

τιμήν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν. Ἄντ' αὐτοῦ ὁμως παρατηροῦμεν, ὅτι καὶ εἰς τοὺς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας ὑφίσταται ἐξάρτησις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν, ἡ ὁποία ὁμως δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἡ αὐτὴ μὲ τὴν ἐξάρτησιν τῶν ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μᾶς βοηθεῖ πρὸς ἐξήγησιν ἡ παραδοχὴ τῆς, λόγῳ τῶν ἠλεκτροστατικῶν ἔλξεων, παρεμποδίσεως τῶν ἰόντων εἰς τὴν πορείαν αὐτῶν. Μὲ ἄλλους λόγους ἡ εὐκίνησις τῶν ἰόντων ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσίν των. Δὲν εἶναι τὸ αὐτὸ ἐὰν κινούμενόν τι ἀνιὸν περιβάλλεται ὑπὸ τεσσάρων ἢ ὑπὸ τεσσαράκοντα ἀντιθέτως πεφορτισμένων ἰόντων, ἅτινα κινοῦνται πρὸς τὴν ἀντίθετον φορᾶν.

Δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν τὰς ἀποκλίσεις τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἀπὸ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, δηλαδὴ ἀπὸ τοὺς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, καθαρῶς φαινομενολογικῶς διὰ συντελεστοῦ τινος τὸν ὁποῖον θὰ ὀνομάσωμεν συντελεστὴν ἐνεργότητος, ὅστις πολλαπλασιαζόμενος ἐπὶ τὰς στοιχειωμετρικὰς συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου φέρει αὐτοὺς εἰς πλήρη συμφωνίαν μὲ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Δηλαδὴ ἐπειδὴ τὰ φορτισμένα σωματῖα λόγῳ τῆς ἐξασθενήσεως τῶν κρούσεῶν των ἐπὶ τῶν παρεῶν διὰ τῆς ἠλεκτροστατικῆς των ἔλξεως, συμπεριφέρονται ὡς ἐὰν ἦσαν ὀλιγώτερα τῶν ὄσων ἡμεῖς διελεύσαμεν, πολλαπλασιαζόντες τὴν πραγματικὴν, δηλαδὴ τὴν στοιχειωμετρικὴν αὐτῶν συγκέντρωσιν ἐπὶ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος, ὅστις εἶναι πάντοτε μικρότερος τῆς μονάδος, μετατρέπομεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἠλεκτρολυτῶν εἰς ἄλλην μικροτέραν, ἣτις ὁμως εὐρίσκειται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μετὰ τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Κατὰ συνέπειαν τὸ γινόμενον τῆς διαλυτότητος, τοῦτέστιν τὸ γινόμενον τῶν ἰόντων οὐσίας τινός, εὐρίσκομένης ἐν ἰσορροπία μεθ' ἰζήματος, θὰ ἐλάμβανε τὴν μορφήν:

$$f_1[A^+] \cdot f_2[B^-] = P$$

ἐνθα τὰ σύμβολα f_1 καὶ f_2 παριστῶσι τὸν ὀρισθέντα συντελεστὴν ἐνεργότητος.

Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ συντελεστὴς τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ ἀπόψεως ἐννοίας ὁμοιάζει μετὰ τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως, καίτοι διαφέρει τούτου κατὰ πολὺ ὡς πρὸς τὴν ἀριθμητικὴν του τιμήν. Ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος μεταβάλλεται μὲ τὴν ἀραιώσιν καὶ δὴ αὐξάνει αὐξανομένης τῆς ἀραιώσεως τείνων πρὸς τὴν τιμήν τῆς μονάδος δι' ἄπειρον ἀραιώσιν. Μὲ ἄλλους λόγους εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν ὅλα τὰ διαλύματα τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικὰ διαλύματα, ἀφοῦ αἱ στοιχειωμετρικαὶ των συγκεντρώσεις συμπίπτουν μετὰ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἐκ τῶν ὠσμωτικῶν δεδομένων ὑπολογιζομένων. Τὴν ἐξάρτησιν τοῦ συν-

τελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν δυνάμεθα ἐπίσης νὰ παρομοιάσωμεν μὲ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν. Καὶ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως προσλαμβάνει εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμήν τῆς μονάδος.

Οἱ Debye καὶ Hückel κατώρθωσαν νὰ ἀναπτύξωσι ποσοτικὴν θεωρίαν, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὄσων ἐλέχθησαν, περιγράφουσαν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ συντελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὸ ἠλεκτροστατικὸν πεδίον, ὅπερ περιβάλλει τὰ ἰόντα εἰς ὀρισμένην συγκέντρωσιν. Ἡ ἀπαρχὴ τῆς ὑποθέσεως αὐτῆς εἶναι ἡ εἰκὼν, ὅτι θετικόν τι ἰὸν εἰς οἰανδήποτε χρονικὴν στιγμὴν περιβάλλεται ὑπὸ περισσοτέρων ἀρνητικῶν παρὰ ὑπὸ θετικῶν ἰόντων. Καὶ ἀντιστρόφως ἀρνητικόν τι ἰὸν περιβάλλεται ὑπὸ περισσοτέρων θετικῶν. Φανταζόμεθα λοιπόν, ὅτι ἕκαστον ἰὸν περιβάλλεται ὑπὸ μιᾶς ἀντιθέτως φορτισμένης ἀτμοσφαίρας ἰόντων, ἡ ὁποία προκαλεῖ ὅλα τὰ φαινόμενα τῆς παρεμποδίσεως τῶν ὠσμωτικῶν ἐκδηλώσεων καὶ τῆς εὐκηνείας τῶν ἰόντων. Παρακολουθοῦντες τὰς σκέψεις ταύτας καταλήγομεν εἰς τὴν κάτωθι ἐξάρτησιν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν:

$$1 - f = 0,270 \cdot \sigma \cdot \sqrt{n \cdot c} \quad (176)$$

ἣτις εἶναι γνωστὴ ὡς ὁ ὀριακὸς νόμος τοῦ Debye ἐνθα σ σημαίνει συντελεστὴν τινὰ ἐξαρτώμενον ἀπὸ τὸ σθένος τῶν ἰόντων καὶ $n \cdot c$ τὴν ὀλικὴν ἰοντικὴν συγκέντρωσιν, δηλαδὴ τὸ ἄθροισμα τῶν συγκεντρώσεων ὄλων τῶν ἐν τῷ διαλύματι ὑπαρχόντων ἰόντων, θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν. Οὕτω ἐρμηνεύεται καὶ ἡ παρατηρουμένη ἐξάρτησις τοῦ συντελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν παρουσίαν ξένων ἀλάτων. Τὸ πείραμα ἐπιβεβαιοῖ τὰς ἀπαιτήσεις τῆς θεωρίας εἰς τὴν περιοχὴν μεγάλων ἀραιώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ε΄.

Η ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ

§ 1. Γενικὸς χαρακτηρισμὸς τῶν κολλοειδῶν.

Τὸ ἔτος 1861 ὁ ἄγγλος χημικὸς Graham παρατήρησεν, ὅτι διαλύματα κόλλας, ζελατίνης καὶ Agar-Agar παρουσιάζουν ἐξαιρετικῶς μικρὰν ταχύτητα διαχύσεως ἐν συγκρίσει πρὸς ὕδατικά διαλύματα ὀργανικῶν καὶ ἀνοργάνων ἀλάτων ἢ ζαχάρους κλπ. Ἡ παρατήρησις αὕτη ἐγένετο ἀφορμὴ πρὸς περαιτέρω σπουδὴν τῶν ἰδιοτήτων τοιούτων διαλυμάτων, ἅτινα

ὀνομάσθησαν κολλοειδῆ ἢ ψευδοδιαλύματα. Τὸ ἔτος 1861 θεωρεῖται ἔκτοτε ὡς ἔτος ἰδρύσεως τοῦ κλάδου αὐτοῦ τῆς χημείας, καίτοι ἀνευρίσκει τις πολὺ παλαιότερας περιγραφὰς κολλοειδῶν διαλυμάτων, ὡς τὴν τοῦ Maquin, εἰς τὸ λεξικὸν τῆς Χημείας τοῦ ἔτους 1776, ἔνθα περιγράφονται αἱ ιδιότητες τοῦ κολλοειδοῦς χρυσοῦ ὡς ποσίμου τινὸς μορφῆς χρυσοῦ.

Γνωρίζομεν σήμερον, κατόπιν συστηματικῶν ἔρευνῶν 75 περίπου ἔτῶν, ὅτι τὰ κολλοειδῆ διαλύματα εἶναι λίαν διαδεδομένα εἰς τὴν φύσιν. Κυρίως δὲν δυνάμεθα νὰ ὁμιλήσωμεν περὶ κολλοειδῶν διαλυμάτων, ἀλλὰ μᾶλλον περὶ μιᾶς κολλοειδοῦς καταστάσεως τῆς ὕλης, διότι ὅλα ἀνεξαιρέτως αἱ οὐσίαι, καταλλήλως ἐπεξεργαζόμεναι, δύνανται νὰ προσλάβωσι τὴν ἰδιάζουσαν μορφήν τῆς κολλοειδοῦς καταστάσεως.

Τὰ κολλοειδῆ διαλύματα παριστῶσι σταθερὰν κατάστασιν τῆς ὕλης εἰς τὴν ὁποίαν δύνανται νὰ περιπέσῃ οἰαδήποτε οὐσία ὑπὸ εὐνοϊκᾶς ἔξωτερικᾶς συνθήκας, ἀνεξαρτήτως τῆς συνθέσεως αὐτῆς. Π. χ. εἴμεθα σήμερον εἰς θέσιν νὰ κατασκευάσωμεν ὄχι μόνον κολλοειδῆ διαλύματα κόλλας, ζελατίνης κλπ. ἀλλὰ καὶ κολλοειδῆ διαλύματα κρυσταλλικῶν σωμάτων, ὅπως εἶναι ὁ χρυσοῦς, τὸ μαγειρικὸν ἄλας καὶ ὅλα ἐν γένει τὰ ἄλατα.

Τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν ὀρίζομεν ὡς κατάστασιν λεπτοτάτου διαμερισμοῦ οὐσίας τινὸς εἰς φάσιν ὑγρᾶν, στερεᾶν, ἢ ἀέριον, ὀνομαζομένην διαμερίζουσαν φάσιν ἢ διαμερίζον μέσον. Τὰ κολλοειδῆ διαλύματα εἶναι διφασικά συστήματα τῶν ὁποίων ἢ ἐν διασπορᾷ ἢ ἐν διαμερισμῷ φάσις ἔχει τάξιν μεγέθους $10^{-5} - 10^{-7}$ τοῦ ἑκατοστοῦ. Ἀποτέλεσμα τῆς διασπορᾶς αὐτῆς εἶναι γενικῶς αἱ ἑξῆς ιδιότητες τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων.

1. Ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως τῶν ἐν διασπορᾷ σωματίων, τῶν ὁποίων αἱ διαστάσεις κυμαίνονται μεταξὺ $10^{-5} - 10^{-7}$ τοῦ cm, εἶναι πολὺ μικρά, ἐν συγκρίσει μὲ τὴν ταχύτητα διαχύσεως τῶν μέχρι τοῦδε πραγματευθέντων πραγματικῶν διαλυμάτων, ἅτινα κατ' ἀντίθεσιν ὀνομάζονται καὶ κρυσταλλοειδῆ διαλύματα.

