

## rH ΔΥΝΑΜΙΚΟΝ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ \*

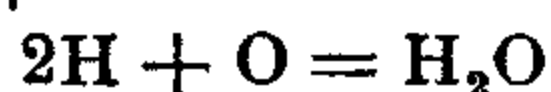
Υπό τοῦ κ. Α. Σ. ΚΩΝΣΤΑ

### Ἀντιδράσεις ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς.

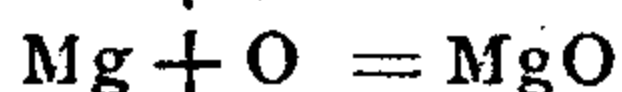
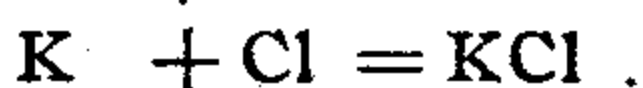
Ἡ ἀρχικὴ ἔννοια τῆς ὀξειδώσεως προϋπέθετεν ἀντίδρασιν διὰ τῆς ὁποίας ἐπετυγχάνετο ἡ προσθήκη ὀξυγόνου. Ἡ ἔννοια αὕτη ἠὺρύνθη σὺν τῷ χρόνῳ, σήμερον δὲ χαρακτηρίζομεν ὡς ὀξειδώσεις καὶ πλείστας ἄλλας ἀντιδράσεις κατὰ τὰς ὁποίας εἴτε προστίθεται ἀλογόνον ἢ ἀνιόν, εἴτε προκαλεῖται ἀφυδρογόνωσις ἢ ἀπώλεια ἠλεκτρονίου, ἢ αὐξήσις τοῦ σθένους κ.λ. Ἡ προσθήκη ὕδρογόνου, ἢ ἀφαίρεσις ὀξυγόνου ἢ ἀλογόνου, ἢ προσθήκη κατιόντος, ἢ προσθήκη ἠλεκτρονίου, ἢ μείωσις τοῦ σθένους κ.λ. ὀνομάζονται ἀναγωγαί.

Ἀπὸ ἠλεκτροχημικῆς ἀπόψεως ἡ ὀξείδωσις εἶναι προσθήκη ἀρνητικοῦ ἠλεκτρισμοῦ ἢ ἀφαίρεσις θετικοῦ ἠλεκτρισμοῦ καὶ τὸ ἀντίστροφον τῶν ἀνωτέρω εἶναι ἀναγωγή.

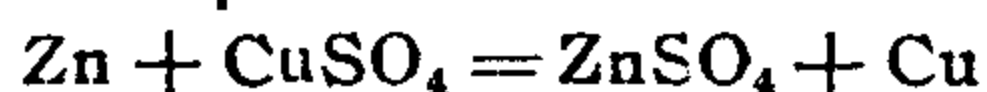
Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



ἐπέρχεται ὀξείδωσις τοῦ ὕδρογόνου, ἀναγωγή τοῦ ὀξυγόνου καὶ παραγωγή σώματος ἀδιαφόρου. Παρόμοιαι ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἑξῆς :



Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν

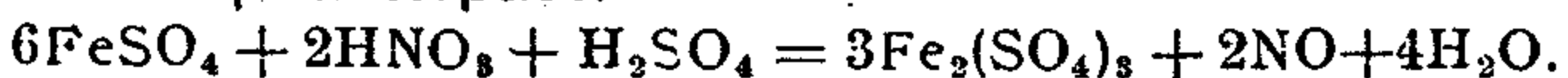


ἐπέρχεται ὀξείδωσις τοῦ Zn καὶ ἀναγωγή τοῦ Cu, διότι ὁ ψευδάργυρος εἶναι ἀναγωγικώτερος τοῦ χαλκοῦ.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



ἐπέρχεται αὐξήσις τοῦ σθένους τοῦ Fe, ὡς τοῦτο συμβαίνει καὶ κατὰ τὴν ὀξείδωσιν δισθενοῦς θεικοῦ σιδήρου διὰ νιτρικοῦ ὀξέος πρὸς τρισθενῆ θεικὸν σίδηρον, διὰ συγχρόνου ἀναγωγῆς τοῦ N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> πρὸς 2NO κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ὁ δισθενῆς Fe χάνει ἐν ἠλεκτρόνιον μεταβαλλόμενος εἰς τρισθενῆ



