

ἤλθεν εἰς τὴν Βιέννην, τὴν δὲ ἐσωτερικὴν τῆς χαλαρότητα ὑπαινίσσεται ἡ σκληρὰ πραγμα-
 τικότης, ὅτι μετὰ τὸν θάνατόν του ἐσκορπίσθησαν τὰ μέλη τῆς, ἐὰν ὑπῆρξαν . . . ὥστε
 νὰ στερούμεθα μέχρι σήμερον βασίμων μαρτυριῶν περὶ τῆς ἱστορικότητός τῆς . . . ».

Ἴσως δὲν ἐλέγχθη ἀκόμη ἡ τελευταία λέξις περὶ τῆς «μυστικῆς ἐταιρείας» τοῦ
 Ρήγα, ἀλλὰ πάντως αἱ παρατηρήσεις τοῦ κ. Ἐνεπεκίδου εἶναι ἀξιόλογοι, ὅπως καὶ
 ὅλη ἡ ἐργασία αὐτοῦ, ἣτις εὐκατῶν θὰ ἦτο νὰ ἐδημοσιεύετο εἰς τὰς Πραγματείας
 τῆς Ἀκαδημίας.

ΧΗΜΕΙΑ. — Φαινόμενά τινα τῆς περιοδικῆς ρυθμικῆς κατακρημνίσεως,
 ὑπὸ Ἀναστ. Ἀντ. Χρηστομάνου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Τὸ φαινόμενον τῶν δακτυλίων τοῦ Liesegang τυγχάνει γνωστὸν εἰς τοὺς εἰδι-
 κούς, ὥστε παρέλκει ἡ περιγραφή τούτου, κατὰ τοσοῦτο μᾶλλον καθ' ὅσον παλαιό-
 τερον ἠσχολήθημεν ἐπ' αὐτοῦ¹. Κατὰ τὴν διάρκειαν νεωτέρων ἐρευνῶν διεπιστώσαμεν
 ὠρισμένας τὸ φαινόμενον τοῦτο διεπούσας σχέσεις, ἃς προτάσσομεν τῶν κυρίων ἡμῶν
 παρατηρήσεων. Οὕτως ἀνευρέθη ὅτι ἔχει μεγίστην σημασίαν οὐχὶ μόνον ἡ ποιότης
 τῆς ζελατίνης ἀλλὰ καὶ τὸ γῆρας τῆς διαλύσεως αὐτῆς. Ζελατίναι τοῦ ἐμπορίου εἰς
 φύλλα, περιέχουν ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ποσὸν ἠλεκτρολυτῶν ἰδίως ἀνιόντα Cl^+ , CO_3^{--} ,
 PO_4^{--} , ἅτινα ἐμποδίζουν τὴν ἐμφάνισιν τῶν δακτυλίων ἢ ἀλλοιοῦν τελείως τὴν ἐμφα-
 νιζομένην εἰκόνα². Ἀλλὰ καὶ ἡ διάλυσις τῆς ζελατίνης δὲν πρέπει νὰ εἶναι παλαιότερα
 τῶν 2-3 ἡμερῶν, αἱ δὲ πρὸς χρῆσιν αὐτῆς συχναὶ ἀναθερμάνσεις βλάβπτουν τὴν κολ-
 λοειδῆ αὐτῆς σύστασιν, παρατηρουμένων ἀλλοιώσεων τῆς ἀντιδράσεως. Τέλος πρέπει
 ἢ τὴν π. χ. διχρωμικὴν ζελατίνην³ φέρουσα ὑαλίνη πλάξ νὰ εὑρηται εἰς ἀτμόσφαιραν
 κεκορεσμένην ὕδρατμῶν, καθ' ὅτι ἡ ἐλαχίστη ξήρανσις προκαλεῖ ἐπίσης ἀλλοιώσεις τοῦ
 φαινομένου. Ἐπίσης ἄξιον προσοχῆς τυγχάνει ὅτι ὁ σχηματισμὸς δακτυλίων καὶ εἰς τὴν
 προκειμένην περίπτωσιν δακτυλίων $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ δὲν λαμβάνει χώραν διὰ τοῦ διὰ μιᾶς
 σχηματισμοῦ ἐνὸς ἐκάστου τῶν δακτυλίων πέριξ τοῦ κέντρου ἀντιδράσεως, οὕτως
 ὥστε μετὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ πρώτου νὰ ἐμφανισθῇ ὁ δευτερος κ.ο.κ. ἀλλὰ μετὰ
 τὸν 4^{ον} ἢ 6^{ον} δακτύλιον, σχηματίζονται μετέπειτα τόξα μόνον δακτυλίων, εἴτε πρὸς
 μίαν κατεύθυνσιν εἴτε πρὸς ἄλλην, συμπληρούμενα ἀργότερον πρὸς ὀλόκληρον δακτύ-

* AN. CHRISTOMANOS, *Das Phänomen der periodischen Niederschlagsbildung.*

¹ Ἰδὲ *Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν*, 21 (1946), σ. 361.