2. Τὰ κολλοειδῆ διαλύματα δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ διέλθωσι διὰ φυτικῶν ἢ ζωϊκῶν μεμβρανῶν, ὡς εὐχερῶς τοῦτο ποιοῦσι τὰ κρυσταλλοειδῆ. Τὸ φαινόμενον τῆς διαπιδύσεως, ὡς θὰ ὀνομάσωμεν τὴν διόδον τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων διὰ διαφραγμάτων, δεικνύουν μόνον τὰ κρυσταλλοειδῆ καὶ δύνανται κάλλιστα νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς μέσον διαχωρισμοῦ αὐτῶν ἀπὸ τὰ κολλοειδῆ.

3. Τὰ ψευδοδιαλύματα οὐδέποτε εἶναι ὀπτικῶς καθαρὰ. Δηλαδή παράλληλος φωτεινὴ δέσμη, διερχομένη διὰ κολλοειδοῦς διαλύματος, ὑφί-

σταται ἰσχυρὸν σκεδασμὸν πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις. Τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα φαινόμενον τοῦ Tyndall.

4. Ἡ ὀσμωτικὴ συμπεριφορὰ τῶν ψευδοδιαλυμάτων εἶναι λίαν ἀνώμαλος. Καίτοι π. χ. εἰς ποσότητά τινα ὕδατος διαλύομεν μεγάλην ποσότητα ζελατίνης, ἐν τούτοις οὔτε τὸ σημεῖον τῆς τήξεως τοῦ ὕδατος ταπεινοῦται, οὔτε ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ ἐλαττοῦται, οὔτε δυνάμεθα νὰ παρατηρήσωμεν ἄλλην τινα ἐκδήλωσιν ὀσμωτικῆς πίεσεως προερχομένης ὑπὸ τῆς ἐν διαλύσει ζελατίνης. Ὅλαι αἱ σταθεραὶ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου παραμένουν σχεδὸν ἀναλλοίωτοι διὰ τῆς διαλύσεως τῆς ζελατίνης.

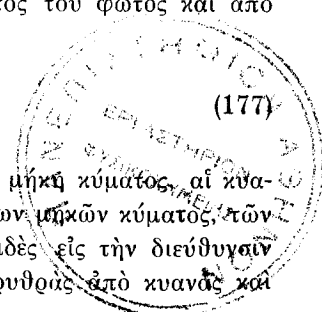
5. Τὰ ψευδοδιαλύματα φέρουσιν ἠλεκτρικὸν φορτίον. Ἐὰν τοποθετήσωμεν κολλοειδῆς τι διάλυμα ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ πεδίου θὰ παρατηρήσωμεν μονόπλευρον πορείαν τῶν ἐν διαλύσει σωματιδίων πρὸς ἐν τῶν δύο ἠλεκτροδίων, τὴν ἄνοδον ἢ κάθοδον. Τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι ὀριζικῶς διάφορον τῆς ἠλεκτρολύσεως, καθ' ἣν γίνεται ἀπόθεσις ὕλης ταυτοχρόνως εἰς τὴν ἄνοδον καὶ κάθοδον. Τὰ κολλοειδῆ διαλύματα ἀποθέτουν τὴν ὕλην αὐτῶν εἰς τὸ ἐν τῶν ἠλεκτροδίων θετικὸν ἢ ἀρνητικόν, ἀναλόγως πρὸς τὸ φορτίον τῆς ἐν διασπορᾷ φάσεως. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάσθη ἠλεκτροφόρησις (βλ. σελ. 253).

6. Λίαν χαρακτηριστικὸν διὰ τὰ κολλοειδῆ διαλύματα εἶναι καὶ τὸ χρῶμα αὐτῶν. Παρατηροῦμεν, ὅτι σώματα, ἅτινα εἰς συνήθη συμπαγῆ κατάστασιν στεροῦνται χρώματος, εἰς τὴν κατάστασιν κολλοειδοῦς διασπορᾶς ἐμφανίζουσι χρώματα ἑξαρκτώμενα ἐκ τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν καὶ ἐκ τοῦ μεγέθους τῶν σωματιδίων. Ὁ κολλοειδῆς χρυσοῦς π. χ. δύνανται νὰ εἶναι λίαν ἐρυθρὸς ἢ καὶ φαιὸς κατὰ τὸ μέγεθος τῶν ἐν αἰωρήσει σωματιδίων. Τὸ χρῶμα τῶν κολλοειδῶν εἶναι εἰς τὸ ἀνακλῶμενον διάφορον τοῦ χρώματος τὸ ὁποῖον ταῦτα δεικνύουν εἰς τὸ διερχόμενον φῶς.

Τὴν ἐξήγησιν τοῦ φαινομένου τούτου ἔδωκεν ἢ ὑπὸ τῶν Rayleigh καὶ Mie ἀναπτυχθεῖσα θεωρία τοῦ σκεδασμοῦ τοῦ φωτὸς διὰ σωματίων εὐρισκομένων ἐν αἰωρήσει. Κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην ἕκαστον σωματίον προσβαλλόμενον ὑπὸ τῆς ἀκτίνος γίνεται δευτερογενὴς πηγὴ φωτός, οὕτως ὥστε τὸ σύνολον αὐτῶν νὰ προκαλῆ διαχύσιν τῆς διερχομένης ἀκτίνος. Ὁ σκεδασμὸς E, ἑξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος τοῦ φωτὸς καὶ ἀπὸ τὸν ὄγκον τῶν σωματίων κατὰ τὸν τύπον:

$$E = \frac{v^2}{\lambda^4}$$

Ἐκ τοῦ τύπου αὐτοῦ βλέπομεν, ὅτι τὰ μικρὰ μῆκῃ κύματος, αἱ κυανῶναι ἀκτίνες, σκεδάζονται περισσότερο τῶν μεγάλων μῆκῃ κύματος, τῶν ἐρυθρῶν ἀκτίνων. Παρατηροῦντες λοιπὸν κολλοειδῆς εἰς τὴν διεύθυνσιν ἀκτίνων λευκοῦ φωτός, δεχόμεθα περισσότερας ἐρυθρῆς ἀπὸ κυανῆς καὶ



κατὰ συνέπειαν τὸ κολλοειδὲς ἐμφανίζει χρῶμα πρὸς τὸ ἐρυθρὸν. Ἀντιθέτως παρατηροῦντες τὸ κολλοειδὲς καθέτως πρὸς τὴν διεύθυνσιν τῆς διερχομένης ἀκτίνος, δεχόμεθα περισσοτέρας κυανᾶς ἀκτίνας ἀπὸ ἐρυθρᾶς καὶ τοῦτο προκαλεῖ τὸ κυανοῦν χρῶμα εἰς κάθετον φῶς.

Ἡ ἐξίσωσις (177) περιγράφει καὶ τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ σκεδασμοῦ ἀπὸ τὸν ὄγκον τῶν σωματίων. Ὁ σκεδασμὸς αὐξάνει μὲ τὸ τετράγωνον τοῦ ὄγκου αὐτῶν καὶ ἐξαφανίζεται τότε μόνον, ὅταν ὁ ὄγκος γίνῃ ἴσος μὲ τὸ μηδέν. Συνεπῶς καὶ εἰς τὰ μοριακὰ μονοφασικὰ συστήματα ὑπάρχει σκεδασμὸς, ἀλλὰ πολὺ μικρὸς, ἢ δὲ ἀνακάλυψις του ἀπαιτεῖ παρατήρησιν εἰς μεγάλας στοιβάδας (βλέπε παράδειγμα τοῦ κυανοῦ τοῦ οὐρανοῦ σελ. 93).

Παρατηροῦντες τὸ φαινόμενον τοῦ σκεδασμοῦ διὰ τοῦ μικροσκοπίου, δηλαδὴ παρατηροῦντες τὰ κολλοειδῆ διαλύματα εἰς κάθετον διεύθυνσιν τῆς διερχομένης ἀκτίνος μικροσκοπικῶς, εἶναι δυνατόν νὰ ἴδωμεν ἀπ' εὐθείας τὰς δευτερογενεῖς αὐτὰς πηγὰς, τὰς προκαλούσας τὴν διάχυσιν τοῦ φωτός. Τοῦτο ἐφῆρμσαν τὸ πρῶτον πειραματικῶς οἱ Siedentopf καὶ Zsigmondy, κατασκευάσαντες μικροσκοπίον ἐπιτρέπον τὴν παρατήρησιν οὐχὶ εἰς τὸ διερχόμενον φῶς, ἀλλ' εἰς διεύθυνσιν κάθετον πρὸς αὐτό. Ἡ διάταξις ὠνομάσθη ὑπερμικροσκοπίον, ἐπειδὴ δι' αὐτῆς εἶναι δυνατόν νὰ παρατηρήσωμεν σωματῖα μικρότερα τῶν σωματιδίων τῶν δι' ἐνὸς κοινοῦ μικροσκοπίου ὄρατῶν.

Αἱ ἐν γενικαῖς γραμμαῖς περιγραφεῖσαι ιδιότητες τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων ἐρμηνεύονται, διὰ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἢ ἐν διασπορᾷ φάσις τοῦ ψευδοδιαλύματος ἀντιστοιχεῖ εἰς σωματῖα τῶν ὁποίων ἢ διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 10^{-5} καὶ 10^{-7} τοῦ ἑκατοστοῦ.

Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι τὰ σωματῖα εἶναι 10 ἕως 1000 φορές μεγαλύτερα τῶν ἀτόμων καὶ μορίων, δηλαδὴ τῶν σωματίων, ἅτινα συναντῶνται εἰς τὰ κρυσταλλοειδῆ ἢ πραγματικὰ διαλύματα καὶ ὡς ἐκ τούτου τὰ ὠσμωτικὰ δεδομένα πρέπει νὰ εἶναι 10—1000 φορές μικρότερα τῶν ὠσμωτικῶν τιμῶν τῶν κρυσταλλοειδῶν. Διότι, ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὸ κεφάλαιον περὶ ἰδανικῶν ἀερίων καὶ περὶ ἰδανικῶν διαλυμάτων, ἢ ὠσμωτικῆ πίεσις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῶν σωματίων, δηλαδὴ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν σωματίων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστόν. Ἐπομένως ὅταν διαλύσωμεν ποσότητά τινα π. χ. ἓνα γραμμάριον ζελατίνης εἰς 100 κυβικὰ ἑκατοστὰ ὕδατος καὶ ὁ σκεδασμὸς αὐτῆς φθάσῃ μόνον μέχρι τοῦ ἐνὸς δεκάτου ἢ ἐνὸς χιλιοστοῦ τοῦ σκεδασμοῦ τὸν ὅποιον φθάνει ἐν γραμμάριον ζαχάρεως διαλυόμενον εἰς τὴν αὐτὴν ποσότητα ὕδατος, τότε καὶ ἢ συγκέντρωσις τῶν ὠσμωτικῶς δρώντων σωματιδίων θὰ εἶναι 10 ἕως 1000 φορές μικρότερα.

Διὰ τοῦ μεγέθους τῶν κολλοειδῶν σωματίων ἐρμηνεύεται καὶ ἢ μικρὰ

ταχύτης διαχύσεως αὐτῶν. Διότι ὅσον μεγαλύτερον τὸ ὄδεῦον σωματίον τόσοσον μικρότερα ἢ ταχύτης διαχύσεως, διὰ τὴν ὁποίαν ἰσχύει ἢ ἐξίσωσις:

$$D = \frac{\sigma}{\sqrt{m}} \quad (178)$$

ἐνθα τὸ σ σημαίνει σταθεράν τινα ἐξαρτωμένην ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν φύσιν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ m τὴν μᾶζαν τοῦ σωματίου.

