και Δ .
- Διαγωνιοποιούνται οι εξ. (38), υπολογίζεται ένα καινούργιο σύνολο συντελεστών $C_k^{(1)}, k=1, 2, \dots, n$ και συγκρίνονται με το προηγούμενο $C_k^{(0)}, k=1, 2, \dots, n$. Ο κύκλος επαναλαμβάνεται μέχρις ότου

$$C_k^{(j)} \sim C_k^{(j+1)}$$

Διαγραμματικώς έχουμε:

$$C_k^{(0)} \rightarrow F^{(0)} \rightarrow C_k^{(1)} \rightarrow \dots \rightarrow C_k^{(j-1)} \rightarrow F^{(j-1)} \rightarrow C_k^{(j)} \equiv C_k \quad (39)$$

θεωρητικώς, μόνον όταν $n \rightarrow \infty$ οι λύσεις των εξ. (35) και (27) ταυτίζονται πρακτικώς όμως, πεπερασμένος αριθμός κατάλληλα διαλεγμένων συναρτήσεων χ_{μ} οδηγεί σε σύγκλιση. Για το είδος των συναρτήσεων, καθώς και για τον τρόπο διαλογής των στην κάθε περίπτωση παραπέμπουμε στην βιβλιογραφία²⁷⁻²⁹. Στην περίπτωση που ο αριθμός και το είδος των συναρτήσεων χ_{μ} πρακτικώς ταυτίζει τις λύσεις των εξ. (27) με εκείνες των εξ. (38), οι τελευταίες ονομάζονται "λύσεις HF" σε διάκριση από τις "λύσεις SCF", οι οποίες ενώ έχουν αυτοσυνέπεια σύμφωνα με το σχήμα (39), ο αριθμός ή και το είδος των χ_{μ} δέν εΐτανε ικανός για πλήρη σύγκλιση προς το όριο HF. Συνοπτικά, οι λύσεις SCF δέν είναι παρά προσέγγισης των HF.

Το είδος των υπολογισμών που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα γίνονται σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, με την βοήθεια αρκετά πολυπλόκων προγραμμάτων³²⁻³⁴ και η μεγάλη πρόοδος της τελευταίας δεκαετίας στους κβαντικούς υπολογισμούς, είναι παράλληλη εκείνης των ηλεκτρονικών υπολογιστών.

Ενέργεια συσχετίσεως

Η πειραματική ενέργεια E_{exp} ενός μοριακού συστήματος μπορεί να γραφεί σαν άθροισμα επί μέρους ενεργειών

$$\begin{aligned} E_{exp} &= E_{HF} + E_{corr} + E_{rel} + E' \\ &= E + E_{rel} + E' \end{aligned} \quad (40)$$

όπου, E η ακριβής ιδιοτιμή της εξ. (5) για μιά ορισμένη κβαντική κατάσταση, E_{rel} η σχετικιστική ενέργεια λόγω της ύψηλης ταχύτητας ορισμένων ηλεκτρονίων και E' η ενέργεια μηδενός των πυρήνων ($E' = 0$ για άτομα). Η ποσότης E_{corr} , καλείται ενέργεια "συσχετίσεως" (correlation). Η συσχέτιση αναφέρεται στο είδος της κινήσεως των ηλεκτρονίων. Προφανώς, η διάσπαση της ενέργειας σύμφωνα με την σχέση (40) είναι αυθαίρετη, και η μόνη ποσότης που μπορεί να μετρηθ΄ απ'εΐθείας και δίχως ασάφειες είναι η E_{exp} . Ας εξετάσουμε καλλίτερα τις E_{corr} και E_{rel} .

(37) Από την σχέση (40) είναι φανερό ότι,

$$E = E_{HF} + E_{corr} \quad (41)$$

(38) Η όψη του ελαχίστου της ενέργειας μάς βεβαιώνει ότι η E_{HF} είναι πάντοτε μεγαλύτερη της E , και αυτό σημαίνει ότι η E_{corr} είναι πάντοτε ποσότης αρνητική. Ακριβέστερα η E_{corr} ορίζεται ως εξής⁴⁵:

"Η ενέργεια συσχέτισως για μία ορισμένη κβαντική κατάσταση και ως προς ορισμένο ενεργειακό τελεστή H , είναι η διαφορά μεταξύ της άκριβους (ίδιοτιμής E του \mathcal{H} και της τιμής E_{HF} στην προσέγγιση HF , για την θεωρούμενη κατάσταση".

Από την σχέση (41) φαίνεται ότι η ενέργεια συσχέτισως είναι μαθηματική ποσότης, η οποία απλώς μάς καθορίζει ποσοτικώς το λάθος της προσέγγισως του μοντέλου HF ως προς τον θεωρούμενο τελεστή \mathcal{H} , εξ. (5). Για σχετικά ελαφρούς πυρήνες $Z \leq 7$, οι σχετικιστικές διαφύσεις⁴⁶, E_{rel} , είναι μικρότερες της E_{corr} , κατά περίπου μία τάξη μεγέθους⁴⁶, αξιάνουν όμως γρήγορα με την αύξηση του ατομικού αριθμού Z , και για $Z > 13$, $E_{rel} > E_{corr}$. Παρ'όλα αυτά, οι σχετικιστικές διορθώσεις δεν αποτελούν σημαντικό πρόβλημα στους κβαντικούς χημικούς υπολογισμούς, διότι προέρχονται ως επί το πλεον από τις κινήσεις των εσωτερικών ηλεκτρονίων των ατόμων (τροχιακά 1S), των οποίων η συνεισφορά στα χημικά φαινόμενα είναι άμελητα.

Η E_{corr} δεν υπερβαίνει συνήθως το 1% της ενέργειας E και άνω εξαίρεσει κανείς την E_{rel} , άμελητα εξ'άλλου για ελαφρούς πυρήνες, η E_{HF} έγκλειει το 99% της πειραματικής ενέργειας, E_{exp} . Η ακρίβεια αυτή ως προς την ενέργεια (η οποία όμως δεν αντακλά στην αντίστοιχη συνάρτηση) εντυπωσιάζει, αν σκεφθεί κανείς ότι το μοντέλο HF , δεν είναι παρά μοντέλο ανεξαρτήτου κινήσως, και δεν παίρνει άμεσα υπ'όψιν της αλληλεπιδράσεως (συσχετισμού) των ηλεκτρονίων. Όμως, το 1% αυτό της ενέργειας, σημαντικό σε χημική κλίμακα π.χ. κυμαίνεται μεταξύ 50-250 kcal/mol⁻¹ για συστήματα έως και 10 ηλεκτρονίων, δεν περιορίζεται στο εσωτερικό των ατόμων, όπως η E_{rel} , αλλά επηρεάζει εξ ίσου τις κινήσεις των ηλεκτρονίων σθένους τα οποία με την σειρά τους είναι υπεύθυνα για την "χημεία" του συστήματος. Πλήρης υπολογισμός της E_{corr} , προϋποθέτει την άκριβή λύση Ψ της εξισώσεως Schrödinger, εξ. 5, και κατ'αναλογία προς την σχέση (41) μπορούμε να γράψουμε

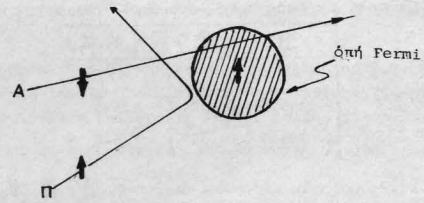
$$\Psi = \Psi_{HF} + \Psi_{corr}$$

όπου $\Psi_{HF} \equiv \Phi$, εξ. (15) και Ψ_{corr} η διόρθωση της Ψ_{HF}

δεν πρόκειται να εκθέσουμε εδώ μεθόδους υπολογισμού της Ψ_{corr} για δύο λόγους: α) οι μέθοδοι αυτές είναι αρκετά πολύπλοκοι μαθηματικώς, και β) το μοντέλο HF είναι γενικώς μία καλή προσέγγιση που οι εξισώσεις του έγκλειουν τεράστια πληροφορία για τα περισσότερα από τα χημικά συστήματα. Για μεθόδους υπολογισμού της συναρτήσεως συσχέτισως Ψ_{corr} παραπέμπουμε στην βιβλιογραφία²⁵⁻²⁹

Μπορεί όμως να δοθεί μία ουσική εξήγηση της προελεύσεως της ενέργειας συσχέτισως: οι εξισώσεις HF , εξ. (27), περιγράφουν την κίνηση ενός ηλεκτρονίου σ'ένα δυναμικό ενέργειας Coulomb και ανταλλαγής. Ο τρόπος υπολογισμού του δυναμικού αυτού είναι τέτοιος, ώστε οι κινήσεις των ηλεκτρονίων περιγράφονται ποιά "ομαλά" απ'ότι είναι στην πραγματικότητα, έχουμε δηλαδή μία υποβάθμιση της κινητικής των ενεργειών. Ειδικότερα, άπωσεις ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλο spin (↑↓)

δεν λαμβάνονται σωστά υπ'όψιν, αντίθετος δέ, ηλεκτρόνια με παράλληλο spin (↑↑) άπωθούνται ισχυρά και αυτό όφειλεται στην αντισυμμετρία της συναρτήσεως. Η εικόνα ενός ηλεκτρονίου όπως παρουσιάζεται μέσα από τις εξισώσεις HF είναι περίπου η ακόλουθη: καθώς κινείται μέσα στην θέλασση των υπολοίπων ηλεκτρονίων, άπωθει ηλεκτρόνια με παράλληλο spin, κινούμενο το όποιο γραονικά ονομάζεται "όψη Fermi", αλλά άσπνει να πληρώσει περισσότερο απ'ότι η δύναμις άπωσεως Coulomb θα τό επέτρεπε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin, Εχ. 2. Η άνικανότητα αυτή του μοντέλου για την δημιουργία αντίστοιχης "όψης Coulomb" για τα ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin είναι και η βασική αίτία της ενέργειας συσχέτισως.



Εχ. 2

Σχηματική παράσταση της "όψης Fermi". Α και Β τροχίες ηλεκτρονίων με spin παράλληλο και αντιπαράλληλο ως προς το έξεταζόμενο ηλεκτρόνιο, αντίστοιχως. Το ηλεκτρόνιο της τροχιάς Γ "άνακλάται" από την όψη Fermi.

Παρατηρήσεις

Οι κβαντικοί υπολογισμοί τούς οποίους αναφέραμε εδώ δεν χρησιμοποιούν καθόλου πειραματικά δεδομένα, εκτός από ορισμένες θεμελιώδεις σταθερές, όπως η σταθερά Planck \hbar το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου e κ.λ.π. Το είδος των υπολογισμών αυτών καλούνται "ab initio", σε αντιπαράβολή κβαντικών υπολογισμών οι όποιοι χρησιμοποιούν πειραματικά δεδομένα και ονομάζονται "ήμεμπειρικοί". Στους τελευταίους άνήκουν υπολογισμοί γνωστοί με τις συντομογραφίες Eückel, CNDO, INDO, MINDO/3 κ.λ.π. και οι όποιοι δεν πρόκειται να μάς άπασχολήσουν καθόλου. Άπλως θ' αναφέρουμε ότι οι ήμεμπειρικοί υπολογισμοί έφτανε τό άποτέλεσμα προσπάθειας να βρεθούν τρόποι λιγώτερο κοπιαστικοί απ'ότι εκείνοι των υπολογισμών ab initio, για την πρόβλεψη και κατανόηση πολύπλοκων μοριακών συστημάτων. Η μέχρι τόρα έπιτυχία τους είναι συζητήσιμη.

Τά τελευταία δέκα χρόνια η βιβλιογραφία των υπολογισμών ab initio έχει αύξηθι με ταχύτητα έκθετική, πράγμα που όφειλεται στην μεγάλη βελτίωση των μαθηματικών μεθόδων, αλλά και στην τεράστια έξάπλωση των ψηφιακών ηλεκτρονικών υπολογιστών. Πλήρης βιβλιογραφία, από τό 1927 (υπολογισμός του H_2^+) μέχρι τό 1974, για ab initio υπολογισμούς κάθε έπιπέδου άκριβείας, SCF, HF ή σχεδόν HF, καθώς και πέρα από HF (υπολογισμός της Ψ_{corr}) δίνονται στις παραπομπές 47, 48. Η αύξηση του αριθμού των κβαντικών υπολογισμών στην χημεία, όφειλεται έπίσης στην πεποίθηση ότι μία άκριβής συνάρτηση περιέχει σχεδόν όλη την πληροφορία συμπεριφοράς του συστήματος, είτε αυτή μπορεί να έπιτευχθεί πειραματικώς, είτε όχι. Τά μέχρι τόρα άποτελέσματα οάινεται να έπαληθεύουν την πεποίθηση αυτή κατά τρόπο άδιαφιλονίκητο. Πρέπει όμως ν' αναφερθούν δύο πράγματα: 1) υπολογισμοί ύψηλης άκριβείας ($\Psi_{HF} + \Psi_{corr}$) είναι φοβερά δύσκολοι όταν τό σύστημα περιέχει περισσότερα των δέκα ηλεκτρονίων. Για μεγαλύτερα συστήματα είναι δυνατοί μόνο υπολογισμοί έπιπέδου άκριβείας HF ή σχεδόν HF και για ακόμη μεγαλύτερα, έπιπέδων SCF. 2) ο κβαντικός υπολογισμός άφορά κπο σύστημα σε κενό και θερμοκρασία (T) άπολύτου μηδένος. Ο παράγων T δεν υπεισέρχεται στον τελεστή \mathcal{H} , και αυτό είναι φυσικό διότι η θερμοκρασία είναι ποσότης που είσάγεται μακροσκοπικώς. Τό γεγονός ότι η τελευταία δεν λαμβάνεται υπ'όψιν ένοχλει έλάχιστα, διότι οι διαφορές ενέργειας μεταξύ των κβαντικών έπιπέδων του συστήματος είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερες του $\sim kT$.

Για παράδειγμα, αναφέρουμε μερικά από τά άποτελέσματα τεσσάρων υπολογισμών σχεδόν έπιπέδου HF στους πίνακες I, II, III και IV για τά μόρια H_2O^{49} , CH_4^{50} , LiF^{51} και NH_3^{52} αντίστοιχως.

ΠΙΝΑΚΑΣ I

H_2O^{49}	Ενέργεια (au)	Διπολική ροπή (D)	R_{O-H} (au)	$H-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$
Υπολογισμός	-76.0628	2.03	1.779	106.6
Πείραμα	-76.465	1.85	1.85	104.5

ΠΙΝΑΚΑΣ II (*)

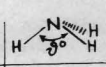
CH ₄ ⁵⁰	Ένέργεια (au)	Ένέργειες Ιοντισμού (eV)		
		ψ_1	ψ_2	(ψ_3, ψ_4, ψ_5)
Υπολογισμός	-40.214	11.20	0.944	0.546
Πείραμα	-40.515	10.68	0.340	0.529

(* Οι ενέργειες Ιοντισμού των μοριακών τροχιακών $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ έχουν υπολογισθεί σύμφωνα με το θεώρημα Koopmans¹⁶, είναι δηλαδή οι $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5$ των ϵ_i . (27) πολλαπλασιασμένες επί -1. Τα μοριακά (ψ_3, ψ_4, ψ_5) είναι εκφυλισμένα).

ΠΙΝΑΚΑΣ III

Li ⁺ F ⁻⁵¹	Ένέργεια (au)	Διπολική ροπή (D)	Σταθερά δυνάμειως δεσμού (Ncm ⁻¹)
Υπολογισμός	-106.9916	6.30	2.57
Πείραμα	-107.534	5.28	2.32

ΠΙΝΑΚΑΣ IV

NH ₃ ⁵²	Ένέργεια (au)	Διπολική ροπή (D)	R _{N-H} (au)		Ένέργεια
					Αναστροφής (Kcalmol ⁻¹)
Υπολογισμός	-56.2219	1.66	1.390	107.2	5.1
Πείραμα	-56.5818	1.48	1.903	106.7	5.8

Τελειώνοντας μπορούμε να πούμε ότι υπολογισμοί επίπεδου HF δίνουν τιμές ικανοποιητικής ακρίβειας για μία σειρά από ιδιότητες σε συστήματα κλειστής στιβάδας: συνολική ενέργεια, ενέργειες Ιοντισμού, διπολική ροπή, γεωμετρία (γωνίες και μήκη δεσμών), ενέργειες αναστροφής καθώς και ενεργειακά φράγματα περιστροφής σε οργανικά μόρια (π.χ. C₂H₆), δονητικές συχνότητες, βαθμίδες ηλεκτρικού πεδίου κοντά στην επιφάνεια του πυρήνα, κατ'έκτομον ηλεκτρονιακή κατανομή, ένθαλπίες αντιδράσεων κ.λ.π. Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις μορίων κλειστής στιβάδας και όρισμένων ιδιοτήτων όπου οι υπολογισμοί HF είναι τελείως ανεπαρκείς και πρέπει να εφαρμοστούν μέθοδοι υπολογισμού της ψ_{corr} ²⁷⁻²⁹.

Γεγονός είναι το μοντέλο HF δίνει μία άοκατά σωστή εικόνα των μοριακών συστημάτων, αν και συναρτήσεις επίπεδου HF ή σχεδόν HF είναι εξαιρετικοί να επιτευχθούν σε μοριακά συστήματα με περισσότερα των 15-20 ηλεκτρονίων. Η ταχύτερη εξέλιξη μεθόδων μαθηματικών τεχνικών καθώς και η άνευ προηγουμένου συνεχής ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών δέν αφήνουν δρια για σαφείς προβλέψεις. Ίσως δέν βρίσκεται μακριά η εποχή όπου ο ηλεκτρονικός υπολογιστής θα παίξει μεγαλύτερο ρόλο για τον πειραματικό χημικό παρά αυτό το ίδιο το εργαστήριο, και επαληθευθεί πλήρως αυτό που ο P.A.M. Dirac είπε το 1929, ότι "η χημεία δέν είναι πλέον παρά εφαρμοσμένα μαθηματικά"⁵³.

Βιβλιογραφία

- W. Heisenberg, Z. Physik **33**, 879 (1925).
- E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 361 (1926).
- P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) **A109**, 642 (1925).
- E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 489 (1926).
- M. Jammer, "The Philosophy of Quantum Mechanics", J. Wiley and Sons, New York-London (1974).
- Δευκαλίων, τεύχος 20 (1977)-Ε.Ι. Ήπιτοάκης, Χημ. Χρονικά, **42** τεύχος 1, 35 (1977). (Ο Δευκαλίων είναι περιοδικό του Κέντρου Φιλοσοφικών Έρευνών, ΚΦΕ. Το τεύχος 20 είναι αφιερωμένο στην "Φιλοσοφική σημασία της θεωρίας της σχετικότητας και της κβαντικής θεωρίας").
- W. Heitler and F. London, Z. Physik **44**, 455 (1927).
- D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, **111**, 246 (1928).
- J.C. Slater, Phys. Rev. **32**, 339 (1928).
- J.A. Gaunt, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 328 (1928).
- J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1923 (1929).
- W. Heisenberg, Z. Physik **38** 411 (1926); **39**, 499 (1926); **41**, 239 (1926).
- P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) **A112**, 661 (1926).
- J.C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930).
- J.A. Koopmans, Physika **1**, 104 (1933).
- C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- G.G. Hall, Proc. Roy. Soc. **A205**, 541 (1951).
- R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 (1960).
- D.R. Hartree, "The Calculation of Atomic Structures", John Wiley and Sons, New York (1957).
- C.A. Coulson, "Valence", Oxford University Press, London (1961).
- J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", vol. I and II, McGraw Hill Company, New York-London (1960).
- J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. I (1963), vol. II (1965), Vol. III (1967) and Vol. IV (1974) McGraw Hill Company, New York-London.
- R. McWeeny and B.T. Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, London-New York (1969).
- F.L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw Hill Company, New York-London (1968).
(Τό βιβλίο αυτό του F.L. Pilar περιέχει μεγάλη βιβλιογραφία και είναι γραμμένο σύμφωνα με το πνεύμα του P. -O Löwdin καθηγητού του Πανεπιστημίου της Ελβέρδας, και διευθυντού της ομάδας κβαντικής χημείας του Πανεπιστημίου της Ουσάδας).
- H. F. Schaefer III, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules", Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts-London (1972).
- A.C. Hurley, vol I, "Introduction to the Electron Theory of small Molecules". Vol II, "Electron Correlation in small Molecules", Academic Press, New York - London (1976).
- H.F. Schaefer, Ed., "Modern Theoretical Chemistry". Vol 3, "Methods of Electronic structure Theory", vol 4, "Applications of Electronic Structure Theory". Plenum Publishing Corporation (1977).
- H. Goldstein, "Classical Mechanics", p. 221. Addison, Wesley Publishing Company, London (1950).
- W. Kolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **41**, 3674 (1964).
- H.A. Bethe and E.E. Salpeter, "Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms", Springer-Verlag, Berlin (1957).
- M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).
- M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford University Press (1954).
- W. Kolos, Adv. Quantum Chem. **5**, 99 (1970).
- H. Shull and G.C Hall, Nature **184**, 1559 (1959).
- M. Hamermesh, "Group Theory", Addison Wesley Publishing Company, London (1962).

νικά, 42
 του Κέντρου
 ρωμένο στην
 ή της
 , 246 (1928).
 1).
 26); 41, 239
 26).

s", John Wiley
 ondon (1961).
 vol. I and II,
 s", vol. I
 (1974) Mc-
 r Quantum
 Hill Company,
 λογραφία και
 η καθηγητού
 ομάδος κβαν-
 oms and Mo-
 husetts- Lon-
 Theory of
 small molecu-
 . Vol 3, "Me-
 lications of
 poration (1977).
 , Wesley Pub-
 (1964).
 E One and Two
 (1927).
 Lattices", Ox-
 shing Company,

R.A. Fatchen, Adv. Quantum Chem. 1, 59 (1964).
 R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands, "Lectures on Physics" vol III, section 4-1. Addison Wesley Publishing Company, New York-London (1965).
 R.V. Turner, Chemistry in Britain 4, 435 (1968).
 R.B. Shirley, Adv. Chem. Phys. 23, 85 (1973).
 W.J. Ehre, et al., Program 236, Quantum Chemistry Program Exchange 1973 (Gaussian 70 Program).
 R.B. Neumann, et. al., Program 199, Quantum Chemistry Program Exchange 1972 (Polvatom II Program).
 S. Foglie, and E. Clementi, Report, IBM San Jose Research Laboratory, 1973 (IBMOL Program).
 P.-O. Löwdin, Advan. Chem. Phys. 2, 207 (1959).

46. A. Veillard and E. Clementi, J. Chem. Phys. 49, 2415 (1968).
 47. W.G. Richards, T.E.H. Walker, and R.K. Hinkley, "Bibliography of ab initio Molecular wave Functions". Oxford University Press, London (1971).
 48. W.G. Richards, T.E.H. Walker, L. Farnell, and P.R. Scott, "Bibliography of ab initio Molecular wave Functions. Supplement for 1970-1973. Oxford University Press, London (1974).
 49. T. E. Dunning, R.M. Pitzer, and S. Aung, J. Chem. Phys. 57, 5044 (1972).
 50. W. Meyer, J. Chem. Phys. 58, 1017 (1973).
 51. J. E. Williams, and A. Streitwieser, Chem. Phys. Letters 25, 507 (1974).
 52. A. Rauk, L.C. Allen, and E. Clementi, J. Chem. Phys. 52, 4133 (1970).
 53. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A23, 714 (1929)

Περίληψις

Η λύσις της εξισώσεως Schrödinger, $\hat{H}\Psi = E\Psi$ αποτελεί θεμελιώδες πρόβλημα για κάθε μοριακό σύστημα. Οι μαθηματικές δυσκολίες που απαντώνται για τη λύση της εξισώσεως Schrödinger έχουν οδηγήσει σε μια σειρά προσεγγιστικών μεθόδων. Η μέθοδος Hartree - Fock είναι από τις πιο γνωστές και ιδιαίτερα χρήσιμη στην κβαντική χημεία λόγω απλότητος και έναρμονίσεως της με γνωστές "χημικές ιδέες". Στο σύντομο αυτό άρθρο εκτίθεται η μεθοδολογία Hartree - Fock για μοριακά συστήματα κλειστής στιβάδος.

Abstract

The solution of Schrödinger equation is of fundamental importance for all molecular systems. The mathematical difficulties encountered for its solution has advanced a series of approximate methods. The Hartree-Fock technique is one of the most useful and common in quantum chemistry, due to its simplicity and enamonization with "Chemist's ideas". This short review article concerns the Hartree-Fock method particularly for closed shell systems.

ΕΚΛΕΚΤΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΙΟΝΤΩΝ

των Δ.Σ. Παπασταθοπούλου, Μ.Α. Κουπάρη,
Κ.Η. Εύσταθίου και Θ.Π. Χατζηϊωάννου*

Εισαγωγή

Η ανάπτυξη και η συνεχής βελτίωση μεγάλου αριθμού εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων κατά την περίοδο 1966-1978 έδωσε νέαν ώθηση εις την ποτενσιομετρίαν και συνετέλεσε τὰ μέγιστα εις τήν ανάπτυξιν πολυαρίθμων νέων μεθόδων ανάλυσεως διά τόν προσδιορισμόν ιόντων, υποστρωμάτων, ενζύμων και γενικώτερον ιονιζομένων και μη ούσιων. Δικαίως δέ η εισαγωγή των εκλεκτικών ηλεκτροδίων εις τήν χημείαν των διαλυμάτων θεωρείται εξ ίσου σπουδαία με τήν εισαγωγήν των lasers εις τήν οπτικήν φυσικήν¹.

