



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ
ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ



1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ

- 1.— *Μαθηματικά Α', Β'*
- 2.— *Φυσική Α', Β'*
- 3.— *Χημεία*
- 4.— *Μηχανική Α', Β', Γ'*
- 5.— *Μηχανουργική Τεχνολογία Α', Β'*
- 6.— *Ήλεκτρολογία Α', Β', Γ'*
- 7.— *Ραδιοτεχνία Α', Β'*
- 8.— *Είσαγωγή στην Τεχνική τής Τηλεφωνίας*
- 9.— *Ήλεκτρολογία Μηχανολόγου*
- 10.— *Εργαστηριακαί Ἀσκήσεις Ήλεκτρολογίας*
- 11.— *Εφαρμοσμένη Ήλεκτροχημεία*
- 12.— *Κινητήριαι Μηχαναί Α', Β'*
- 13.— *Στοιχεῖα Μηχανῶν*
- 14.— *Δομικὰ Ὑλικά Α', Β'*
- 15.— *Γενικὴ Δομικὴ Α', Β', Γ'*
- 16.— *Οἰκοδομικὴ Α', Β', Γ', Δ'*
- 17.— *Ὑδραυλικὰ Ἔργα Α', Β'*
- 18.— *Συγκοινωνιακὰ Ἔργα Α', Β', Γ'*
- 19.— *Τοπογραφία*
- 20.— *Οἰκοδομικαὶ Σχεδιάσεις*
- 21.— *Σχεδιάσεις Τεχνικῶν Ἔργων*
- 22.— *Ὀργάνωσις - Διοικήσις Ἔργων*
- 23.— *Τεχνικὸν Σχέδιον*
- 24.— *Τεχνολογία Αὐτοκινήτου Α', Β'*
- 25.— *Μεταλλογνωσία*
- 26.— *Κλιματισμὸς*
- 27.— *Ἀνυψωτικὰ Μηχανήματα*

Ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης, ἰδρυτὴς καὶ χορηγὸς τοῦ «Ἰδρύματος Εὐγενίδου» προεΐδεν ἐνωρίτατα καὶ ἐσχημάτισε τὴν βαθεῖαν πεποιθήσιν, ὅτι ἀναγκαῖον παράγοντα διὰ τὴν πρόοδον τοῦ ἔθνους θὰ ἀπετέλει ἡ ἀρτία κατάρτισις τῶν τεχνικῶν μας ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὴν ἠθικὴν ἀγωγὴν αὐτῶν.

Τὴν πεποιθήσιν του αὐτὴν τὴν μετέτρεψεν εἰς γενναιόφρονα πρᾶξιν ἐνεργεσίας, ὅταν ἐκληροδότησε σεβαστὸν ποσὸν διὰ τὴν σύστασιν Ἰδρύματος, ποῦ θὰ εἶχε σκοπὸν νὰ συμβάλῃ εἰς τὴν τεχνικὴν ἐκπαίδευσιν τῶν νέων τῆς Ἑλλάδος.

Διὰ τοῦ Β. Διατάγματος τῆς 10ης Φεβρουαρίου 1956, συνεστήθη τὸ Ἰδρυμα Εὐγενίδου καὶ κατὰ τὴν ἐπιθυμίαν τοῦ διαθέτου ἐτέθη ὑπὸ τὴν διοίκησιν τῆς ἀδελφῆς του Κυρίας Μαρ. Σίμου. Ἀπὸ τὴν στιγμὴν ἐκείνην ἤρχισαν πραγματοποιούμενοι οἱ σκοποὶ ποῦ ὠραματίσθη ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης καὶ συγχρόνως ἡ πλήρωσις μιᾶς ἀπὸ τὰς βασικωτέρας ἀνάγκας τοῦ ἐθνικοῦ μας βίου.