² Ποσότης ἀνωτέρα 0,14% NaCl ἐν τῇ ζελατίνῃ ἀποκλείει τὴν ἐμφάνισιν δακτυλίων.

³ Χρησιμοποιεῖται διάλυμα 7,5% ζελατίνης χημικῶς καθαρῶς τοῦ ἐργοστασίου Baker Phillips-
 burg U.S.A. Εἰς 4 κυβ. ἐκ. ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου προστίθενται 0,1 κυβ. ἐκ. κεκορ. διαλύματος
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ καὶ 4 σταγόνες γλυκερίνης. Τὸ μῆγμα ἐναποτίθεται θερμοῦν (40°) ἐπὶ ὑαλίνης πλακῶς καὶ ἐπὶ
 τῆς αὐτῆς πάντοτε ἐπιφανειακῆς ἐκτάσεως. Μετὰ 10' ἐπιθέτομεν 3-5 σταγόνας 16% AgNO_3 .

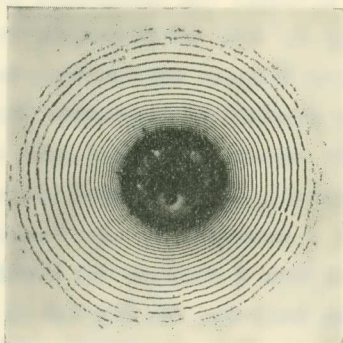
λιον, και άφοϋ σχηματισθοϋν έτερα τόξα έξωθέν των. Τό φαινόμενον τοϋτο όπερ άσφαλώς θά έχη παρατηρηθή και ύπό άλλων έρευνητών, κέκτηται έν τούτοις ιδιάζουσαν σημασίαν, διότι δέν συμβαδίζει πρós τήν αντίληψιν τής όμοιομόρφου διαχύσεως τοϋ AgNO_3 έντός τής διχρωμικής ζελατίνης άφ' ένός, και εύρηται άφ' έτέρου εις αντίφασιν πρós τήν ύπό τοϋ Liesegang δοθεισαν έξήγησιν τοϋ όμωνόμου φαινομένου, τοϋ όποίου άγνοοϋμεν έτι τό αίτιον και τόν αίτιολογικόν μηχανισμόν. Πολλαι έξηγήσεις έδόθησαν έν σχέσει πρós τήν ρυθμικήν περιοδικήν κατακρήμνισιν, πλήν όμως οϋδεμία δίδει ικανοποιητικήν έξήγησιν. Η κυματομηχανική έξήγησις τοϋ φαινομένου, συμφώνως πρós τόν de Broglie καθ' ήν ή άπόστασις λ τών δακτυλίων άπ' άλλήλων ειναί συνάρτησις τών h/mv , όπου h ειναί ή σταθερά τοϋ Plank, m ή μάζα τοϋ διαλυομένου σώματος και v ή ταχύτης διαλύσεως, δέν δύνανται νά έξηγήσουν έπαρκώς τά φαινόμενα τής περιοδικής κατακρημνίσεως, και ιδίως τό διατι αύτη δέν παρατηρεΐται πάντοτε εις περιβάλλον ισότροπον· π.χ. ένϋ τά φαινόμενα ειναί έκτάκτως έμφανή εις τήν έξ άμινοξέων παρατηρουμένην ζελατίνην, δέν παρατηροϋνται εις τήν έξ ύπιπολυμερών ύδατανθράκων άποτελουμένην γελόζην. Έχομεν τήν αντίληψιν ότι δέν έδόθη μέχρι σήμερον ή δέουσα προσοχή και εις τήν χημικήν δομήν τοϋ περιβάλλοντος έν ϋ τελείται ή περιοδική κατακρήμνισις, και τό όποϊον δια τών διαφόρων αύτοϋ πολικων ομάδων επιδροϋ άγνωστον έτι τίνη τρόπῳ¹.