Ως εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων, Ε.Η.Ι. (ion-selective electrodes) χαρακτηρίζονται τὰ ηλεκτρόδια μεμβράνης, τὰ οποία αποκρίνονται εκλεκτικώς εις ἓν ἢ περισσότερα εἶδη ιόντων. Ὡς ἀφετηρία εις τήν εξέλιξιν των Ε.Η.Ι. δύνανται νά θεωρηθοῦν αἱ παρατηρήσεις τοῦ Cremer (1906)², ὡς καί των Haber καί Klemensiewicz (1909)³, σχετικῶς με τήν ανάπτυξιν διαφορᾶς δυναμικοῦ ἐπί των ἐπιφανειῶν λεπτῆς ὑαλίνης μεμβράνης, παρεμβαλλομένης μεταξύ δύο διαλυμάτων διαφοροῦ ἐνεργότητος κατιόντων ὑδρογόνου, ἡ ὁποία σχετίζεται με τόν λόγον των ἐνεργοτήτων των ιόντων H^+ διά τῆς ἐξισώσεως τοῦ Nernst. Βάσει των ἐν λόγω παρατηρήσεων ἀνεπτύχθη τό πρῶτον εκλεκτικόν ηλεκτρόδιον ιόντων H^+ , εὐρύτερον γνωστόν ὡς «ἠλεκτρόδιον ὑάλου»⁴. Ἐκτοτε, ἐκ παραλλήλου πρὸς τήν ἔρευαν διά τήν βελτίωσιν καί τυποποίησιν τοῦ ηλεκτροδίου ὑάλου, ἐγένοντο προσπάθειαι διά τήν ἀνάπτυξιν Ε.Η.Ι. τὰ ὁποία νά ἀποκρίνονται καί πρὸς ἄλλα ἰόντα, με τήν χρησιμοποίησιν καί ἄλλων τύπων μεμβρανῶν. Σημαντικοί σταθμοί εις τήν ἀνάπτυξιν των εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων ιόντων δύνανται νά θεωρηθοῦν ἡ κατασκευὴ των εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων φθορίου (1966)⁵ καί ἀσβεστίου (1967)⁶ καί ἡ ἀνάπτυξις των εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων οὐδετέρου φορέως (1969)⁷, ενζύμων (1969)⁸ καί ἀερίων (1973-1974)^{9,10} (Πίναξ Ι)¹¹.

Ἡ ἀνάπτυξις νέων εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων καί αἱ ἐφαρμογαὶ αὐτῶν εις τοὺς διάφορους τομεῖς τῆς χημικῆς ἀναλύσεως αὐξάνονται ραγδαίως, ὡς καταφαίνεται καί ἀπὸ τὰς χιλιάδας των ἐπιστημονικῶν ἀρθρων καί τόν μέγαν ἀριθμόν ἀρθρων ἀνασκοπήσεως¹¹⁻¹⁶, μονογραφιῶν¹⁷⁻²³ καί εἰδικῶν συγγραμμάτων²⁴⁻²⁸, ἀφορώντων εις τὰ Ε.Η.Ι., τὰ ὁποία ἐγράφησαν τήν τελευταίαν δεκαετίαν, ὡς καί ἀπὸ ἱκανόν ἀριθμόν ἐθνικῶν καί διεθνῶν συνεδρίων^{17,19,21,21α}, τὰ ὁποία ἠσχολήθησαν ἀποκλειστικῶς καί μόνον με τὰ εκλεκτικά ηλεκτρόδια.

Σήμερον διατίθεται εις τό ἐμπόριον σημαντικός ἀριθμός εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων διά κατιόντα (H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , δισθενῆ κατιόντα) καί ἀνιόντα (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , S^{2-}), ὡς καί ἠλεκτρόδια ἀνιχνεύσεως ἀερίων (gas-sensing electrodes) διά τόν προσδιορισμόν διαφορῶν ἀερίων (NH_3 , CO_2 , NO_x καί

SO_2). Ἐκ παραλλήλου, κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη κατεσκευάσθησαν καί ἐμελετήθησαν πολυαρίθμα Ε.Η.Ι. ὑπὸ διαφορῶν ἐρευνητῶν, πολλά των ὁποίων προβλέπεται ὅτι συντόμως θά διατίθενται εις τό ἐμπόριον.

Αἱ ἐφαρμογαὶ των εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων ἐπεκτείνονται εις πολλοὺς τομεῖς τῆς ἐπιστήμης. Εἰς τήν εὐρείαν διάδοσιν

ΠΙΝΑΞ Ι. Σημαντικότεροι σταθμοί εις τήν εξέλιξιν των εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων ιόντων

Ἔτος	Ἐρευνηταί	Ἡλεκτροενεργόν ὕλικόν	Ἐκλεκτικόν εις
1936	Tendeloo	Φθορίτης CaF_2	Ca^{2+}
1937	Kolthoff, Sanders	Δίσκοι ἐκ $AgCl$, $AgBr$, AgI	Cl^- , Br^- , I^-
1939	Marshall	Φυσικοί ζεόλιθοι	M^+ , M^{2+}
1942	Marshall, Bergman	Ἄργυλλος (Μπετονίτης)	K^+ , NH_4^+
1943	Sollner	Κολλώδιον (ὄξειδωθέν ἐπιφανειακῶς εις $NaOH$ 1M)	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}
1950	Wyllie, Patnode	Κατιονανταλλακτικὰ ρητῖναι ἐντός μεθακρυλικοῦ πολυστυρολίου	Na^+
1957	Tendeloo, Krips	Ἵοξαικόν ἀσβέστιον ἐντός παραφίνης	Ca^{2+}
1958	Fischer, Babcock	$BaSO_4$, $BaCrO_4$ ἐντός παραφίνης	Ba^{2+} , SO_4^{2-}
1961	Pungor, Hollos-Rokosinyi	AgI ἐντός παραφίνης	I^-
1964	Pungor, Havas, Toth	Ἵονανταλλακτικὰ ρητῖναι ἐντός ἐλαστικοῦ σιλκόνης	SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ , K^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+}
1966	Bonner, Lunney	Χλωριούχον τρικα-πρυλομεθυλαμμώνιον (Aliquat 336) ἐντός ο-διχλωροβενζολίου	Cl^- , F^-
1966	Frant, Ross	Μονοκρυσταλλος LaF_3	Ca^{2+}
1967	Ross	Δι-δεκυλο-φωσφορικόν ἀσβέστιον ἐντός δι-κ-οκτυλο-φαινυλο-φωσφορικού ἐστέρος	Ca^{2+}
1969	Pioda, Stankova, Simon	Βαλινομυκίνη ἐντός διαφαινωθιθέρου	K^+
1969	Guilbault, Montalvo	Ἡλεκτρόδιον ὑάλου καί οὐρέαση	οὐρίαν
1973	Ross, Riseman, Krueger	Ἡλεκτρόδιον ὑάλου καί ὑγρὰ στοιβάς ἠλεκτρολύτου	NH_3 , NO_x , H_2S

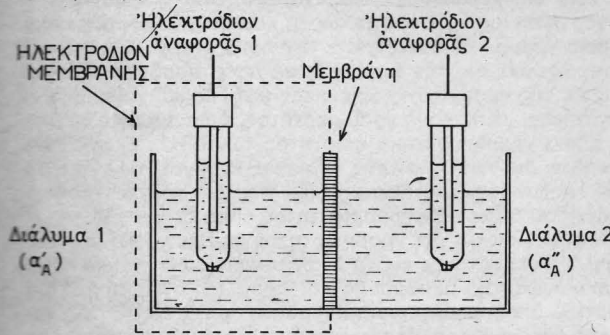
* Ἐργαστήριον Ἀναλυτικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν

των Ε.Η.Ι. συντελούν αποφασιστικῶς διάφορα χαρακτηριστικά καὶ πλεονεκτήματα αὐτῶν, ὡς π.χ. τὸ σχετικῶς μικρὸν κόστος αὐτῶν, ἡ εὐκολία χειρισμοῦ των, ἡ ταχύτης μετρήσεων ὅποιαν ἐπιτελοῦνται δι' αὐτῶν αἱ ἀναλύσεις, ἡ εὐκολία αὐτοματοποιήσεως τῶν ἀναπτυσσομένων μεθόδων, ὥστε πολυλάκις νὰ καθίσταται δυνατὴ ἡ ἀνάλυσις μέχρι καὶ 60 δειγμάτων ἀνά ὥραν, ἡ δυνατότης μὴ καταστροφῆς τοῦ δείγματος καὶ προσαρμογῆς τῆς μεθόδου εἰς πολὺ μικροῦς ὄγκους δείγματος (ἐπετεύχθη ὁ προσδιορισμὸς φθορίου εἰς 10 μl δείγματος), ὡς καὶ ἡ δυνατότης διεξαγωγῆς ἀναλύσεων εἰς διαλύματα ἐντονῶς χρωματισμένα ἢ ἔχοντα μεγάλο ἰξῶδες ἢ περιέχοντα μεγάλην ποσότητα αἰωροῦμένων οὐσιῶν κ.λ.π.²⁶

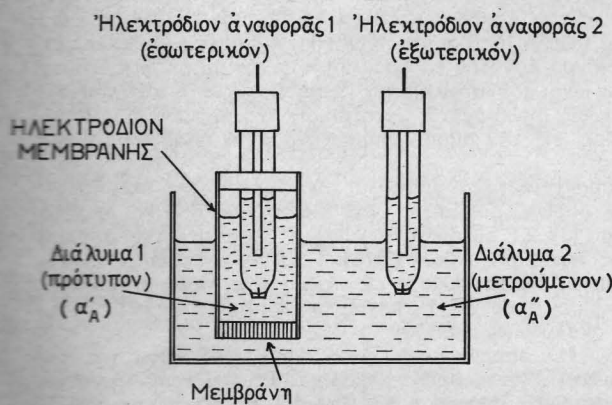
Ἀρχὴ λειτουργίας ἐκλεκτικῶν ἠλεκτροδίων ἰόντων

Δυναμικὸν μεμβράνης

Ἡ λειτουργία τῶν Ε.Η.Ι. βασίζεται εἰς τὴν εἰδικὴν ἠλεκτροχημικὴν συμπεριφορὰν τῶν διὰ τὴν κατασκευὴν των χρησιμοποιουμένων μεμβρανῶν, αἱ ὁποῖαι ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ ἐμφανίζουσι διαφορὰν δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν δύο ἐπιφανειῶν των (δυναμικὸν μεμβράνης), ὅταν παρεμβάλωνται μεταξὺ δύο διαλυμάτων τοῦ αὐτοῦ ἰόντος διαφόρου συγκεντρώσεως. Ἡ τιμὴ τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς ἐνεργότητας τῶν ἰόντων εἰς τὰ δύο διαλύματα.



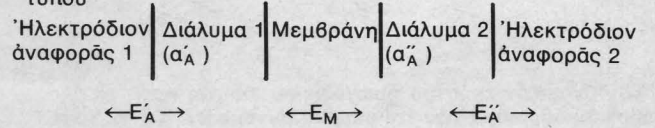
(α)



(β)

Σχ. 1: Σχηματικὴ παράστασις α) πειραματικῆς διάταξης γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων, β) γαλβανικοῦ στοιχείου μετ' ἠλεκτροδίων μεμβράνης διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἐνεργότητος ἰόντος.

Ἐπειδὴ ἡ ἄμεσος μέτρησις τοῦ δυναμικοῦ μεμβράνης δὲν εἶναι δυνατὴ, αὕτη πραγματοποιεῖται ἐμμέσως, διὰ μέτρησιν τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως (Η.Ε.Δ.) γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων (σχ. 1α), τοῦ τύπου



ὅπου E_A καὶ E_A' εἶναι τὰ δυναμικὰ τῶν ἠλεκτροδίων ἀναφορᾶς, ἀνεξάρτητα τῶν ἐνεργοτήτων τοῦ ἰόντος A καὶ E_M εἶναι τὸ δυναμικὸν μεμβράνης (εἰς volt), παρεχόμενον ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν Nernst:

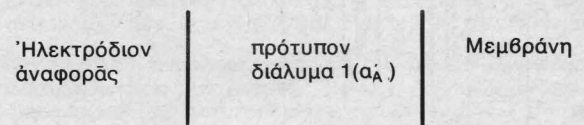
$$E_M = \pm \frac{2,303 RT}{z_A F} \log \left(\frac{\alpha'_A}{\alpha''_A} \right) \quad (1)$$

ὅπου α'_A καὶ α''_A εἶναι αἱ ἐνεργότητες τοῦ ἰόντος A εἰς τὰς διαλύματα 1 καὶ 2 ἀντιχτοίως, R ἡ παγκόσμιος σταθερὰ τῶν ἀερίων (8,314 V. Cb.mo⁻¹.K⁻¹), T ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία, F ἡ σταθερὰ Faraday (96487 Cb.eq⁻¹) καὶ z_A τὸ φορτίον τοῦ ἰόντος A.

Ἡ εἰδικὴ ἠλεκτροχημικὴ συμπεριφορὰ καὶ ἡ ἐκλεκτικὴ ἀπόκρισις ἐναντι ὀρισμένων ἰόντων παρατηρεῖται εἰς ἰονανταλλακτικὰς μεμβράνας, με ἀκίνητους ἢ κινητὰς θέσεις ἰονανταλλαγῆς (fixed or mobile sites)²⁵. Αἱ θέσεις αὗται συνίστανται ἀπὸ ἰονιζομένας ομάδας, ἀντιθέτου φορτίου πρὸς τὰ ἰόντα A. Ἐάν ἡ ἐνεργότης α'_A εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἐνεργότητος α''_A , λαμβάνει χώραν κίνησιν τῶν ἰόντων A ἀπὸ τὸ διάλυμα 2 πρὸς τὸ διάλυμα 1, με ἄμεσον ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνισιν διαφορᾶς δυναμικοῦ, λόγω τῆς ἀσυμμετρίας τῶν φορτίων εἰς τὰς δύο ἐπιφανείας τῆς μεμβράνης. Συνεπεία τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ ἀναπτύσσεται ἠλεκτρικὸν πεδίων κατὰ μῆκος τῆς μεμβράνης, τὸ ὅποῖον τελικῶς ἐξισορροπεῖ τὴν περαιτέρω κίνησιν ἢ ἀνταλλαγὴν τῶν ἰόντων. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπιτυγχάνεται μία δυναμικὴ κατάσταση ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν ἰόντων A τῶν δεσμευμένων εἰς τὴν μεμβράνην καὶ τῶν εὐρισκομένων εἰς τὰ δύο διαλύματα.

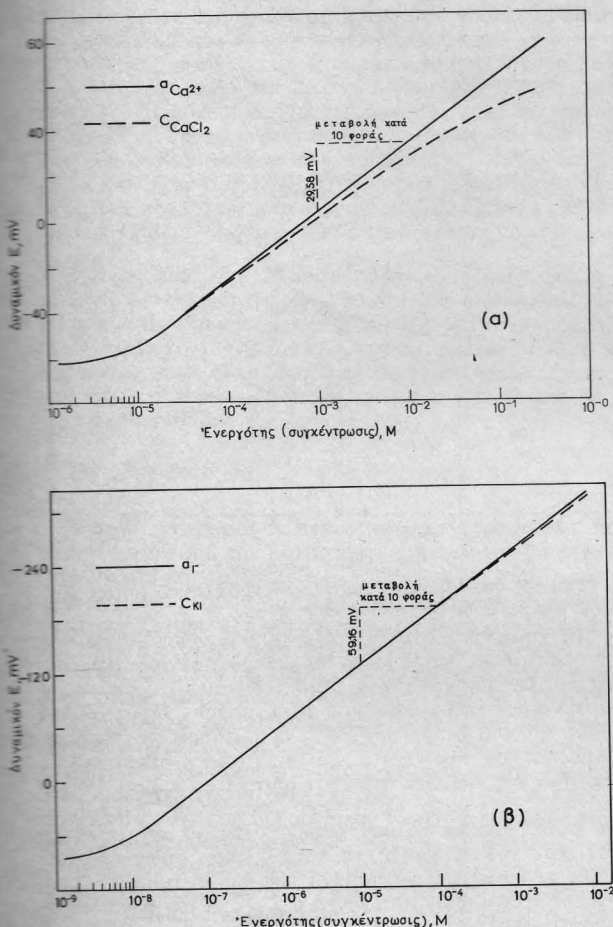
Δυναμικὸν ἐκλεκτικοῦ ἠλεκτροδίου

Ἐάν εἰς τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον τοῦ σχήματος (1α) τὸ διάλυμα 1 εἶναι γνωστῆς καὶ σταθερᾶς ἐνεργότητος, τότε ἡ ἄγνωστος ἐνεργότης α''_A εἰς τὸ διάλυμα 2 δύναται νὰ υπολογισθῇ ἀπὸ τὴν σχέσιν (1), διὰ μέτρησιν τῆς Η.Ε.Δ. τοῦ στοιχείου. Τὸ ἡμιστοιχεῖον



δρᾶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὡς ἠλεκτρόδιον διὰ τὸ ἰόν A καὶ ὀρίζεται ὡς «ἠλεκτρόδιον μεμβράνης»²⁴.

Ἐάν τὸ ἠλεκτρόδιον μεμβράνης παρουσιάσῃ ἐκλεκτικότητα πρὸς ἓν ἰόν ἢ μίαν κατηγορίαν ἰόντων, χαρακτηρίζεται ὡς ἐκλεκτικὸν ἠλεκτρόδιον μεμβράνης ἢ ἐκλεκτικὸν ἠλεκτρόδιον ἰόντων. Ἡ διάταξις τοῦ σχήματος (1α) δύναται νὰ τροποποιηθῇ, ὥστε τὸ ἠλεκτρόδιον μεμβράνης νὰ ἀποκτήσῃ τὰς διαστάσεις καὶ τὸ σχῆμα συνήθους ἠλεκτροδίου (σχ. 1β). Ἡ τοιαύτη μορφή καταφαίνεται καὶ εἰς τὸ σχῆμα (2), ὅπου δεῖκνύεται ἡ πειραματικὴ διάταξις διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ δυναμικοῦ ἑνὸς ἐκλεκτικοῦ ἠλεκτροδίου. Ἐστὼ π.χ. ἓν ἐκλεκτικὸν ἠλεκτρόδιον φθοριούχων, τὸ ὅποῖον ἐν συνδυασμῷ μετ' ἠλεκτρόδιον ἀναφορᾶς ἀποτελεῖ τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον



Σχ. 3. Χαρακτηριστικά καμπύλες αναφοράς (άποκρίσεως) εκλεκτικών ηλεκτροδίων α) ασβεστίου, β) ιωδιούχων.

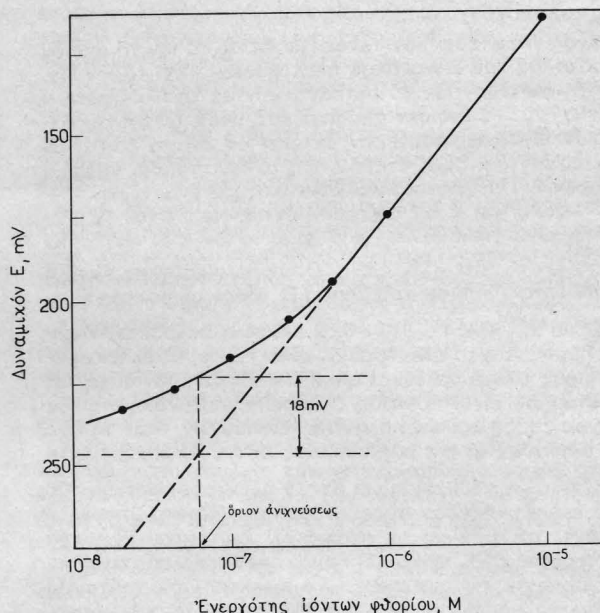
2) Όριο ανιχνεύσεως (detection limit)

Ός όριο ανιχνεύσεως ενός εκλεκτικού ηλεκτροδίου ορίζεται η ενεργότητα εκείνη, εις την οποίαν τό μετρούμενον δυναμικόν του ηλεκτροδίου αποκλίνει από την προέκτασιν του εύθυγράμμου τμήματος της καμπύλης αναφοράς κατά 18/z_A mV (σχ. 4). Τό όριο ανιχνεύσεως εξαρτάται από τον τύπον του ηλεκτροδίου, την ηλικίαν και την προϊστορίαν χρήσεως αυτού, την φύσιν της μεμβράνης, ως και τās συνθήκας μετρήσεως (θερμοκρασία, pH, ιονική ισχύς, παρουσία μη ύδατικών διαλυτών και παρεμποδίζουσών ουσιών, ταχύτης αναδεύσεως κ.λ.π.). Διά τουτό, πρέπει νά αναφέρωνται πάντοτε αι πειραματικά συνθήκαι, υπό τās οποίας εγένετο ό προσδιορισμός του όριου ανιχνεύσεως. (Τό αυτό ισχύει και διά την περιοχόν γραμμικής άποκρίσεως του ηλεκτροδίου.)

Εις την πράξιν είναι δυνατή ή μέτρησις και εις περιοχάς κάτω του όριου ανιχνεύσεως, αλλά μέ μειωμένην ακρίβειαν.

3) Απόκρισις κατά Nernst (Nernstian response)

Λέγομεν ότι έν εκλεκτικόν ηλεκτρόδιον ιόντων έχει άπόκρισιν κατά Nernst εις μίαν δεδομένην περιοχόν ενεργοτήτων (συγκεντρώσεων), όταν ή καμπύλη αναφοράς είναι εύθεσια, μέ κλίσιν ίσην πρός 2,303 RT/z_AF mV ανά δεκάδα (59,16/z_A mV ανά δεκάδα, δηλαδή ανά μονάδα ρα_A, εις 25° C. Σχ. 3), ήτοι όταν τό μετρούμενον δυναμικόν είναι ίσον πρός



Σχ. 4. Γραφικός ύπολογισμός όριου ανιχνεύσεως εκλεκτικού ηλεκτροδίου φθοριούχων³².

τό ύπολογιζόμενον βάσει τής εξίσωσεως (6). Κλίσεις μικρότεροι τών θεωρητικών παρατηρούνται όταν χρησιμοποιούνται συγκεντρώσεις αντί ενεργοτήτων και όταν απαιτήται άντικατάστασις του ιονανταλλάκτου εις τά ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου. Κλίσις μεγαλυτέρα τής θεωρητικής ύποδηλοί ότι λαμβάνουν χώραν περισσότεραι τής μιάς ηλεκτροδιακάι δράσεις.