* * *

Κατὰ τὴν κλιμάκωσιν τῶν σκοπῶν του, τὸ Ἰδρυμα προέταξε τὴν ἐκδοσιν τεχνικῶν βιβλίων τόσον διὰ λόγους θεωρητικὸς ὅσον καὶ πρακτικὸς. Ἐκρίθη, πράγματι, ὅτι ἀπετέλει πρωταρχικὴν ἀνάγκην ὁ ἐφοδιασμὸς τῶν μαθητῶν μὲ σειρὰς βιβλίων, αἱ ὁποῖαι θὰ ἔθετον ὀρθὰ θεμέλια εἰς τὴν παιδείαν των καὶ αἱ ὁποῖαι θὰ ἀπετέλουν συγχρόνως πολῦτιμον βιβλιοθήκην διὰ κάθε τεχνικόν.

Τὸ ὅλον ἔργον ἤρχισε μὲ τὴν ὑποστήριξιν τοῦ Ὑπουργείου Βιομηχανίας, τότε ἀρμοδίου διὰ τὴν τεχνικὴν ἐκπαίδευσιν, καὶ συνεχίζεται ἤδη μὲ τὴν ἔγκρισιν καὶ τὴν συνεργασίαν τοῦ Ὑπουργείου Ἐθνικῆς Παιδείας, βάσει τοῦ Νομοθετικοῦ Διατάγματος 3970/1959.

Αἱ ἐκδόσεις τοῦ Ἰδρύματος διαιροῦνται εἰς τὰς ἀκολουθούσας βασικὰς σειρὰς, αἱ ὁποῖαι φέρουν τοὺς τίτλους:

«Βιβλιοθήκη τοῦ Τεχνίτη», «Βιβλιοθήκη τοῦ Τεχνικοῦ», «Βιβλιοθήκη τοῦ Τεχνικοῦ βοηθοῦ Χημικοῦ», «Τεχνικὴ Βιβλιοθήκη».

Ἐξ αὐτῶν ἡ πρώτη περιλαμβάνει τὰ βιβλία τῶν Σχολῶν Τεχνιτῶν,

ή δευτέρα τὰ βιβλία τῶν Μέσων Τεχνικῶν Σχολῶν, ἡ τρίτη τῶν Σχολῶν Τεχνικῶν βοηθῶν Χημικῶν, ἡ τετάρτη τὰ βιβλία τὰ προοριζόμενα διὰ τὰς ἀνωτέρας Τεχνικὰς Σχολὰς (ΚΑΤΕ, ΣΕΛΕΤΕ, Σχολαὶ Ὑπομηχανικῶν). Παράλληλως, ἀπὸ τοῦ 1966 τὸ Ἴδρυμα ἀνέλαβε καὶ τὴν ἐκδοσὶν βιβλίων διὰ τὰς Δημοσίας Σχολὰς Ε.Ν.

Αἱ σειραὶ αὗται θὰ ἐμπλουτισθοῦν καὶ μὲ βιβλία εὐρύτερου τεχνικοῦ ἐνδιαφέροντος χρήσιμα κατὰ τὴν ἄσκησιν τοῦ ἐπαγγέλματος.

* * *

Οἱ συγγραφεῖς καὶ ἡ Ἐπιτροπὴ Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος καταβάλλουν κάθε προσπάθειαν, ὥστε τὰ βιβλία νὰ εἶναι ἐπιστημονικῶς ἄρτια ἀλλὰ καὶ προσηρμοσμένα εἰς τὰς ἀνάγκας καὶ τὰς δυνατότητας τῶν μαθητῶν. Δι' αὐτὸ καὶ τὰ βιβλία αὐτὰ ἔχουν γραφῆ εἰς ἀπλὴν γλῶσσαν καὶ ἀνάλογον πρὸς τὴν στάθμην τῆς ἐκπαιδεύσεως δι' ἣν προορίζεται ἐκάστη σειρά τῶν βιβλίων. Ἡ τιμὴ των ὠρίσθη τόσον χαμηλὴ, ὥστε νὰ εἶναι προσιτὰ καὶ εἰς τοὺς ἀπόρους μαθητάς.