Ἀνωτέρω ἀνεφέραμεν, ὅτι τὰ κολλοειδῆ συστήματα παριστῶσι σταθεράν κατάστασιν τῆς ὕλης, ἥτις δὲν δύναται νὰ διαταραχθῇ, εἰ μὴ ὅταν ἀφαιρέσωμεν ἀπὸ αὐτὰ ὀρισμένους εὐνοϊκοὺς ὄρους ἀπαραιτήτους διὰ τὴν ὑπαρξίν των. Εἰς αὐτοὺς πρέπει νὰ συγκαταλέξωμεν καὶ ποσότητά τινα κρυσταλλοειδῶν οὐσιῶν, εὕρισκομένων εἰς κατάστασιν προσροφήσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν κολλοειδῶν σωματίων. Ἐπειδὴ ἢ ἐν διασπορᾷ φάσις, λόγῳ τοῦ μεγάλου βαθμοῦ τοῦ διαμερισμοῦ αὐτῆς παρουσιάζει μεγάλην ἐπιφάνειαν ἐναντι τοῦ διαλύματος, τὰ ἐν διαλύσει εὕρισκόμενα κρυσταλλοειδῆ, καὶ συνηθέστερον τὰ ἄλατα, προσροφῶνται ὑπὸ τῆς ἐπιφανείας τῶν κολλοειδῶν. Ἡ προσρόφησις τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου δὲν γίνεται εἰς τὸν αὐτὸν βαθμὸν, ἀλλὰ πάντοτε τὸ ἐν τῶν δύο ἰόντων προσροφᾶται περισσότερο τοῦ ἄλλου. Εἰς τοῦτο ὀφείλεται τὸ ὁμώνυμον ἠλεκτρικὸν φορτίον τῶν ἐν διασπορᾷ σωματιδίων. Εἰς τὸ φορτίον αὐτὸ ὀφείλουν τὰ κολλοειδῆ τὴν ὑπαρξίν των, ὡς κάλλιστα ἀποδεικνύεται διὰ τοῦ φαινομένου τῆς καταφορήσεως. Τὰ σωματῖδια ὀδεύοντα πρὸς τὸν ἕτερον τῶν ἀντιθέτως φορτισμένων πόλων ἐξουδετεροῦνται καὶ καταπίπτουν ὑπὸ μορφήν ἰζήματος.

Τὸ φαινόμενον τῆς ἐμφανίσεως τῆς ἐν διασπορᾷ φάσεως ὡς ἴζημα ὀνομάζομεν κροκίδωσιν. Ἡ ἀφαίρεσις τοῦ φορτίου κολλοειδοῦς τινος δύναται νὰ γίνῃ καὶ κατ' ἄλλον τρόπον, ἀποδεικνύοντα ἐξ ἴσου δραστηκῶς τὴν ἀναγκαιότητα αὐτοῦ διὰ τὴν ὑπαρξίν τῆς κολλοειδοῦς καταστάσεως. Ἀναμιγνύοντες δύο κολλοειδῆ φέροντα ἀντίθετον ἠλεκτρικὸν φορτίον, ἐπιτυγχάνομεν ἀμοιβαίαν κατακρήμνισιν αὐτῶν.

Ἐτερον φαινόμενον ἀποδεικνύον, ὅτι τὸ ἠλεκτρικὸν φορτίον τῆς ἐν διασπορᾷ φάσεως ὀφείλεται εἰς τὴν ἐκλεκτικὴν προσρόφησιν ἐνὸς τῶν ἰόντων τοῦ ἐνυπάρχοντος ἠλεκτρολύτου καὶ ὅτι κατ' ἀκολουθίαν ἢ παρουσία μικρῶν ποσοτήτων ἠλεκτρολύτου εἶναι ἀναγκαία διὰ τὴν σταθερότητα τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος, ἀποτελεῖ καὶ ἢ κροκίδωσις κολλοειδοῦς διὰ καθαρισμοῦ, γενομένου δι' ἐντατικῆς διαπιδύσεως. Ἡ διάχυσις διὰ μέσου μεμβρανῶν χαρακτηρίζεται μόνον τὰ κρυσταλλοειδῆ, τὰ ὁποῖα διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἀποχωρίζονται τῶν κολλοειδῶν. Ἐὰν ὅμως διὰ συνεχοῦς διαπιδύσεως ἐπιμείνωμεν νὰ ἀφαιρέσωμεν καὶ τὰ τελευταῖα ἴζη τῶν κρυσταλλοειδῶν ἀπὸ τὰ κολλοειδῆ, τὸ κολλοειδὲς κροκιδουταί.

Ἡ ἀναγκαιότης τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου διὰ τὴν αἰώρησιν τῶν σωματιδίων προκύπτει ἐκ τοῦ ὅτι τὰ ὁμωνύμως φορτισμένα σωματῖα διὰ τῶν ἀπώσεών των ἀντιδρῶσιν εἰς τὴν δύναμιν συσσωματώσεως, τὴν ὁποίαν προκαλεῖ ἡ ἐπιφανειακὴ των τάσις. Ἀφαιρουμένης τῆς δυνάμεως ταύτης τὰ σωματῖα ὑποκύπτουσιν εἰς τὴν ἐκ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως δύναμιν καί, σχηματίζοντα ὀγκωδέστερα συσσωρεύματα, καταπίπτουν. Κροκίδωσιν δυνάμεθα ἐπίσης νὰ προκαλέσωμεν δι' ἀπλῆς θερμάνσεως κολλοειδοῦς διαλύματος, ἰδίως τοιούτων κολλοειδῶν, τῶν ὁποίων ὁ βαθμὸς τῆς ἐφυδατώσεως εἶναι μικρὸς δηλ. τῶν λυοφόβων κολλοειδῶν. Ἡ διὰ θερμάνσεως κροκίδωσις ὀφείλεται εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ βαθμοῦ τῆς προσροφήσεως τῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν σωματιδίων καὶ συνεπῶς εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ των φορτίου. Δι' αὐξήσεως δὲ τῆς θερμικῆς των κινήσεως, λόγῳ τῆς αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἡ πιθανότης αὐτῶν νὰ συναντηθῶσι γίνεται μεγαλειτέρα καὶ οὕτω ἐπέρχεται ἡ κροκίδωσις.

Ἄλλος τρόπος κροκιδώσεως κολλοειδοῦς διαλύματος συνίσταται καὶ εἰς τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ αὐτῶν φορτίου διὰ προσθήκης ἄλατος. Δι' ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως τοῦ ἑνὸς τῶν ἰόντων τοῦ ἄλατος, τὸ κολλοειδὲς ἐξουδετεροῦται καὶ καταπίπτει. Ἡ ἰκανότης τῶν ἄλατων πρὸς κατακρήμνισιν κολλοειδῶν εἶναι τὸσον μεγαλειτέρα, ὅσον μεγαλιτερον τὸ σθένος τοῦ προσροφουμένου ἰόντος. Ὁ κάτωθι πίναξ ἀναφέρεται εἰς τὰς ἐλαχίστας συγκεντρώσεις τῶν διαλυμάτων τῶν ἠλεκτρολυτῶν, ἅτινα εἶναι εἰς θέσιν νὰ κατακρημνίσωσιν τὴν αὐτὴν ποσότητα στερεᾶς φάσεως ἐκ κολλοειδῶν διαλυμάτων.

Πίναξ 27.

Κροκίδωσις κολλοειδοῦς As_2O_3 διὰ προσθήκης ἠλεκτρολυτῶν.

Ἡλεκτρολύτης	Ἐλαχίστη συγκέντρωσις προκαλοῦσα κροκίδωσιν.
LiCl	0,058 π/λίτρον
NaCl	0,051 »
MgCl ₂	0,00072 »
CaCl ₂	0,00062 »
BaCl ₂	0,00069 »
AlCl ₃	0,000093 »
Ce(NO ₃) ₃	0,000080 »

Τὸ As_2O_3 εἶναι ἀρνητικῶς φορτισμένον. Ἐκ τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου προσροφᾶται συνεπῶς εἰς μεγαλιτερον βαθμὸν τὸ κατιόν. Ὁ

πίναξ 28 δεικνύει, ὅτι πράγματι ὅσον μεγαλιτερον τὸ σθένος τοῦ κατιόντος τὸσον μικροτέρα ἢ πρὸς κροκίδωσιν τοῦ As_2O_3 ἀπαιτουμένη συγκέντρωσις.

Ἀντιθέτως ἐπὶ τοῦ θετικῶς φορτισμένου κολλοειδοῦς $Fe(OH)_3$ ἔχουσι, ὡς δεικνύει ὁ πίναξ 28, μεγαλιτεραν δρᾶσιν τὰ ἀνιόντα.

Πίναξ 28.

Κροκίδωσις $Fe(OH)_3$ διὰ προσθήκης ἠλεκτρολυτῶν.

Ἡλεκτρολύτης	Συγκέντρωσις
NaCl	0,0092 π/λίτρον
KCl	0,0090 »
K ₂ SO ₄	0,00020 »
MgSO ₄	0,00022 »
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.000195 »

§ 2. Μέθοδοι παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων.

Μία τῶν κυριωτέρων ἀπαιτήσεων πρὸς παρασκευὴν τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων εἶναι, ὅπως ἡ ἐν διασπορᾷ φάσις εἶναι δυσδιάλυτος εἰς τὸ σκεδάζον μέσον. Δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παρασκευάσωμεν π.χ. κολλοειδὲς NaCl εἰς ὕδωρ ὡς σκεδάζουσαν φάσιν, διότι ὁ διαμερισμὸς αὐτοῦ φθάνει μέχρι μοριακῶν διαστάσεων.

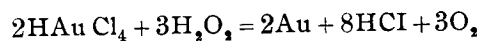
Πρὸς παρασκευὴν ψευδοδιαλυμάτων ἢ κολλοειδῶν διαλυμάτων ὑπάρχουσιν αἱ ἐξῆς μέθοδοι, καταχωρούμεναι εἰς δύο διαφόρους κατηγορίας. Ἡ μὲν μία κατηγορία ἐπιφέρει διαμερισμὸν τῆς ὕλης μέχρι διαστάσεων κόκκου $10^{-5} - 10^{-7}$ cm, ἡ δὲ ἄλλη κατηγορία συσσωρεύει τὰ κρυσταλλοειδῆ ἀπὸ τῆς τάξεως μεγέθους μικροτέρας τοῦ 10^{-7} cm εἰς τὴν τάξιν $10^{-5} - 10^{-7}$ cm.

1) Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ὑπάγεται ἡ μέθοδος τοῦ κολλοειδοῦς μύλου τοῦ Plausen. Ὁ διαμερισμὸς τῆς φάσεως ἐπέχεται διὰ τριβῆς αὐτῆς μεταξὺ δύο τροχῶν περιστρεφομένων μετὰ μεγάλης ταχύτητος εἰς ἀντίθετον φορᾶν. Ὁ διαμερισμὸς λαμβάνει χώραν παρουσίᾳ τῆς σκεδαζούσης φάσεως.

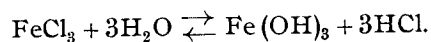
2) Διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Bredig, ἐφαρμοζομένης εἰς τὴν περίπτωσιν μετάλλων, ὁ σκεδασμὸς προκαλεῖται διὰ βολταϊκοῦ τόξου μεταξὺ δύο

ήλεκτροδίων εκ του μετάλλου, τὸ ὁποῖον πρόκειται νὰ διασπείρωμεν. Εἰς μικρὰν περιοχὴν περὶ τὸ βολταϊκὸν τόξον, τὸ ὁποῖον καίει ἐντὸς τῆς σκεδαζούσης φάσεως, ἀναπτύσσεται ὑψηλὴ θερμοκρασία, ὥστε τὸ μέταλλον ἐξατμίζεται. Ἐπειδὴ ὁμως ἡ θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος εἶναι θερμοκρασία συνήθης, τὸ ἀέριον μέταλλον διαχεόμενον πρὸς τὰ ἔξω ψύχεται καὶ συμπυκνοῦται καὶ πάλιν. Ὁ βαθμὸς τῆς συσσωματώσεως παραμένει ὁμως ὁ τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων, ἥτοι ἡ διάμετρος τῶν σωματιῶν κυμαίνεται περίπου μεταξὺ 10^{-5} καὶ 10^{-7} τοῦ ἑκατοστοῦ. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης παρασκευάζονται εὐκόλως κολλοειδῆ διαλύματα λευκοχρῶσου, ἀργύρου κλπ.