4) Ποτενσιομετρικός συντελεστής εκλεκτικότητας (potentiometric selectivity coefficient)

Αί χρησιμοποιούμεναι μεμβράναι διά την κατασκευήν τών Ε.Η.Ι. δέν παρουσιάζουν εξειδικευμένην άπόκρισιν δι' έν και μόνον ίόν. Άλλα ίόντα, τά όποια συυπάρχουν μέ τό μετρούμενον ίόν εις τό διάλυμα, είναι δυνατόν νά συνεισφέρουν εις τό μετρούμενον δυναμικόν. Διά τουτό ό αρχικώς χρησιμοποιηθείς όρος ειδικά ηλεκτρόδια ιόντων (specific ion electrodes) έχει εγκαταλειφθή και άντ' αυτού χρησιμοποιείται ό όρος εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων (ion selective electrodes). Ό βαθμός εκλεκτικότητας του ηλεκτροδίου έναντι του πρωτεύοντος ιόντος Α, έν σχέσει πρός τό παρεμποδίζον ίόν Β, εκφράζεται διά του ποτενσιομετρικού

συντελεστού εκλεκτικότητας, $k_{A,B}^{pot}$. Ό όρος $k_{A,B}^{pot}$ εισάγεται ως διορθωτικός συντελεστής εις την γενικήν εξίσωσιν (6) άποκρίσεως του ηλεκτροδίου, ή όποια λαμβάνει την μορφήν^{24-27,30}

$$E = \text{σταθερόν} \pm \frac{2.303 RT}{z_A F} \log \left[a_A + k_{A,B}^{pot} (a_B)^{z_A/z_B} \right] \quad (7)$$

όπου z_A και z_B είναι τά φορτία τών ιόντων Α και Β. Η εξίσωσις (7) δύναται νά γενικευθί διά την περίπτωσιν Β_i παρεμποδίζόντων επί πλέον του πρωτεύοντος ιόντος Α, όποτε τό δυναμικόν του ηλεκτροδίου δίδεται από την γενικήν εξίσωσιν (8):

$$E = \text{σταθερόν} \pm \frac{2.303 RT}{z_A F} \log \left[a_A + \sum_i k_{A,B_i}^{pot} (a_{B_i})^{z_A/z_{B_i}} \right] \quad (8)$$

Ο όρος «πρωτεύον ιόν» αναφέρεται εις τό ιόν τό όποιον μετρείται διά τού έκλεκτικού ηλεκτροδίου. Π.χ. τό ιόν Na^+ είναι τό πρωτεύον ιόν τό μετρούμενον μέ τό ηλεκτρόδιον νατρίου. Τούτο όμως δέν σημαίνει κατ' ανάγκην ότι τό ηλεκτρόδιον είναι περισσότερο έκλεκτικόν έναντι τού πρωτεύοντος ιόντος, διότι σχεδόν όλα τά ηλεκτρόδια νατρίου παρουσιάζουν μεγαλύτεραν έκλεκτικότητα έναντι τών ιόντων H^+ καί Ag^+ άπ' ό,τι έναντι τών ιόντων Na^+ . Όταν έν ηλεκτρόδιον είναι πολύ έκλεκτικόν πρός τό ιόν A^+ έν συγκρίσει

πρός τό ιόν B , τότε $k_{\text{A,B}}^{\text{pot}} \ll 1$. Όσον δέ μικρότερα είναι ή παρεμποδιστική δράσις τού ιόντος B , τόσον μικρότερα είναι ή τιμή τού $k_{\text{A,B}}^{\text{pot}}$. Π.χ. $k_{\text{NO}_3, \text{CN}}^{\text{pot}} = 0,02$, διά τό ηλεκτρόδιον νιτρικών, σημαίνει ότι τό ηλεκτρόδιον είναι 50 φορές έκλεκτικώτερον πρός τά νιτρικά ιόντα άπ' ό,τι πρός τά κυανιούχα, ως έκ τούτου δέ είναι δυνατός ό ακριβής ποτενσιομετρικός προσδιορισμός νιτρικών παρουσία κυανιούχων, όταν τά δύο ιόντα εύρίσκωνται εις παραπλησίας συγκεντρώσεις. Άντι-

θέτως, $k_{\text{NO}_3, \text{ClO}_4}^{\text{pot}} = 800$, σημαίνει ότι τό ηλεκτρόδιον είναι 800 φορές έκλεκτικώτερον πρός τά παρεμποδίζοντα υπερχλωρικά ιόντα άπ' ό,τι εις τά νιτρικά, ως έκ τούτου δέ μικρά συγκεντρώσεις ClO_4^- προκαλεί σημαντικών σφάλμα κατά τόν προσδιορισμόν τών νιτρικών. (Τό ηλεκτρόδιον τούτο θά ήδύνατο νά χρησιμοποιηθῆ διά τόν προσδιορισμόν υπερχλωρικών παρουσία νιτρικών, όποτε όμως θά έπρεπε νά όνομάζεταν ηλεκτρόδιον υπερχλωρικών.) Κατά κανόνα, τά ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως καί τά ηλεκτρόδια ύάλου

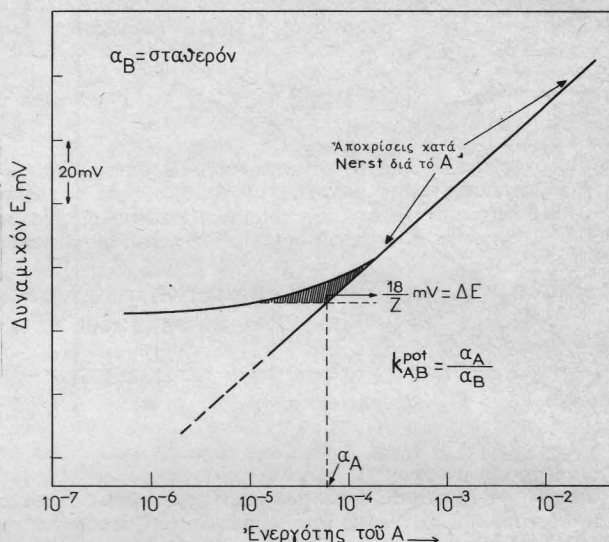
έχουν πλέον άκράιως τιμάς τού $k_{\text{A,B}}^{\text{pot}}$ (δηλαδή $\ll 1$ ή $\gg 1$), έν συγκρίσει πρός τά ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου.

Η τιμή τού ποτενσιομετρικού συντελεστου έκλεκτικότητας δέν είναι ποτέ σταθερά δι' όλας τάς ένεργότητας τών A καί B . Διά τούτο, ό συντελεστής $k_{\text{A,B}}^{\text{pot}}$ έχει ήμιοσοστικόν χαρακτήρα, δέν χρησιμοποιείται δι' άκριβείς ύπολογισμούς, έπιτρέπει όμως νά προλεχθῆ τό εάν είναι δυνατός ό ποτενσιομετρικός προσδιορισμός τού A παρουσία τού B καί ποία είναι ή τάξις τού άναμενομένου σφάλματος. Ό συντελε-

στής $k_{\text{A,B}}^{\text{pot}}$ χρησιμοποιείται κυρίως ως χαρακτηριστικόν ποιότητος ενός έκλεκτικού ηλεκτροδίου καί διά τήν έπιλογήν τών συνθηκών χρησιμοποιήσεως αυτού. Αυτό τό όποιον ένδιαφέρει τόν εργαζόμενον μέ τά Ε.Η.Ι. είναι ή τάξις μεγέθους τού συντελεστου καί όχι ή άκριβής τιμή του, ή όποία έχει ένδιαφέρον κυρίως εις συγκριτικάς μελέτας διαφόρων τύπων έκλεκτικών ηλεκτροδίων ενός ιόντος διά τό, αυτό παρεμποδίζον ιόν.

Αί βιβλιογραφικάί τιμαί τού συντελεστου $k_{\text{A,B}}^{\text{pot}}$ πολλάκις διαφέρουν σημαντικώς μεταξύ των, διότι χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι διά τόν προσδιορισμόν αυτού. Έξ αυτών πλέον αξιόπιστος θεωρείται ή «μέθοδος τών μικτών διαλυμάτων»^{26,29}. Κατ' αυτήν, κατασκευάζεται καμπύλη άναφοράς τού έκλεκτικού ηλεκτροδίου διά τό πρωτεύον ιόν παρουσία σταθεράς ποσότητος τού παρεμποδίζοντος ιόντος, έκ τής όποίας ό συντελεστής $k_{\text{A,B}}^{\text{pot}}$ ύπολογίζεται γραφικώς (σχ. 5).

Ό μηχανισμός τής παρεμποδιστικής δράσεως ενός ιόντος B κατά τόν προσδιορισμόν τού ιόντος A έξαρτάται έκ τού μηχανισμού λειτουργίας τής μεμβράνης καί είναι διάφορος διά τά διάφορα είδη ηλεκτροδίων. Αί παρεμποδίζουσαι ούσιαί ταξινομούνται εις δύο κατηγορίας: 1) «Ούσιαί παρεμποδίζουσαι τό ηλεκτρόδιον» καί 2) «Ούσιαί παρεμποδίζουσαι τήν μέθοδον». Παραδείγματα τής πρώτης κατηγορίας άποτελούν α) ούσιαί αί όποιαί άποκρίνονται κατά πρόμοιον τρόπον μέ τό μετρούμενον ιόν A καί, ως έκ τούτου, προκαλούν φαινομενικήν αύξησιν εις τήν ένεργότητα (συγκέντρωσιν) τού A (π.χ. Zn^{2+} διά τό ηλεκτρόδιον άσβεστίου), β) ούσιαί αί όποιαί άντιδρούν μέ τήν μεμβράνην καί αλλά-



Σχ. 5: Γραφικός ύπολογισμός τού συντελεστου έκλεκτικότητας $k_{\text{A,B}}^{\text{pot}}$ διά τής μεθόδου τών μικτών διαλυμάτων²⁴.

σουν τήν χημικήν σύστασιν αυτής (π.χ. όργανικοί διαλύτες διά τά ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου, πυκνά διαλύματα ηλεκτρολυτών προκαλούντα ύψηλά δυναμικά διαχύσεως, «δηλητηρίσις» τού έκλεκτικού ηλεκτροδίου, ως τού ηλεκτροδίου χαλκού δι' ιόντων Hg^{2+} , διαλυτοποίησις μεμβράνης κρυστάλλου AgCl κατά τήν έμβάπτισιν ηλεκτροδίου χλωριούχων εις διάλυμα περιέχον ιόντα CN^- , κ.λ.π.). Παράδειγμα τής δευτέρας κατηγορίας άποτελούν ούσιαί αί όποιαί άντιδρούν μέ τό μετρούμενον ιόν, μέ άποτέλεσμα τήν μείωσιν τής ένεργότητος αυτού, όπου όμως τό ηλεκτρόδιον έξακολουθει νά παρέχη τήν άληθή τιμήν τής ένεργότητος (π.χ. ύπάρχοντα ιόντα CN^- κατά τόν προσδιορισμόν ιόντων Ag^+).

5) Πρακτικός χρόνος άποκρίσεως (practical response time)

Ός «πρακτικός χρόνος άποκρίσεως» όρίζεται²⁹ ό διαρκής χρόνος άπό τής στιγμής τής έπαφής ζεύγους έκλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντος - ηλεκτροδίου άναφοράς μέ διάλυμα τού ιόντος ή άπό τής στιγμής τής μεταβολής τής ένεργότητος τού ιόντος εις διάλυμα έν έπαφή μέ τό ζεύγος ηλεκτροδίων μέχρι τής στιγμής κατά τήν όποιαν ή Η.Ε.Δ. τού στοιχείου καθίσταται ίση πρός τήν τιμήν αυτής εις τήν στατικήν κατάστασιν (steady state) μέ προσέγγισιν $\pm 1\text{mV}$. Εις τήν πρώτην περίπτωσην όμιλούμεν περί στατικού χρόνου άποκρίσεως, εις δέ τήν δευτέραν περί δυναμικού χρόνου άποκρίσεως²³. Ό στατικός χρόνος άποκρίσεως είναι μεγαλύτερος τού δυναμικού χρόνου, έπειδή κατά τήν μέτρησιν τού στατικού χρόνου τό γαλβανικόν στοιχείον αρχικώς άποτελεϊ άνοικτόν κύκλωμα, ως έκ τούτου δέ άπαιτείται περισσότερο χρόνος διά τήν άποκατάστασιν ίσορροπίας άπ' ό,τι εις τήν περίπτωσην τού κλειστού κυκλώματος, τό όποιον ύπάρχει συνεχώς κατά τήν μέτρησιν τού δυναμικού χρόνου άποκρίσεως.

Ό χρόνος άποκρίσεως έξαρτάται άπό τόν τύπον τής μεμβράνης (ούτος έλαττοῦται κατά τήν σειράν: ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως < μεμβράνην PVC < ιονανταλλακτική καί μεμβράνην) καί άπό τάς πειραματικές συνθήκας, ήτοι ταχύτητα άναδεύσεως, σύστασιν τού διαλύματος κατά τήν μέτρησιν (παρεμποδίζουσαι ούσιαί αύξάνουν τόν χρόνον άποκρίσεως), σύστασιν τού διαλύματος εις τό όποιον τό έκλεκτικόν ηλεκτρόδιον έξετέθη πρό τής μετρήσεως, τήν

ιστορίαν και την προετοιμασίαν του ηλεκτροδίου και την θερμοκρασίαν. Διά τούτο, αι τιμαί αυτού πρέπει νά δίδωνται από κοινού μέ τας συνθήκας μετρήσεώς του.

Ο χρόνος αποκρίσεως έχει τιμάς κυμαινομένας μεταξύ εύρέων ορίων, π.χ. από μερικῶν ms διά τά ηλεκτρόδια στερεᾶς καταστάσεως μέχρις ἀρκετῶν min δι' ὠρισμένα ηλεκτρόδια ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου. Οὗτος ἀποτελεῖ κρίσιμον χαρακτηριστικὸν ποιότητος τῶν E.H.I., ἰδίως κατά τήν χρησιμοποίησιν αὐτῶν εἰς τὰς κινητικὰς μεθόδους ἀναλύσεως καί κατά δεύτερον, λόγον εἰς τὰς ποτενσιομετρικὰς ὄγκομετρήσεις, ὁπότε ἡ τιμὴ αὐτοῦ πρέπει νά εἶναι μικρά.

Ἀντιθέτως, εἰς τήν ἄμεσον ποτενσιομετρίαν ἀκόμη καί χρόνοι ὀλίγων λεπτῶν θεωροῦνται ἱκανοποιητικοί. Π.χ. ὁ χρόνος ἀποκρίσεως ηλεκτροδίου SO₂, κατά τήν ἀνάλυσιν ζύθου περιέχοντος 20mg SO₂/l εἶναι περίπου 5min, ὁ χρόνος οὗτος ὁμως εἶναι μικρὸς ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς τέσσαρας ὥρας αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται διά τήν ἀνάλυσιν μέ τήν κλασσικὴν μέθοδον τῆς ἀποστάξεως.

6) Σταθερότης καί ἐπαναληπτικότητα

Ἡ σταθερότης καί ἡ ἐπαναληπτικότητα τῶν E.H.I. ἐξαρτῶνται τόσο ἀπὸ τῶν κατάστασιν τοῦ ἐκλεκτικῆς ηλεκτροδίου (ἡλικία καί προϊστορία αὐτοῦ, φυσικὴ κατάσταση μεμβράνης κ.λ.π.), ὅσον καί ἀπὸ τὰς πειραματικὰς συνθήκας κατά τήν μέτρησιν. Κατά κανόνα, τὰ E.H.I. ἐμφανίζουν μεγαλύτεραν σταθερότητα καί ἐπαναληπτικότητα εἰς διαλύματα ὑψηλῆς ἰονικῆς ἰσχύος καί μεγάλης ἐνεργότητος ὡς πρὸς τὸ μετροῦμενον ἰόν. Ἀστάθεια ἐνδείξεως δυνατόν νά προκύψῃ λόγῳ κατασκευαστικῶν ἀνωμαλιῶν τοῦ ἐκλεκτικῆς ηλεκτροδίου, φωτοευαισθησίας ἢ κακῆς θωρακίσεως αὐτοῦ, αὐξομειώσεων τῆς θερμοκρασίας ἢ τῆς ταχύτητος ἀναδεύσεως ἢ τῆς ταχύτητος ροῆς τῶν μετρουμένων διαλυμάτων, ὡς καί ἀπὸ αὐξομειώσεων τοῦ δυναμικοῦ διαχύσεως εἰς τὸ ηλεκτρόδιον ἀναφορᾶς. Τὴν ἐπαναληπτικότητα ἐπηρεάζει σημαντικῶς τὸ φαινόμενον τῆς «ὑστερήσεως» ἢ «μνήμης τοῦ ηλεκτροδίου», κατὰ τὸ ὅποιον μετὰ ἀλλαγῆν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος καί ἐπαναφορᾶν εἰς τὴν ἀρχικὴν τιμὴν μετρεῖται διάφορον δυναμικόν, καίτοι ἡ συγκεντρώσις εἶναι ἡ αὐτή. Ὡς ἐκ τούτου, προκύπτει συστηματικὸν σφάλμα καί ἡ συγκεντρώσις εὐρίσκεται μεγαλύτερα ἢ μικρότερα τῆς πραγματικῆς, ἀναλόγως τοῦ ἐάν τὸ προηγουμένως μετρηθὲν διάλυμα ἦταν πυκνότερον ἢ ἀραιότερον τοῦ μετρουμένου διαλύματος. «Μνήμην» ἐμφανίζουν κυρίως τὰ ηλεκτρόδια ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου.

Ἡ σταθερότης τῶν ἀναγνώσεων ἐνός ἐκλεκτικῆς ηλεκτροδίου ἐπηρεάζεται καί ἀπὸ τὴν «ὀλίσθησιν» (drift) αὐτοῦ. Ὀλίσθησις εἶναι ἡ βραδεία μὴ τυχαία μεταβολὴ τῆς H.E.D. ἐνός γαλβανικοῦ στοιχείου μετὰ τοῦ χρόνου, ὅταν τὸ ζεύγος ἐκλεκτικῆς ηλεκτροδίου – ηλεκτροδίου ἀναφορᾶς παραμένει ἐντός διαλύματος σταθερᾶς συστάσεως καί θερμοκρασίας^{29,32}. Ἡ ὀλίσθησις δυναμικοῦ συνδέεται μέ μεταβολὰς εἰς τὴν δομὴν τῆς ἐπιφανείας τῆς μεμβράνης (γῆρανσις, δηλητηρίασις τῆς μεμβράνης, ἀλλοιώσις τοῦ ἰονανταλλάκτου κ.λ.π.). Εἰς τὰ ηλεκτρόδια ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου ἡ ὀλίσθησις δυνατόν νά ἀνέλθῃ εἰς ἀρκετὰ mV ἡμερησίως, διά τούτο καί ἐπιβάλλεται ὁ συχνὸς ἐλεγχὸς τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς. Ἡ ἀπόδοσις ἐνός ἐκλεκτικῆς ηλεκτροδίου θεωρεῖται ἱκανοποιητικὴ, ὅταν ἡ ὀλίσθησις εἶναι ἀμελητέα, ἢ δὲ ἐπαναληπτικότητος τῶν μετρήσεων κυμαίνεται ἐντός ± 0,1 mV.

Κατὰ τὴν συγκριτικὴν ἀξιολόγησιν τῶν E.H.I., πλὴν τῶν ἀνωτέρω ἐξετασθέντων χαρακτηριστικῶν ποιότητος, πρέπει ἐπιπροσθέτως νά λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν καί ἡ ἀπαιτούμενη συχνότης καί εὐκολία συντηρήσεως τῶν ηλεκτροδίων, ὡς καί ὁ μηχανικὸς τύπος, ἡ διαθεσιμότης εἰς τὸ ἐμπόριον, τὸ κόστος καί ὁ χρόνος ζωῆς αὐτῶν.

Ἡ συχνότης συντηρήσεως καί ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος δι' ἐκάστην συντήρησιν καθορίζουν τὸν χρόνον κατὰ τὸν ὁποῖον τὸ ηλεκτρόδιον εἶναι ἐκτός χρήσεως, τούτο δὲ ἔχει ἰδιαίτεραν σημασίαν δι' ἡλεκτρόδια χρησιμοποιούμενα εἰς ἀναλυτὰς συνεχοῦς χρήσεως. Τὰ πλεῖστα ἐκ τῶν ἐκλεκτικῶν ηλεκτροδίων στερεᾶς καταστάσεως δὲν χρειάζονται συντήρησιν, ἐνίστε ὁμως ἀπαιτεῖται ἡ ἀπομάκρυνσις ἀποθέσεων ἀπὸ τῆν ἐπιφάνειαν τῆς μεμβράνης αὐτῶν. Τὰ ηλεκτρόδια ὑάλου πρέπει νά ἐμβαπτίζωνται ἀνά τρίμηνον περίπου εἰς διάλυμα 0,1M τοῦ πρωτεύοντος ἰόντος, ἐνῶ τὰ ηλεκτρόδια ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου ἢ οὐδετέρου φορέως ἢ ἀερικῶν ἀπαιτοῦν συντήρησιν κατὰ μῆνα. Ἡ συχνότης τῆς συντηρήσεως ἐξαρτᾶται καί ἀπὸ τὰς συνθήκας χρησιμοποίησεως καί τὸν τρόπον διατηρήσεως τοῦ ηλεκτροδίου.

Κατάλληλος μηχανικὸς τύπος τοῦ ἐκλεκτικῆς ηλεκτροδίου, ἀπὸ σταθερᾶς ὕλης, ἀνθεκτικὰς εἰς τὴν ἐπίδρασιν χημικῶν οὐσιῶν, συνεπάγεται μεγαλύτερον χρόνον ζωῆς διὰ τὸν ηλεκτρόδιον, σταθερότητα, ἐπαναληπτικότητα, ὡς καί εὐκολωτέραν συντήρησιν αὐτοῦ.

Ἡ διαθεσιμότης ἐνός ηλεκτροδίου εἰς τὸ ἐμπόριον διευκολύνει, κατὰ κανόνα, τὴν χρησιμοποίησιν αὐτοῦ καί τὴν ἔρευναν διὰ τὴν ἐπέκτασιν τῶν δυνατοτήτων του. Πολλάκις ὁμως κατασκευάζονται ηλεκτρόδια ὑπὸ ἐρευνητῶν, δι' εἰδικὰς μελέτας καί ἐφαρμογὰς.

Χαμηλὸν κόστος καί μεγάλη διάρκεια ζωῆς ἀποτελοῦν ἐπιθυμητὰ χαρακτηριστικὰ δι' οἰονδήποτε ἐκλεκτικῆς ηλεκτροδίου. Ὁ χρόνος ζωῆς τῶν μὲν ηλεκτροδίων στερεᾶς καταστάσεως καί τῶν ηλεκτροδίων ὑάλου εἶναι 2-3 ἔτη, τῶν δὲ ηλεκτροδίων ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου 20-40 ἡμέραι, εἰς ταῦτα ὁμως εἶναι εὐκόλος ἡ ἀντικατάστασις τῆς μεμβράνης. Ἐάν μειωθῇ ἡ κλίσις τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς ἐνός ηλεκτροδίου ὑάλου, αὕτη ἐπαναφέρεται εἰς τὴν προτέραν τιμὴν δι' ἐμβαπίσεως αὐτοῦ ἐπὶ μερικὰς ὥρας εἰς διάλυμα τοῦ πρωτεύοντος ἰόντος. Ὁ χρόνος ζωῆς ἐνός ἐκλεκτικῆς ηλεκτροδίου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συχνότητα χρησιμοποίησεως αὐτοῦ, εἰς μεγάλον δὲ βαθμόν καί ἀπὸ τὴν φροντίδα ἢ ὁποῖα καταβάλλεται κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν καί διατήρησιν αὐτοῦ. Τὰ ηλεκτρόδια στερεᾶς καταστάσεως διατηροῦνται ξηρά (διά παρατεταμένην διατήρησιν ἢ ἐπιφάνεια τῶν ηλεκτροδίων ἐπικαλύπτεται διὰ λεπτοῦ στρώματος ἐλαίου σιλικόνης), τὰ ηλεκτρόδια ὑάλου ἢ ὑγροῦ ἰονανταλλάκτου φυλλάσσονται συνήθως εἰς ἀραιὸν διάλυμα τοῦ πρωτεύοντος ἰόντος, τὰ δὲ ηλεκτρόδια ἀερικῶν ἐντός διαλυμάτων τῆς αὐτῆς ὡσμωτικῆς πιέσεως μέ τὸ ἐσωτερικὸν διάλυμα.

Παράγοντες ἐπιδρῶντες ἐπὶ τῆς λειτουργίας τῶν E.H.I.

Ἡ λειτουργία τῶν ἐκλεκτικῶν ηλεκτροδίων ἐπηρεάζεται ποικιλοτρόπως ἀπὸ διαφόρους παράγοντας, ὡς π.χ. pH, ἰονικὴν ἰσχύν, θερμοκρασίαν, πίεσιν, φῶς κ.λ.π. Οἱ κυριώτεροι τῶν ἐν λόγω παραγόντων μελετῶνται κατωτέρω.

Ὅποτεδήποτε τὰ ἰόντα H⁺ ἢ OH⁻ συμμετέχουν εἰς μίαν ἰσορροπίαν μέ τὸ πρωτεῦον ἰόν, τὸ δυναμικὸν ηλεκτροδίου μεταβάλλεται μετὰ τοῦ pH. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, ἡ μετατόπισις τῆς ἰσορροπίας πρὸς ὄφελος τοῦ πρωτεύοντος ἰόντος εἶναι πολλακίς δυνατὴ διὰ καταλλήλου ρυθμίσεως τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Τὸ pH δυνατόν νά ἐπιδράσῃ ἐπὶ τοῦ ηλεκτροδίου καί κατ' ἄλλον τρόπον, διότι εἰς ὠρισμένας τιμὰς pH δυνατόν νά ἀλλοιωθῇ ἡ μεμβράνη ἢ νά διασπασθῇ ἢ ἡλεκτροενεργὸς οὐσία ἢ νά ἀντικατασταθοῦν τὰ ἀναλλάξιμα ἰόντα μέ ἰόντα H⁺ ἢ OH⁻. Διά τούτο, κατὰ κανόνα ἐπιβάλλεται ἡ χρησιμοποίησις καταλλήλου ρυθμιστικοῦ διαλύματος, ὡστε αἱ μετρήσεις νά ἐκτελῶνται εἰς τὸ βέλτιστον pH λειτουργίας τοῦ ηλεκτροδίου.

Ὅς γνωστόν, ἡ ἰονικὴ ἰσχύς μ ἐπηρεάζει τὴν τιμὴν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος f_a καί ἐπομένως καί τῆς ἐνεργό-

ητος a_A του πρωτεύοντος ιόντος. Διά τούτο, όσάκις επιδιώκεται ή εύρεσις τής συγκεντρώσεως C_A του πρωτεύοντος ιόντος ($a_A = f_A C_A$), ή ιονική ισχύς των μετρούμενων διαλυμάτων (άγνωστων καί προτύπων) πρέπει νά είναι ή αυτή, ώστε νά διατηρήται σταθερά ή αναλογία ενεργότητος καί συγκεντρώσεως. Είς τήν πράξιν, ή εξίσωσις τής ιονικής ισχύος των διαλυμάτων επιτυγχάνεται διά του *ρυθμιστού ιονικής ισχύος (ionic strength adjustor, ISA)*³⁴, ό όποιος είναι πυκνόν διάλυμα άδρανούς ηλεκτρολύτου. Συνήθως, είς τόν ρυθμιστήν ιονικής ισχύος προστίθενται ώρισμένα συμπλεκτικά αντίδραστήρια, πρόσ άρσιν τής παρεμποδιστικής δράσεως διαφόρων ιόντων, ως καί ρυθμιστικά διαλύματα όξύτητος, όσάκις τό pH έπηρεάζει τό δυναμικόν. Παράδειγμα τοιούτου μικτού ρυθμιστού ιονικής ισχύος - όξύτητος άποτελεί τό TISAB³⁴ (total ionic strength adjustment buffer). Διά τής προσθήκης τής αυτής ποσότητος TISAB είς όλα τά διαλύματα, αύξάνεται κατά πολύ ή ιονική ισχύς αυτών καί πρακτικώς εξισούται, διότι εξαλείφονται τυχόν ύπάρχουσαι διαφοραί ιονικής ισχύος μεταξύ αυτών.