Οὕτω προσφέρονται εἰς τὸ εὐρὸ κοινὸν τῶν καθηγητῶν καὶ τῶν μαθητῶν τῆς τεχνικῆς μας παιδείας αἱ ἐκδόσεις τοῦ Ἰδρύματος, τῶν ὁποίων ἡ συμβολὴ εἰς τὴν πραγματοποιήσιν τοῦ σκοποῦ τοῦ Εὐγενίου Εὐγενίδου ἐλπίζεται νὰ εἶναι μεγάλη.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ἀλέξανδρος Ι. Παπᾶς, Ὁμ. Καθηγητῆς ΕΜΠ, Πρόεδρος
Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ. - Μηχ. - Ἠλ. ΕΜΠ, Διοικητῆς Ο.Τ.Ε., Ἀντι-
πρόεδρος

Μιχαὴλ Γ. Ἀγγελόπουλος, Τακτικὸς Καθηγητῆς ΕΜΠ, Διοικητῆς ΔΕΗ
Παναγιώτης Χατζηιωάννου, Μηχ. - Ἠλ. ΕΜΠ, Γεν. Δ/ντῆς Ἐπαγ/κῆς Ἐκπ. Ὑπ.
Παιδείας

Ἐπιστημ. Σύμβουλος, Γ. Ροῦσσος, Χημ. - Μηχ. ΕΜΠ
Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος, Κ. Α. Μανάφης, Μόν. Ἐπικ. Κα-
θηγητῆς Παν/μίου Ἀθηνῶν
Γραμματεὺς, Δ. Π. Μεγαρίτης

Διατελέσαντα μέλη ἢ σύμβουλοι τῆς Ἐπιτροπῆς

Γεώργιος Κακριδῆς † (1955 - 1959) Καθηγητῆς ΕΜΠ, Ἄγγελος Καλο-
γεραῆς † (1957 - 1970) Καθηγητῆς ΕΜΠ, Δημήτριος Νιάνιαν (1957 - 1965)
Καθηγητῆς ΕΜΠ, Μιχαὴλ Σπετσειέρης (1956 - 1959), Νικόλαος Βασιώ-
της (1960 - 1967)

Ι Δ Ρ Υ Μ Α Ε Υ Γ Ε Ν Ι Δ Ο Υ
Β Ι Β Λ Ι Ο Θ Η Κ Η Τ Ο Υ Τ Ε Χ Ν Ι Κ Ο Υ

ΚΩΝΣΤ. Α. ΣΑΡΡΟΠΟΥΛΟΥ
ΔΡ. ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ
ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΠΑΝ. Ν. ΚΟΡΟΓΙΑΝΝΑΚΗ
ΔΡ. ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ
ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

ΑΘΗΝΑΙ
1976



Π Ρ Ο Λ Ο Γ Ο Σ

Ἡ Ἠλεκτροχημεία εἶναι ὁ κλάδος τῆς Φυσικοχημείας ὁ ἀσχολούμενος μὲ τὰ φυσικὰ καὶ χημικὰ φαινόμενα, κατὰ τὴν ἐπιτέλεσιν τῶν ὁποίων ἀνταλλάσσεται ἔργον ὑπὸ μορφῆν ἠλεκτρισμοῦ.

Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ ἔργου τούτου, ἡ μελέτη καὶ διερεύνησις τῶν συνθηκῶν αὐξήσεως ἢ ἐλαττώσεώς του καὶ ἡ μελέτη τῶν διατάξεων, ἐντὸς τῶν ὁποίων πραγματοποιοῦνται τὰ προαναφερθέντα φαινόμενα, ἀποτελοῦν τὸ ἀντικείμενον τῆς Ἠλεκτροχημείας.