Ἡ ὀξείδωσις τοῦ σιδήρου δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου εἰς ὄξινον διάλυμα, δύναται νὰ ἐκφρασθῆ ὡς ἑξῆς :

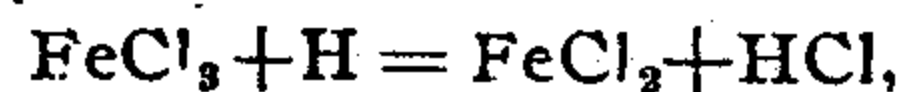


Τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις, ὡς καὶ πάσας τὰς τοιαύτας ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς, δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὡς ἀμφιδρόμους καὶ τὸ σημεῖον τῆς ἰσορροπίας τούτων ὡς ἐξαρτώμενον ἀπὸ τὰς συνθηκὰς ἀντιδράσεως, εἰδικώτερον δὲ ἀπὸ τὴν ὑφισταμένην ὀξειδωτικὴν ἢ ἀναγωγικὴν ἰκανότητα. Τὴν ἰκα-

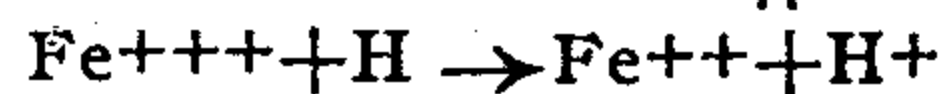
νότητα ταύτην ἐπιδιώκει νὰ ἐκφρασθῆ ἀριθμητικῶς τὸ δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς, τὸ παριστώμενον διὰ τοῦ rH.

### Δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς.

Ἐὰν θεωρήσωμεν ἐν διάλυμα περιέχον συγχρόνως τρισθενῆ καὶ δισθενῆ χλωρισίδηρον καὶ ἐν ὀξίνῳ περιβάλλοντι διοχετεύσωμεν ὕδρογόνον, θὰ ἔχωμεν τὴν ἀντίδρασιν

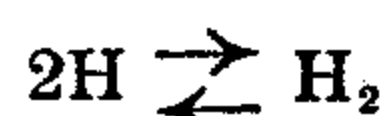


ἣτις μεταξὺ ἰόντων δύναται νὰ ἐκφρασθῆ ὡς κάτωθι:



τοῦ χλωρίου χρησιμεύοντος πρὸς δέσμευσιν τοῦ ἰόντος ὕδρογόνου. Εἰς μίγμα εὕρισκόμενον εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας θὰ ἰσχύη μία ὠρισμένη σχέση μεταξὺ τῶν πυκνοτήτων τούτων [Fe<sup>+++</sup>], [Fe<sup>++</sup>], [H<sup>+</sup>], καθὼς καὶ μεταξὺ τοῦ ἀτομικοῦ [H].

Ἄλλὰ μεταξὺ ἀτομικοῦ H καὶ διαλελυμένου μοριακοῦ τοιοῦτου H<sub>2</sub> ὑφίσταται ἐπίσης κατάστασις ἰσορροπίας



καὶ τέλος ἡ πυκνότης τοῦ διαλελυμένου H<sub>2</sub> θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πίεσιν P ὑπὸ τὴν ὁποίαν εὕρισκεται τοῦτο [H<sub>2</sub>] = kP, ἔνθα k εἶναι μία σταθερά. Ἐπομένως εἰς μίαν ὠρισμένην πυκνότητα ἰόντων ὕδρογόνου [H<sup>+</sup>] θὰ ἀντιστοιχῆ ὠρισμένη πυκνότης ἀτομικοῦ ὕδρογόνου [H] καὶ εἰς ταύτην πάλιν θὰ ἀντιστοιχῆ ὠρισμένη ἀτμοσφαιρικὴ πίεσις ὕδρογόνου, ἥτοι εἰς ἐκάστην ἰσορροπία ὀξειδώσεως ἢ ἀναγωγῆς θὰ ἀντιστοιχῆ θεωρητικῶς ἰσορροπία μεταξὺ ἰόντων ὕδρογόνου καὶ μιᾶς ἰδεατῆς πιέσεως ἀερίου ὕδρογόνου ἐπὶ τοῦ ὑγροῦ. Τῆς ἰδεατῆς ταύτης πιέσεως τὸν δεκαδικὸν συλλογᾶριθμον ὀνομάζομεν rH.