Μεταβολή θερμοκρασίας συνεπάγεται μεταβολήν είς τό δυναμικόν του έκλεκτικού ηλεκτροδίου καί του ηλεκτροδίου άναφοράς, έπομένως καί είς τήν κλίσιν τής καμπύλης άναφοράς. Διά τούτο, αί μετρήσεις όλων των διαλυμάτων (άγνωστων καί προτύπων) πρέπει νά γίνωνται είς τήν αυτήν θερμοκρασίαν. Ο θερμοκός συντελεστής δυναμικού, dE/dT , ποικίλλει είς τά διάφορα ηλεκτρόδια, ή τιμή αυτού δέ καθορίζει τό μέγεθος του απαιτούμενου έλέγχου τής θερμοκρασίας. Όσον περισσότερο διαφέρει ή συγκέντρωσις του προς μέτρησιν διαλύματος από τήν συγκέντρωσιν είς τό ίσοδυναμικόν σημείον (isopotential point), δηλαδή τήν συγκέντρωσιν είς τήν όποιαν τό δυναμικόν ηλεκτροδίου δέν μεταβάλλεται μετά τής θερμοκρασίας, τόσον μεγαλύτερα είναι ή επίδρασις τής θερμοκρασίας επί του δυναμικού του ηλεκτροδίου.

Η περιοχή θερμοκρασιών έντός τής όποιας είναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθή έν ηλεκτρόδιον έξαρτάται από τήν φύσιν τής μεμβράνης καί των ύλικών κατασκευής. Ύψηλαί θερμοκρασίαι πρέπει νά αποφεύγωνται, διότι κατά κανόνα περιορίζουν τόν χρόνον ζωής του ηλεκτροδίου³².

Μεταβολαί τής άτμοσφαιρικής πίεσεως έπηρεάζουν μόνον τά ηλεκτρόδια αερίων, διότι έπιδρούν επί τής τιμής τής σταθεράς είς τόν νόμον του Henry, από τόν όποιον έξαρτάται ό μηχανισμός λειτουργίας των, ούδεμίαν δέ πρακτικώς επίδρασιν έχουν επί των άλλων έκλεκτικών ηλεκτροδίων^{2,26}.

Τό φώς έχει μίαν μικράν επίδρασιν επί ώρισμένων ηλεκτροδίων τά όποια περιέχουν άλατα άργύρου, ή τοιαύτη όμως επίδρασις συνήθως είναι άμελητέα, πλην τής περιπτώσεως τής εκθέσεως των ηλεκτροδίων είς έντονον υπεριώδη άκτινοβολίαν. Η άνάμειξις Ag_2S καί $AgCl$ μειώνει τήν φωτοευαισθησίαν των ηλεκτροδίων χλωριούχων. Επίσης, ή χρησιμοποίησις σκοτεινοχρόων κυψελίδων μετρήσεως, ως καί ή τοποθέτησις τής κυψελίδος μετά των ηλεκτροδίων είς σκοτεινόν θάλαμον προστατεύουν ίκανοποιητικώς τά ηλεκτρόδια από τήν επίδρασιν του φωτός³³.

Ταξινόμησις έκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων

Η ταξινόμησις των Ε.Η.Ι. γίνεται ποικιλοτρόπως. Είς τόν πίνακα II άκολουθείται τό ύπό τής IUPAC ύποδειχθέν σύστημα²⁹ καί ή ταξινόμησις γίνεται βάσει τής φυσικής καταστάσεως τής μεμβράνης, έν συνδυασμώ με τό είδος του ηλεκτρενεργού ύλικού. Έκ παραλλήλου δέ δίδονται καί οι διάφοροι τύποι έκλεκτικών ηλεκτροδίων, ως έχουν έπικρατήσει μέχρι τώρα είς τήν διεθνή βιβλιογραφίαν. Τά ηλεκτρόδια των μέν κατηγοριών 1 καί 2α φέρουν άκινήτους θέσεις ιονανταλλαγής, τής δέ κατηγορίας 2β κινητάς θέσεις ιονανταλλαγής. Κατωτέρω μελετώνται οι κυριώτεροι τύποι Ε.Η.Ι., άρχής γενομένης από των ηλεκτροδίων ύάλου.

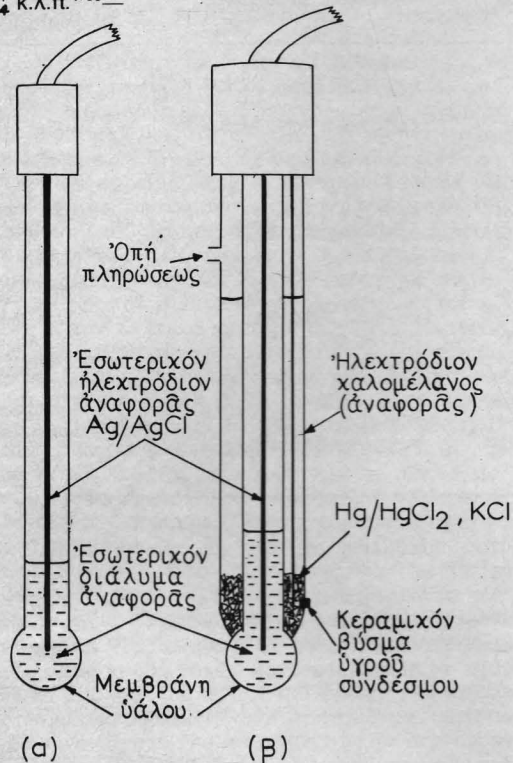
ΠΙΝΑΞ II. Ταξινόμησις έκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων²⁹

Φυσική κατάσταση μεμβράνης καί ηλεκτρενεργόν ύλικόν	Τύποι ηλεκτροδίων
A. Πρωτεύοντα ηλεκτρόδια	
1. Κρυσταλλικά ηλεκτρόδια	
α. Ήλεκτρόδια όμογενοϋς μεμβράνης. Ή μεμβράνη συνίσταται εκ κρυσταλλικής ύλης (μονοκρύσταλλος ή πολυκρύσταλλος ή μικτός κρύσταλλος), άποτελουμένης μίαν ένωσην ή όμογενές μίγμα ένώσεων, π.χ. LaF_3 , Ag_2S , AgI/Ag_2S .	Ήλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως
β. Ήλεκτρόδια έτερογενοϋς μεμβράνης. Ή μεμβράνη συνίσταται έξ ενός ηλεκτρενεργού ύλικού κατανεμημένου όμοιομόρφως έντός άδρανούς ύλικού συνδέσεως ή στηρίξεως ως πολυβινολοχλωριδίου (PVC) ή έλαστικού σλικόνης (Ag^+ , άλογονοίοντα, κ.λ.π.)	Ήλεκτρόδια έτερογενοϋς μεμβράνης (τύπου ίζηματος)
2. Μή κρυσταλλικά ηλεκτρόδια	
α. Ήλεκτρόδια στερεοϋ, με μεμβράνην έξ ύάλου (H^+ , ίοντα NH_4^+ καί άλκαλιών κλπ.)	Ήλεκτρόδια ύάλου
β. Ήλεκτρόδια με εύκίνητον φορέα: I. Θετικώς φορτισμένον. Ήλεκτρόδια άνιόντων, ύγρου ιονανταλλάκτου. Ή μεμβράνη σχηματίζεται από στοιβάδα διαλύματος άνιονανταλλάκτου είς όργανικόν διαλύτην, ή όποια κατακρατείται επί άδρανούς ύλικού στηρίξεως, ως κυτταρίνης ή PVC ή Teflon (NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- κ.λ.π.) II. Άρνητικώς φορτισμένον. Ήλεκτρόδια κατιόντων, ύγρου ιονανταλλάκτου, με μεμβράνην από στοιβάδα διαλύματος κατιονανταλλάκτου είς όργανικόν διαλύτην, ή όποια κατακρατείται επί άδρανούς ύλικού στηρίξεως (Cu^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} κ.λ.π.) III. Μή φορτισμένον. Ήλεκτρόδια με ύγράν μεμβράνην, τής όποιας τά συστατικά ιονανταλλαγής είναι διαλελυμένοι μακροκυκλικαί ένώσεις (K^+ , NH_4^+ , κλπ.), ως καί ηλεκτρόδια με έτερογενή μεμβράνην (PVC).	Ήλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου Ήλεκτρόδια ούδετέρου φορέως
B. Εύαισθητοποιημένα ηλεκτρόδια	
1. Ήλεκτρόδια άνιχνεύσεως αερίων	
α. Με μεμβράνην. Συνδυασμός ύδροφόθου μεμβράνης, περατής μόνον υπό μορίων αερίων, καί ενός ηλεκτροδίου - άνιχνευτοϋ, του όποιου ή μεμβράνη περιβάλλεται υπό στοιβάδος καταλλήλου διαλύματος (NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_x).	Ήλεκτρόδια αερίων
β. Άνευ μεμβράνης. Ός τά ηλεκτρόδια Β.1α, αλλά αντί τής ύδροφόθου μεμβράνης ύπάρχει διάκενον άερος (NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_x).	
2. Ήλεκτρόδια ένζύμου-ύποστρώματος. Έκλεκτικόν ηλεκτρόδιον καλύπτεται υπό ένζύμου ή ύποστρώματος (ούρία, ούρέαση, άμινοξέα κ.λ.π.)	Ήλεκτρόδια ένζύμου-ύποστρώματος

έπειδή ταϋτα είναι τά παλαιότερον καί εύρύτερον γνωστά, έχουν δέ καί ιδιαιτέραν σπουδαιότητα, διότι χρησιμοποιούνται διά τήν μέτρησιν του pH.

1. Ήλεκτροδια ύαλου

Τά ήλεκτροδια ύαλου άποτελούνται άπό λεπτήν ύαλινήν μεμβράνην (σχ. 6), ή όποία άναλόγως τής συστάσεώς τής (Na₂O, SiO₂ καί CaO ή Al₂O₃) έμφανίζει έκλεκτικότητα έναντι διαφόρων μονοσθενών κατιόντων, ώς H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, Ag⁺, NH₄⁺ κ.λ.π.^{4,35}



Σχ. 6: Σχηματική παράστασις ήλεκτροδίων α) ύαλου, β) συνδυασμοϋ ύαλου - χαλομέλανος.

Τά ήλεκτροδια ύαλου χαρακτηρίζονται άπό χαμηλόν όριον άνιχνεύσεως (10⁻¹⁴ M διά τό ήλεκτροδίων H⁺, 10⁻⁶ M διά τό ήλεκτροδίων Na⁺ ή K⁺), μικρούς χρόνους άποκρίσεως καί άμελητέαν όλίσθησιν δυναμικοϋ, δύνανται δέ νά χρησιμοποιηθοϋν εις ύδατικά καί μή ύδατικά διαλύματα²⁸. Ήλεκτροδια ύαλου χρησιμοποιούμενα συνεχώς εις μή ύδατικούς διαλύτας άποκρίνονται βραδέως, τό μειονέκτημα όμως αυτό αίρεται δι' έμβαπτίσεως αυτών επ' άρκετόν έντός ύδατος.

Ο χρόνος ζωής του ήλεκτροδίου ύαλου έξαρτάται άπό πολλούς παράγοντας, κυριώτεροι τών όποιών είναι ή σύστασις τής ύαλου καί τών προς μέτρησιν διαλυμάτων, τό πάχος τής εις τό pH εύαισθήτου μεμβράνης καί ή θερμοκρασία τών διαλυμάτων. Ή ταχύτης προσβολής τής ύαλίνης μεμβράνης δεκαπλασιάζεται δι' αύξήσεως τής θερμοκρασίας κατά 25°C²⁷.

Προσφάτως έπετεύχθη ή κατασκευή μικροήλεκτροδίων ύαλου, διαστάσεων βελόνης σύριγγος, τά όποία εισάγονται άπ' εύθείας εις ζωϊκούς ιστούς, διά μετρήσεις in vivo διαφόρων μονοσθενών κατιόντων, μεγάλης βιολογικής σημασίας, κυρίως K⁺ καί Na⁺³⁶.

Τό δυναμικόν ήλεκτροδίων ύαλου E (εις mV), έκλεκτικοϋ προς ίόντα H⁺, συναρτήσεως του pH δίδεται υπό τής έξισώσεως

$$E = \text{σταθερόν} - \frac{2303 RT}{F} \text{ pH} \quad (9)$$

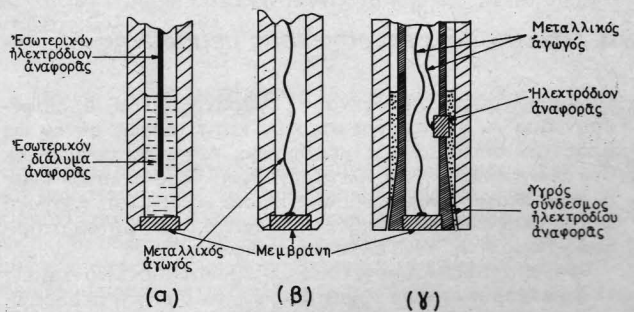
Ή έξίσωσις (9) ισχύει, δηλαδή τό ήλεκτροδίων ύαλου παρουσιάζει άπόκρισιν κατά Nernst, μέχρι pH 11-12. Εις pH > 12 παρουσιάζεται άπόκλισις εκ τής τοιαύτης συμπεριφορής καί αι πειραματικά τιμαί pH είναι μικρότεροι τών θεωρητικών. Ή τοιαύτη άπόκλισις, γνωστή ώς «άλκαλικόν σφάλμα», όφείλεται εις τήν παρεμποδιστικήν δράσιν τών ίόντων τών άλκαλιών, τά όποία συνυπάρχουν μετά τών ίόντων H⁺ καί προς τά όποία άποκρίνεται τό ήλεκτροδίων ύαλου⁴.

Τό διά μέσου τής ύαλίνης μεμβράνης άναπτυσσόμενον δυναμικόν είναι άποτέλεσμα ένός μηχανισμοϋ ιονανταλλαγής εις τās έπιφανείας έπαφής ύαλου - διαλυμάτων καί ένός δυναμικοϋ διαχύσεως εις τήν μεμβράνην³⁵.

2. Ήλεκτροδια στερεάς καταστάσεως

Διά τήν κατασκευήν τών ήλεκτροδίων στερεάς καταστάσεως χρησιμοποιούνται δισκοειδείς μεμβράναι, πάχους όλίγων mm, αι όποια κατασκευάζονται διά συντήξεως ή ίσχυρής συμπίεσεως διαφόρων άλάτων ή μιγμάτων άλάτων (σχ. 7). Τά άλατα αυτά πρέπει νά είναι λιαν δυσδιάλυτα εις τό ύδωρ, ή δέ προκύπτουσα μεμβράνη πρέπει νά μή είναι πορώδης, νά έχη τήν έλαχίστην δυνατήν φωτοηλεκτρικήν άπόκρισιν καί καταλλήλους μηχανικές ιδιότητες, νά έχη μικρόν χρόνον άποκρίσεως, καλήν εκλεκτικότητα καί άπόκρισιν κατά Nernst²⁴. Εις τόν πίνακα III αναγράφονται τά έμπορικώς διαθέσιμα ήλεκτροδια στερεάς καταστάσεως, τό είδος του ήλεκτρονεργοϋ ύλικοϋ τής μεμβράνης, ώς καί μερικά ήλεκτροδια, τά όποια έχουν άναφερθῆ εις τήν βιβλιογραφίαν, χωρίς όμως νά είναι έμπορικώς διαθέσιμα επί του παρόντος. Έκ τών ήλεκτροδίων του πίνακος μόνον τό ήλεκτροδίων F⁻ είναι τύπου μεμβράνης μονοκρυστάλλου, τά ήλεκτροδια Ag⁺ καί S²⁻ είναι τύπου πολυκρυστάλλου, τά δέ υπόλοιπα είναι τύπου μικτών κρυστάλλων. Εις τά τελευταία, ό Ag₂S προστίθεται διά τήν βελτίωσιν τής άγωγιμότητος, τών μηχανικών ιδιοτήτων καί τήν μείωσιν τής φωτοευαισθησίας, ίδίως τών άλογονιδίων του άργύρου¹⁸.

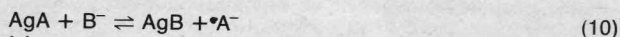
Εις τās κρυσταλλικές μεμβράνας τών ήλεκτροδίων στερεάς καταστάσεως αι θέσεις ιονανταλλαγής εύρίσκονται έντός καί επί του κρυσταλλικοϋ πλέγματος του άλατος, ή δέ ίονική άγωγιμότης όφείλεται εις τά ύπάρχοντα κενά λόγω τών άτελειών του πλέγματος. Αι καθωρισμένοι διαστάσεις τών κενών αυτών έξασφαλίζουν καί τήν έπιθυμητήν εκλεκτικότητα, διότι επιτρέπουν τήν είσοδον εις τήν μεμβράνην μόνον τών ίόντων εις τά όποια τό ήλεκτροδίων άποκρίνεται εκλεκτικώς. Παρεμποδίσεις προκύπτουν μόνον άπό χημικές αντιδράσεις αι όποια χωροϋν επί τής έπιφανείας του κρυστάλλου^{25,27}.



Σχ. 7: Σχηματική παράστασις εκλεκτικών ήλεκτροδίων στερεάς καταστάσεως. α) Μέ έσωτερικόν διάλυμα άναφορής, β) με στερεάν έσωτερικήν ήλεκτρικήν σύνδεσιν, γ) συνδυασμένον ήλεκτροδίων στερεάς καταστάσεως - άναφορής.

Τά ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως έχουν, κατά κανόνα, πολύ χαμηλόν όριον άνιχνεύσεως π.χ. 10^{-7} M διά τό ηλεκτρόδιον F^- , 10^{-9} M διά τό ηλεκτρόδιον Cu^{2+} κ.λ.π. Τά κατώτερα όρια άνιχνεύσεως καί γραμμικότητας τής καμπύλης αναφοράς καθορίζονται από τήν διαλυτότητα του άλατος τής μεμβράνης²⁴⁻²⁶. Επίσης, προς τά γινόμενα διαλυτότητας των άντιστοιχων άλάτων σχετίζονται καί οι ποτενσιομετρικοί συντελεστές έκλεκτικότητας²⁴⁻²⁷.

Είς τά ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως μεμβράνην έξ άργυροαλογονιδίου, AgA , ή παρεμποδιστική δρᾶσις ενός άλογονοιδόντος B^- επ' αὐτῆς όφείλεται είς τήν αντίδρασιν



λόγω τής όποίας είτε σχηματίζεται μικτός κρύσταλλος $AgA+AgB$, είτε ό κρύσταλλος μετατρέπεται έπιφανειακά από AgA είς AgB . Κατά κανόνα, ή ταχύτης τής αντιδράσεως (10) είναι μεγάλη, ώς έκ τούτου δέ τό μέγεθος τής παρεμποδιστικής δρᾶσεως δύναται νά προλεχθῆ καί ό ποτενσιομετρικός συντελεστής έκλεκτικότητας νά ύπολογισθῆ από τας τιμάς του γινόμενου διαλυτότητας των άλάτων AgA καί

AgB . Π.χ. ό συντελεστής $k_{A,B}^{pot}$ δι' έκλεκτικόν ηλεκτρόδιον χλωρίου ίσοῦται προς $K_{sp}(AgCl) / K_{sp}(AgI) = 1,8 \times 10^{-10} / 8,5 \times 10^{-17} = 2,1 \times 10^6$. Έκ τής μεγάλης τιμῆς του $k_{Cl,I}^{pot}$ καταφαίνεται, ότι ή παρεμποδιστική δρᾶσις των ίόντων I^- κατά τόν προσδιορισμόν Cl^- με ηλεκτρόδιον $AgCl$ είναι πολύ μεγάλη, ώς έκ τούτου δέ ό προσδιορισμός Cl^- είς μίγμα $Cl^- - I^-$ είναι πρακτικῶς άδύνατος (έκτός εάν $[Cl^-] / [I^-] \gg 2,1 \times 10^6$). Αντιθέτως, έχομεν $k_{I,Cl}^{pot} = 8,5 \times 10^{-17} / 1,8 \times 10^{-10} = 4,7 \times 10^{-7}$, έπομένως ή παρεμποδιστική δρᾶσις των ίόντων Cl^- κατά τόν προσδιορισμόν I^- με ηλεκτρόδιον AgI είναι μηδαμινή. Κατά κανόνα, ύπάρχει ίκανοποιητική συμφωνία μεταξύ θεωρητικῶν τιμών, αί όποίαι ύπελογίσθησαν από τά γινόμενα διαλυτότητας, καί πειραματικῶν τιμών²⁶.

Κατ' άνάλογον τρόπον, ή ύπαρξις μεγάλων συγκεντρώσεων συμπλεκτικῶν ίόντων (CN^- , $S_2O_3^{2-}$ κ.λ.π.) ή ίόντων βαρέων μετάλλων (Hg^{2+} , Pb^{2+} κ.λ.π.) συνεπάγεται μόνιμον αλλοίωσιν τής έπιφανείας τής μεμβράνης, λόγω διαλυτοποίησης του AgA ή αντικαταστάσεως των ίόντων Ag^+ από ίοντα βαρέων μετάλλων¹⁸. Τό φαινόμενον αυτό, γνωστόν ώς «δηλητηρίασις τής μεμβράνης», θεραπεύεται διά στυλβώσεως τής μεμβράνης με ειδικόν χάρτην²⁶ ή με άλοιοφίν άδαμαντοκόνεως³³, όποτε άπομακρύνεται τό έπιφανειακάς μολυνθέν τμήμα τής μεμβράνης.

Τά ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους άποκρίσεως, λόγω δέ τής φύσεως των δύναται νά χρησιμοποιηθούν καί είς μή ύδατικούς διαλύτας^{26, 28}

3. Ηλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης

Τά ηλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης (πίναξ III) διαφέρουν από τά ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως μόνον ώς προς τήν σύστασιν τής μεμβράνης. Αύτη άποτελείται έκ δύο συστατικῶν, ενός ηλεκτρενεργού (δυοδιάλυτον άλας ή μίγμα άλάτων, ώς άργυροαλαγονίδια, Ag_2S κ.λ.π., ή χηλική ένωσις) καί ενός άδρανούς, τό όποίον δρᾶ ώς μήτρα στήριξεως (παραφίνη, PVC, έλαστικόν σιλικόνης)¹¹.

Τά ηλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης διακρίνονται είς 1) ηλεκτρόδια «τύπου ίζήματος», είς τά όποία ή μεμβράνη κατασκευάζεται δι' άναμίξεως ίζήματος άργυροαλογονιδίου ή Ag_2S ή $AgSCN$ με έλαστικόν σιλικόνης καί 2) ηλεκτρόδια «στερεού ιονανταλλάκτου», κατασκευαζόμενα διά βραδείας έξατιμίσεως διαλύματος ύγρου ιονανταλλάκτου καί PVC είς τετραύδροφουράνιον, όποτε λαμβάνεται πλαστική έτερογενής μεμβράνη PVC-ιονανταλλάκτου, ένῶ μέρος του δια-

ΠΙΝΑΞ III. Έκλεκτικά ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως¹¹

Πρωτεύον ίόν	Ηλεκτρενεργόν ύλικόν	
	Όμογενούς μεμβράνης	Έτερογενούς μεμβράνης
F^-	$La(Eu)F_3$	---
Cl^-	$AgCl/Ag_2S$ ή $Hg_2Cl_2/HgS, AgCl$	$AgCl$
Br^-	$AgBr/AgI$ ή $Hg_2Cl_2/HgS, AgBr$	$AgBr$
I^-	AgI/Ag_2S ή AgI	AgI
Hg^{2+}	AgI/Ag_2S ή AgI	AgI
CN^-	$AgSCN/Ag_2S$ ή $Hg_2(SCN)_2/HgS, AgSCN$	$AgSCN$
SCN^-	Ag_2S	Ag_2S
S^{2-}	Cu_xS/Ag_2S ή $CuSe$	$Cu_xS, Cu_xS/Ag_2S$
Ag^+	PbS/Ag_2S	PbS/Ag_2S
Cu^{2+}	CdS/Ag_2S	CdS/Ag_2S
Pb^{2+}	$NiSe/Ag_2S$	
Cd^{2+}	$MnSe/Ag_2S$	
Ni^{2+}	$ZnSe/Ag_2S$	Έμπορικῶς μή διαθέσιμα
Mn^{2+}	$PbSO_4/PbS/Ag_2S/Cu_2S$	
Zn^{2+}		
SO_4^{2-}		

λύτου παραμένει είς τήν μεμβράνην ώς πλαστικοποιητής^{11,40}.