3) Ἡ χημικὴ μέθοδος παρασκευῆς κολλοειδοῦς τινος φάσεως βασιζέται ἐπὶ τῆς ἀπελευθερώσεως τοῦ πρὸς διασπορὰν στοιχείου δι' ἀναγωγῆς. Αἱ συνθήκαι τῆς ἀναγωγῆς πρέπει νὰ εἶναι τοιαῦται (χαμηλὴ θερμοκρασία, μικρὰ συγκέντρωσις ἠλεκτρολυτῶν, σχετικῶς μεγάλη ἀραιώσις τῆς πρὸς σκεδασμὸν οὐσίας), ὥστε τὸ ἀπελευθερούμενον στοιχεῖον νὰ παραμείνῃ ἐν κολλοειδεῖ αἰωρήσει. Παραδείγματα τοιαύτης χημικῆς παρασκευῆς κολλοειδοῦς εἶναι καὶ ἡ κατασκευὴ κολλοειδοῦς χρυσοῦ δι' ἀναγωγῆς τοῦ AuCl_3 κατὰ τὸν τύπον:



Ἐτερον παράδειγμα τῆς κατηγορίας αὐτῆς ἀποτελεῖ ἡ ὑδρολύσις τοῦ τριχλωριούχου σιδήρου, ἥτις εἶναι ἀντίδρασις ἀμφίδρομος:



Φροντίζοντες ν' ἀπομακρύνωμεν τὸ σχηματισθὲν ὑδροχλώριον, μετατοπίζομεν τὴν ἰσορροπίαν ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ, σχηματιζομένης ὁλοῦν μεγαλειτέρας ποσότητος ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου. Ἐὰν ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ κρυσταλλοειδοῦς ὑδροχλωρίου γίνῃ διὰ διαπιδύσεως, τότε τὸ ὑδροξείδιον τοῦ σιδήρου παραμένει ἐν κολλοειδεῖ καταστάσει. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀνήκει εἰς τὴν κατηγορίαν τῆς παρασκευῆς κολλοειδῶν δι' ἀναχωρήσεως ἐκ συστήματος μοριακῆς διασπορᾶς καὶ συσσωματώσεως τῶν σωματιδίων μέχρι κολλοειδῶν διαστάσεων.

4) Μία ἄλλη μέθοδος παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων καὶ εἰδικῶς κολλοειδῶν μετάλλων συνίσταται εἰς τὴν θερμικὴν διάσπασιν ἐνώσεώς τινος, ὡς π. χ. τῆς ἐνώσεως $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ἐφ' ὅσον ἡ ἀποσύνθεσις γίνεται εἰς ἀέριον φάσιν ἀποτίθεται νικέλιον εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ περιλαμβανόντος αὐτὴν δοχείου. Ἐὰν ὁμως ἡ ἀντίδρασις διεξαχθῇ εἰς ὑγρὰν φάσιν, τότε σχηματίζονται σταθερὰ κολλοειδῆ διαλύματα νικελίου.

§ 3. Λυόφοβα καὶ λυοφιλῆ κολλοειδῆ.

Τὰ κολλοειδῆ χωρίζονται εἰς δύο ῥιζικῶς διαφόρους κατηγορίας, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς εὐκολίας μεθ' ἧς ταῦτα περιπίπτουν εἰς τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν, ἢ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς δυσκολίας μεθ' ἧς ταῦτα ἐγκαταλείπουν αὐτήν. Καὶ τὰ μὲν εὐκόλως μεταπίπτοντα εἰς τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν θὰ ὀνομάσωμεν λυοφιλῆ, τὰ δὲ δυσκόλως σκεδαζόμενα λυόφοβα κολλοειδῆ. Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ἀνήκουσι τὰ ἀρχικῶς ἀνακαλυφθέντα κολλοειδῆ διαλύματα, ὡς εἶναι ἡ ζελατίνη, ἡ κόλλα κ. τ. λ., εἰς δὲ τὴν δευτέραν κατηγορίαν τὰ μέταλλα, τὰ ἄλατα καὶ ἐν γένει σώματα, ἅτινα λίαν εὐχαρίστως προσλαμβάνουν κρυσταλλικὴν ὑφήν. Αἱ διαφοραὶ αὗται προκαλοῦνται ἐκ τοῦ διαφόρου βαθμοῦ ἐφρυδατώσεως, ἢ ἐν γένει προσκολλήσεως τῶν μορίων τῆς σκεδαζούσης φάσεως ἐπὶ τῶν μορίων τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων.

Μία τῶν κυριωτέρων ἰδιοτήτων τῶν λυοφίλων κολλοειδῶν εἶναι καὶ ἡ παρασκευὴ διαλυμάτων μέχρις ἀρκετὰ μεγάλης συγκεντρώσεως. Τὰ λυόφιλα κολλοειδῆ ὄχι μόνον παραμένουσιν ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας σταθερὰ, ἀλλ' εἶναι εἰς θέσιν νὰ προστατεύσωσι καὶ ἄλλα λυόφοβα κολλοειδῆ ἀπὸ τὴν κατακρήμνισιν. Διὰ τοῦτο καὶ τὰ κολλοειδῆ ταῦτα ὀνομάζονται προστατευτικὰ κολλοειδῆ. Π. χ. δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὑψώσωμεν τὴν συγκέντρωσιν κολλοειδοῦς διαλύματος ἀργύρου ἄνω τοῦ 1%. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ με ἀιωρήσεις βρωμιούχου ἀργύρου ἢ χλωριούχου ἀργύρου, αἵτινες μόλις ὑπερβῶσι τὸ 1% κροκιδοῦνται. Διὰ προσθήκης ὁμως προστατευτικοῦ τινος κολλοειδοῦς, ὅπως εἶναι ἡ ζελατίνη, ἢ κόλλα κτλ. ἐπιτυγχάνομεν συγκεντρώσεις τοῦ βρωμιούχου ἀργύρου ἕως 20% καὶ 30%. Ἡ προστατευτικὴ ἱκανότης τῶν λυοφίλων κολλοειδῶν ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν βιομηχανίαν τῶν φωτογραφικῶν πλακῶν. Ἡ φωτογραφικὴ πλάξ δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ἀπεξηραμένον κολλοειδὲς διάλυμα βρωμιούχου ἀργύρου εἰς ζελατίνην.

Διὰ βαθμιαίας ἀφαιρέσεως τοῦ ὕδατος λυοφίλων κολλοειδοῦς, αὐξάνομεν τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ εἰς τοιοῦτον βαθμὸν, ὥστε νὰ φθάσωμεν εἰς συστήματα μεγάλης ἐσωτερικῆς τριβῆς. Τὸ ψευδοδιάλυμα δύναται κατὰ τὸν τρόπον τοῦτον νὰ στερεοποιηθῇ τελείως, λαμβάνον τὴν μορφήν μιᾶς πηκτῆς. Αἱ πηκταὶ εἶναι λυοφιλῆ κολλοειδῆ μεγάλου ἰξώδους. Αἱ πηκταὶ ἔχουσιν ἰδιότητος λίαν χρησίμους διὰ βιομηχανικὰς ἐφαρμογὰς. Ἡ ταχύτης διαχύσεως π. χ. κρυσταλλοειδῶν διὰ μέσου πηκτῶν εἶναι ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως αὐτῶν εἰς καθαρὰ ὕδατικά διαλύματα.

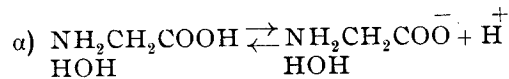
Εἰς τὴν ἰδιότητα αὐτήν, δηλαδή τῆς ἐλευθέρως διόδου ἠλεκτρολυτῶν διὰ μέσου τῶν πηκτῶν, βασιζέται ἡ κατασκευὴ ξηρῶν ἠλεκτρικῶν στοι-

χειών τῶν ὁποίων ἡ παροχὴ ῥεύματος ἔχει ὡς βάσιν χημικὰς ἀντιδράσεις λαμβανούσας χώραν ἐντὸς πηκτῶν κατὰ μᾶλλον ἢ ἥττον ἀπεξηραμένων. Τοῦναντίον αἱ πηκταὶ παρεμποδίζουν τελείως τὴν δίοδον ἄλλων κολλοειδῶν, μηδενιζομένης τῆς ταχύτητος διαχύσεως διὰ μέσου αὐτῶν.

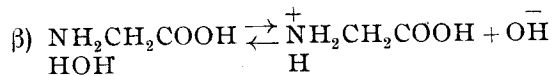
Ἡ ιδιότης τῶν πηκτῶν, ὅπως μὴ ἐπιτρέπωσι τὴν δίοδον ἄλλων κολλοειδῶν διὰ μέσου αὐτῶν, ἐξημεύει τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν κρυσταλλοειδῶν ἀπὸ τὰ κολλοειδῆ διὰ διαπιδύσεως, διότι αἱ φυτικά καὶ ζωϊκά μεμβράναι, αἵτινες χρησιμοποιοῦνται ὡς διαφράγματα εἰς τοὺς διαπιδυτήρας, παριστώσι ἀπεξηραμένα συστήματα πηκτῶν, ἅτινα παρεμποδίζουν τὴν διάχυσιν τῶν κολλοειδῶν, ἐνῶ ἀντιθέτως ἐπιτρέπουσι τὴν δίοδον εἰς τὰ κολλοειδῆ. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἐπαφῆς πηκτῆς καὶ κολλοειδοῦς διαλύματος λαμβάνει χώραν κροκιδώσεις, τοῦτέστιν στερεοποίησις τῆς μιᾶς τῶν φάσεων, ἣτις εἶναι ἡ αἰτία τῆς τελείας παρεμποδίσεως τῆς διαχύσεως τοῦ κολλοειδοῦς διὰ τῆς πηκτῆς.

Ἡ μεγάλη διαφορὰ μεταξύ λυοφίλων καὶ λυοφόβων κολλοειδῶν ἐκδηλοῦται καὶ εἰς τὴν κροκιδώσιν δι' ἀλάτων. Ἐνῶ μία σχετικῶς μικρὰ ποσότης ἠλεκτρολύτου εἶναι ἱκανὴ νὰ ἀναιρέσῃ τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν λυοφόβων ψευδοδιαλυμάτων, πρὸς κατακρήμνισιν λυοφίλων κολλοειδῶν ἀπαιτεῖται μεγάλη ποσότης ἄλατος.