Ὅπως φαίνεται ἐκ τοῦ ἀνωτέρω συλλογισμοῦ τὸ rH εἶναι ἀρρήκτως συνδεδεμένον μετὰ τὴν πυκνότητα ἰόντων ὕδρογόνου καὶ ἐπομένως μετὰ τὸ pH.

Ἄν φαντασθῶμεν ἤδη ἐν διάλυμα ὀξειδωτικοῦ ἢ ἀναγωγικοῦ σώματος, εἰς τὸ ὁποῖον ἐμβαπτίζεται ἠλεκτρόδιον ἐκ χρυσοῦ ἢ πλατίνης (τὰ ἠλεκτρόδια τούτα παραβάλλονται μετὰ ἠλεκτρόδιον ἐξ H μὴ προσβαλλόμενον ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐν ἀπουσίᾳ ὀξειδωτικοῦ ἢ ἀναγωγικοῦ μέσου), τότε ἀποδεικνύεται ὅτι τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου αὐτοῦ θὰ εἶναι

$$E = A - \frac{B}{2} \log P + B \log [H].$$

P εἶναι ἡ ἰδεατὴ πίεσις τοῦ ἀερίου H ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου, ἐπομένως  $-\log P = rH$ , καὶ [H] εἶναι ἡ πυκνότης τῶν ἰόντων ὕδρογόνου, ἥτοι  $\log [H] = pH$  καὶ ὁ ἀνωτέρω τύπος γίνεται

$$E = A - \frac{B}{2} rH + B pH.$$

A καὶ B εἶναι σταθεραὶ ἐξαρτώμεναι ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ τῆς θερμοκρασίας καὶ διδόμεναι ὑπὸ τῶν πινάκων μετρήσεως τοῦ pH.

Τὸ rH δύναται νὰ φθάσῃ τιμὰς μέχρις 60, ἥτοι  $P = 10^{-60}$ .

Τὴν ἔννοιαν τοῦ rH καθώρισεν ὁ W. M. Clark, συγκεντρῶσας τὰς ἐπὶ τῶν ὀξειδοαναγωγικῶν ἀντιδράσεων σχετικὰς ἐργασίας.

\* Κύριον βοήθημα διὰ τὴν σύνταξιν τοῦ ἀρθρου τούτου ὑπῆρξε τὸ πρό τιμος ἐκδοθὲν σύγγραμμα: Les applications industrielles du rH ὑπὸ M. Dérivé, Paris 1937.

**Μετρήσεις του rH.**

Ο ηλεκτρομετρικός προσδιορισμός του rH γίνεται εις την μέτρησιν της διαφοράς δυναμικού κατά τρόπον ανάλογον πρὸς τὰς μετρήσεις του pH, ἀλλὰ δι' ηλεκτροδίου μὴ προσβαλλομένου. Αἱ μετρήσεις ἔχουσιν ἤδη ἀπλοποιηθῆ διὰ χρησιμοποίησεως ἐγχρωμῶν δεικτῶν, ὅπως διὰ τὸ pH.

Ἐκ τῶν πρώτων ἐγχρωμῶν δεικτῶν ἐχρησιμοποίηθησαν αἱ ἰνδοφαινόλαι, παρουσιάζουσαι δύο μεταβολάς, μίαν ἐξαρτωμένην ἐκ τοῦ pH (ἐρυθρὸν εἰς ὀξίνα μέσα καὶ κυανοῦν εἰς ἀλκαλικά) καὶ μίαν ἐγχρωμον (ἀναλόγως τοῦ pH) εἰς ὀξειδωμένην κατάστασιν ἢ ἄχρουν εἰς ἀνηγμένην τοιαύτην ἐξαρτωμένην ἐκ τῆς ὀξειδοαναγωγικῆς δυνάμεως τοῦ μέσου, ἐκ τοῦ rH. Διὰ τὰς μετρήσεις χρησιμοποιοῦνται χρωματόμετρα. Λόγω τῆς ἐξαρτήσεως τοῦ rH ἐκ τοῦ pH πρέπει πάντοτε νὰ ἀναφέρεται καὶ τὸ pH τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος. Διὰ συγκριτικὰς μετρήσεις τὰ ἀποτελέσματα ἀνάγονται εἰς οὐδέτερα διαλύματα (pH=7) βάσει πινάκων. Εἰς τοὺς ἀρχικοὺς δείκτας προσετέθη ἐν τῷ μεταξύ μέγας ἀριθμὸς νέων τοιούτων (σαφρανίνη, παράγωγα τοῦ ἰνδικοῦ, κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου κ.λ.).

Δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν πρόοδον τῆς ὀξειδώσεως ἢ ἀναγωγῆς μεταβάλλεται τὸ rH, λαμβάνεται ὡς συμβατικὸν τὸ σημεῖον τῆς μεταβολῆς τοῦ ἡμίσεος τοῦ ὀξειδωτικοῦ ἢ ἀναγωγικοῦ σώματος. Ὁ κατωτέρω πίναξ δίδει τὰς τιμὰς τοῦ rH διὰ μερικὰς ὀξειδοαναγωγικὰς ἀντιδράσεις ἐντὸς κανονικῶν διαλυμάτων ὀξέων, ὀξειδωμένων ἢ ἀνηγμένων κατὰ 50%.

Ἀντίδρασις	Ὄξύ	Θερμοκρ.	rH
$Mn^{++++} \rightleftharpoons Mn^{+++}$	$H_2SO_4$	12°	54,4
$Cl_2 \rightleftharpoons ClO_2$	>	15°	48,0
$NO \rightleftharpoons NO_2$	>	15°	31,6
$Fe^{+++} \rightleftharpoons Fe^{++}$	>	25°	25
$Cr^{+++} \rightleftharpoons Cr^{++}$	$HCl$	25°	12
$Cu^{++} \rightleftharpoons Cu^+$	>	15°	8

\* Ἀνάλογοι μετρήσεις ἐγένοντο καὶ ἐπὶ ὀργανικῶν

οὔσιων (ἀλδεϋδῶν, ἀλκοολῶν, φαινολῶν, ὑδροκινονῶν, κινονῶν κ.λ.).

Ὅσον ἀφορᾷ τὸ ὕδωρ, τοῦτο διὰ pH=7 δίδει rH=41, τοῦτο δὲ χαρακτηρίζει καὶ μίαν κατάστασιν οὐδετερότητος, διότι διαλύματα μὲ rH κατώτερον τοῦ ὕδατος ὀξειδοῦνται αὐτομάτως εἰς τὸν ἀέρα, ἐν ᾧ ἀντιθέτως τὰ ἀποδίδοντα rH ἀνώτερον τοῦ 41 ἀνάγονται εἰς τὸν ἀέρα.

**Ἐφαρμογαὶ τοῦ rH.**

Αἱ μετρήσεις τοῦ rH ἐφηρμόθησαν κατὰ πρόωτον εἰς τὴν φυσιολογίαν, δεδομένης τῆς σημασίας τῶν ὀξειδοαναγωγικῶν ἀντιδράσεων εἰς τὰς ζωϊκὰς λειτουργίας. Ἐξηκριβώθη ὅτι τὸ rH τῶν χυμῶν τῶν διαφόρων ὀργάνων τοῦ ἀνθρώπου κυμαίνεται μεταξύ 2 (ἡπαρ) καὶ 9 (μῦς) καὶ εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως εἰς τὰ διάφορα εἶδη τῶν ζώων. Τὸ rH τοῦ αἵματος καὶ τῶν ἰσθμῶν σκωλήκων καὶ νυμφῶν ἐντόμων εὐρέθη περὶ τὰ 18. Ἐμελετήθη ὁμοίως ἡ ἐπίδρασις τοῦ rH εἰς διαφόρους ζυμώσεις καὶ ἐξηκριβώθη ἡ μεγίστη σχέσις αὐτοῦ πρὸς τὴν πορείαν τῶν ζυμώσεων καὶ τὴν δρᾶσιν τῶν διαστασῶν.