Είς τά ηλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης κατατάσσονται καί τά έμπορικῶς διαθέσιμα υπό τό όνομα «Selectrodes» έκλεκτικά ηλεκτρόδια άλογονοιδόντων, Ag^+ καί S^{2-} . Είς ταύτα, τό ηλεκτρενεργόν ύλικόν υπό μορφήν κόνεως στερεοῦται διά τριβῆς επί του άκρου ράβδου έκ πορώδους γραφίτου, ώς λεπτή μεμβράνη. Όταν ή μεμβράνη χάνη τήν ενεργότητα τής, άποκόπτεται με μαχαιρίδιον, ή δέ άναψομένη νέα έπιφάνεια δύναται νά καλυφθῆ έκ νέου με τό ηλεκτρενεργόν ύλικόν. Τό αυτό «Selectrode» δύναται νά χρησιμοποιηθῆ διά τόν προσδιορισμόν πολλῶν ίόντων, διά καλύψεως έκάστοτε του άκρου τής ράβδου με τό κατάλληλον ηλεκτρενεργόν ύλικόν⁴¹.

Παραλλαγῆν των ηλεκτροδίων στερεού ιονανταλλάκτου άποτελοῦν τά «ηλεκτρόδια έπιχρισμένου σύρματος» (coated wire electrodes)^{42,43}.

Τά ηλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης πλεονεκτοῦν έναντι των ηλεκτροδίων στερεάς καταστάσεως ώς προς τήν εύκολίαν κατασκευῆς καί τήν δυνατότητα μετατροπῆς ενός ηλεκτροδίου ύγρου ιονανταλλάκτου είς ηλεκτρόδιον στερεάς καταστάσεως, παρουσιάζουν όμως μεγάλους χρόνους άποκρίσεως καί σημαντικήν όλίσθησιν δυναμικου²⁶. Μειονέκτημα άποτελεῖ καί ή άνάγκη ειδικῆς προετοιμασίας αὐτών (έμβάπτισις επί δίωρον είς διάλυμα του προς μέτρησιν ίόντος).

4. Ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου

Χαρακτηριστικόν γνώρισμα των ηλεκτροδίων ύγρου ιονανταλλάκτου είναι ή ύπαρξις πορώδους μεμβράνης από άδρανές ύλικόν (συνήθως όξική κυτταρίνη ή φθοροανθρακούχον πλαστικόν τύπου Teflon), ή όποία διαποτίζεται καί συγκρατεῖ μηχανικῶς διάλυμα ιονανταλλάκτου έντός οργανικού διαλύτου (σχ. 8) Ό ιονανταλλάκτης (ηλεκτρενεργός ούσία) πρέπει νά είναι σταθερός, ύψηλῆς καθαρότητας, εύδιάλυτος είς τόν οργανικόν διαλύτην καί άδιάλυτος είς τό ύδωρ. Η ηλεκτρενεργός ούσία είναι άλας του ίόντος προς

τό όποιο τό ηλεκτρόδιο είναι εκλεκτικό μέ ίόν αντίθετου φορτίου, τό όποιο είναι όγκώδες λιπόφιλο όργανικο ίόν. Ός κατιονικοί ύγροί ιονανταλλάκται χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα διεστέρων του φωσφορικού όξεός μέ άλκύλια 8-16 άτόμων άνθρακος και θειοξέων του τύπου R-S-CH₂COO⁻, ως άνιονικοί δέ σύμπλοκα παραγώγων της οφαινανθρολίνης μετά Fe²⁺ ή Ni²⁺ και άλατα του τετρακυλλ-αμμωνίου^{20,25}.

Ό όργανικός διαλύτης πρέπει νά είναι άδιάλυτος εις τό ύδωρ, σταθερός εις τό φώς, νά έχη μικράν τάσιν άτμών και ύψηλόν ιξώδες, νά παρυσιάζη δέ μεγαλυτέραν, κατά τό δυνατόν, εκχυλιστική ικανότητα διά τό ζεύγος λιπόφιλο ίόν - προσδιοριζόμενον ίόν (ΨΑ) έν συγκρίσει προς τό ζεύγος λιπόφιλο ίόν-παρεμποδίζον ίόν (ΨΒ)²⁴. Αί τιμαί των συντελεστών κατανομής των ούσιών ΨΑ και ΨΒ μεταξύ όργανικού διαλύτου και ύδατος είναι ένδεικτικά της εκλεκτικότητας του ηλεκτροδίου διά τά ίοντα Α και Β, βάσει δέ αυτών είναι δυνατόν νά προλεχθί τό μέγεθος της παρεμποδιστικής δράσεως του Β κατά τόν προσδιορισμόν του Α.

Διά τήν επίτευξιν εκλεκτικότητας έναντι του ίόντος Α άπαιτείται μεγάλη σταθερότης του αντίστοιχου συμπλόκου, ή όποία έπηρεάζεται πλην άλλων παραγόντων και από τόν διαλύτην. Έάν π.χ. ό διαλύτης δι - κ - οκτυλο - φαινυλοφωσφονικός έσθήρ του εκλεκτικού ηλεκτροδίου άσβεστίου άντικατασταθί από τήν όλιγότερον πολικήν δεκανόλην, τό ηλεκτρόδιο παύει νά είναι εκλεκτικό έναντι των ίόντων Ca²⁺ και άποκρίνεται σχεδόν έξ ίσου προς όλα τά δισθενή κατιόντα. Η τοιαύτη συμπεριφορά χρησιμοποιείται εις τό ηλεκτρόδιο δισθενών ίόντων²⁶.

Εις τόν πίνακα IV άναγράφονται τά έμπορικώς διαθέσιμα ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου. Πλην τούτων, εις τήν διεθνή βιβλιογραφίαν άναφέρονται και πολλά άλλα ηλεκτρόδια του τύπου αυτού, μή διαθέσιμα έμπορικώς εισέτι^{11,37,38}.

ΠΙΝΑΞ IV. Ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου¹¹

Πρωτεύον ίόν	Ηλεκτρενεργός ούσία	Διαλύτης
Ca ²⁺	Ca[(RO) ₂ PO ₂] ₂ , όπου R=C ₈ H ₁₇ -C ₁₆ H ₃₃	Δι-κ-οκτυλοφαινυλο-φωσφονικός έσθήρ
Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Ca[(RO) ₂ PO ₂] ₂ , όπου R=C ₈ H ₁₇ -C ₁₆ H ₃₃	Δεκανόλη-1
K ⁺	Τετρα (π-χλωροφαινυλο)θορικών κάλιο	Νιτροξυλόλια
Cl ⁻	Χλωριούχον διμεθυλο-διστεαρυλλ-άμμώνιον	Δεκανόλη-1
ClO ₄ ⁻	Υπερχλωρικό άλας Fe(II)-βαθοφαινανθρολίνης ή υπερχλωρικό τέτρα-κ-έπτυλ- άμμώνιον	2-νιτρο-π-κυμόλιον
NO ₃ ⁻	Νιτρικό άλας Ni(II)-βαθοφαινανθρολίνης ή νιτρικό τρι-δωδεκυλ-έξαδεκυλλ-άμμώνιον	2-νιτρο-π-κυμόλιον
BF ₄ ⁻	Τετραφθοροθορικό άλας Ni (II)-βαθοφαινανθρολίνης	2-νιτρο-π-κυμόλιον

Τά ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου έχου χαμηλό όριο άνιχνεύσεως, 10⁻⁶ - 10⁻⁵ Μ, και μεγαλυτέρον χρόνον ζωής (συνήθως 20-40 ήμέραι) από τά αντίστοιχα ηλεκτρόδια στερεού ιονανταλλάκτου, λόγω της μεγαλυτέρας ποσότητος ύγρου ιονανταλλάκτου τήν όποιαν περιέχουν. Έν αντίθεσει προς τά ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως, τά ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου δέν δύνανται νά χρησιμο-

ποιηθού έντός όργανικών διαλυτών και άπαιτού πάντοτε τήν χρησιμοποίησιν έξωτερικού ηλεκτροδίου άναφοράς (δέν διατίθενται υπό συνδυασμένην μορφήν). Κατά κανόνα, τά ηλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου είναι όλιγότερον εκλεκτικά από τους άλλους τύπους των Ε.Η.Ι.

Τό πλαστικό σώμα των ηλεκτροδίων της εταιρείας Orion, σειράς 92, προσφέρεται διά τήν κατασκευήν ηλεκτροδίων ύγρου ιονανταλλάκτου. Διά τροποποίησεως της κοχλιωτής κεφαλής του σώματος έπετεύχθη τροποποιημένος τύπος ηλεκτροδίου μετρήσεων έν ροή (flow-through electrode), χρήσιμον διά μετρήσεις βιολογικών ύγρων υπό άναερόβιους συνθήκας (σχ. 8). Προσφάτως ή Orion εκκυκλοφόρησε νέον τύπον ηλεκτροδίων ύγρου ιονανταλλάκτου, τύπου φύσιγγος, μέ χρόνον ζωής περίπου 6 μηνών, εις τά όποια ό ιονανταλλάκτης έχη έμποτισθί έντός σπογγώδους ύλικού, τό όποιο εύρίσκεται τοποθετημένο έντός πλαστικού σωλήνος κοχλιομένου μετά βάσεως, ή όποία φέρει τό καλώδιον και τό βύσμα. Η φύσιγγ τελικώς άπορρίπτεται, διότι είναι άδύνατος ή αναπλήρωσις του ιονανταλλάκτου.

5. Ηλεκτρόδια ούδετέρου φορέως

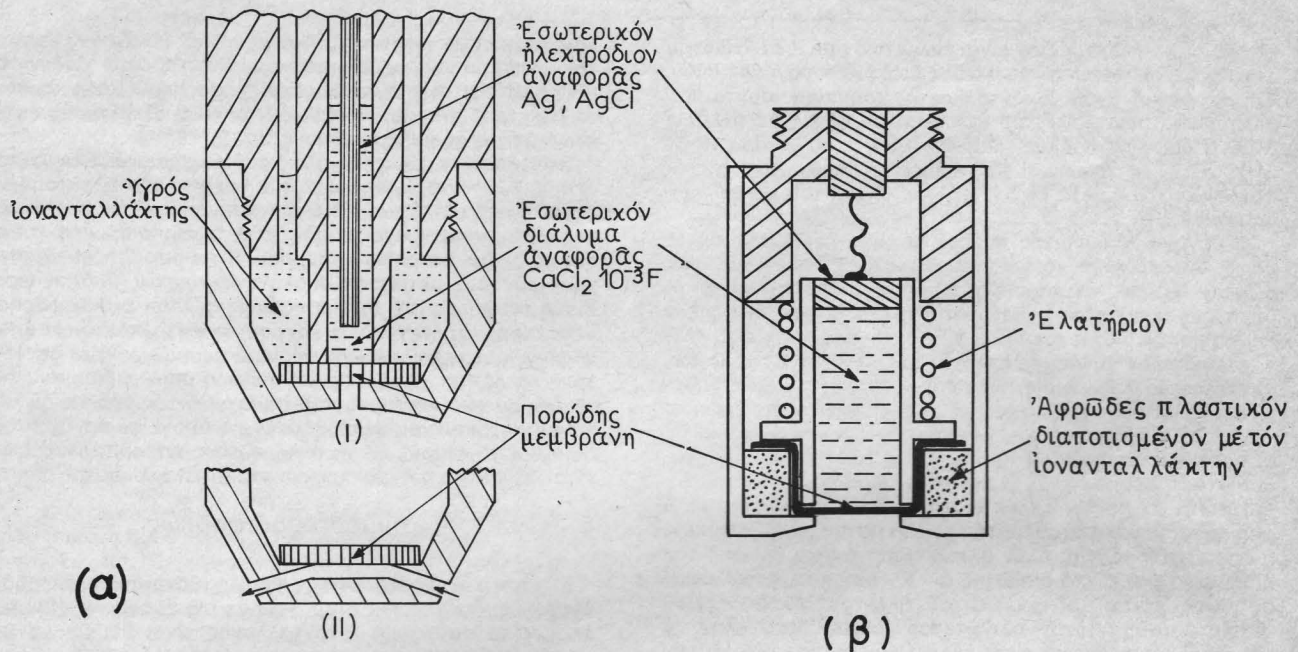
Εις τήν κατηγορίαν αυτήν περιλαμβάνονται ηλεκτρόδια ύγρας μεμβράνης και έτερογενούς μεμβράνης (PVC), των όποιων τά συστατικά ιονανταλλαγής είναι διαλύματα μακροκυκλικών ένώσεων, ηλεκτρικώς ούδετέρων⁴⁴⁻⁴⁶. Αί ένώσεις αυτές συνήθως είναι κυκλικά πεπτίδια ή συνθετικοί κυκλικοί πολυαιθέρες, ως αί «ένώσεις κορώναι» (crown compounds). Τό μόριον μιås τοιαύτης ένώσεως, σχήματος δακτυλίου, έχη τήν ιδιότητα νά έγκλωβίξη εις τήν κοιλότητα αυτού κατιόντα, μεγέθους παραπλησίον προς τό μέγεθος της κοιλότητος, υπό σχηματισμόν συμπλόκων (1:1), τά όποια είναι λίαν σταθερά, ιδίως εις μη ύδατικούς διαλύτας. Λόγω του εκλεκτικού έγκλωβισμού των ίόντων είναι δυνατόν διά καταλλήλου έκλογής του ούδετέρου φορέως και του διαλύτου (ή διηλεκτρική σταθερά του διαλύτου έπηρεάζει τήν εκλεκτικότητα και τόν χρόνον άποκρίσεως του ηλεκτροδίου) νά ληφθού ηλεκτρόδια μέ πολύ μεγάλην εκλεκτικότητα. Π.χ. αί τιμαί του συντελεστού K_{A,B}^{PO} διά τό εκλεκτικό ηλεκτρόδιο καλίου (B=Na⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺), μέ δραστικό συστατικό τήν βαλινομυκίνη, είναι της τάξεως 10⁻⁵ - 10⁻⁴²⁶.

Ό αριθμός των ηλεκτροδίων ούδετέρου φορέως τά όποια διατίθενται εις τό έμπόριον είναι σχετικώς περιωρισμένο, έξ αυτών δέ κυρίως ένδιαφέρουν τά ηλεκτρόδια καλίου⁴⁶ και άμμωνίου⁴⁷, μέ δραστικό συστατικό τήν βαλινομυκίνη και μίγμα νονακτίνης και μονακτίνης, αντίστοιχως. Έπειδή αί ούσιαι αυτές έμφανίζουν άντιβακτηριακάς ιδιότητες, τά ηλεκτρόδια αυτά είναι γνωστά και ως «ηλεκτρόδια άντιβιοτικών».

6. Ηλεκτρόδια άερίων

Τά ηλεκτρόδια άνιχνεύσεως άερίων (gas-sensing electrodes) συνιστού μίαν ιδιόμορφον κατηγορίαν ηλεκτροδίων τά όποια επιτρέπουν τόν προσδιορισμόν άερίων διαλελυμένων εις τό ύδωρ, ως π.χ. CO₂, NH₃, SO₂ κ.ά.^{26,29}. Ταύτα άποκρίνονται προς τήν μερικήν πίεσιν των διαλελυμένων άερίων, χρησιμοποιούνται δέ διά τόν προσδιορισμόν ίόντων τά όποια διά καταλλήλου προκατεργασίας, συνήθως προσθήκης όξεός ή βάσεως, μετατρέπονται εις άερια, ως π.χ. ίόντων CO₃²⁻, NH₄⁺, SO₃²⁻.

Τά ηλεκτρόδια άνιχνεύσεως άερίων είναι πλήρη γαλβανικά στοιχεία, αποτελούμενα από ένα εκλεκτικό ηλεκτρόδιο, συνήθως ύάλου διά μέτρησιν pH, και έν ηλεκτρόδιο άναφοράς, συνήθως Ag/AgCl.



Σχ. 8: Σχηματική παράσταση διαφόρων τύπων εκλεκτικών ηλεκτροδίων υγρού ιονανταλλάκτου. α) Παλιός τύπος Ε.Η. υγρού ιονανταλλάκτου (I). Κεφαλή ηλεκτροδίου διά μετρήσεις εν ροή (II). β) Νέος τύπος Ε.Η. υγρού ιονανταλλάκτου με αντάλλαξιμον κεφαλήν.

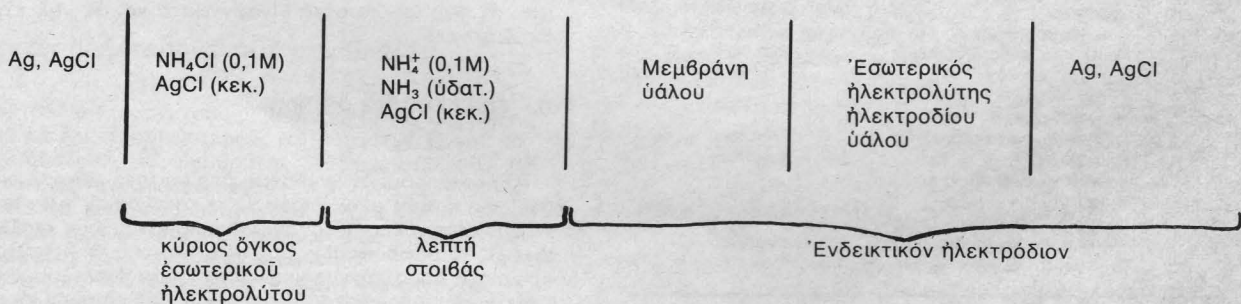
Μία υδρόφοβος μεμβράνη, περατή μόνον από μόρια αερίων⁹, ή εν μικρόν διάκενον αέρος (air gap)¹⁰ χωρίζει τό μετρούμενον διάλυμα από μίαν λεπτήν στοιβάδα διαλυμένου ηλεκτρολύτου, ή οποία καλύπτει τήν μεμβράνην του εκλεκτικού ηλεκτροδίου (σχ. 9). Έκ των δύο τύπων των ηλεκτροδίων αερίων, τά ηλεκτρόδια μέ τήν υδρόφοβον μεμβράνην είναι περισσότερο πρακτικά καί διατίθενται εις τό εμπόριον^{26,34}.

Ή αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτροδίου ανιχνεύσεως αερίων δύναται νά συνοψισθῆ ὡς ἀκολουθῶς: Ὄταν τό ηλεκτρόδιον ἔρχεται εις ἐπαφήν μέ τό δείγμα, τό προσδιοριζόμενον αέριον διαχέεται ἀπό τό δείγμα εις τήν λεπτήν στοιβάδα του ηλεκτρολύτου, ή οποία ὑπάρχει ἐπί τῆς ἐπιφανείας του εκλεκτικού ηλεκτροδίου, μέχρις ἐξισώσεως τῶν μερικῶν πιέσεων του αερίου ἐκατέρωθεν τῆς μεμβράνης. Μετά τήν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας μεταξύ του αερίου καί τῶν συ-

στατικῶν τῆς λεπτῆς στοιβάδος (συνήθως πρόκειται περί ἰσορροπίας ἀσθενοῦς δέξος ή βάσεως καί τῶν ἰόντων τῶν), μετρεῖται διά του ζεύγους εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων - ηλεκτροδίου αναφοράς ή ἐνεργότης ενός τῶν συστατικῶν τῆς λεπτῆς στοιβάδος (συνήθως a_{H^+}) καί συσχετίζεται πρός τήν μερικῆν πίεσιν ή τήν συγκέντρωσιν του αερίου εις τό δείγμα²⁶.

Τό παλαιότερον ηλεκτρόδιον αερίου μέ μεμβράνην είναι τό ηλεκτρόδιον CO_2 του Severinghaus (1958), εὐρείας ἐφαρμογῆς εις τήν κλινικήν ἀνάλυσιν, διά τήν μέτρησιν τῆς μερικῆς πιέσεως του CO_2 εις τό αἷμα⁴⁸. Ἐκτοτε παρήλθεν ὀλόκληρος δεκαετία μέχρι τῆς ἀναπτύξεως του ηλεκτροδίου ἀμμωνίας, τό ὅποιον χρησιμοποιεῖται εὐρέως εις τήν ἀνάλυσιν.

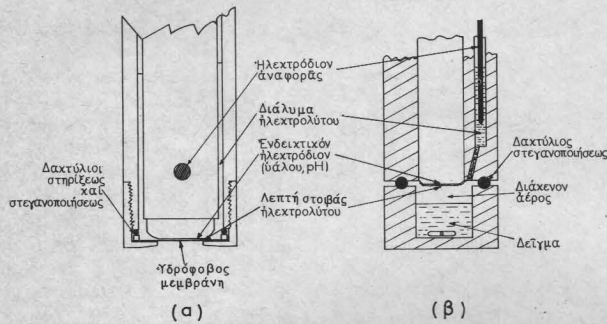
Τό γαλβανικόν στοιχείον εις τήν περίπτωσιν του ηλεκτροδίου ἀμμωνίας δύναται νά παρασταθῆ ὡς ἐξῆς⁴⁹:



Ἡ Η.Ε.Δ. του στοιχείου, Ε, ἰσοῦται πρός

$$E = \text{σταθερόν} + \frac{2,303 RT}{F} \log a_{H^+} \quad (11)$$

ὅπου a_{H^+} είναι ή ἐνεργότης τῶν ἰόντων H^+ εις τήν λεπτήν στοιβάδα του ηλεκτρολύτου. Δεδομένου ὅτι ή μερικῆ πίεσιν τῆς ἀμμωνίας εις τό δείγμα ή εις τήν λεπτήν στοιβάδα (αὐτά ἐξισοῦνται μετά τήν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας) είναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἀμμωνίας (νόμος Henry)



Σχ. 9: Διάφοροι τύποι ηλεκτροδίων αερίου. α) Ηλεκτρόδιον αερίου με μεμβράνη⁹. β) Ηλεκτρόδιον αερίου με διάκενον αέρος¹⁰.

και ότι η ενεργότητα a_{NH_3} δύναται να θεωρηθή σταθερά υπό τās συνθήεις πειραματικές συνθήικας⁵⁰, διότι η συγκέντρωσις του NH_4Cl εις τό έσωτερικόν διάλυμα είναι μεγάλη, ή έξιςωσις (11) λαμβάνει τήν μορφήν:

$$E = \text{σταθερόν} - \frac{2,303 RT}{F} \log [NH_3] \quad (12)$$

Έκ τής έξιςώσεως (12) καταφαίνεται, ότι εκ τής μετρομένης τιμής τού E δύναται να υπολογισθή ή συγκέντρωσις τής άμμωνίας (συνήθως τή βοηθεία καμπύλης αναφοράς). Άνάλογοι έξιςώσεις ισχύουν και διά τά άλλα ηλεκτρόδια αερίων, με πρόσημον θετικόν όμως εις τήν περιπτώσιν αερίων τών οποίων τά ύδατικά διαλύματα έχουν όξινον αντίδρασιν.

Λόγω τής φύσεως των τά ηλεκτρόδια αερίων εμφανίζουσι ύψηλήν έκλεκτικότητα, διότι μόνον άέρια μόρια δύναται να διέλθουσι διά τής ύδροφόβου μεμβράνης. Ός εκ τούτου, παρεμποδιστικώς δύναται να δράσουσι μόνον άλλα άέρια διαλυμένα εις τό μετρούμενον διάλυμα (πίναξ V). Εις τήν πράξιν, τοιαύται περιπτώσεις είναι όλίγα και δύναται να αντιμετωπιστουσι διά καταλλήλου προκατεργασίας τού δείγματος.

Ο χρόνος άποκρίσεως και τό όριον άνιχνεύσεως των ηλεκτροδίων άνιχνεύσεως αερίων εξαρτώνται από τās ιδιότητας τής μεμβράνης και τόν έσωτερικόν ηλεκτρολύτην. Κατά τήν κατασκευήν και χρησιμοποίησιν αυτών πρέπει να λαμβάνωνται υπ' όψιν τό pH, ή θερμοκρασία, ή ώσμωτική πίεσις και ή ανάδευσις τού διαλύματος, ως και ή κατάστασις τής προσδιοριζόμενης ούσιαις και ή πηκτικότης αυτής⁴⁹.