Ἡ Ἠλεκτροχημεία, ὡς τοῦτο τονίζεται ἀκολουθῶς καὶ εἰς τὴν εἰσαγωγὴν, ἀποτελεῖ τὸν πλεόν ἐφηρμοσμένον κλάδον τῆς Φυσικοχημείας. Διὰ λόγους διδακτικῆς σκοπιμότητος ἀλλὰ καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἔχουν ἀνάπτυχθῆ πλεῖστα βιομηχαναίαι, διὰ τὰς ὁποίας ἡ Ἠλεκτροχημεία εἶναι βασικῆς σημασίας, χωρίζεται αὕτη εἰς δύο κλάδους: Τὴν Θεωρητικὴν Ἠλεκτροχημείαν καὶ τὴν Ἐφηρμοσμένην Ἠλεκτροχημείαν. Ἡ ἀνάπτυξις ἐπομένως τῆς Ἐφηρμοσμένης Ἠλεκτροχημείας προϋποθέτει γενικὰ γνώσεις Χημείας, Φυσικοχημείας καὶ Θεωρητικῆς Ἠλεκτροχημείας. Αἱ ἀπαραίτητοι γνώσεις ἐκ τῆς Θεωρητικῆς Ἠλεκτροχημείας δίδονται κατ' ἀρχὴν ὑπὸ ἀπλῆν βεβαίως μορφῆν, ἐνῶ κάπως μεγαλύτερα ἀνάπτυξις, ἰδίως εἰς τοὺς ὑπολογισμούς, δίδεται ὅπου τοῦτο κρίνεται σκόπιμον, ἢ ὕλη ὁμως στοιχειοθετεῖται μὲ μικρότερα τυπογραφικὰ στοιχεῖα.

Ἡ διὰ μικροτέρων τυπογραφικῶν στοιχείων περιλαμβανομένη ὕλη δὲν εἶναι ὑποχρεωτικὸν νὰ διδαχθῆ εἰς τοὺς μαθητὰς τῶν Μέσων Τεχνικῶν Σχολῶν, καθιστᾶ ὁμως τὸ βιβλίον κατάλληλον βοήθημα, δίκην ἐγχειριδίου, καὶ διὰ τὴν ἐπαγγελματικὴν τῶν σταδιοδρομίαν.

Ἡ ἀκολουθουμένη σειρά ἐκθέσεως τῆς ὕλης εἶναι σύμφωνος πρὸς τὸ ἀναλυτικὸν πρόγραμμα διδακτέας ὕλης τοῦ μαθήματος, τὸ καθορισθὲν ὑπὸ τοῦ Ὑπουργείου Ἐθνικῆς Παιδείας καὶ Θρησκευμάτων.

Βασικῶς ἡ ὕλη διηρέθη εἰς 2 μεγάλα μέρη. Εἰς τὸ πρῶτον μέρος (Κεφάλαια 1 ἕως 5) ἐξετάζεται ἡ διὰ καταναλώσεως ἠλεκτρικοῦ ἔργου πραγματοποιήσις ἐνὸς χημικοῦ ἢ φυσικοῦ φαινομένου, ἢ παραγωγή μετᾶλλων, ἀερίων καὶ καυσίμων βιομηχανικῶν προϊόντων. Προηγεῖται βεβαίως ἡ ἐξέτασις τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἐπὶ τῶν σωμάτων καὶ ἡ περιγραφὴ μιᾶς βασικῆς διατάξεως ἠλεκτρολύσεως μὲ τὰ ἀπαραίτητα ἐπὶ μέρους στοιχεῖα καὶ ἐν συνεχείᾳ δίδονται αἱ βασικαὶ ἔννοιαι καὶ νόμοι τῆς θεωρητικῆς ἠλεκτροχημείας, καθὼς καὶ ἐργαστηριακαὶ ἐφαρμογαὶ (Κεφάλαια 1 καὶ 2). Ἀκολουθῶς ἐξετάζονται αἱ βιομηχανικαὶ ἐφαρμογαὶ κυρίως τῆς Ἐφηρμοσμένης Ἠλεκτροχημείας (Κεφάλαια 3-5).