Τὸ rH τοῦ οἴνου καὶ τοῦ ζύθου εἰς ἀνοικτὰ δοχεῖα εἶναι περὶ τὰ 17-21 ἐνῶ ἐν ἀποκλείσμῳ τοῦ ἀέρος ἐλαττοῦται βραδέως μέχρι τοῦ 10. Τὸ rH τῶν ἀλεύρων κυμαίνεται κανονικῶς περὶ τὰ 16, ἀπεδείχθη δὲ ὅτι ἡ πλαστικότητα τῆς ζύμης μεταβάλλεται ὅταν μεταβάλλωμεν τὸ rH αὐτῆς.

Εἰς τὴν λεύκανσιν καὶ τὴν βαφήν τῶν κλωστικῶν ἰνῶν, τοῦ χάρτου, τὴν δέψιν τῶν δερμάτων παίζουσι σημαντικὸν ρόλον αἱ ὀξειδοαναγωγικαὶ ιδιότητες τῶν μέσων κατεργασίας, καθὼς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν φωτογραφικῶν ὑλικῶν καὶ τῶν διαλυμάτων ἐμφανίσεως.

Ἐμελετήθησαν ἐπίσης αἱ ὀξειδοαναγωγικαὶ ιδιότητες τῶν διαφόρων ἔδαφῶν, ἡ ἐπίδρασις τῆς καλλιέργειας καὶ διαφόρων παραγόντων ἐπὶ τοῦ rH, ἡ σχέσις αὐτοῦ μὲ τὸ pH καὶ ἡ ἐπίδρασις τοῦ rH ἐπὶ τῆς ἀναπτύξεως τῶν ἀζωτοβακτηρίων καὶ ἐπὶ τῆς βλαστήσεως τῶν σπόρων.

Τέλος ἐξηκριβώθη ὅτι κατὰ τὴν ἀποστείρωσιν τοῦ ὕδατος δι' ὀξειδωτικῶν μέσων ἢ δρᾶσις αὐτῶν εἶναι ἀμεσώτατα συνδεδεμένη πρὸς τὸ rH.

**ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑΙ ΟΜΙΛΙΑΙ**

**ΤΑ ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΠΟΛΕΜΙΚΑ ΔΙΑΡΡΗΚΤΙΚΑ\***

ὑπὸ τοῦ κ. ΛΟΥΚΑ Κ. ΓΑΛΑΤΗ

Τῷ 1885 δύο γεγονότα συνεκλόνησαν τὴν πολεμικὴν τέχνην. Τὸ ἓν εἶναι ἡ ἐφεύρεσις τῆς ἀκάπνου πυρίτιδος ὑπὸ τοῦ Vieille καὶ τὸ ἄλλο ἡ ὑπὸ τοῦ Turpin γενομένη παρατήρησις ὅτι τὸ πικρικὸν ὄξύ, ἀθῶον σῶμα χρησιμοποιούμενον ἀπὸ δεκάετηρίδων εἰς τὴν

βαφικὴν ὡς κίτρινον χρῶμα διὰ τὴν μέταξαν, ὅταν τακῆ, δίδει πλακοῦντα ὁ ὁποῖος διὰ καταλλήλου ἐναύσματος ἐκρήγνυται μετὰ τρομακτικῆς δυνάμεως.

Τὰ δύο ταῦτα γεγονότα ἐσήμαναν τὴν ὀριστικὴν δύσιν τοῦ ἀστέρος τῆς μαύρης πυρίτιδος, τόσον ὡς μέσου ἐκσφενδονίσεως βλημάτων, ὅσον καὶ ὡς διαρρηκτικοῦ γεμίσματος αὐτῶν. Ἐκτοτε τὰ δύο κεφάλαια τῆς πυροτεχνουργικῆς τὰ ὁποῖα ἐπήγασαν ἐξ αὐτῶν ἐξελιχθήσαν ραγδαίως.

Καὶ πρὸ τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ Turpin ἦσαν γνωστά ἰσχυρότατα διαρρηκτικά, ὡς ἡ βαμβάκοπυρίτις καὶ αἱ δυναμίτιδες, ἀλλὰ δὲν ἦσαν εὐχρηστά οὔτε

\* Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 31ην Μαρτίου 1937 κατὰ τὴν 78ην συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὀμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.