Τὰ λυοφιλῆ κολλοειδῆ εἶναι συνήθως ἀμφοτερίζοντες ἠλεκτρολύται. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἔχουσι ταῦτοχρόνως ιδιότητας ἀσθενῶν βάσεων καὶ ἀσθενῶν ὀξέων, ὅπως εἶναι τὰ ἀμινοξέα. Ἡ γλυκοκόλη π. χ. ὑφίσταται διττὴν ἠλεκτρολυτικὴν διάσπασιν:



καὶ



Ἡ ἀντίδρασις τοιοῦτου κολλοειδοῦς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν λόγον τῶν σταθερῶν τῆς διαστάσεως τῶν βασικῶν καὶ τῶν ὀξίνων ὁμάδων αὐτοῦ. Ἐὰν αἱ βασικαὶ ὁμάδες ἔχωσι μεγαλύτεραν σταθερὰν τῶν ὀξίνων, τὸ διάλυμα θὰ ἔχη ἀντίδρασιν ἄνω τοῦ 7, ἐὰν δὲ ἀντιθέτως, κάτω τοῦ 7. Δυνάμεθα ὅμως διὰ καταλλήλου προσθήκης ἰόντων ὑδρογόνου ἢ ὑδροξυλιόντων νὰ φέρωμεν τὸ κολλοειδὲς εἰς τοιαύτην ἀντίδρασιν, ὥστε ὁ βαθμὸς τῆς διασπάσεως τῶν ὀξίνων ὁμάδων νὰ εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τὸν βαθμὸν τῆς διασπάσεως τῶν βασικῶν ὁμάδων. Τὸ σημεῖον τοῦτο θὰ χαρακτηρίζεται ὑπὸ μικρᾶς σχετικῶς φορτίσεως τοῦ κολλοειδοῦς ἔναντι τοῦ διαλύματος καὶ ὀνομάζεται ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον. Εἶναι προφανές, ὅτι εἰς τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον, ἐπειδὴ ἡ φόρτισις τοῦ κολλοειδοῦς εἶναι

μικρὰ, ἡ σταθερότης αὐτοῦ θὰ εἶναι ἐλαχίστη, ὥστε μικρὰ ποσότης ἠλεκτρολύτου προστιθεμένη νὰ ἐπιφέρῃ κατακρήμνισιν αὐτοῦ. Τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον εἶναι συνεπῶς σημεῖον εὐνοϊκῆς κατακρήμνίσεως τοῦ κολλοειδοῦς. Τοῦτο δὲ εἶναι καὶ τρόπος εὐρέσεως τοῦ p_H τοῦ διαλύματος τοῦ ἀνταποκρινόμενου εἰς τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον.

Κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Michaelis προσθέτομεν εἰς σειρὰν δοκιμαστικῶν σωλῆνων ποσότητὰ τινα κολλοειδοῦς διαλύματος μὲ ἀξάνουσαν ποσότητα ἰόντων ὑδρογόνου. Μεθ' ὃ κατακρήμνιζομεν τὸ κολλοειδὲς διὰ προσθήκης τῆς αὐτῆς ποσότητος διαλύματος ἠλεκτρολύτου. Ὁ δοκιμαστικὸς σωλῆν, ὅστις παρουσιάζει τὴν μεγαλύτεραν ποσότητα ἰζήματος περιέχει τὸ κολλοειδὲς εἰς τὸ p_H τοῦ ἰσοηλεκτρικοῦ σημείου, καθοριζόμενον κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν.

§ 4. Ἡ ἰσορροπία τοῦ Donnan καὶ ἡ βιολογικὴ αὐτῆς σημασία.

Μέχρι τοῦδε ἐθεωρήσαμεν τὴν διάχυσιν καθαρῶν κρυσταλλοειδῶν ἢ καθαρῶν κολλοειδῶν. Νῦν θὰ θεωρήσωμεν τὴν διάχυσιν ἠλεκτρολύτου τινός, τοῦ ὁποίου μόνον τὸ ἕτερον τῶν ἰόντων εἶναι κολλοειδές.

Τὰ ἰδιάζοντα φαινόμενα, ἅτινα ἐμφανίζονται διὰ τοῦ συνδυασμοῦ αὐτοῦ ἐπανευρίσκονται πάντοτε, ὅταν τὸ ἕτερον τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου δι' ἓνα οἰονδήποτε λόγον παρεμποδίζεται νὰ διαχυθῇ κανονικῶς εἰς τὸν περιβάλλοντα αὐτὸν χῶρον. Εἰς τὴν περίπτωσιν τὴν ὁποίαν νῦν θεωροῦμεν ἡ παρεμπόδισις τῆς διαχύσεως τοῦ ἑνὸς τῶν ἰόντων ὀφείλεται εἰς τὴν κολλοειδῆ αὐτοῦ κατασκευὴν, ἀπαγορεύουσαν εἰς αὐτὸ νὰ διέλθῃ διὰ μιᾶς μεμβράνης.

Ἐξετάσωμεν δύο διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν χωριζομένων διὰ μιᾶς ἡμιπερατῆς μεμβράνης. Ἐστω, ὅτι τὸ ἓν τῶν δύο διαλυμάτων εἶναι NaCl, τὸ δὲ ἕτερον ἠλεκτρολύτης τοῦ ὁποίου τὸ κατιὸν εἶναι τὸ ἰὸν τοῦ νατρίου, τὸ δὲ ἀνιὸν κολλοειδές τι ἀνιόν, τὸ ὁποῖον θὰ παραστήσωμεν διὰ τοῦ συμβόλου G^- . Ἐὰν αἱ συγκεντρώσεις τῶν δύο διαλυμάτων εἶναι διάφοροι, καὶ θὰ εἶναι πάντοτε διάφοροι ὡς πρὸς τὸ ἰὸν τοῦ χλωρίου, μετὰ πάροδον χρονικῆς τιнос στιγμῆς ἐπέρχεται διὰ διαχύσεως ἰσορροπία μεταξύ αὐτῶν, τῆς ὁποίας τὴν θέσιν ὑπολογίζομεν ὡς ἑξῆς:

Ἡ ταχύτης μετὰ τῆς ὁποίας τὰ ἰόντα τοῦ νατρίου καὶ χλωρίου διαχέονται ἀπὸ τῆς πλευρᾶς I εἰς τὴν πλευρὰν II εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν αὐτῶν, ἥτοι:

$$C_I = k \cdot [Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I$$

Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως ἀπὸ τὸν χῶρον II εἰς τὸν χῶρον I, δηλαδὴ

$$C_{II} = k [Na^+]_2 \cdot [Cl^-]_2$$

Ἐπελθούσης τῆς ἰσορροπίας, αἱ δύο ταχύτητες ἐξισοῦνται. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι καὶ τὰ γινόμενα τῶν συγκεντρώσεων τῆς μιᾶς καὶ τῆς ἄλλης πλευρᾶς εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας θὰ εἶναι τὰ αὐτά. Ἡ σταθερὰ τῆς ἀναλογίας k , ἡ παριστῶσα τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως ὅταν αἱ συγκεντρώσεις εἶναι ἴσαι πρὸς τὴν μονάδα, πρέπει νὰ εἶναι καὶ διὰ τὰς δύο διαχύσεις ἀπὸ τῆς μιᾶς καὶ τῆς ἄλλης πλευρᾶς ἡ αὐτή. Ὡς ἐκ τούτου προκύπτει ἡ ἰσότης:

$$[Na^+]_1 \cdot [Cl^-]_1 = [Na^+]_2 \cdot [Cl^-]_2$$

Ἐπειδὴ τὸ κolloειδὲς ἀνιὸν δὲν διαχέεται, ἡ συγκέντρωσις του δὲν ἐμφανίζεται ἀμέσως εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῆς ἰσορροπίας.

Αἱ δύο ὁμως πλευραὶ πρέπει νὰ περιέχωσιν ἀνιόντα καὶ κατιόντα εἰς ἴσας ποσότητας, ἵνα οἱ χώροι I καὶ II εἶναι ἠλεκτρικῶς οὐδέτεροι. Δηλαδή εἰς μὲν τὸν χώρον II πρέπει ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων τοῦ νατρίου, νὰ εἶναι ἴσος μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰόντων τοῦ χλωρίου, εἰς δὲ τὸν χώρον I ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων τοῦ νατρίου πρέπει νὰ εἶναι ἴσος πρὸς τὸ ἄθροισμα τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων τοῦ χλωρίου καὶ τῶν κolloειδῶν ἀνιόντων, ἦτοι:

$$I \quad [Na^+]_2 = [Cl^-]_2$$

$$II \quad [Na^+]_1 = [Cl^-]_1 + [G^-]_1.$$

Ἐξ αὐτῶν προκύπτει, ὅτι

$$[Na^+]_1 > [Cl^-]_1$$

καὶ ἐπειδὴ

$$[Na^+]_1 [Cl^-]_1 = [Cl^-]_2^2$$

πρέπει

$$[Cl^-]_1 < [Cl^-]_2$$

δηλ. ἡ συγκέντρωσις τοῦ χλωριούχου νατρίου πρέπει νὰ εἶναι εἰς τὸν χώρον II, ἐπελθούσης τῆς καταστάσεως τῆς ἰσορροπίας, μεγαλειτέρα τῆς συγκεντρώσεως τοῦ χλωριούχου νατρίου εἰς τὸν χώρον I, ἐνθα ὑπάρχει τὸ κolloειδές.

Νῦν θὰ ὑπολογίσωμεν τὸν συντελεστὴν τῆς κατανομῆς τοῦ χλωριούχου νατρίου εἰς τοὺς χώρους I καὶ II δηλ. τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων αὐτοῦ εἰς τοὺς δύο χώρους. Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ συντελεστὴς αὐτὸς θὰ ἦτο ἴσος πρὸς τὴν μονάδα ἐὰν εἰς τὸν χώρον I δὲν ὑπῆρχε τὸ κolloειδὲς ἀνιόν. Ἡ ὑπαρξις ὁμως αὐτοῦ προκαλεῖ ἄνισον κατανομήν

τοῦ ἠλεκτρολύτου τὴν ὁποίαν πρόκειται νῦν νὰ ὑπολογίσωμεν. Παραστήσωμεν πρὸς τοῦτο τὰς συγκεντρώσεις εἰς μὲν τὸν χώρον I διὰ τοῦ συμβόλου c_1 , εἰς δὲ τὸν χώρον II διὰ τοῦ c_2 . Ὑποτιθεμένου, ὅτι μετὰ τὴν διάχυσιν διὰ μέσου τῆς μεμβράνης μετετοπίσθη ἡ ποσότης x ἀπὸ τοῦ χώρου II εἰς τὸν χώρον I, θὰ ἔχωμεν τὰς ἐξῆς συγκεντρώσεις εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας. Ἡ μὲν συγκέντρωσις τοῦ ἰόντος τοῦ νατρίου εἰς τὸν χώρον I θὰ εἶναι $c_1 + x$, τοῦ ἰόντος τοῦ χλωρίου x , τοῦ κolloειδοῦς ἀνιόντος $[G]$, ἐνῶ εἰς τὸν χώρον II αἱ συγκεντρώσεις θὰ ἀνέρχωνται εἰς $c_2 - x$ δι' ἕκαστον τῶν ἰόντων.

Ἐφαρμόζοντες τὴν ἀνωτέρω παραχθῆσαν ἰσότητα τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων, ἔχομεν:

$$(c_1 + x) \cdot x = (c_2 - x)^2$$

ἐξ οὗ εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν τοῦ x ,

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (179)$$

Βλέπομεν λοιπόν, ὅτι τὸ ποσὸν τῶν διὰ τῆς μεμβράνης διερχομένων ἰόντων ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ καθαροῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τὸν χώρον II, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ κolloειδοῦς c_1 τὸ ὁποῖον δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν διάχυσιν. Νῦν σχηματίζομεν τὸν συντελεστὴν τῆς κατανομῆς τῶν συγκεντρώσεων τοῦ NaCl δηλαδή:

$$\Sigma = \frac{c_2 - x}{x}$$

Ἡ τιμὴ αὐτοῦ εὐρίσκεται διὰ μετασχηματισμοῦ τῆς ἐξισώσεως (179) ὡς ἀκολούθως:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2}$$

ἐξ ἧς δι' ἀναστροφῆς καὶ ἀφαιρέσεως τῆς μονάδος προκύπτει:

$$\frac{c_2}{x} - 1 = \frac{c_1 + 2c_2}{c_2} - 1.$$

Ἀπλοποιούντες, ἔχομεν:

$$\frac{\text{Συγκέντρωσις (NaCl)}_{II}}{\text{Συγκέντρωσις (NaCl)}_{I}} = \frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_1 + 2c_2 - c_2}{c_2} = \frac{c_1 + c_2}{c_2} \quad (180)$$

Ἡ διερεύνησις τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς λέγει ὅτι, ἡ κατανομή τοῦ χλωριούχου νατρίου μεταξὺ τῶν χώρων I καὶ II ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ κolloειδοῦς ἀνιόντος G^- καὶ δὴ διέρχεται διὰ τῆς μεμ-

βράνης τόσον μικροτέρα ποσότης NaCl, ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ συγκέντρωσις τοῦ κολλοειδοῦς. Μὲ ἄλλους λόγους ἢ διαπερατότητος τῆς μεμβράνης διὰ κρυσταλλοειδῆ ἑξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ κολλοειδοῦς G^- .