Εἰς τὸ 2ον μέρος ἐξετάζεται ἡ παραγωγή ἠλεκτρικοῦ ἔργου διὰ τελέσεως ἐνὸς χημικοῦ ἢ φυσικοῦ φαινομένου (Κεφ. 6), ἐν συνεχείᾳ συντόμως εἰς

τὸ Κεφάλαιον 7 ἐξετάζονται τὰ αἷτια τῆς διαβρώσεως τῶν μετάλλων καὶ αἱ συνθήκαι ἀντιμετωπίσεώς της. Εἰς τὸ Κεφάλαιον 8 ἐξετάζεται ἡ Ἑлектроθεωρία, κλάδος ὁ ὁποῖος ἀνήκει εἰς τὴν Ἐφαρμοσμένην Ἑλεκτροχημίαν, δεδομένου ὅτι καταναλίσκεται ἡλεκτρικὸν ἔργον πρὸς τέλεσιν χημικῶν ἀντιδράσεων καὶ παραγωγὴν χρησίμων προϊόντων, μετὴν διαφορὰν ὅτι τὸ ἡλεκτρικὸν ἔργον μετατρέπεται εἰς θερμότητα διὰ τοῦ φαινομένου Joule.

Εἶναι βεβαίως αὐτονόητον ὅτι αἱ παρατιθέμεναι συνθέσεις διὰ τὰς συστάσεις τῶν ἡλεκτρολυτικῶν λουτρῶν, ὡς καὶ αἱ συνθήκαι τελέσεως τῶν διαφόρων ἡλεκτρολύσεων δὲν δίδονται διὰ νὰ ἀποστηθίζωνται ὑπὸ τῶν μαθητῶν ἀλλὰ διὰ λόγους συγκρίσεως, τελέσεως ὑπολογισμῶν καὶ δυνατοῦτος ἐφαρμογῆς μιᾶς τῶν ἀναφερομένων μεθόδων εἴτε εἰς ἐργαστηριακὴν εἴτε εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα.

Πρὸς τὴν Ἐπιτροπὴν Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος Εὐγενίδου ἐκφράζονται θερμαὶ εὐχαριστίαι διὰ τὴν συμβολὴν της εἰς τὴν ἔκδοσιν τοῦ παρόντος βιβλίου.

Οἱ συγγραφεῖς

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παράγρ.	Σελίς
0-1	Σκοπὸς καὶ περιεχόμενον τῆς ἐφηρμοσμένης ἠλεκτροχημείας 1
0-2	Συμπεριφορὰ ἐνὸς σώματος ἐναντι τοῦ συνεχοῦς ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἄγωγοι 1ου καὶ 2ου εἴδους 1
0-3	Ἐρωτήσεις 2

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 1

Ἡλεκτρόλυσις

1-1	Γενικά 3
1-2	Δοχεῖα ἠλεκτρολύσεως 3
1-3	Ἡλεκτρόδια 5
	Κατασκευὴ τῶν ἠλεκτροδίων γραφίτου καὶ ἀνθρακος 6
	Σχῆμα ἠλεκτροδίων 7
	Διάταξις, συνδεσμολογία καὶ στερέωσις τῶν ἠλεκτροδίων 8
	Σύνδεσις ἠλεκτροδίων καὶ ἀγωγῶν 10
1-4	Πορεία τῆς ἠλεκτρολύσεως γενικά 11
1-5	Ἡλεκτροχημικὸν δυναμικὸν 12
	Γενικά - Ἡμιστοιχεῖα 12
1-6	Ἡλεκτροδιακὴ σειρά στοιχείων 14
1-7	Γαλβανικά στοιχεῖα 17
1-8	Μέτρησις δυναμικῶν, κανονικὰ ἡμιστοιχεῖα, συσκευαί 19
	α) Ἡμιστοιχεῖον καλομέλανος 21
	β) Ἡμιστοιχεῖον ἀργύρου - χλωριούχου ἀργύρου 21
	γ) Ἡμιστοιχεῖον χαλκοῦ - θειικοῦ χαλκοῦ 22
1-9	Μέτρησις τοῦ pH (Πέ - χά) 25
1-10	Φαινόμενα, τὰ ὁποῖα προκαλοῦνται ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρολύτου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως 27
1-11	Μεταβολὴ τῆς ὀλικῆς συγκεντρώσεως 28
1-12	Ἐλάττωσις συγκεντρώσεως ἰόντων. Ἀριθμοὶ μεταφορᾶς 28
1-13	Ἀγωγιμότης. 30
	Μοριακὴ ἀγωγιμότης. Ἴσοδύναμος ἀγωγιμότης. Ἴσοδύναμος εἰς ἄπειρον ἀραίωσις ἀγωγιμότητος 32