ΠΙΝΑΞ V. Χαρακτηριστικά στοιχεία κατασκευής και λειτουργίας των διαθεσίμων εις τό έμπόριον ηλεκτροδίων αερίων με μεμβράνην

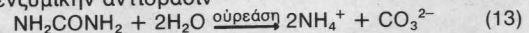
Άέριον	Ένδεικτικόν ηλεκτρόδιον	Διάμεσος έσωτερικός ηλεκτρολύτης	Ίσορροπία εις στοιβάδα διαμέσου ηλεκτρολύτου	pH λειτουργίας	Περιοχή λειτουργίας (M)	Παραμποδίζοντα
NH ₃	Ύαλου(pH)	NH ₄ Cl (0,01-0,1M) κεκ. με AgCl	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	>12	10 ⁻⁶ -1	Πτητικαί αμίβναι
CO ₂	Ύαλου(pH)	NaHCO ₃ (0,01M)+ NaCl (0,02-0,1M), κεκ. με AgCl	CO ₂ + H ₂ O ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	<3,4	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	SO ₂ , πητικαί άσθενή όξέα
NO _x	Ύαλου(pH)	NaNO ₂ (0,02-0,1M) + άραιόν NaCl, κεκ. με AgCl	2NO ₂ + H ₂ O ⇌ NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁺ + 2H ⁺	<2	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	CO ₂ , πητικαί άσθενή όξέα
SO ₂	Ύαλου(pH)	NaHSO ₃ (0,1M)+NaCl ή K ₂ S ₂ O ₅ (0,01-0,1M)	SO ₂ + H ₂ O ⇌ H ⁺ + HSO ₃ ⁻	<0,7	5x10 ⁻⁶ -10 ⁻²	CH ₃ COOH, HF, HCl
H ₂ S	Έκλεκτικόν ηλεκτρόδιον S ²⁻	Ρυθμιστικόν διάλυμα κιτρικών (pH=5)	H ₂ S + H ₂ O ⇌ H ⁺ + HS ⁻	<5	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	ουδέν

7. Ηλεκτρόδια ένζύμου - ύποστρώματος

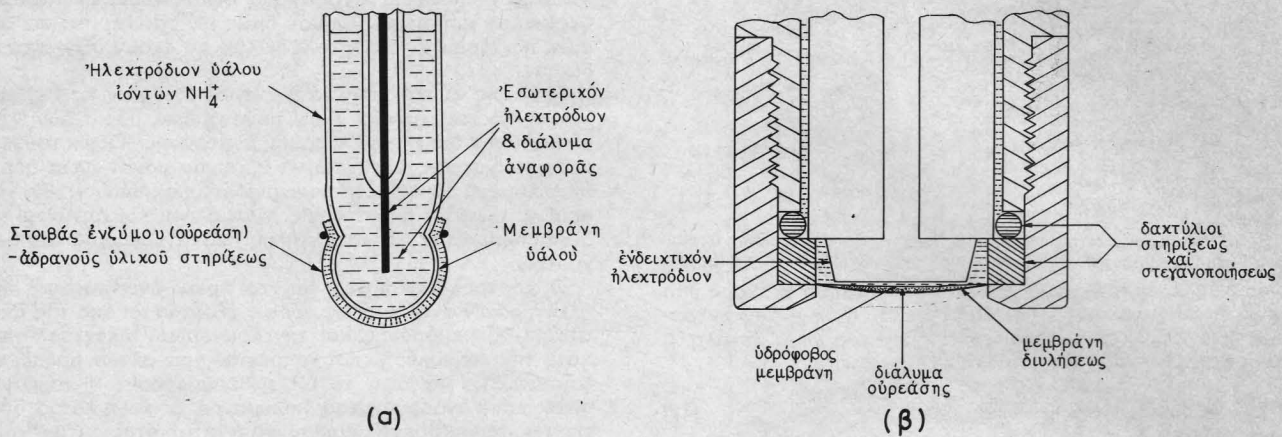
Τά ηλεκτρόδια ένζύμου ή ηλεκτρόδια ένζύμου - ύποστρώματος (enzyme-substrate electrodes)²⁹ είναι ηλεκτροχημικοί άνιχνευταί (sensors), εις τούς οποίους έν έκλεκτικόν ηλεκτρόδιον ίόντων είναι καλυμμένον διά στοιβάδος ένζύμου, τό όποίον καταλύει μίαν αντίδρασιν όργανικής ή άνοργάνου ούσιαις (ύπόστρωμα) υπό παραγωγήν προϊόντος προς τό όποίον τό ηλεκτρόδιον άποκρίνεται έκλεκτικώς⁵¹⁻⁵⁴.

Τό πρώτον ηλεκτρόδιον ένζύμου ήτο τό ηλεκτρόδιον ούρεάσης - ούρίας, τό όποίον άνεπτύχθη υπό τών Guibault και Montalvo⁵⁵, δι' έπικαλύσεως ένός έκλεκτικου ηλεκτροδίου άμμωνίου, τύπου ύαλου, δια λεπτής στοιβάδος άκίνητοποιημένης ούρεάσης έντός πολυακρυλαμιδίου (σχ. 10α).

Η λειτουργία τού ηλεκτροδίου βασίζεται εις τήν γνωστή ένζυμικήν αντίδρασιν



Η ούρια τού μετρούμενου διαλύματος διαχέεται έντος τής στοιβάδος τού ένζύμου και ύδρολύεται προς ίοντα NH₄⁺, προς τά όποια άποκρίνεται έκλεκτικώς τό εκλεκτικόν ηλεκτρόδιον ύαλου. Τό μετρούμενον δυναμικόν είναι άνάλογον τού λογαρίθμου τής συγκέντρωσεως τής ούρίας εις τήν περιοχήν 10⁻⁴ - 10⁻² M. Λόγω τής άποκρίσεως τού ηλεκτροδίου ύαλου και προς ίοντα K⁺ και Na⁺, ή χρησιμοποίησις τού ηλεκτροδίου ούρίας εις τήν άνάλυσιν βιολογικων ύγρών περιεχόντων και τά έν λόγω ίοντα, όπως ό όρός τού αίματος, είναι προβληματική⁵³. Άνάλογα ηλεκτρόδια άνεπτύχθησαν και διά διάφορα D- και L- άμινοξέα, ως άσπαργίνην, γλουταμίνην κ.λ.π.^{53,54}.



Σχ. 10: Διάφοροι τύποι ηλεκτροδίων ένζυμου - υποστρώματος. α) Μέθασιν τό ηλεκτρόδιον ύάλου⁵⁶, β) μέ θάσιν τό ηλεκτρόδιον άερίου⁵⁸.

Τό πρόβλημα τής παρεμποδιστικής δράσεως διαφόρων ιόντων αποφεύγεται διά τής χρησιμοποίησεως τών ένζυμων έν συνδυασμῷ πρός τά εκλεκτικά ηλεκτρόδια άερίων. Εις τήν περίπτωσιν αύτήν τό ένζυμον ή μίγμα ένζυμων είτε ακινητοποιείται επί τής ύδροφόβου μεμβράνης μέ γλουταρικήν διαλδεύδην^{56,57}, είτε συγκρατείται μηχανικῶς ἐπ' αύτῆς (σχ. 10β) μέ μίαν δευτέραν μεμβράνην⁵⁸⁻⁶¹. Εις τόν πίνακα VI δίδονται χαρακτηριστικά παραδείγματα ηλεκτροδίων ένζυμων.

Παρά τό βασικόν πλεονέκτημα τής εξειδικεύσεως τό

όποιον χαρακτηρίζει τά ηλεκτρόδια ένζυμων, ταύτα δέν διατίθενται ακόμη εις τό εμπόριον, διότι παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, όπως είναι ό μέγας χρόνος άποκρίσεως (5 min), ό μικρός χρόνος ζωής και ή μεγάλη όλίσθησις του δυναμικού²⁶. Προσφάτως έπετεύχθη ικανοποιητική σταθεροποίησις του δυναμικού και παράτασις του χρόνου ζωής ώρισμένων ηλεκτροδίων ένζυμων, διά χρησιμοποίησεως καταλλήλων σταθεροποιητῶν (EDTA κ.λ.π.)^{54,58,59}.

Αί αναλυτικά έφαρμογαί τών εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων ιόντων θά μελετηθοῦν εις ιδιαίτερον άρθρον.

ΠΙΝΑΞ VI. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ηλεκτροδίων ένζυμου-ύποστρώματος⁵¹⁻⁶¹

Προσδιοριζόμενον ύποστρωμα	Ένζυμον	Έκλεκτικόν ηλεκτρόδιον	Περιοχή συγκεντρώσεων και συνθήκαι
Ούρια	Ούρεάση	Ύάλου-NH ₄ ⁺ Ούδετέρου φορέως-NH ₄ ⁺ Άερίου-NH ₃ Άερίου-CO ₂	10 ⁻⁴ - 10 ⁻² M 10 ⁻⁴ - 10 ⁻² M 10 ⁻⁴ - 10 ⁻² M 10 ⁻⁴ - 10 ⁻² M
Φαιουλαανίνη	L-αμινο-όξειδάση	Ούδ. φορέως-NH ₄ ⁺	5x10 ⁻⁵ - 10 ⁻²
Κρεατινίνη	Κρεατινινάση	Άερίου-NH ₃	50 - 1000μg/ml
Άμυδαλίνη	β-γλυκοζιτάση	Κυανιούχων	10 ⁻⁵ - 10 ⁻²
Πενικιλίνη	Πενικιλινάση	Ύάλου-pH	3-1100μg/ml
5'-AMP	Άπαμινάση του 5'-AMP	Άερίου-NH ₃	10 ⁻⁴ - 10 ⁻²
3'-5' cAMP	Φωσφοδιεστεράση + Άπαμινάση του 5'-AMP	Άερίου-NH ₃	10 ⁻⁴ - 10 ⁻²
Άσπαραγίνη	Άσπαραγινάση	Ύάλου-NH ₄ ⁺	10 ⁻³ - 10 ⁻¹
Γλουταμίνη	Γλουταμινάση	Ύάλου-NH ₄ ⁺	2,5x10 ⁻⁴ - 5x10 ⁻³
Τυροσίνη	Άποκαρβοξυλάση τής τυροσίνης	Άερίου-CO ₂	2,5x10 ⁻⁴ - 5x10 ⁻³
			TRIS, pH=7 TRIS, pH=7 TRIS, pH=7 Φωσφορικά, pH=6,2 pH=7 TRIS, pH=8,5 Na ₂ HPO ₄ , pH=6,4 Na ₂ HPO ₄ , pH=6,4 TRIS, pH=7,5 TRIS, pH=7,4 TRIS, pH=7,0 TRIS, pH=5,5 Κιτρικά, pH=5,5

Βιβλιογραφία

1. Rechnitz, G.A.: *Anal. Chem.*, **41**, 109 A (1969).
2. Cremer, M.: *Z. Biol.*, **47**, 562 (1906).
3. Haber, F. and Klemensiewicz, Z.: *Z. Phys. Chem.*, **67**, 385 (1909).
4. Bates, R.M.: «Glass Electrodes», Ch. 10 in «Determination of pH: Theory and Practice», by R.M. Bates, J. Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1964).
5. Frant, M.S. and Ross, J.W.: *Science*, **154**, 1553 (1966).
6. Ross, J.W.: *Science*, **156**, 1378 (1967).
7. Pioda, L.A.R., Stankova, V. and Simon, W.: *Anal. Lett.*, **2**, 665 (1969).
8. Guilbault, G.G. and Montalvo, J.G.: *Anal. Lett.*, **3**, 283 (1969).
9. Ross J.W., Riseman, J.H. and Krueger, J.A.: *Pure Appl. Chem.*, **36**, 473 (1973).
10. Ruzicka, J. and Hansen, E.H.: *Anal. Chim. Acta*, **69**, 129 (1974).
11. Covington, A.K.: *Crit. Revs. in Anal. Chem.*, **3**, 355 (1974).
12. Pungor, E. and Toth, K.: *Analyst*, **95**, 625 (1970).
13. Durst, R.A.: *American Scientist*, **59**, 353 (1971).
14. Buck, R.P.: *Anal. Chem.*, **44** (5) 270R (1972); **46** (5), 28R (1974); **48** (5), 23R (1976); **50** (5), 17R (1978).
15. Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Talanta*, **19**, 623 (1972).
16. Koryta, J.: *Anal. Chim. Acta*, **91**, 1 (1977).
17. Durst, R.A., editor, «Ion-Selective Electrodes», N.B.S., Spec. Publ. No 314, Washington, D.C. (1969).
18. Ross, J.W., «Solid-State and Liquid-Membrane Ion-Selective Electrodes», Ch. 2 in «Ion-Selective Electrodes», N.B.S. Spec. Publ. No 314, Washington, D.C. (1969).
19. Rechnitz, G.A.: in IUPAC «Selective Ion Sensitive Electrodes», p. 457, Cardiff (1973).
20. Παπασταθοπούλου, Δ.Σ.: Διατριβή επί διδακτορία, 'Αθήναι (1973).
21. Pungor, E.: «Ion-Selective Electrodes», Akademiai Kiado, Budapest (1973).
- 21a. Ibid, Budapest (1977).
22. Εύσταθίου, Κ.Η.: Διατριβή επί διδακτορία, 'Αθήναι (1976).
23. Κουππάρη, Μ.Α.: Διατριβή επί διδακτορία, 'Αθήναι (1978).
24. Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Selective Ion Sensitive Electrodes*, Merrow, Watford (1970).
25. Koryta I.: «Ion-Selective Electrodes», Cambridge Univ. Press, Cambridge (1975).
26. Bailey, P.L.: «Analysis with Ion-Selective Electrodes», Heyden, London (1976).
27. Laskhminarayanaiah, N.: «Membrane Electrodes», Academic Press, New York (1976).
28. Baiulescu, G.E. and Cosofret, V.V.: «Applications of Ion-Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis», Ellis Horwood Ltd. Chichester, Sussex (1977).
29. IUPAC. «Recommendation for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes», *Pure and Appl. Chem.*, **48**, 127 (1976).
30. Nicolsky, B.P.: *Acta Physico Chim., U.S.S.R.*, **7**, 507 (1937).
31. Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Labor. Practice*, **23**, 475 (1974).
32. Orion Research Inc., Newsletter **4**, 5 (1972).
33. Papastathopoulos, D.S. Nikolelis, D.P. and Hadjiioannou, T.P.: *Analyst*, **102**, 852 (1977).
34. Orion Research: «Analytical Methods Guide», 8th ed. (1977).
35. Eisenman, G., Ch. 1 in «Ion-Selective Electrodes», N.B.S. Spec. Publ. No 314, Washington, D.C. (1969).
36. Berman, H. and Hebert, N.: «Ion-Selective Microelectrodes», Plenum Press, N.Y. (1974).
37. Koupparis, M.A. and Hadjiioannou T.P., *Anal. Chim. Acta*, **94**, 367 (1977).
38. Hadjiioannou T.P. and Diamandis, E.P.: *Anal. Chim. Acta*, **94**, 443 (1977).
39. Pungor, E.: *Anal. Chem.*, **39**, 29A (1967).
40. Moody, G.J., Oke, R.R. and Thomas, J.D.R.: *Analyst*, **95**, 910 (1970).
41. Ruzicka, J. and Tjell, C.J.: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 346 (1970); **51**, 1 (1970).
42. Hirata, H. and Date, K.: *Talanta*, **17**, 883 (1970).
43. Cattrall, R.W. and Freiser, H.: *Anal. Chem.*, **43**, 1905 (1971).
44. Stefanac, Z. and Simon, W.: *Microchem. J.*, **12**, 125 (1967).
45. Simon, W.: *Pure Appl. Chem.*, **25**, 811 (1971).
46. Frant, M.S. and Ross, J.W.: *Science*, **167**, 987 (1970).
47. Scholer, R.P. and Simon, W.: *Chimia*, **24**, 372 (1970).
48. Severinghaus, W. and Bradley, A.F.: *J. Appl. Physiol.*, **13**, 515 (1958).
49. Bailey, P.L. and Riley, M.: *Analyst*, **100**, 145 (1975).
50. Orion Research Inc., «Ammonia Electrode Instruction Manual», form 1M96-10/4701, Cambridge, Mass. (1974).
51. Gough, D.A. and Andrade, J.D.: *Science*, **180**, 380 (1973).
52. Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Analyst*, **100**, 609 (1975).
53. Rechnitz, G.A.: *Chem. Eng. News*, **53** (4), **29** (1975).
54. Cammann, K.: *Z. Anal. Chem.*, **287**, 1 (1977).
55. Guilbault, G.G. and Montalvo J.G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2164 (1969); **92**, 2533 (1970).
56. Anfält, T., Graneli, A. and Jagner, D.: *Anal. Letters*, **6**, 969 (1973).
57. Mascini, M. and Guilbault, G.G.: *Anal. Chem.*, **49**, 795 (1977).
58. Papastathopoulos, D.S. and Rechnitz, G.A.: *Anal. Chem.*, **48**, 862 (1976).
59. Papastathopoulos, D.S. and Rechnitz, G.A.: *Anal. Chim. Acta*, **79**, 17 (1975).
60. Rechnitz, G.A., Papastathopoulos, D.S. and Saffran, M.: FASEB Meeting, Chicago, April 1977, *Fed. Proc.* **2190**, p. 687 (1977).
61. Papastathopoulos, D.S.: Balcan Biochemical and Biophysical Days, Varna, April 1978, *Abstr. EN-1* (1978).

ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ ΣΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΠΟΝΕΡΩΝ

του Δρ. Κώστα Α. Μάτη¹

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επίπλευση είναι μία μέθοδος διαχωρισμού που χρησιμοποιείται, εκτός του πεδίου της διεργασίας των νερών και των απόβλητων, περισσότερο από ένα αιώνα, καθώς η πρώτη πατέντα δόθηκε στον Haynes το 1860. Αρχικά η επίπλευση εφαρμόστηκε σαν μέθοδος διαχωρισμού και εμπλουτισμού των όρυκτων, ή άφροεπίπλευση όπως λέγεται (froth flotation), και σήμερα δίνει τά μέσα για τη συγκέντρωση πάνω από το 90% του χαλκού, μόλυβδου, ψευδάργυρου, μολυβδαίνιου, άντιμόνιου, και νικέλιου σ' όλο τον κόσμο (1).

Η κατεργασία των μεταλλευμάτων στην περιοχή του μεταλλείου συνήθως έχει για σκοπό την παραγωγή μιάς (ή περισσότερων) συγκέντρωσης πολύτιμου όρυκτου και από την άλλη πλευρά μιάς συγκέντρωσης άχρηστου, ή λιγότερου χρήσιμου, όρυκτου. Η επίπλευση γενικά χρησιμοποιείται για την κατεργασία των μεταλλευμάτων, που έχουν προηγούμενα τριβεί σε κατάλληλο μέγεθος, κι επίσης του άνθρακα και μερικων άμετάλλων. Συνήθως μεγάλα σωματίδια δε μπορούν ν' αναμειχθούν κατάλληλα και νά μείνουν αιωρούμενα σε μιά μηχανή επίπλευσης. Το όρυκτο αιωρείται σε νερό, γενικά σε πυκνότητα πολφού μεταξύ 15 και 35% σε στερεά.

Η επίπλευση στηρίζεται στις ίδιες αρχές με την κατακάθιση, αλλά εδώ η έμφαση είναι μόνο στα άνερχόμενα σωματίδια. Για νά είναι έπιτυχής θά πρέπει κάποιος από τούς παράγοντες της γνωστής εξίσωσης του Stokes (που εξετάζει την άπλη περίπτωση της σχετικής κίνησης ανάμεσα σ' ένα ρευστό και σ' ένα μοναδικά σωματίδιο), δηλαδή τό ιξώδες του μέσου, ή διάμετρος του σωματίδιου, ή ή διαφορά πυκνότητας, νά βελτίωθεί. Στην επίπλευση τό συνάθροισμα στερεού άέριου, άφου σχηματισθεί, έχει προφανώς μικρότερη πυκνότητα από τό σωματίδιο, όταν αυτό είναι μόνο του, κι έτσι έπιπλέει. Μ' άλλα λόγια, ή λειτουργία της επίπλευσης γίνεται με τη δημιουργία μιάς ικανοποιητικής διαφοράς πυκνότητας μεταξύ δύο φάσεων για ν' άποκτήσουμε τόν άπαιτούμενο βαθμό διαχωρισμού αυτό έπιτυγχάνεται με την εισαγωγή φυσαλίδων άερα στην ύγρ άφση.

Άλλά ή παραπάνω δέν είναι παρά μιά άπλουστευμένη περιγραφή μιάς πραγματικά σύνθετης λειτουργίας. Ο όρος πιθανότητα της επίπλευσης εισάχθηκε όταν έγινε μιά προσπάθεια ν' άναλυθεί στατιστικά ή διεργασία, για νά διευκολυνθεί ή σωστή εκτίμηση της επίπλευσης σαν μιά τεχνολογική μέθοδος (2). Η

πιθανότητα επίπλευσης ενός δοσμένου όρυκτου σωματίδιου υπολογίζεται από τίς πιθανότητες των άνεξάρτητων καταστάσεων, που για παράδειγμα μπορεί νάνα ή άλληλεπίδραση άντιδραστηρίων με σωματίδια, ή προσέγγιση σε φυσαλίδες, ή ένέργεια των δυνάμεων χωρισμού, οι συνθήκες σχηματισμού και διάσπασης των άερο-συσσωματωμάτων, καθώς και λειτουργίες που συμβαίνουν στή στοιβάδα του άφρου. Η πολλαπλή άλληλοσχέτιση όλων αυτών των φαινομένων περιπλέκει τη διεργασία. Υπάρχουν περιορισμένα πειραματικά άποτελέσματα για τόν ποσοτικό υπολογισμό της επίδρασης του καθένα από τούς παράγοντες άνεξάρτητα.

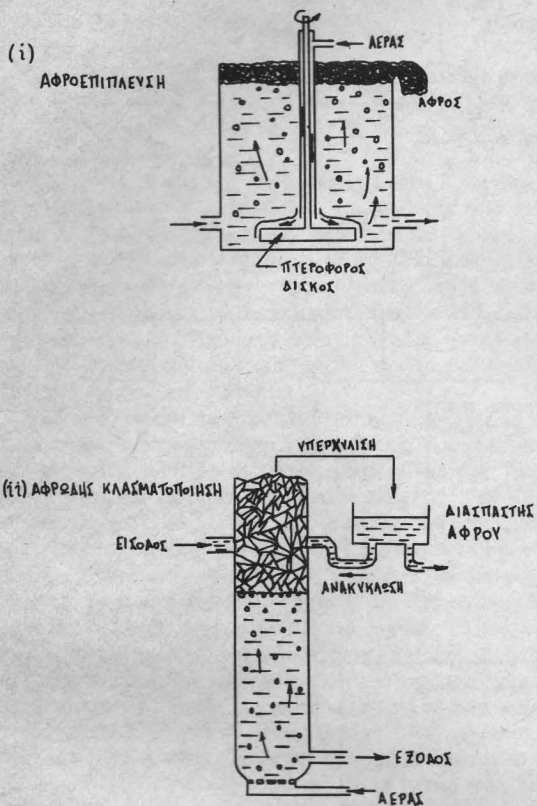
Στην άφροεπίπλευση τό διάλυμα φέρεται πρώτα σε έπαφή με τά κατάλληλα άντιδραστήρια, συλλέκτες, διορθωτές, κλπ. Η σχετική θεωρία συχνά καλεϊται από τούς μεταλλειολόγους χημεία της επίπλευσης. Μετά, άναδεύεται με πτεροφόρους δίσκους σε μιά δεξαμενή όπως αυτή που δείχνει ή παράσταση (i) στο Σχήμα 1' αυτή είναι μιά σχηματική άναπαράσταση μιάς τυπικής βιομηχανικής μηχανής επίπλευσης (3). Ο άέρας εισάγεται κοντά στή ζώνη του άναδευτήρα, έτσι ώστε οι φυσαλίδες καθώς διασκορπίζονται συγκρούονται με τά σωματίδια και κολλούν μ' αυτά που είναι ύδροφοβα, ή έχουν άποκτήσει ύδροφοβία, και άνέρχονται στην έπιφάνεια, άπ' όπου στή συνέχεια άπομακρύνονται μ' έξαφρισμό.

Μιά μεγάλη ποικιλία χημικών ειδών εκτεινόμενη από μόρια και ίοντα μέχρι τούς μικροοργανισμούς μπορούν επίσης νά διαχωρισθούν μεταξύ τους, ή νά συγκεντρωθούν από διαλύματα, έφαρμόζοντας μεθόδους επίπλευσης. Αντίθετα με την άφροεπίπλευση, όπου συναντάμε στροβιλώδεις συνθήκες, οι τεχνικές με τόν άφρώδη διαχωρισμό (foam separation techniques) γενικά χρησιμοποιούν εισαγωγή άερα σε χαμηλές ροές και ο διαχωρισμός του άφρου, που περιέχει και τό συλλεγμένο ύλικό, ακολουθείται από τη διάσπαση του άφρου, χρησιμοποιώντας χημικές, θερμικές ή μηχανικές μεθόδους - δές τό Σχήμα 1 (ii).

Η άφρώδης κλασματοποίηση (foam fractionation) είναι μιά μέθοδος μερικού διαχωρισμού των συστατικών ενός διαλύματος στηριγμένη ουσιαστικά στή διαφορά της έπιφανειακής ενεργότητας. Άν θεωρήσουμε ένα άνοικτό δοχείο που περιέχει ένα διάλυμα, τότε όποια κι άν είναι ή σύνθεση στο έσωτερικό του ύγρου, ή σύνθεση στην έπιφάνεια θά είναι συνήθως διαφορετική. Αυτή είναι ή βασική ιδέα της λειτουργίας. Άλλά χρειάζεται ένα μέσο που νά δημιουργεί μεγαλύτερη έπιφάνεια, πράγμα που έξασφαλίζεται με την εισαγωγή άερα ή κάποιου άλλου άέριου.

Άν τό σύστημα άφρίζει, ο άφρός θά έκχυλίζει μεταφέροντας την εκλεκτικά προοροφημένη ουσία πάνω στην έπιφάνεια των

1. Κ.Α. Μάτης, Μητροπόλεως 60, Θεσσαλονίκη.



Σχ. 1 Συνηθισμένες μονάδες επίπλευσης

φουσαλίδων. Ένας αρκετά μεγάλος αριθμός διαφορετικών διαλυμάτων έχουν ύποστει μ' επιτυχία την αφρώδη κλασματοποίηση. Έδω συμπεριλαμβάνονται ασφαλώς οι περιπτώσεις όπου η ουσία που θέλουμε να διαχωρίσουμε είναι μόνη της επιφανειακά ενεργή. Παραδείγματα είναι ο άποχωρισμός σε μεγάλη κλίμακα συνθετικών σαπουνιών από απόβλητα ύπονομων και ο έργαστηριακός διαχωρισμός πρωτεϊνών.