Εΐναι λίαν ένδιαφέρον ότι τό φαινόμενον τής περιοδικής κατακρημνίσεως ύφίσταται άλλοιώσεις μέχρι και τελείας άναστολής ύπό τήν επίδρασιν τοϋ ηλεκτρικοϋ πεδίου ή τοϋ φωτός². Έπίσης κατεδείχθη ότι δυνάμεθα νά άπομιμηθώμεν τά αύτά φαινόμενα δια ήλεκτρολύσεως τής ζελατίνης. Πρós τόν σκοπόν τοϋτον έχρησιμοποιήθη έναλασσόμενον και συνεχές ρεύμα. Ως ήλεκτρόδια έχρησιμοποιήθησαν τοιαύτα εκ λευκοχρύσου, άργύρου και μολύβδου. Εις μίαν σειράν πειραμάτων έχρησιμοποιήθησαν ως ήλεκτρόδια δύο άργυραϊ πλάκες άντικρούζουσαι άλλήλας, έπιτιθέμεναι εις τά δύο άκρα τής εκ διχρωμικής ζελατίνης έπιφανείας, οϋτως ώστε όλον τό πεδϊον τής άντιδράσεως νά διατρέχηται ύπό τοϋ ρεύματος. Εις έτέραν σειράν πειραμάτων έχρησιμοποιήθησαν ως ήλεκτρόδια άργυροϋς δακτύλιος διαμέτρου 0,08 μ. και άκλις έξ άργύρου ή λευκοχρύσου. Η τοποθέτησις τών ήλεκτροδίων έγένετο οϋτως ώστε ή άκλις νά εύρηται έντός τών έπιτιθεμένων σταγόνων AgNO_3 , ό δέ δακτύλιος έφαπτόμενος δι' άλλης τής έπιφανείας αύτοϋ επί τής διχρωμικής ζελατίνης περίξ τοϋ κεντρικοϋ ήλεκτροδίου.

¹ Βέβαιον πάντως τυγχάνει ότι ή ταχύτης σχηματισμοϋ τών δακτυλίων βαίνει συνεχώς μειουμένη, ένϋ αντίθετως τό πάχος τών δακτυλίων βαίνει αύξανόμενον, γεγονός αντίθετον πρós τόν άπλοϋν εκ διαχύσεως σχηματισμόν αύτών, καθ' όσον θά έπρεπε όσον άπαμακρύνονται τής περιφερείας νά γίνωνται λεπτότεροι.

² Ίδε άνακοίνωσιν Άκαδημίας, όπου ή βιβλιογραφία.

Ἐν σειρά εὔρητο ἠνωμένη μεταβλητὴ ἀντίστασις 1.870.000 ΩΗΜ. Ἡ τάσις καὶ ἔντασις ἠλέγχοντο συνεχῶς διὰ μιλλιαμπερομέτρου καὶ βολτομέτρου.



Εἰκ. 1.— Δακτύλιοι $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ διὰ ἐπιθέσεως σταγόνων διαλύματος AgNO_3 ἐπὶ διχρωμικῆς ζελατίνης.



Εἰκ. 2.— Ἐπίδρασις συνεχοῦς ρεύματος ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω δακτυλίων ἐντάσεως 0,2 mA καὶ τάσεως 9 V. Τὰ ἀργυρᾶ ἠλεκτροδία εἶναι τοποθετημένα εἰς τὰ δύο ἄκρα τῆς φερούσης τὴν διχρωμικὴν ζελατίνην ὑαλίνης πλακός. Γίνεται ἤδη καταφανὴς ἡ ἀνοδικὴ περιοδικὴ κατακρήμνησις πλησίον τοῦ + ἠλεκτροδίου ἄνευ παρουσίας AgNO_3



Εἰκ. 3.— Ἡ αὐτὴ ὡς ἀνωτέρω διάταξις μὲ ἔντασιν 0,5 mA καὶ 9 V.



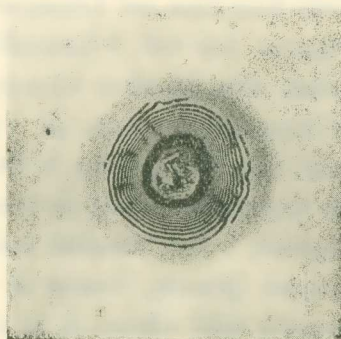
Εἰκ. 4.— Ἐντασις ρεύματος 0,7-0,8 mA καὶ 22 V. Ἡ ἀνοδικὴ περιοδικὴ κατακρήμνησις εἶναι λίαν ἐμφανής.