Ἡ μεγάλη βιολογικὴ σημασία τῆς ἑξακριβώσεως αὐτῆς ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ὁ ὄργανισμός, διὰ ὀυθμίσεως τῆς συγκεντρώσεως κολλοειδοῦς τινος ἀνιόντος ἢ κατιόντος εἰς τὴν μίαν πλευρὰν τῆς μεμβράνης, εἶναι εἰς θέσιν νὰ μεταβάλλῃ κατὰ βούλησιν τὴν διαπερατότητα αὐτῆς δι' ἄλλατα. Ἐὰν π. χ. εἰς τὸ ἐσωτερικὸν ἑνὸς κυττάρου ὑφίσταται ἀνάγκη ἄλατος τινος καὶ δὴ εἰς ὄρισμένην συγκέντρωσιν, τότε τὸ κύτταρον ἐλαττώνον ἐντὸς αὐτοῦ τὴν συγκέντρωσιν κολλοειδοῦς τινος ἰόντος, ὡς εἶναι σχεδὸν ὅλαι αἱ λευκωματώδεις οὐσίαι, ὑποκινεῖ τὴν διάχυσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου αὐτοῦ διὰ τῆς μεμβράνης τῆς ὁποίας ἢ διαπερατότητος ἠῤῥήθη. Τοῦναντίον ἐὰν τὸ κύτταρον θελήσῃ νὰ παρεμποδίσῃ τὴν διάχυσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου ἢ καὶ νὰ ἐλαττώσῃ τὴν περιεκτικότητα τοῦ ἐνδοκυτταρικοῦ ὑγροῦ εἰς ἄλας, αὐξάνει πρὸς τοῦτο τὴν συγκέντρωσιν τοῦ κολλοειδοῦς ἀνιόντος ἐντὸς αὐτοῦ, ὅπερ συνεπάγεται ἐλάττωσιν τῆς διαπερατότητος τῆς μεμβράνης.

Ἐπειδὴ εἰς τοὺς χώρους ἑκατέρωθεν τῆς μεμβράνης, εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, ὑφίστανται ἠλεκτρολύται εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις, δημιουργεῖται μεταξὺ αὐτῶν διαφορὰ ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ, ὅπερ ὀνομάσθη δυναμικὸν μεμβρανῶν. Ὁ ὕπολογισμὸς αὐτοῦ γίνεται καθ' ὁμοίον τρόπον ὡς τὰ δυναμικὰ ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεως.

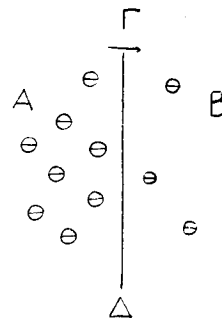
§ 5. Περὶ δυναμικῶν ὀριακῶν ἐπιφανειῶν.

Ἡ εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἠλεκτροχημείας περιγραφεῖσα διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου ἀποτελεῖ μερικὴν μόνον περίπτωση ἐνὸς γενικοῦ φαινομένου ἐμφανίσεως δυναμικῶν εἰς τὰς διαχωριστικὰς ἐπιφανείας ἑτερογενῶν φάσεων. Τὰ δυναμικὰ αὐτὰ προέρχονται ἐκ τῆς διαφορᾶς συγγενείας τῶν φάσεων πρὸς τὴν ἠλεκτρικὴν. Θεωρήσωμεν δύο φάσεις A καὶ B (σχ. 64), εὐρισκομένας εἰς ἐπαφὴν διὰ τῆς διαχωριστικῆς ἐπιφανείας ΓΔ καὶ φαντασθῶμεν, ὅτι ἐλευθέρα ἠλεκτρικὴ εὐρίσκεται εἰς τὰς δύο φάσεις κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον σταθερῶς μετ' αὐτῶν συνδεδεμένη. Ἐὰν ὁ δεσμὸς αὐτὸς εἶναι διάφορος εἰς τὰς δύο φάσεις, αὐταὶ τιθέμεναι εἰς ἰσορροπίαν, ἀνταλλάσσουν ἠλεκτρικὴν. Ἡ ὁρὴ ὁμοῦ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀπὸ τῆς μιᾶς φάσεως εἰς τὴν ἄλλην δὲν λαμβάνει χώραν μέχρις ἐξισώσεως τῶν συγκεντρώσεων αὐτῶν, διότι τὸ εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν σχηματιζόμενον δυναμικὸν παρεμποδίζει τὴν περαιτέρω διάβασιν τῶν ἠλεκτρονίων. Δυνάμεθα μὲ ἄλλους λόγους νὰ ἀντιληφθῶμεν τὴν ἐλευθέραν ἠλεκτρικὴν ὡς ἀερίον τι, τὸ ὁποῖον κα-

τανέμεται μεταξὺ τῶν δύο φάσεων συμφώνως μὲ τὴν διαλυτότητα τοῦ εἰς αὐτάς. Ὁ συντελεστὴς κατανομῆς θ' ἀποτελεῖ σταθερὰν τινα χαρακτηριστικὴν διὰ τὰς δύο φάσεις, ἀκριβῶς ὅπως ὁ συντελεστὴς κατανομῆς μιᾶς οὐσίας μεταξὺ δύο φάσεων, π.χ. μεταξὺ δύο μὴ ἀναμιγνυομένων ὑγρῶν, ἑξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτῶν.

Ἡ διαχωριστικὴ ἐπιφάνεια τῶν δύο φάσεων γίνεται ἔδρα διπλῆς στοιβάδος ἠλεκτρικῶν φορτίων, ὡς αὕτη ὀνομάσθη ὑπὸ τοῦ Helmholtz, κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ φάσις, ἣτις ἔχει μεγαλυτέραν συγγένειαν πρὸς τὰ ἠλεκτρόνια, νὰ φορτίζεται ἀρνητικῶς, ἢ δὲ ἄλλη θετικῶς. Συνέπειαι τῆς δημιουργίας τῆς διπλῆς στοιβάδος εἶναι τὰ ἀκόλουθα φαινόμενα :

1) Ἡλεκτροκινητικὰ φαινόμενα. Ἐὰν αἱ δύο φάσεις ἀποτελοῦνται ἐκ μιᾶς στερεᾶς φάσεως ἐν διασπορᾷ καὶ μιᾶς ὑγρᾶς φάσεως τότε τὰ ἐν αἰωρήσει σωματῖα τιθέμενα ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ πεδίου, κινοῦνται πρὸς τὸ ἠλεκτροδῖον, συμφώνως πρὸς τὸ σημεῖον τοῦ ἠλεκτρικοῦ αὐτῶν φορτίου. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάζεται ἠλεκτροφόρησις. Εἰς περιπτώσιν καθ' ἣν τὰ σωματῖα, ὑποβοηθούμενα ὑπὸ τῆς ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως ἠλεκτρολυτῶν κινοῦνται πρὸς τὴν κάθοδον ὀμιλοῦμεν περὶ καταφορῆσεως, ὅταν δὲ ταῦτα κινοῦνται πρὸς τὴν ἀνοδον ὀμιλοῦμεν περὶ ἀναφορῆσεως.



Σχ. 64.

Ἡ ἠλεκτροφόρησις δὲν περιορίζεται μόνον εἰς διαφασικὰ συστήματα ἐκ στερεῶν καὶ ὑγρῶν, ἀλλὰ παρατηρεῖται ἐπίσης καὶ εἰς διαφασικὰ συστήματα τῶν ὁποίων ἢ διασπείρουσα φάσις εἶναι ἀέριον. Εἰς τὴν βιομηχανίαν κατακρημνίζονται διὰ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ὑψηλῆς τάσεως λεπτότατα αἰωρήματα στερεῶν οὐσιῶν, ἅτινα συμπαρασύρονται μετὰ τῶν ἀερίων. Οὕτω π.χ. κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ θεϊκοῦ ὀξέος, τὰ ἐν αἰωρήσει σωματῖα δηλητηριάζουσι τὸν καταλύτην τὸν ἐπιταχύνοντα τὴν ὀξειδῶσιν τοῦ διοξειδίου εἰς τριοξειδίου ὥστε ὁ καθαρισμὸς τῶν ἀερίων πρὸ τῆς ἐπαφῆς αὐτῶν μετὰ τοῦ καταλύτου νὰ εἶναι ἀναγκαῖος.

Ἄλλὰ καὶ ὅταν ἡ στερεὰ φάσις δὲν εἶναι φάσις ἐνὸς κολλοειδοῦς, ἀλλ' ἀποτελεῖ ἀπλῶς μόνον τὸ τοίχωμα ἐνὸς δοχείου, τοῦ περιβάλλοντος τὸ ὑγρὸν, ἐμφανίζεται φόρτισις μεταξὺ τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ καὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος. Τὸ δυναμικὸν μεταξὺ ὕδατος καὶ ὕδατος π. χ. μετρηθὲν κατὰ τὸν ἀκολουθῶν ἀναπτυσσόμενον τρόπον ἀνέρχεται εἰς 0,05 Volt καὶ δὴ ἡ ὕαλος εἶναι ἀρνητικῶς φορτισμένη ἔναντι τοῦ ὕδατος. Τιθεμένης καὶ ἐδῶ διαφορᾶς τινος δυναμικοῦ, παρατηροῦμεν πορείαν τῆς εὐκινήτου ὑγρᾶς στοιβάδος πρὸς τὸ ἕτερον τῶν ἠλεκτροδίων, συμφώνως πρὸς

Ἡλεκτροσωματική ἀνύψωσις τοῦ ὕδατος εἰς ὑάλινον τριχοειδές.

Ὑψος h εἰς cm	Τάσις εἰς Volt	ἀκτίς εἰς cm	ζ-δυναμικόν
0,00118	76	$4,49 \cdot 10^{-2}$	0,054
0,0139	154	$1,88 \cdot 10^{-2}$	0,055
0,097	5120	$3,69 \cdot 10^{-2}$	0,041
0,244	11500	$3,69 \cdot 10^{-2}$	0,046

Ἐκ τῆς θεωρίας τοῦ Helmholtz παράγεται ἡ σχέσις (182) μεταξύ τῆς ποσότητος τοῦ κινουμένου ὕδατος σ , τῆς διατομῆς τοῦ τριχοειδοῦς q , τῆς ἠλεκτρικῆς σταθερᾶς ϵ , τῆς ἐντάσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου $\frac{E}{l}$ τοῦ ἰξώδους τοῦ ὑγροῦ η καὶ τοῦ ἠλεκτροκινητικοῦ δυναμικοῦ ζ :

$$\sigma = \frac{q\zeta E \cdot \epsilon}{4\pi\eta l} \quad (182)$$

Ἐξ αὐτῆς βλέπομεν, ὅτι ἡ μετατοπιζομένη ποσότης ὕδατος σ εἶναι τόσον μεγαλειτέρα, ὅσον μεγαλιέτερον τὸ ἠλεκτροκινητικὸν δυναμικὸν ζ , ἢ ἐντασις τοῦ πεδίου, ἢ διηλεκτρικὴ σταθερὰ καὶ ὅσον μεγαλιέτερα ἢ διατομὴ τοῦ τριχοειδοῦς. Ἡ δρᾶσις τῆς ἐσωτερικῆς τριβῆς τοῦ ὑγροῦ η εἶναι φυσικῶ τῶ λόγῳ ἀντίθετος.

Τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτροσωμώσεως γίνεται χρῆσις διὰ τὴν βιομηχανικὴν ξήρανσιν τοῦ λιγνίτου. Δεδομένου, ὅτι ἡ ὑγρασία μειώνει τὴν θερμαντικὴν δύναμιν τοῦ λιγνίτου, ἢ βιομηχανία πρέπει νὰ χρησιμοποιῆ ξηρὸν λιγνίτην. Ἡ ξήρανσις τελεῖται διὰ τῆς ἠλεκτροσωμώσεως, τοῦ λιγνίτου τιθεμένου εἰς λεπτάς στοιβάδας μεταξύ ἠλεκτροδίων μεγάλης ἐπιφανείας καὶ ὑψηλοῦ δυναμικοῦ. Ἡ ξήρανσις γίνεται σχετικῶς ταχέως, ὅταν λαμβάνεται φροντίς νὰ μὴ δημιουργῆται ὑδροστατικὴ πίεσις, ἀπομακρυνόμενου τοῦ μετακινουμένου ὕδατος. Ὡς διατομὴ τοῦ τριχοειδοῦς δρᾶ τὸ ἄθροισμα τῶν διατομῶν τῶν τριχοειδῶν τοῦ λιγνίτου. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἔχομεν πρὸ ἡμῶν σύστημα μεγάλης διατομῆς καὶ εἰς τοῦτο ἀκριβῶς ὀφείλεται ἡ μεγάλη ποσότης τοῦ κατὰ τὴν ξήρανσιν μετακινουμένου ὕδατος.

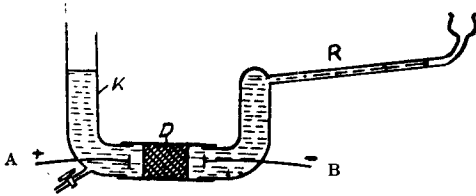
Τὸ ἠλεκτροκινητικὸν δυναμικὸν ζ ἐξαρτᾶται ὡς εἶδομεν ἀπὸ τὴν διηλεκτρικὴν σταθερὰν τοῦ ὑγροῦ, τὸ ὁποῖον εὑρίσκεται ἐν ἐπαφῇ μετὰ τῆς στερεᾶς ἐπιφανείας. Ἄλατα διαλυόμενα εἰς ὕδωρ προκαλοῦσι μετα-

τὸ δυναμικὸν αὐτῆς. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομασθὲν ἠλεκτροώσμοσις τυγχάνει, ὡς θέλομεν κατωτέρω ἶδει, πολλῶν πρακτικῶν ἐφαρμογῶν.

2) Ἡλεκτροδυναμικὰ φαινόμενα. Τὰ περιγραφέντα φαινόμενα εἶναι ἀντιστρέπτα ὡς πρὸς τὴν φορὰν τῆς δρᾶσεώς των. Ὄταν κινήσωμεν τὴν μίαν φάσιν ἐναντι τῆς ἄλλης, παρατηροῦμεν εἰς τὰ ἄκρα τῆς κινουμένης στήλης ἐμφάνισιν δυναμικοῦ, τὸ ὁποῖον ὀνομάζομεν δυναμικὸν ῥοῆς. Ὄπως δηλαδὴ δι' ἐπιθέσεως δυναμικοῦ τινος θέτομεν εἰς κίνησιν τὰς δύο φάσεις, οὕτω καὶ κινῶντες τὴν μίαν φάσιν ἐναντι τῆς ἄλλης δημιουργοῦμεν διαφορὰν δυναμικοῦ ζ . Τὰ φαινόμενα ταῦτα θὰ ὀνομάσωμεν ἠλεκτροδυναμικὰ.

Ἡ μέτρησις τοῦ δυναμικοῦ ἐπαφῆς ἢ τοῦ δυναμικοῦ τῆς διπλῆς στοιβάδος, γίνεται διὰ τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτροσωμώσεως κατὰ τὸν ἑξῆς τρόπον: Μετροῦμεν εἰς τὴν συσκευὴν τοῦ σχήματος 65 τὸ ὕψος τῆς ὑδροστατικῆς στήλης, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζεται, ὅταν εἰς τὰ ἠλεκτρόδια A

καὶ B, ἅτινα διαχωρίζονται διὰ τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος D, δημιουργηθῆ ἠλεκτρικὸν πεδίων. Ἡ ἀνύψωσις τοῦ ὕδατος εἰς τὸ στέλεχος R προέρχεται ἐκ μετακινήσεως τοῦ ὕδατος ἐναντι τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου λόγῳ τῆς φορτίσεως αὐτοῦ. Τὸ δυναμικὸν τῆς



Σχ. 65.

φορτίσεως ὀνομάζεται γενικῶς ἠλεκτροκινητικὸν δυναμικὸν ζ . Ὑπάρχει δὲ ἡ ἑξῆς σχέσις μεταξύ τοῦ δυναμικοῦ ζ , τῆς πίεσεως τῆς ὑδροστατικῆς στήλης P, τῆς διαμέτρου τοῦ τριχοειδοῦς r, τῆς ἠλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ κινουμένου ὑγροῦ ϵ καὶ τοῦ εἰς τὰ ἠλεκτρόδια ἐπιτιθεμένου δυναμικοῦ E:

$$P = \frac{2\zeta E \epsilon}{\pi r^2} \quad (181)$$

Ἡ σχέσις αὕτη παρήχθη ὑπὸ τοῦ Helmholtz καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ ἠλεκτροκινητικοῦ δυναμικοῦ ζ .

Τὸ ὕψος εἰς τὸ ὁποῖον φθάνει τὸ ὕδωρ κατὰ τὴν ἠλεκτροκίνησιν αὐτοῦ, εἶναι σχετικῶς πολὺ μικρὸν, ὅπως δεικνύει ὁ πίναξ 29. Διὰ διαφορὰν δυναμικοῦ 10000 Volt ἡ στήλη τοῦ ὕδατος ἀνέρχεται μόλις κατὰ 2 χιλιοστὰ τοῦ μέτρου. Εἶναι ὅμως δυνατόν νὰ μετακινήσωμεν μεγάλα ποσὰ ὕδατος κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν, ὅταν φροντίσωμεν, ὅπως τὸ μετατοπιζόμενον ὕδωρ ἀπομακρύνεται καταλλήλως, ὥστε νὰ μὴ ἀνέρχεται εἰς ὕψος τ , τὸ ὁποῖον διὰ τῆς πίεσεώς του θὰ ἀντιστάθμιζε τὴν ἐκ τοῦ ἠλεκτροκινητικοῦ δυναμικοῦ μετατόπισιν.

βολήν τοῦ δυναμικοῦ καὶ δὴ τὰ κατιόντα ἐλαττώνουσι τὸ δυναμικὸν τῆς ἀρνητικῶς φορτισμένης ἐπιφανείας τοῦ τοιχώματος τόσον περισσότερον, ὅσον μεγαλείτερον τὸ ἠλεκτροχημικὸν αὐτῶν σθένος.

Συναφῆς πρὸς τὰ φαινόμενα ταῦτα εἶναι καὶ ἡ ἀλλοίωσις τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τῶν διαχωριστικῶν ἐπιφανειῶν διὰ τῆς δημιουργίας τῆς διπλῆς ἠλεκτρικῆς στοιβάδος. Ἐπειδὴ διπλῆ στοιβάς σημαίνει φόρτισιν τῶν ἐπιφανειῶν αὐτῶν μεθ' ὁμωνύμου ἠλεκτρικῆς, πρέπει ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις νὰ μεταβάλλεται συμφώνως μὲ τὸ δυναμικὸν ἐπαφῆς. Καὶ δὴ ὅσον μεγαλείτερον τὸ δυναμικὸν ἐπαφῆς, δηλαδὴ ὅσον μεγαλιότερα ἡ φόρτισις τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ, τόσον μικροτέρα πρέπει νὰ εἶναι ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις αὐτοῦ. Τὸ φαινόμενον τοῦτο συνηγήσαμεν ἤδη εἰς τὴν περίπτωσιν ἐπαφῆς ὑγροῦ ὑδραργύρου μετὰ διαλύματος ἁλατός τιнос αὐτοῦ καὶ ἐχρησιμοποίησαμεν αὐτὸ πρὸς εὔρεσιν τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως C_0 καὶ ἐξ αὐτῆς τοῦ ἀπολύτου δυναμικοῦ ἠλεκτροδίων πρῶτου εἴδους.

§ 6. Περὶ προσροφῆσεως.

Ὅπως ἀνεφέραμεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως σχεδὸν ὅλαι αἱ στερεαὶ ἐπιφάνειαι εἶναι πηγαὶ ἐλκτικῶν δυνάμεων, διότι τὰ ἄτομα τῶν ἐπιφανειῶν συνορεύονται μόνον μονοπλεύρως ὑπὸ τῶν ὁμοιόμορφων ἀτόμων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος καὶ συνεπῶς εἶναι μόνον μονοπλεύρως κεκορεσμένα. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰς ὑγρὰς ἐπιφανείας εἰς τὰς ὁποίας ὡς ἄμεσον συνέπειαν ἔχομεν τὴν γένεσιν ἐπιφανειακῆς τάσεως. Αἱ ἐλεύθεραι μονάδες συγγενείας δύνανται νὰ συγκρατήσωσι ξένα ἄτομα ἀερίου, ἢ ἄτομα ἐν ὑγρᾷ καταστάσει εὐρίσκόμενα, τόσον ἰσχυρῶς, ὥστε νὰ μὴ δύνανται νὰ ἀποχωρισθῶσι καὶ διὰ πολλαπλῶν πλύσεων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὠνομάσθη προσρόφησις καὶ ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν χημείαν τῶν ὀριακῶν ἐπιφανειῶν.

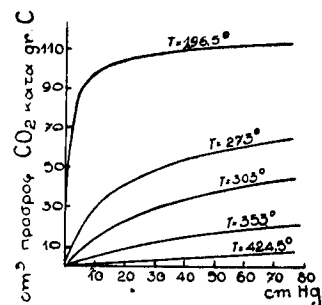
Προκειμένου περὶ τῆς ποσότητος τὴν ὁποίαν προσροφητικὸν τι μέσον δύνανται νὰ συγκρατήσῃ ὑπὸ ὠρισμένης ἐξωτερικῆς συνθήκας εὐρέθη ὑπὸ τοῦ Freundlich ὁ ἀκόλουθος νόμος. Τὸ ποσὸν τῆς προσροφουμένης οὐσίας δι' ὠρισμένην ποσότητα προσροφητικοῦ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται ἡ πρὸς προσρόφησιν οὐσία. Ἡ ἐξάρτησις ἐκ τῆς συγκεντρώσεως εἶναι ἐκθετικὴ, ὅπου ὁ ἐκθέτης ἔχει συνήθως τιμὰς μικροτέρας τῆς μονάδος, ἦτοι:

$$n = a \cdot c^{\frac{1}{b}} \quad (183)$$

ἔνθα $\frac{1}{b}$ κυμαίνεται μετὰξὺ 0,2 καὶ 1. Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Freundlich ἰσχύει

διὰ προσροφῆσεως ἀερίων καὶ οὐσιῶν ἐν διαλύσει ἐπὶ πορωδῶν ἐπιφανειῶν μόνον εἰς περιοχὰς μέσων πιέσεων καὶ συγκεντρώσεων.