Αλλά η διεργασία μπορεί ακόμα να εφαρμοσθεί στο διαχωρισμό ουσιών μη - επιφανειακά ενεργών. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη του κατάλληλου χημικού αντιδραστήριου που ένώνεται με την ουσία ή απλά την προσροφά στην επιφάνεια της φουσαλίδας. Και στις δυο περιπτώσεις η ουσία μεταφέρεται στον άφρο. Ένα καλό παράδειγμα είναι ο άποχωρισμός ιχθών από ραδιοενεργά κατιόντα (4). Ένα μεγάλο τμήμα της θεωρίας σχεδιασμού της λειτουργίας που βελτιώθηκε για τον αφρώδη διαχωρισμό βασίζεται στις ομοιότητές του με την απόσταξη. Ένας τρόπος απογύμνωσης συνιστάται, όπου η κατερχόμενη τροφοδότηση εισάγεται στον άφρο, κι ένας έμπλουτισμού, όπου ένα μέρος της στοιβάδας του άφρου ανάκυκλώνεται στην κορυφή της στήλης, για την αύξηση αντίστοιχα της ανάκτησης και της ποιότητας του προϊόντος.

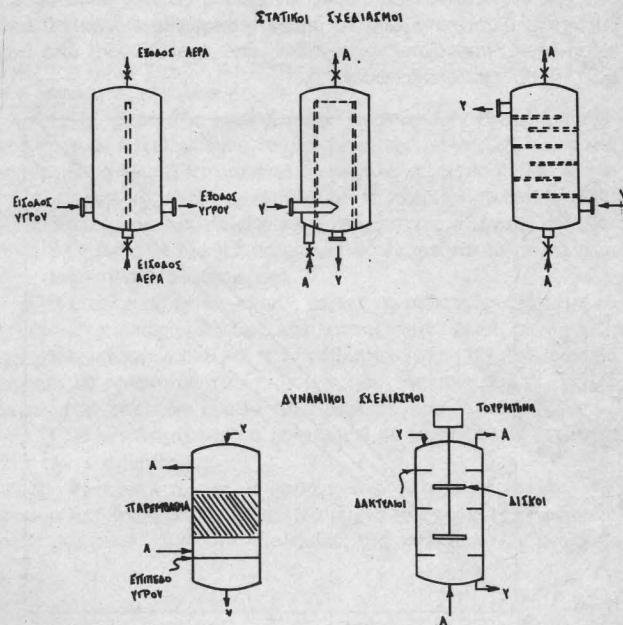
Η επίπλευση συνήθως χωρίζεται σε:

- i) Επίπλευση διασκορπισμένου αέρα (dispersed-air flotation),
- ii) Επίπλευση διαλυμένου αέρα (dissolved-air flotation), και
- iii) Ηλεκτρολυτική επίπλευση (electrolytic flotation).

Η επίπλευση με διασκορπισμένο αέρα χρησιμοποιεί φουσαλίδες αέρα που έχουν κατεργασθεί μηχανικά με τέτοια μέσα όπως η διαβίβαση αέρα μέσα από πορώδη υλικά ή η μηχανική διάτμηση με έλικες, για παράδειγμα. Η επίπλευση με διαλυμένο αέρα χρησιμοποιεί φουσαλίδες που έχουν γεννηθεί κάτω από έλεγμένες

συνθήκες κατόπιν άπελευθέρωσης από ένα υπερκορεσμένο διάλυμα αέρα σε νερό.

Στά πρόσφατα χρόνια η ιδέα της χρησιμοποίησης ανερχόμενων αέριων φουσαλίδων για το διαχωρισμό αιωρούμενης ουσίας, είτε στερεάς είτε υγρής, από μία διασπορά έχει εφαρμοσθεί στον τομέα της κατεργασίας των άπνερων. Μία από τις τεχνικές που επιτρέπουν την παραγωγή μικρών αέριων φουσαλίδων είναι επίσης η ηλεκτρόλυση. Έδω σημειώνεται ότι μερικοί έρευνητές βάζουν την ηλεκτροεπίπλευση στην ομάδα της επίπλευσης με διασκορπισμένο αέρα.



Σχ. 2 Σχέδια δεξαμενών συγκράτησης

ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΑΕΡΑ

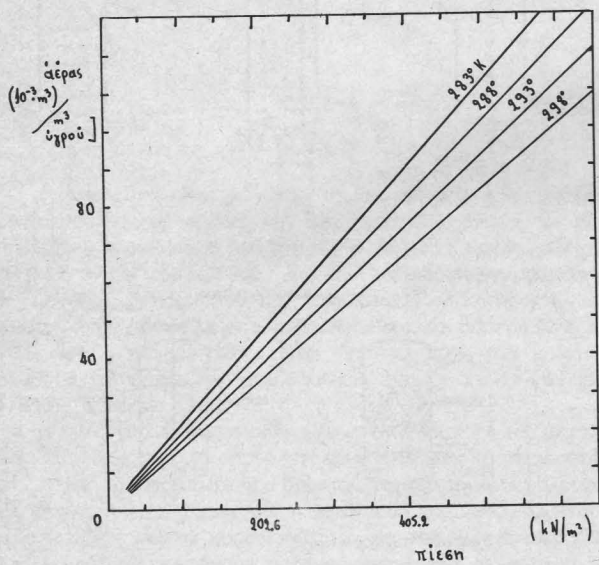
Ο διαχωρισμός αιωρούμενων ουσιών από πρωτογενή νερά και απόβλητα με σκοπό τον καθαρισμό τους περιλαμβάνει γενικά μία πρώτη βαθμίδα κατεργασίας με κατακάθιση κατά τη διεύθυνση της βαρύτητας σε μεγάλους διαυγαστήρες (clarifiers), που λειτουργούν με χαμηλές κλίσεις ταχύτητας. Σάν δεύτερη βαθμίδα μία βιολογική κατεργασία και/ή μία χημική-φυσική κατεργασία μπορεί ν' ακολουθήσει για τον καθαρισμό των απόβλητων (5).

Ένας μεγάλος αριθμός έγκαταστάσεων επίπλευσης βρίσκονται σήμερα σε λειτουργία στην Ευρώπη, και κατεργάζονται επιφανειακά νερά που έχουν μολυνθεί από έλαιώδεις ουσίες και απόβλητα από διυλιστήρια (6). Η πλειοψηφία αυτών των συστημάτων χρησιμοποιούν δεξαμενές επίπλευσης κυκλικού σχεδίου. Η προκατεργασία των απόβλητων είναι απαραίτητη για τον αρχικό άποχωρισμό του πετρελαίου, συνήθως με το διαχωριστή του Αμερικάνικου Ινστιτούτου Πετρελαίου, όπου το περιεχόμενο σε πετρέλαιο μειώνεται μέχρι 50 ως 150 ppm.

Σε μία πρόσφατη έργασία (7), έγινε μία οικονομική ανάλυση των διαχωριστών πετρελαίου/νερού που στηρίζονται στη βαρύτητα. Εκεί, διευκρινίστηκε ότι το πρόσθετο κόστος που απαιτείται για τη μείωση της συγκέντρωσης σε πετρέλαιο από 150 σε 10 ppm, χρησιμοποιώντας αυτού του είδους τους διαχωριστές, ανέρχεται σε £0.91X10⁶, συγκρινόμενο με £0.16X10⁶ που χρειάζονται για την επίπλευση με διαλυμένο αέρα, για την επίτευξη του ίδιου ακριβώς σκοπού.

Μετά τη στοιχειώδη κατεργασία, τό απόβλητο περνάει σε μία δεξαμενή κροκιδώσης, (flocculation) όπου έρχεται σε έπαφή με τά κατάλληλα χημικά, όπως θειικός σίδηρος και άσβέστη, θειικό άργίλλιο και άσβέστη, ή πολυηλεκτρολύτης, πού εισάγονται σε δόσεις ανάλογες με τη ροή. Η έπιλογή του κροκιδωτή γενικά εξαρτάται από τίς τοπικές συνθήκες και τίς τιμές.

Μετά την κροκιδώση τό απόβλητο πού περιέχει πιά κροκιδωμένα στερεά σωματίδια ρέει κάτω από ήρεμες συνθήκες μέσα στο κέντρο του θάλαμου επίπλευσης, περίπου 1.5m από τη βάση σε μία δεξαμενή συνολικού βάθους 3m. Η εισαγωγή γίνεται από ένα κυκλικό σωλήνα πού φέρνει ανοίγματα σε ίσες απόστάσεις. Γύρω στο 0.5m κάτω από τό σημείο εισαγωγής εισέρει τό υπό πίεση νερό, προερχόμενο συνήθως από ανακύκλωση, από ένα σωλήνα με ειδικά άκροφύσια.



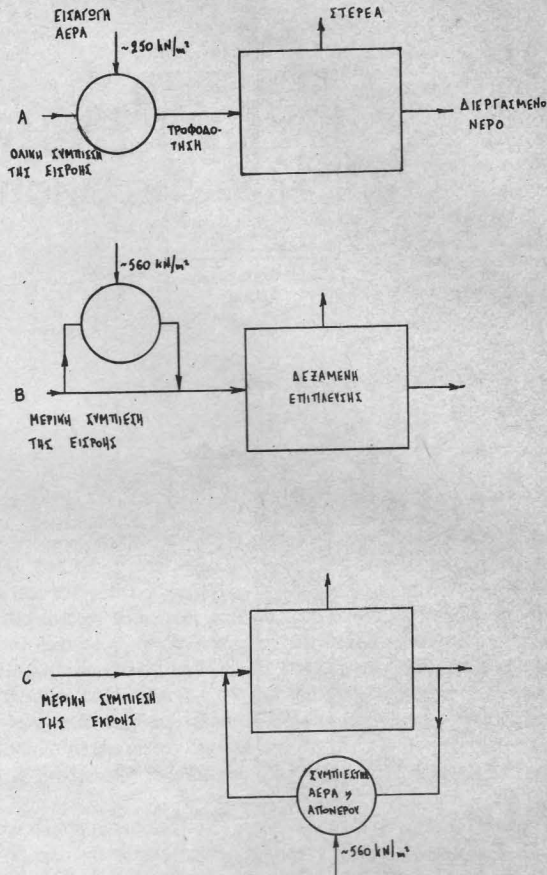
Σχ. 3 Διαλυτότητα του άερα στο νερό σε διάφορες πιέσεις

Ένα από τά πρώτα προβλήματα πού αντιμετώπιστηκαν σε πειράματα της επίπλευσης με διαλυμένο άερα ήταν ό σχεδιασμός και ή απόδοση του δοχείου συμπίεσης, όπου ό άερας διαλύεται σε νερό υπό πίεση. Μερικές από τίς πρώτες έρευνες σ' αυτό τό πεδίο φαίνονται στο Σχήμα 2, από την παραπομπή (8).

Η μέθοδος ούσιαστικά στηρίζεται στο νόμο του Henry, πού δίνει τη διαλυτότητα του άερα στο νερό: ή μάζα ενός ελαφρά διαλυτού άερίου πού διαλύεται σ' όρισμένη μάζα ενός ύγρου σε μία δοσμένη θερμοκρασία είναι σχεδόν άπ' εύθείας άνάλογη με τη μερική πίεση αυτού του άερίου. Τό Σχήμα 3 δείχνει τη διαλυτότητα του άερα σε νερό σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες.

Γενικά υπάρχουν τρείς τρόποι συμπίεσης, όπως παριστάνει στο Σχήμα 4: (A) ή όλική συμπίεση της τροφοδότησης, (B) ή μερική συμπίεση της τροφοδότησης, και (C) ή μερική συμπίεση του άπόνερου από την επίπλευση και μετά ανακύκλωση. Οι μονάδες της πίεσης στο σχήμα είναι αυτές πού προτείνονται στη βιβλιογραφία (9).

Αν έπιτευχθεί πλήρης κορεσμός τότε ή ποσότητα του διαλυμένου άερα στο υπό πίεση, κορεσμένο νερό πρέπει να είναι άνάλογη με την πίεση στο δοχείο. Οι στατικοί σχεδιασμοί (Σχήμα 2) χρησιμοποιήθηκαν όταν αποδόσεις σε άερα κάτω από 50% ήταν παραδεκτές, ενώ οι δυναμικοί σχεδιασμοί χρησιμοποιήθηκαν για αποδόσεις μεγαλύτερες από 90%. Οι αποδόσεις αυτές δεν περιλαμβάνουν τον ελεύθερο άερα, αλλά στηρίζονται στην ποσό-



Σχ. 4 Τεχνικές επίπλευσης με διαλυμένο άερα

τητα του άερα πού διαλύθηκε στη δεξαμενή συγκράτησης (ή δοχείο συμπίεσης) του άπόνερου. Η απόδοση του πύργου με τά παρεμβάσματα (packing) δεν είχε άκόμα έρευνηθεί τόν καιρό πού γράφηκε έκεινό τό άρθρο. Αργότερα, σε μία έργασία (10), βρέθηκε ότι ή διάλυση άερα με ψέκασμα νερού πάνω σε μία στήλη, πού φέρνει τό κατάλληλο παρέμβασμα, υπό πίεση δίνει τίς καλύτερες αποδόσεις.

Τό υπό πίεση-κορεσμένο νερό στη συνέχεια εισάγεται στο θάλαμο της επίπλευσης μέσα από μία βαλβίδα. Μετά τη βαλβίδα ή πίεση σχεδόν είναι άτμοσφαιρική και ό άερας άρχίζει να κατακαθίζει από τό διάλυμα. Τό μίγμα αυτό του άερα-νερού αναμιγνύεται με τό ρεύμα των απόβλητων. Αν ή προσάρτηση των άεριων φυσαλίδων στην αιώρούμενη ούσία είναι δυνατή, τότε τό προσάρθροισμα άνέρχεται στη δεξαμενή και συγκεντρώνεται στην έπιφάνεια σάν μία έπιπλέουσα στοιβάδα. Τά σωματίδια (ή σταγονίδια) συγκεντρώνονται και άπομακρύνονται από την κατάλληλη έξοδο, άπ' όπου άντλούνται για άφυδάτωση σε ειδικούς πυκνωτές (thickeners) και τελικά οδηγούνται συνήθως σε καυστήρες ρευστοποιημένων στρωμάτων (fluidised beds). Η ποιότητα του νερού από την επίπλευση είναι γενικά κατάλληλη για εκκένωση στη θάλασσα. Αν άπαιτείται περισσότερη κατεργασία, τότε συνιστάται σάν τρίτη βαθμίδα καθαρισμού ή βιολογική όξειδωση σε αεριζόμενη, ρηχή λίμνη.

Ο Vrablik (8) όρισε τρείς τρόπους προσέγγισης φυσαλίδων πού μπορούν να οδηγήσουν σε επίπλευση:

1) Η προσκόλληση μιάς άεριας φυσαλίδας στην αιώρούμενη φάση σάν άποτέλεσμα: (α) της σύγκρουσης άνάμεσα στις φυσαλίδες και στά σωματίδια, ή (β) της κατακάθισης των φυσαλίδων

πάνω στα σωματίδια ανάλογη με τη λειτουργία της δημιουργίας πυρήνα.

2) Η παγίδευση των ανερχόμενων φυσαλίδων μέσα σε μία δομή κροκιδώσης.

3) Η απορρόφηση μίας φυσαλίδας στο συσσωμάτωμα, καθώς αυτό σχηματίζεται.

Ενώ στην επίπλευση με διαλυμένο αέρα ή προσάρτηση της φυσαλίδας μπορεί να ακολουθηθεί οποιοδήποτε από τους τρεις δρόμους, στην επίπλευση με διασκορπισμένο αέρα ή τρίτη μέθοδος δεν εφαρμόζεται, γιατί οι φυσαλίδες λόγω μεγέθους ανερχονται πολύ γρήγορα στην επιφάνεια και δεν υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος να συσσωματωθούν σε ένα κροκιδώμα που μεγαλώνει. Στην επίπλευση με διαλυμένο αέρα ή αργή κίνηση των πολύ μικρότερων φυσαλίδων επιτρέπει την απορρόφηση των στη δομή του συσσωματώματος.

Η σημασία της μεθόδου 1(β) στην επίπλευση με διασκορπισμένο αέρα είναι το θέμα μίας κάποιας άμφισβήτησης (11), καθώς μία απ' ευθείας φωτογραφική μαρτυρία έχει δείξει ότι ο μηχανισμός της σύγκρουσης είναι κυρίαρχος. Για να είμαστε σίγουροι ότι μία σύγκρουση θα ακολουθηθεί από την προσκόλληση σωματίδιου/φυσαλίδας είναι σχεδόν απαραίτητο να προσθέσουμε ουσίες επιφανειακά ενεργές. Στην επίπλευση με διαλυμένο αέρα αντίθετα, η προσκόλληση που προκαλείται από τη σύγκρουση δε φαίνεται να απαιτείται απαραίτητα τέτοιες χημικές ουσίες, γιατί είναι απλά ένας από τους πολλούς συντρέχοντες μηχανισμούς. Αν η αιωρούμενη φάση δεν έχει φυσικά χαρακτηριστικά για συσσωμάτωση, τότε ο κατάλληλος κροκιδωτής μπορεί να προστεθεί, για να βελτιωθεί ή απόδοση της επίπλευσης. Ο σχηματισμός του συσσωματώματος μπορεί να γίνει πριν, μετά ή κατά τη διάρκεια της κατακρίσεως της αέριας φάσης, αλλά γενικά είναι επιθυμητό να αποφεύγεται η τυχόν διάσπαση των προκατασκευασμένων συσσωματωμάτων.

Στην επίπλευση με διαλυμένο αέρα, όπου συμβαίνουν κι άλλοι μηχανισμοί εκτός της προσκόλλησης, η μέτρηση της γωνίας επαφής προσφέρει ελάχιστα. Επειδή οι μηχανισμοί αυτοί επιτρέπουν την επίπλευση υδρόφιλων σωματιδίων, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η παρουσία επιφανειακά ενεργών ουσιών θα έχει ένα ευεργετικό αποτέλεσμα αυξάνοντας τη συνεισφορά των μηχανισμών προσκόλλησης.

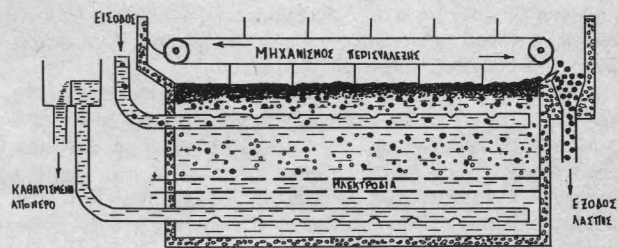
Ο Rowel (12) πρότεινε ακόμα και την αντικατάσταση της κατακρίσεως με την επίπλευση στην επεξεργασία των άπνερων από διυλιστήρια, σαν στάδιο διαχωρισμού διαφόρων συσσωματωμάτων των υδρογονανθράκων. Σε μερικές πολύ ευνοϊκές περιπτώσεις καθαρά μηχανικών γαλακτωμάτων ήταν δυνατό να αποφευχθεί η βαθμίδα της κροκιδώσης. Μία ύψηλη αναλογία ανακύκλωσης 30-50% της κανονικής ροής εισόδου ήταν απαραίτητη σε αυτή την περίπτωση.

Στις συνηθισμένες καταστάσεις, όπως απλά διυλιστήρια ή πετροχημικά συμπλέγματα με όχι πολύ αύστηρες διαγραφές, η ανάμιξη του γαλακτώματος με ένα κατάλληλο πολυμερές ψηλού μοριακού βάρους οδηγούσε στη συσσωμάτωση των σταγονιδίων του πετρελαίου. Η χρησιμοποίηση 15 με 20% ανακύκλωσης έδινε καλή ποιότητα άπνερου.

Σε πολύ δύσκολες καταστάσεις, όπως γαλακτώματα μερικά σταθεροποιημένα με τασιενεργές ουσίες, ή όπου ίσχυαν πολύ αύστηρες συνθήκες αποχέτευσης, ήταν απαραίτητο να υπάρχει μία καλά σχεδιασμένη δεξαμενή κροκιδώσης.

Εκτός από την προφανή προφύλαξη που πρέπει να λαμβάνεται για τον υδραυλικό σχεδιασμό της διάταξης, άλλος σημαντικός παράγοντας σχεδιασμού είναι ο μηχανισμός περισύλλεξης. Αυτός ο μηχανισμός θα πρέπει να προσφέρει:

1) Τη μεγαλύτερη δυνατή συγκέντρωση λάσπης (sludge) στην επιφάνεια για να δώσει στη στοβάδα μακρά περίοδο



Σχ. 5 Μονάδα Ηλεκτροεπίπλευσης

αποστράγγισης κι έτσι να επιτευχθεί καλό αποτέλεσμα ως προς την ξηρότητα της λάσπης.

2) Την ξύση της επίπλευσας λάσπης πριν ένα σημαντικό μέρος του παγιδευμένου αέρα διαφύγει· αλλιώς ή μερικά άπαρωμένη λάσπη καταπέφτει σε μεγάλα κομμάτια καθώς έρχεται σε επαφή για να απομακρυνθεί με τα πτερύγια περισύλλεξης. Οι παραπάνω δύο συνθήκες είναι αντιφατικές κι ένας συμβιβασμός θα πρέπει να βρεθεί, που συνήθως εξαρτάται από την ειδική εφαρμογή ή οποία εξετάζεται.

Η επίπλευση με διαλυμένο αέρα έχει μελετηθεί έκτεταμένα και είναι η κυρίαρχη μέθοδος επίπλευσης στην πράξη, στον τομέα της κατεργασίας νερού και των απόβλητων (11), (12). Η γρήγορη αύξηση τα τελευταία χρόνια στη χρήση της επίπλευσης για το διαχωρισμό στερεών/ύγρων οφείλεται σε δύο κύρια λόγους:

1) Η ικανότητά της να λειτουργεί με μεγαλύτερη ταχύτητα από την κατακρίση.

2) Η ικανότητά της να παράγει στεγνότερη λάσπη από την κατακρίση, ένας παράγοντας που συχνά επιτρέπει την αφαίρεση ενός πυκνωτού από την ακολουθία της παραπέρα διεργασίας.

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗ

Στη βιομηχανία των μεταλλείων, σε εγκαταστάσεις εμπλουτισμού που διεργάζονται εκατομμύρια τόνους χρήσιμων ορυκτών, ακόμα και μία μικρή αύξηση στην εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων, ή μείωση της κατανάλωσης σε αντιδραστήρια, ή η έντατικοποίηση της λειτουργίας του εμπλουτισμού είναι πάντα ένα μεγάλο επίτευγμα. Έρευνες στην ίδια κατεύθυνση έχουν γίνει ιδιαίτερα σημαντικές σε σχέση με την αύξηση στη ζήτηση σπάνιων μετάλλων, διαμαντιών και άλλων πολύτιμων λίθων.

Αλλά η σύγχρονη τεχνολογία της επίπλευσης δεν είναι σε κατάσταση να εξασφαλίσει την πιο πλήρη χρησιμοποίηση των ακατέργαστων μεταλλευμάτων. Η πρακτική του εμπλουτισμού, καθώς και πληθώρα μελετών στην επίπλευση χρήσιμων ορυκτών, έδειξαν (13) ότι πραγματικά στις εγκαταστάσεις οι μεγαλύτερες απώλειες πολύτιμων συστατικών, που έφθαναν μέχρι 20%, συνέβαιναν σε βάρος των κονιοποιημένων μεταλλευμάτων. Έτσι, για παράδειγμα, παρ' όλη τη μεγάλη πρόοδο που έχει γίνει στην άφροεπίπλευση των διαμαντιών, το πρόβλημα της οικονομικής δυνατότητας εξαγωγής των λεπτών διαμαντιών από εγχώρια αποθέματα περιμένει τη λύση του. Χάρη στην έλλειψη ασφαλούς και οικονομικής τεχνολογίας, οι κρύσταλλοι διαστάσεων 0,5-0,2 mm δε λαμβάνονταν υπ' όψη και στις περισσότερες περιπτώσεις εξαγόταν μόνο μερικά, ενώ οι κρύσταλλοι κλάσεων κάτω των 0,2 mm γενικά δεν εξαγόταν.

Κοιτάζοντας σε νέες κατευθύνσεις στην κατεργασία μεταλλευμάτων, άρχισε η έρευνα πάνω στην ηλεκτρολυτική επίπλευση στην ΕΣΣΔ άρχικά. Η μέθοδος ουσιαστικά συνίσταται στην απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων από ένα υγρό κώνοντα

τα να επιπλεύσουν με λεπτές, διασπαρμένες φυσαλίδες υδρογόνου και οξυγόνου, που παράγονται σαν αποτέλεσμα της ηλεκτρόλυσης του υδάτινου τμήματος του ύγρου.

Τά τελευταία χρόνια τό ενδιαφέρον για τή μελέτη τής λειτουργίας τής ηλεκτρολυτικής επίπλευσης συνεχίζει ν' αυξάνεται, και οι προσπάθειες νά τήν επέκτεινουν σέ διάφορες κατευθύνσεις έχουν ένταθει. Η κανονική λειτουργία τών βιομηχανικών εγκαταστάσεων άπαιτεί τή χρήση μιάς τεράστιας ποσότητας νερού καθημερινά, κι αυτό τό νερό μετά όδηγείται σχεδόν όλο σέ δεξαμενές σέ μορφή άχρηστου. Τό έπείγον τής εύρεσης τρόπων καθαρισμού και άπολύμανσης τών άπόνερων, πού προέρχονται από διάφορες διεργασίες, δέ μπορεί ν' άμφισβητηθει. Σ' αυτή τή βάση άρχισε ή έρευνα τής έφαρμογής τής ηλεκτρολυτικής επίπλευσης στόν τομέα του καθαρισμού ύγρων άπόβλητων. Σήμερα υπάρχουν γύρω στίς 20 εγκαταστάσεις πού διεργάζονται βιομηχανικά άπόβλητα στή Βρετανία χρησιμοποιώντας αυτό τόν τρόπο. Τό Σχήμα 5 δείχνει μιά σχηματική παράσταση τής διάταξης (14). Αυτή τήν κατεύθυνση είχε και μιά έρευνα πού έγινε από τό γράφοντα (15).