Ἡ ἐπίδρασις ἐναλασσομένου ρεύματος 14 V. 1, 5-2 mA. 50 περιόδων ἦτο ἀρνητικὴ, μὴ παρατηρηθείσης οὐδεμιᾶς ἀξίας λόγου διαφορᾶς ἔναντι τῆς κλασσικῆς εἰκόνας τῶν ἐκ $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ δακτυλίων (εἰκ. 1).

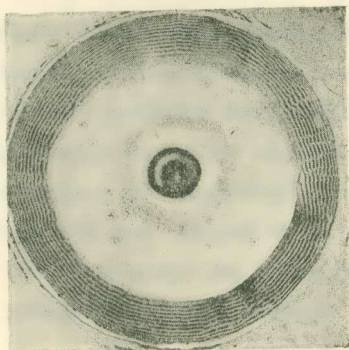
Ἀντιθέτως ἡ χρησιμοποίησις ρεύματος συνεχοῦς ἀπέδωσε χαρακτηριστικὰς μεταβολὰς. Οὕτω μὲ τάσιν 9 V καὶ ἔντασιν 0,1 mA καὶ χρησιμοποίησιν δύο πλακῶν



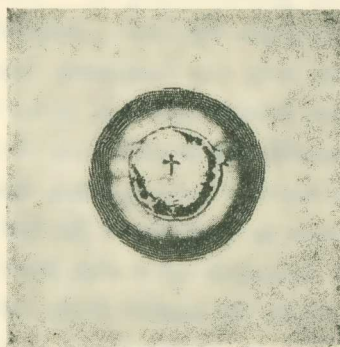
Εἰκ. 5.— Ω s καὶ εἰς τὸ 4, ἀλλὰ μετὰ παλαιῆς ζελατίνης.



Εἰκ. 6.— Διὰ τῆς διελεύσεως συνεχοῦς ρεύματος 0,2 mA καὶ 36 V διὰ δύο ἀργυρῶν ἠλεκτροδίων ὧν τὸ ἀρνητικὸν τοποθετεῖται ἐντὸς τῶν ἐπιτεθέντων σταγόνων AgNO_3 , τὸ δὲ θετικὸν δακτυλιοειδὲς εἰς τὴν περιφέρειαν, ἐπέρχεται ἀναστολὴ εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν δακτυλίων.



Εἰκ. 7.— Ω s καὶ εἰς 6 μὲ ἔντασιν ρεύματος 0,2 mA καὶ 36 V. Τελεία ἐπίσχεσις τοῦ σχηματισμοῦ δακτυλίων ἐξ AgNO_3 καὶ διχρωμικῆς ζελατίνης εἰς τὸ κέντρον, ἐνῶ εἰς τὴν περιφέρειαν ἀναφαίνεται ἀνοδικὴ περιοδικὴ κατακρήμνισις, ἀρχομένη ἀπὸ τοῦ θετικοῦ ἀργυροῦ δακτυλίου.



Εἰκ. 8.— Σχηματισμὸς τυπικῶν δακτυλίων διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως διχρωμικῆς ζελατίνης διὰ ἀργυρῶν ἠλεκτροδίων ἄνευ παρουσίας AgNO_3 . Ἐντασις ρεύματος 0,7-0,8 mA καὶ 36 V.

ἀργυρῶν ὡς ἠλεκτροδίων τοποθετουμένων ἐπὶ τῆς διχρωμικῆς ζελατίνης καὶ εἰς ἀπόστασιν 90 χιλιοστῶν ἀπ' ἀλλήλων, παρατηρεῖται ἀραίωσις τῆς περιοδικῆς κατακρήμνισεως $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{O}_7$ πρὸς τὸ μέρος τοῦ + καὶ προώθησις τῶν δακτυλίων πρὸς τὸ