Αἱ διαφοραὶ μετὰξὺ τῆς προσροφητικῆς ἱκανότητος διαφόρων προσροφητικῶν ἐξαρτῶνται ἐκτὸς ἀπὸ τὴν πραγματικὴν ἐπιφάνειαν τοῦ προσροφητικοῦ καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτοῦ. Αἱ καμπύλαι τοῦ σχήματος (66) παριστᾶσι τὴν ἐξάρτησιν τῆς προσροφῆσεως ἀνθρακικοῦ ὀξέος εἰς ζωϊκὸν ἀνθρακα, συναρτῆσει τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως. Δι' ἐκάστην πίεσιν ἔχομεν ὠρισμένην ποσότητα προσροφηθέντος διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἀντιστοιχοῦντος εἰς τὴν ἀποκατασταθεῖσαν ἰσορροπίαν ἐκ προσροφῆσεως. Τὴν ἰσορροπίαν ταύτην πρέπει νὰ φαντασθῶμεν ὡς ἐπερχομένην διὰ τῆς ἰσορροπήσεως ἀφ' ἑνὸς μὲν τῆς ἐπικαθίσεως τῶν ἀερίων μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς στερεᾶς φάσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ τῆς ἐπανεξατμίσεως αὐτῶν. Αὐξανομένης τῆς πιέσεως ἢ τῆς συγκεντρώσεως τῆς προσροφωμένης οὐσίας, αὐξάνει ἡ κατάληψις τῆς ἐπιφανείας καὶ τείνει, ὡς δεικνύουσιν ὅλαι αἱ καμπύλαι, πρὸς ὠρισμένην τιμὰν, ἣτις δὲν δύναται πλέον νὰ ὑπερβληθῇ ὅσονδήποτε μεγάλην πίεσιν ἢ συγκέντρωσιν καὶ ἂν ἐφαρμόσωμεν. Ἡ τιμὴ αὕτη ὀνομασθεῖσα τιμὴ κορεσμοῦ, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς διαβαθμίσεως τῶν ἰσοθέρμων. Ὅσον μεγαλιότερα εἶναι ἡ θερμοκρασία τόσον μικροτέρα ἡ τιμὴ τῆς προσροφῆσεως εἰς τὴν κατάστασιν κορεσμοῦ.



Σχ. 66.

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Langmuir περιγράφει ἀκριβέστερον τὴν πορείαν τῶν ἰσοθέρμων τῆς προσροφῆσεως καὶ ἔχει τὴν μορφήν:

$$n = \frac{c_{\infty} p}{p + b} \quad (184)$$

Ἡ προσρόφησις ἀερίων φθάνει πράγματι εἰς σταθεράν τινα τιμὴν c_{∞} ὅταν τὸ $p \gg b$, ὅποτε τὸ n ἐξισοῦται μὲ τὸ c_{∞} τοῦτέστιν μὲ τὴν συγκέντρωσιν τῆς προσροφωμένης οὐσίας εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ κορεσμοῦ.

Προκειμένου περὶ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς προσροφῆσεως ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς προσροφωμένης οὐσίας, εὐρίσκομεν, ὅτι ἡ προσρόφησις εἶναι τόσον μεγαλιότερα, ὅσον μεγαλιότερον τὸ πολώσιμον ¹⁾ τῆς οὐσίας.

Ἡ ἐκδηλουμένη ἐκλεκτικότης τῆς προσροφητικῆς ἱκανότητος μέ-

¹⁾ Βλ. Κεφάλαιον ἀτομικῆς θεωρίας § 14.

σου τινός διὰ διαφόρους ουσίας καθίσταται ἐμφανεστέρα διὰ τῆς ὑπὸ τοῦ Tswett ἀνακαλυφθείσης μεθόδου προσροφήσεως.

Ἐὰν ἀφήσωμεν διάλυμά τι, περιέχον σειρὰν προσροφωμένων οὐσιῶν νὰ διέλθῃ διὰ μιᾶς κατακορύφου στήλης ἐκ τοῦ προσροφητικοῦ μέσου, θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι αἱ οὐσίαι προσροφῶμεναι καταλαμβάνουσι διάφορα ὕψη ἐπὶ τῆς στήλης. Τὰ ὕψη ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν ἰκανότητα τοῦ ὕλικου τῆς στήλης νὰ συγκρατῇ τὰς διαφόρους δι' αὐτῆς διερχομένας οὐσίας. Ἀρχικῶς προσροφῶνται αἱ εὐκολώτερον προσροφῶμεναι οὐσίαι, διαδεχόμεναι κανονικῶς ὑπὸ τῶν δυσκόλως προσροφωμένων. Ἐὰν π. χ. τὸ διάλυμα περιέχῃ μίγμα χρωμάτων, ἡ στήλη τοῦ Tswett διὰ τῆς προσροφητικῆς τῆς ἐκλεκτικότητος διαχωρίζει καὶ συγκρατεῖ αὐτὰ εἰς διάφορα ὕψη. Ὁ ἀποχωρισμὸς οὗτος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ διὰ παρασκευαστικοῦ σκοποῦς. Διότι διαχωριζομένης τῆς στήλης εἰς τὰς διαχωριστικὰς ἐπιφανείας τῶν ἐμφανιζομένων ζωνῶν, ἐπιτυγχάνεται ἡ παρασκευὴ τῶν προσροφηθεῖσων οὐσιῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν δι' ἐκλούσεως αὐτῶν μὲ διαλυτικόν τι μέσον.

Ἡ μέθοδος ἐφηρμόσθη τὸ πρῶτον εἰς διαλύματα χλωροφύλλης, ἀποδείξασα, ὅτι ἡ χρωστικὴ αὕτη οὐσία συνίσταται ἐκ δύο συστατικῶν. Τελευταίως ἡ ἐκλεκτικὴ προσρόφησης διὰ τῆς στήλης τοῦ Tswett ἐφηρμόσθη ὑπὸ τοῦ Schwalb πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν κατιόντων τῶν βαρέων μετάλλων. Ὄταν ἀφήσωμεν νὰ διέλθῃ διὰ μιᾶς στήλης ἐξ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ὕδατικὸν διάλυμα περιέχον τὰ κάτωθι ἰόντα τῶν βαρέων μετάλλων:

Sb⁺⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, UO₂⁺⁺, Pb⁺⁺⁺⁺, Hg⁺⁺, Cu⁺⁺, Ag⁺,

Zn⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Mn⁺⁺.

παρατηροῦμεν, ὅτι ταῦτα συγκρατῶνται εἰς διάφορα ὕψη τῆς στήλης κατὰ τὴν ἀναγραφείσαν σειρὰν. Ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτὸς δὲν εἶναι βεβαίως ἀπ' εὐθείας ὁρατός, διότι τὰ ἰόντα εἶναι ἄχροα. Ἐὰν ὅμως ἀφήσωμεν νὰ διέλθῃ διὰ τῆς στήλης διάλυμα ἐκ (NH₄)₂S, γενομένης τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ τῶν ἰόντων τοῦ θείου καὶ τῶν βαρέων κατιόντων, ταῦτα προδίδουσι τὴν εἰς διάφορα ὕψη θέσιν των διὰ τοῦ χρώματος τῶν σουλφιδίων των.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν οὐσιῶν διὰ τῆς ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως τῆς στήλης τοῦ Tswett καθίσταται ἐμφανεστερος διὰ τῆς λεγομένης ἐμφανίσεως, ἧτις συνίσταται εἰς τὴν δίοδον διαλυτικοῦ τινος μέσου δι' αὐτῆς. Διὰ διαδοχικῆς ἐκλούσεως καὶ προσροφήσεως ἡ συγκράτησις τῶν οὐσιῶν εἰς διάφορα ὕψη γίνεται τελειότερα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ'.

Ἡ ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ Ἡ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΚΟΥΑΝΤΩΝ

§ 1. Ἡ ἱστορικὴ ἐξέλιξις τῆς ἀτομικῆς θεωρίας καὶ τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν στοιχείων.

Ἡ ἰδέα ὅτι ἡ ὕλη δὲν δύναται νὰ διαιρεθῇ ἐπ' ἄπειρον, ἀλλὰ μόνον μέχρι ὀρισμένων συγκεκριμένων σωματίων, μὴ περαιτέρω τμητῶν καὶ διὰ τοῦτο ὀνομασθέντων ἀτόμων, ἐξεφράσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Ἑλλήνων φιλοσόφων Δημοκρίτου καὶ Λευκίππου περὶ τὰ 580 π. Χ. ἐπὶ τῇ βάσει καθαρῶς φιλοσοφικῶν συλλογισμῶν. Πειραματικὰς ἀποδείξεις ἀπέφευγον οἱ ἀρχαῖοι Ἕλληνες, θεωροῦντες αὐτὰς οὐχὶ οὐσιώδεις διὰ τὴν γνῶσιν τῶν φυσικῶν φαινομένων, ἧτις, κατὰ τὴν γνώμην των, ἀποκτᾶται τὸ καλλίτερον διὰ συλλογισμοῦ.

Ὡς ἀπαρχὴν τῆς σημερινῆς ἀτομικῆς θεωρίας θεωροῦμεν τὴν ὑπὸ τοῦ ἄγγλου χημικοῦ Dalton τὸ ἔτος 1808 γενομένην ἀνακάλυψιν τοῦ νόμου τῶν σταθερῶν καὶ πολλαπλῶν ἀναλογιῶν τῶν χημικῶν ἐνώσεων. Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις δεικνύει, ὅτι αἱ ἀναλογίαι καθ' ἃς τὰ διάφορα στοιχεία εἰσέρχονται εἰς τὰς ἐνώσεις των, εἶναι πάντοτε αἱ αὐταί, εἴτε ἀπλαῖ, εἴτε πολλαπλαῖ. Εὐρίσκομεν π. χ. ὅτι πάντοτε ἐν γραμμαρίον ὕδρογόνου ἐνοῦται μετὰ 35,5 γραμμαρίων χλωρίου, ἢ ὅτι 16 γραμμάρια ὀξυγόνου ἐνοῦνται μετὰ 2 γραμμαρίων ὕδρογόνου κ. ο. κ.

Ἡ ἀπλουστερα ἐρμηνεία ἡ ὁποία θὰ ἠδύνατο νὰ δοθῇ εἰς τὸν νόμον τοῦτον, ὅστις ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς χημείας, εἶναι ὅτι ἐν γραμμαρίον ὕδρογόνου ἀντιπροσωπεύει ὀρισμένον ἀριθμὸν ἀτόμων, ἅτινα ἐνοῦνται πάντοτε μετὰ τοῦ αὐτοῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων χλωρίου ὅστις περιέχεται εἰς τὰ 35,5 γραμμάρια αὐτοῦ.

Ἀργότερον, διὰ τῆς ἐρεῦνης τῆς συμπεριφορᾶς τῶν στοιχείων εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν, ἐδείχθη, ὅτι ἡ φυσικωτέρα ἐρμηνεία τῆς σταθερότητος καὶ πολλαπλότητος τῶν ἀναλογιῶν εἶναι ἡ παραδοχὴ, ὅτι ἐν ἄτομον ὕδρογόνου ἐνοῦται μεθ' ἐνὸς ἀτόμου χλωρίου, δύο δὲ ἄτομα αὐτοῦ μεθ' ἐνὸς ἀτόμου ὀξυγόνου. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη εὔρε τὴν ἰσχυροτέραν αὐτῆς βάσιν εἰς τὴν θεωρίαν τοῦ Avogadro, καθ' ἣν ποσότης τις ἀερίων ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἐξωτερικὰς συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας, περιέχει τὸν αὐτὸν