Δείχθηκε ότι οι λόγοι πού κάνουν τή λειτουργία έλκυστική είναι:

1) Τό πλέγμα τών ηλεκτροδίων μπορεί νά τοποθετηθει έτσι ώστε νά δίνει μιά καλή κάλυψη όλου του έπιφανειακού έμβαδου τής δεξαμενής επίπλευσης και νά επιτυγχάνεται μιά όμοιομορφή μίξη του άπόνερου και τών άέριων φυσαλίδων.

2) Μιά μεγάλη ποσότητα πολύ μικρών φυσαλίδων σχηματίζεται μ' ελάχιστο στροβιλισμό, με αποτέλεσμα ό καθαρισμός νά επιφέρεται και σέ άπόβλητα πού προηγούμενα δέ μπορούσαν νά θεωρηθούν κατάλληλα για διεργασία με επίπλευση.

3) Τό ηλεκτρικό πεδίο πού σχηματίζεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια βοηθάει στήν κροκίδωση τής αιωρούμενης ύλης.

4) Η παραγωγή άέριου, ό χρόνος διαμονής και άλλοι παράμετροι τής λειτουργίας μπορούν νά έλεχθούν και νά διορθωθούν σύντομα και εύκολα.

5) Δέ χρειάζονται άντλίες ψηλής πίεσης, δοχεία συμπίεσης κι άλλα πολύπλοκα μηχανήματα, και τά κινούμενα τμήματα είναι ελάχιστα.

6) Η διάταξη είναι άξιοπίστη και άσφαλής στή λειτουργία, καθώς μόνο χαμηλή διαφορά δυναμικού χρησιμοποιείται.

Υπολογισμοί από πειραματικά αποτελέσματα πάνω στήν κατανάλωση ενέργειας έδωσαν περίπου 3.6MJ/m³ πού εξαρτάται πάντα από τήν άγωγιμότητα τών άπόνερων. Η προσθήκη κροκιδωτών έφερε μείωση στόν άπαιτούμενο χρόνο διαμονής. Αλλά, σκεπτόμενοι τό κόστος τών χημικών άντιδραστηρίων, χρειάζεται

σ αυτή τήν περίπτωση ό υπολογισμός τής πίο πρόσφορης λειτουργίας οικονομικά.

Μιά συσχέτιση στα έξοδα λειτουργίας τών συστημάτων επίπλευσης (6), έδειξε ότι ή ηλεκτρολυτική επίπλευση άπαιτεί σημαντικά λιγώτερη ενέργεια ρε μονάδες με έμβαδό δεξαμενής 5 m² ή λιγώτερο, δηλαδή μονάδες ικανές νά δεχθούν ροές τής κλίμακας μέχρι 13.9m³/ks.

Από τά παραπάνω φαίνεται ότι ή λειτουργία προσφέρει ένα πρακτικό τρόπο κατεργασίας για τή μείωση αιωρούμενων στερεών, λιπών και του Β.Ο.Δ. τών βιομηχανικών άπόβλητων, καθώς και για τή γνωστή έφαρμογή τής πύκνωσης και ξήρανσης τής λάσπης τών ύπόνομων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Perry R.H., Chilton C.H., 'Chemical Engineers' Handbook', McGraw-Hill, N. York, 5th ed., (1973).
2. Klassen V.I., Mokrousov V.A., 'An Introduction to the Theory of Flotation', Butterworths, London (1963).
3. A.I.Ch.E., 'Advances in interfacial phenomena of particulate/solution/gas systems; application to flotation research', Symp. Series 71, 150 (1975).
4. Lemlich R., 'Adsorptive Bubble Separation Techniques', Academic Press, N. York (1972).
5. Fair G.M., Geyer J.C., Okun D.A., 'Water and Wastewater Engineering - Vol. 2', J. Wiley & Sons (1968).
6. I. Chem. E., 'The application of chemical engineering to the treatment of sewage and industrial liquid effluents', Symp. Series 41 (1975).
7. Thomson S.J., Hydrocarbon Proces., Oct., 81(1973).
8. Vrablik E.R., Ind. Waste Conf., Purdue Univ. 743 (1959).
9. Water Management Ltd., Technical Bulletin.
10. Bratby J., Marais G.v.R., Wat. Res. 9, 929 (1975).
11. Packham R.P., Richards W.N., 'Water clarification by flotation-1', Techn. Paper 82, Wat. Res. Ass. (1972).
12. Wat. Res. Centre Conf., 'Flotation for water and waste treatment', Felixtowe, Engl. (1976).
13. Mamakov A.A., Avvakumov M.I., Appl. Electr. Phenomena (Tran. from Elektronnaya Obrabotka Materialov) 5, 357 (1968).
14. PD Process Eng., Technical Brochure.
15. Matis K.A., Ph. D. Thesis, Chem. Eng., Univ. Newcastle (1977).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σ' αυτό τό άρθρο γίνεται μιά βιβλιογραφική άνασκόπηση τών τεχνικών επίπλευσης και τής έφαρμογής τους στόν καθαρισμό τών βιομηχανικών άπόβλητων. Τά πλεονεκτήματα τής διαχωριστικής αυτής μεθόδου περιγράφονται, καθώς γίνεται εύρύτερη ή χρησιμοποίησή της στα τελευταία χρόνια. Ιδιαίτερα τονίζεται ή τεχνική με διαλυμένο άέρα, μιά και κυριαρχεί σ' αυτό τόν τομέα. Τέλος, αναφέρεται μιά καινούργια μέθοδος, ή ηλεκτροεπίπλευση.

SUMMARY

In this article, a literature review is given on flotation techniques and their application in industrial effluent treatment. The advantages of this separation method are described, as it has been applied extensively in recent years. Especially, the dissolved-air flotation is stressed, because it is the dominant technique in this field. Finally, a new method is mentioned, called electrolytic flotation.

Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΟΛΙΓΟΜΕΡΩΝ ΕΠΙ ΤΗΣ ΒΑΦΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΩΝ ΙΝΩΝ*

του Χαρ. Μπούσια**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σάν ολιγομερή χαρακτηρίζουμε μικρά πολυμερικά μόρια με αριθμό επαναλαμβανομένων μονάδων μικρότερο από δέκα. Είναι τὰ προϊόντα του αρχικού σταδίου του πολυμερισμού που ή περιεκτικότητά τους μειώνεται με την προόδο της αντιδράσεως. Παραμένει όμως πάντα μία μικρή ποσότητα από ολιγομερή μέσα στο πολυμερές που βρίσκεται διαμοιρασμένη σε όλη την έκταση της μάζας του.

Οι πολυεστερικές ίνες περιέχουν συνήθως ολιγομερή σε ποσότητα που εξαρτάται από τό είδος των ίνων και κυμαίνεται μεταξύ 1,3% και 2%. Στο ποσό αυτό πολύ λίγο μετέχουν τὰ προερχόμενα από την πολυσυμπύκνωση μόρια με μικρό μοριακό βάρος. Κυρίως, και αυτά έννοοῦμε όταν μιλάμε γιά προβλήματα ολιγομερών, μετέχουν προϊόντα άποικοδομήσεως, προϊόντα κυκλοποιήσεως, που πάντα σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό, και προϊόντα διασπάσεως δεσμών πολυμερικών μορίων από τις θερμικές διεργασίες της παραγωγής όπως ή κλωστοποίηση, ή έκταση, ή έλαστικοποίηση κ.λ.π. (1). Τά μόρια των ολιγομερών στην περίπτωση των πολυεστερικών ίνων είναι στην μεγάλη τους πλειοψηφία κυκλικά και άποτελούν τό 97% του συνόλου των ολιγομερών.

Αν με [2GT] συμβολίσουμε την επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυεστέρα που παρασκευάζεται από αιθυλενογλυκόλη και τερεφθαλικό έστέρα, τότε τὰ ολιγομερή τὰ συμβολίζουμε με [2GT]_n όπου η 10.

Τό κυκλικό τριμερές [2GT]₃ βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία απ' όλα τὰ πολυμερή που περιέχουν οι ίνες και άποτελεί τό 75% των κυκλικών ολιγομερών. Χάρη στην κλειστή τους δομή τὰ κυκλικά ολιγομερή δεν παρουσιάζουν ελεύθερο άκρο και έχουν γιά τό λόγο αυτό άδρανή χαρακτήρα. Συνέπεια αυτού είναι ότι δεν διαλύονται στο νερό, δεν σαπωνοποιούνται και άπορροφούν ελάχιστα τό χρώμα κατά την βαφή (2).

Τά γραμμικά ολιγομερή που διαθέτουν στα άκρα τους ελεύθερο ύδροξύλιο ή καρβοξύλιο, υπάρχουν σε πολύ μικρή αναλογία στις πολυεστερικές ίνες (περίπου 1%). Σε μεγαλύτερη ποσότητα άνευρίσκονται μόνο σε περιπτώσεις άποικοδομήσεως του πολυμερούς.

Τά ολιγομερή των πολυεστερικών ίνων διακρίνονται σε αυτά που βρίσκονται στην επιφάνειά τους και σ' αυτά που βρίσκονται στο έσωτερικό τους.

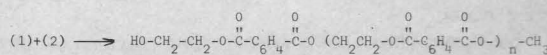
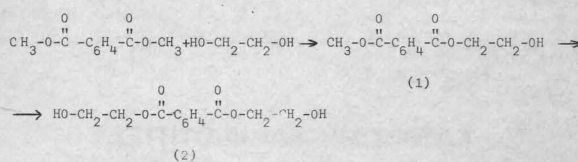
* ειδικόν θέμα

** Διδάκτορας Χημικού

Αυτά που βρίσκονται στην επιφάνεια είναι λίγα και σε ποσοστό από 0,01% μέχρι 0,1%. Αυτά έχουν την ιδιότητα ν' αποσπώνται κατά ένα μέρος από τις ίνες κατά τις διάφορες επεξεργασίες τους και νά προκαλούν αποθέσεις είτε υπό μορφή σκόνης πάνω στα μεταλλικά μέρη των μηχανών, είτε υπό μορφή κόλλας μετά από ανάμειξή τους με λιπαντικά ή χρωστικές. Επίσης τὰ ολιγομερή τροποποιούν την επιφάνεια των ίνων και προκαλούν σπασίματα ή χνούδια κατά τὰ διάφορα στάδια της επεξεργασίας τους. Τά επιφανειακά ολιγομερή προκαλούν προβλήματα στην βαφική, γιατί ή βαφική τους άδράνεια προκαλεί άβαφες κηλίδες που μειώνουν την ποιότητα του νήματος. Τά έσωτερικά ολιγομερή μπορούν τώρα νά μετακινηθούν προς την επιφάνεια των ίνων και όλα μαζί νά μεταναστεύσουν στο λουτρό βαφής και νά προκαλέσουν πληθώρα προβλημάτων.

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΟΛΙΓΟΜΕΡΩΝ

Τά γραμμικά ολιγομερή σχηματίζονται κατά τό στάδιο της τειφεστεροποιήσεως ως άκολουθως:

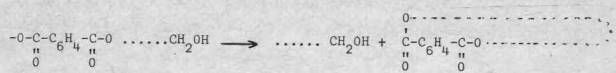


Η τιμή του η κυμαίνεται από 1 έως 4 και εξαρτάται από την συγκέντρωση των αρχικών ουσιών, την ποσότητα και τό είδος του καταλύτη, τον χρόνο αντιδράσεως και την θερμοκρασία.

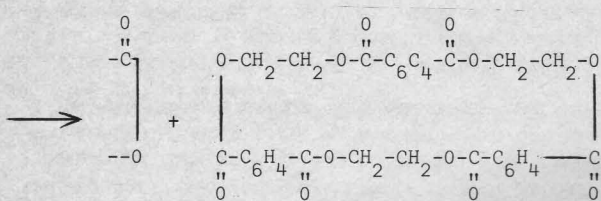
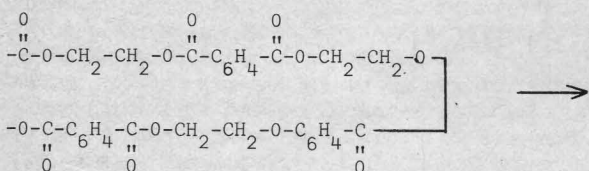
Τά κυκλικά ολιγομερή, τὰ όποια είναι και τὰ σπουδαιότερα παράγονται: (3)

α.- Από κυκλοποίηση μικρών αλύσεων γραμμικών ολιγομερών,

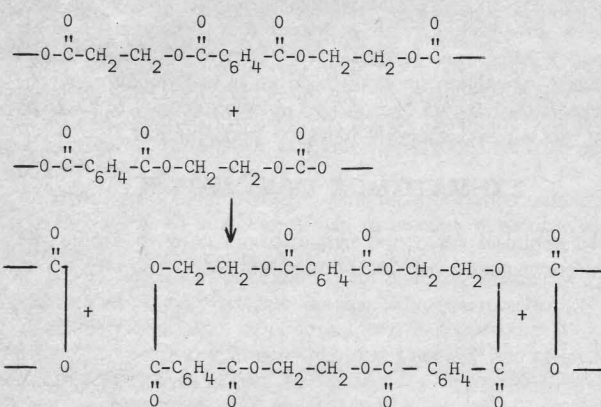
β.- Από άποικοδόμηση άκρικών ομάδων των αλύσεων που συνοδεύεται από κυκλοποίηση,



γ.- Από ένδομοριακό κλείσιμο δακτύλιου,



δ.- Από διαμοριακό κλείσιμο δακτύλιου,



ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Γιά να κατανοήσουμε τα προβλήματα που δημιουργούν τα πολυεστερικά oligομερή, ιδίως στην βαφική, πρέπει να γνωρίσουμε την φύση, την ποιότητα και την κατάσταση που βρίσκονται οι ουσίες αυτές.

Τά oligομερή γενικά απομονώνονται από έκχυση με κατάλληλο διαλύτη, είτε από τό ύφασμα υλικό, είτε από τά υπολείμματα της επεξεργασίας (άποθέσεις στα τοιχώματα του βαφείου ή στους οδηγούς της κωνοποίησης, της ελαστικοποίησης και άλλων διεργασιών). Τά επιφανειακά oligομερή απομονώνονται με σύντομη έκχυση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ τά εσωτερικά με μεγαλύτερης διάρκειας έκχυση σε υψηλότερες θερμοκρασίες και τά έκχυσιμα αναλύονται ποιοτικά και ποσοτικά.

Χωρίς απομόνωση τά επιφανειακά oligομερή ανιχνεύονται με εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση ενός έκχυσιματος με διοξάνη και ανάλυση με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας, έδωσε τ' ακόλουθα αποτελέσματα (4):

Κυκλικά oligομερή	η = 2	1%
	η = 3	76,9%
	η = 4	10,4%
	η = 5	4,8%
	η = 6	3,8%
Γραμμικά oligομερή		1%
ΣΥΝΟΛΟ		97,9%

Τό τριμερές που κυρίως προέρχεται, είναι αδιάλυτο στο νερό κάτω των 100°C και πολύ λίγο διαλυτό (1-5 mg/lit) στους 100-150°C. Είναι περισσότερο διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες, όπως στο τριχλωροαιθάνιο, στο οποίο διαλύεται σε αναλογία 0,5 g/lit στους 20°C και 6-7 g/lit στους 120°C. Στόν κατωτέρω πίνακα δίνονται οι διαλύτες και η διαλυτότητα των κυκλικών τριμερών (5).

Διαλυτότητα Πολυεστερικών Κυκλικών Τριμερών

Διαλύτης

Αιθανόλη
Ακετόνη
Βενζόλιο
Διμεθυλοφορμαμίδιο
Μεθανόλη
Μεθυλενοχλωρίδιο
Ξυλένιο
Όξεικό όξύ (πυκνό)
Όξεικός αιθυλεστέρας
Πετρελαϊκός έστέρας

Χαμηλή

Θερμοκρασία

Ελαφρώς διαλυτά
Αδιάλυτα
Μερικώς διαλυτά
Μερικώς διαλυτά
Ελαφρώς διαλυτά
Διαλυτά
Μερικώς διαλυτά
Ελαφρώς διαλυτά
Ελαφρώς διαλυτά
Ελαφρώς διαλυτά

Υψηλή

Θερμοκρασία

Μερικώς διαλυτά
Ελαφρώς διαλυτά
Διαλυτά
Μερικώς διαλυτά
Διαλυτά
Μερικώς διαλυτά
Μερικώς διαλυτά
Μερικώς διαλυτά
Μερικώς διαλυτά

Διαλύτης

I.I.I. Τριχλωροαιθάνιο
Τριχλωροαιθυλένιο
Χλωροφόρμιο

Χαμηλή

Θερμοκρασία

Ελαφρώς διαλυτά
Μερικώς διαλυτά
Διαλυτά

Υψηλή

Θερμοκρασία

Μερικώς διαλυτά
Διαλυτά
Διαλυτά

Τά oligομερή κρυσταλλώνονται σε διάφορες μορφές. Τά κυκλικά παρουσιάζουν χαρακτήρα τραχύ και έχουν την τάση να παραμένουν σαν πλάκες στην επιφάνεια των ινών και να μεταβάλλουν τις ιδιότητες τριβής αυτών. Τά γραμμικά oligομερή παρουσιάζουν άπλους κρυστάλλους διαλυτούς στο νερό, λόγω των ελεύθερων υδροξυλίων ή καρβοξυλίων που διαθέτουν. Τό σημείο τήξεως των γραμμικών oligομερών βρίσκεται μεταξύ 179 και 183°C (3) ενώ μόνο για τό γραμμικό τριμερές δίνεται στην βιβλιογραφία ή τιμή των 186°C (6) ή 200-205°C από άλλη έρευνητική ομάδα (7). Για τά κυκλικά oligομερή τά σημεία τήξεως που δίνονται είναι (3):

Διμερές 175 και 224°C*
Τριμερές 319°C
Τετραμερές 326°C
Πενταμερές 256°C

* Δύο σημεία τήξεως λαμβάνονται με DTA (Διαφορική θερμοκή ανάλυση).

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΒΑΦΙΚΗΣ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥΣ

Κατά την διάρκεια της βαφής και στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στο λουτρό (130°C), ένα μεγάλο τμήμα των oligομερών εγκαταλείπει την ίνα και μεταναστεύει στο διάλυμα. Κατά την ψύξη που ακολουθεί την βαφή, τα oligομερή αυτά ανακρυσταλλώνονται και καταβυθίζονται σαν λευκή σκόνη στην επιφάνεια των ινών και στα τοιχώματα και τις σωληνώσεις του βαφείου. Τα επιφανειακά oligομερή προκαλούν, όπως έχουμε αναφέρει, σπασίματα και χνούδια στις ίνες κατά τις διεργασίες που ακολουθούν όπως π.χ. την κωνοποίηση. Στην χειρότερη των περιπτώσεων, τα oligομερή συγκολλούν τις ίνες μεταξύ τους και εμποδίζουν το ξετύλιγμα του νήματος.

Η ανακρυστάλλωση και επικάθηση των oligομερών στην επιφάνεια των ινών και στα τοιχώματα του βαφείου, εξαρτάται από τις συνθήκες βαφής. Έτσι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία βαφής τόσο πιο εύκολα μεταναστεύουν τα oligομερή από την ίνα στο λουτρό. Συνεπώς οι υψηλές θερμοκρασίες πρέπει να αποφεύγονται όταν θέλουμε να περιορίσουμε τα προβλήματα των oligομερών στην βαφή.

Μείωση της έναποθέσεως των ανακρυσταλλωμένων oligομερών πάνω στις ίνες επιτυγχάνεται είτε με την προσθήκη ενός κατάλληλου φορέα στο λουτρό βαφής, είτε με την προσθήκη ενός άλλου βοηθητικού που συμβάλλει στην διασπορά των oligομερών.

Εάν η απόχωση του λουτρού μετά την βαφή γίνει σε υψηλή θερμοκρασία (πάνω από 100°C), τα oligομερή δεν προλαβαίνουν να ανακρυσταλλωθούν και να αποθεθούν στις ίνες και απομακρύνονται εύκολα.

Η ύπαρξη μεταλλικών ιόντων (Ca^{2+} , Mg^{2+} κ.λ.π.) στο λουτρό βαφής διευκολύνει την μετανάστευση των oligομερών. Η χρησιμοποίηση λοιπόν άπιοιςμένου νερού βοηθά στην αποφυγή των προβλημάτων αυτών (8).

Δύο βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τα oligομερή είναι, καθώς αναφέραμε, η θερμοκρασία βαφής και ο χρόνος βαφής. Ο χρόνος βαφής συνδυάζεται με το βάθος της αποχρώσεως, πρέπει όμως πάντα να παραμένει σύντομος. Όσο μεγαλύτερος ο χρόνος βαφής και υψηλότερη η θερμοκρασία, τόσο περισσότερα oligομερή εμφανίζονται στην επιφάνεια της ίνας. Η πείρα έχει δείξει αλλά και έχει αποδειχθεί εργαστηριακά, ότι η θερμοκρασία

έχει μεγαλύτερη επίδραση στην μεταναστευτική ικανότητα των oligομερών από τον χρόνο. Είναι λοιπόν καλύτερα να γίνεται η βαφή σε χαμηλότερη θερμοκρασία και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, παρά σε υψηλότερη θερμοκρασία και για συντομότερο χρόνο. Επειδή όμως αυτό έχει αντίκτυπο στην παραγωγή, πρέπει να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός των δύο παραμέτρων. Το πρόβλημα λύνει η παρουσία ενός βοηθητικού και ποτέ η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 130°C. Τα βοηθητικά αυτά βάσεως δικφαινυλίου ή διχλωροβενζολίου, βοηθούν την διόγκωση της ίνας μόνο σε περιορισμένο βαθμό για να εμποδίζεται η πλήρης απομάκρυνση των oligομερών από αυτές. Τα βοηθητικά αυτά βοηθούν επίσης την διασπορά των oligομερών στο λουτρό βαφής.

Τέλος το πρόβλημα διευκολύνει ή απόχωση του λουτρού στην θερμοκρασία της βαφής (130°C).

Εάν στο βαφείο και στις σωληνώσεις του έχει συσσωρευθεί μεγάλη ποσότητα oligομερών τότε συνιστάται το πλύσιμό του με ειδικά απορρυπαντικά σε θερμοκρασία 100°C για μία περίπου ώρα (8). Συνήθως χρησιμοποιείται επιφανειακώς ενεργή ένωση, που περιέχει άτομο άζωτου, παρουσία καυστικού νατρίου. Τα oligομερή υδρολύονται από το $NaOH$, ενώ η επιφανειακώς ενεργή ένωση δρά σαν έπιπαχυντής της διασπάσεως αυτών. Μετά την διεργασία αυτή ακολουθεί ξέπλυμα του βαφείου σε όξινο περιβάλλον και τελικά με άφθονο νερό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. G. Valk, E. Loers, P. Küppers
Melliand Textilber. 51, 504, (1970)
2. J. Derminot. Industrie Textile no. 1083, 677, (1978):
3. L.H. Peebles, JR, M.W. Huffman and C.T. Ablett
J. Pol. Sci., Part A-1 7, 479, (1969)
4. B. Lang, Hans Makart
Melliand Textilber. 56. 648, (1975)
5. H.U. van der Eitz, W. Birke, W. Kunze
Textil Veredlung 8, 545, (1973).
6. H. Binder U.S. Patent 2, 855, 432
7. H. Zahn, C. Borstlap and G. Volk. Makromol. Chem. 64, 18, (1963).
8. Technical Information by Sumicaron Colors. Basic
Sumitomo Chemical Co. Ltd.

ΧΡΩΜΑΤΑ, ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ & ΕΠΕΝΔΥΤΙΚΑ ΟΙΚΟΔΟΜΩΝ, ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ, ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ κλπ.

Χρωτέχ

ή έπιστημονική λύσις
σέ κάθε πρόβλημα προστασίας
καί χρωματισμού έπιφανειών

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΕΡΝΙΚΙΩΝ
Β. ΝΙΚΟΛΟΓΙΑΝΝΗΣ ΚΑΙ Γ. ΤΣΙΜΠΟΥΚΗΣ
ΧΡΩΤΕΧ Α.Ε.
ΓΡΑΦΕΙΑ : ΜΑΡΝΗ 39 - ΑΘΗΝΑΙ 108 - ΤΗΛ. 5233.842 - 5229.901

για δυσκολες αντλησεις

αντλιες

JABSCO



MARLOW PUMPS



STAINLESS STEEL PUMPS

MONO



ΑΠΟΚΛΕΙΣΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ

Α. ΛΕΩΝΙΔΟΠΟΥΛΟΣ Κ ΣΙΑ ΕΠΕ.

ΔΡΑΓΑΤΣΑΝΙΟΥ 55 κ ΑΡΤΕΜΗΣΙΟΥ - ΠΕΙΡΑΙΕΥΣ
ΤΗΛ. 411.3817-18 ΤΕΛΕΞ 212835