—ήλεκτροδίων. Τοῦτο γίνεται ἀκόμη πλέον καταφανές εἰς ἔντασιν 0,2 mA καὶ ἀνωτέραν (εἰκ. 2, 3, 4). Συγχρόνως ἐμφανίζεται λίαν ἐνδιαφέρον φαινόμενον, ἦτοι ὁμοία πρὸς τοὺς δακτυλίους τοῦ Liesegang, περιοδικὴ ρυθμικὴ κατακρήμνις $Ag_2Cr_2O_7$, ἣτις ἄρχεται ἀπὸ τοῦ + ἡλεκτροδίου καὶ προχωρεῖ πρὸς τὸ κέντρον (εἰκ. 2, 3, 4). Ἡ ἀνοδικὴ αὐτὴ περιοδικὴ κατακρήμνις ἄνευ παρουσίας $AgNO_3$ λαμβάνει χώραν καὶ δι' ὀλιγωτέρας ἐντάσεως, μὲ + ἡλεκτρόδιον ἐκ μολύβδου, σχηματιζομένου τότε $PbCr_2O_7$, εἶναι δὲ ἰσχυροτέρα δι' ἐντάσεως ρεύματος 0,6 - 0,8 mA. Ἐὰν ἀντὶ τῶν δύο πλακῶν ἡλεκτροδίων ληφθῆ εἷς δακτύλιος καὶ μία μικρὰ στρογγύλη πλάξ ἐξ ἀργύρου διαμέτρου 1 ἐκ. ἡ περιοδικὴ κατακρήμνις $Ag_2Cr_2O_7$ τοῦ συστήματος $AgNO_3$ + διχρωμικὴ ζελατίνη, δύναται εἰς 36 V καὶ 0,6 A νὰ ἐπισχεθῆ ἐντελῶς, ἐφ' ὅσον ἡ στρογγύλη πλάξ τίθεται εἰς τὸ κέντρον ἐντὸς τῶν ἐξ $AgNO_3$ σταγόνων καὶ φορτίζεται ἀρνητικῶς, ὁ δὲ δακτύλιος θετικῶς (εἰκ. 7). Συγχρόνως ἐμφανίζεται καὶ ἐνταῦθα ἡ ἐκ τοῦ ἀργυροῦ δακτυλιοειδοῦς + ἡλεκτροδίου ἐκπορευομένη ἀνοδικὴ περιοδικὴ κατακρήμνις (εἰκ. 6, 7). Ἐντελῶς ὁμοίως πρὸς τοὺς κλασσικοὺς δακτυλίους τοῦ Liesegang εἰκόνας δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν ἄνευ τῆς παρουσίας $AgNO_3$, διὰ τοῦ φαινομένου τῆς ἀνοδικῆς περιοδικῆς κατακρήμνισης, ἐὰν εἰς τὴν ἀνωτέρω μνημονευθεῖσαν διάταξιν, ἡ μικρὰ στρογγύλη ἀργυρᾶ πλάξ (ἐπέχουσα τὴν θέσιν τῶν σταγόνων $AgNO_3$) χρησιμοποιηθῆ ὡς + ἡλεκτρόδιον (εἰκ. 8). Ὁ ἀνοδικὸς οὗτος σχηματισμὸς τῶν δακτυλίων $Ag_2Cr_2O_7$, μορφολογικῶς καθ' ὅλα ὅμοιος πρὸς τοὺς ἐκ διαχύσεως $AgNO_3$ ἐντὸς τῆς διχρωμικῆς ζελατίνης σχηματιζομένων δακτυλίων Liesegang, λαμβάνει ἐνταῦθα χώραν ἐξ ἰόντων $Ag+$ καὶ $Cr_2O_7^{2-}$, ἄνευ διαχύσεως ἄλατος τινος. Δὲν προτιθέμεθα ἐνταῦθα πρὸς τὸ παρὸν νὰ ἀντλήσωμεν θεωρητικὰ συμπεράσματα ἐκ τῆς ἀνωτέρω παρατηρήσεως, ἀρκούμενοι εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι ὁ σχηματισμὸς περιοδικῶν κατακρήμνισεων δὲν ὀφείλεται εἰς τὴν ἀπλήν διάχυσιν ἑνὸς ἄλατος, ἀλλὰ ὅτι τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι ἀσφαλῶς πολυπλοκώτερον καὶ ὀφείλεται ἐν ὅλῳ ἢ ἐν μέρει καὶ εἰς τὴν χημικὴν δομὴν τοῦ μέσου ἐν ᾧ λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις.

Ἐπὶ τοῦ σημείου τούτου προτιθέμεθα τὴν συνέχισιν τῆς ἐρεῦνης.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Phänomen der periodischen Niederschlagsbildung kann durch Einwirkung von Gleichstrom, und je nach dessen Richtung, im Sinne einer Hemmung oder Förderung beeinflusst werden. Gleichzeitig ist festgestellt worden das bei der Electrolyse von Bichromatgelatine mit Silberelectroden dieselben Phänomene erscheinen, genau wie bei der klassischen Liesegang, scher Ringbildung. Nur wird im vorletztem Falle die Niederschlagsbildung durch das $Ag+$ Ion bedingt, und nicht durch das diffundierende $AgNO_3$. Die Deutung dieser Erscheinung ist vorläufig nicht durchführbar.