Παράγρ.	Σελίς
Μέτρησης αγωγιμότητας. Έφαρμογαί. Διαλυτότης δυσδιαλύτων αλάτων	33
1 - 14 Φαινόμενα, τὰ ὅποια προκαλοῦνται ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν	35
1 - 15 Παθητικότης	36
1 - 16 Πόλωσις - Ὑπέρτασις	37
1 - 17 Ἄλλαι ἔννοιαι σχετικαὶ μὲ τὴν ἠλεκτρόλυσιν	37
1 - 18 Τάσις διασπάσεως	38
1 - 19 Ἔντασις καὶ πυκνότης ρεύματος	40
1 - 20 Ποσοτικοὶ νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως (νόμοι τῆς Faraday, ἀπόδοσις ρεύματος)	40
Ἐπίδοσις ρεύματος	43
1 - 21 Ἐρωτήσεις	45
1 - 22 Ἀσκήσεις	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

Ἐργαστηριακαὶ ἐφαρμογαὶ τῆς ἠλεκτρολύσεως

2 - 1 Μέτρησης ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ - Κουλόμετρα - Ἄλλα ὄργανα μετρήσεως	48
2 - 2 Κουλόμετρον χαλκοῦ	49
Κουλόμετρον ἀργύρου - Κουλόμετρον κροτοῦντος ἀερίου	50
Κουλόμετρον ὑδραργύρου	51
Ἄλλα ὄργανα μετρήσεως	51
2 - 3 Ἐλεκτροχημικαὶ μέθοδοι ἀναλύσεως	52
2 - 4 Ἐρωτήσεις	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

Τεχνικαὶ ἐφαρμογαὶ τῆς ἠλεκτρολύσεως

3 - 1 Γενικά	55
3 - 2 Ἐλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μετάλλων	55
3 - 3 Ἐλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χαλκοῦ	56
Σύνδεσις ἠλεκτροδίων	58
3 - 4 Ἐλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἀργύρου	59
3 - 5 Ἐλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χρυσοῦ	60
3 - 6 Ἐλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς νικελίου	62
3 - 7 Ἐλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μολύβδου καὶ ἄλλων μετάλλων. Συναπόθεσις μετάλλων	63
3 - 8 Παραγωγή μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως ὕδατικοῦ διαλύματος	64
3 - 9 Χαλκός	64

Παράγρ.	Σελίς
Συνθήκαι ήλεκτρολύσεως	65
3 - 10 Ψευδάργυρος	66
Συνθήκαι ήλεκτρολύσεως	67
3 - 11 Κάδμιον	67
Συνθήκαι ήλεκτρολύσεως	68
3 - 12 *Άλλα μέταλλα (*Αντιμόνιον, χρώμιον, μαγγάνιον, νικέλιον, κο- βάλτιον, σίδηρος)	69
3 - 13 *Ηλεκτρολυτική παραγωγή μεταλλικῶν κόνεων	70
3 - 14 *Ηλεκτρολυτική παραγωγή κόνεων χαλκοῦ	72
3 - 15 Παραγωγή μετάλλων δι' ήλεκτρολύσεως τήγματος	73
3 - 16 *Αργίλιον (άλουμίνιον)	75
Στοιχεῖα ήλεκτρολύσεως	82
*Ηλεκτρολυτικός καθαρισμός τοῦ άλουμινίου	83
Στοιχεῖα ήλεκτρολύσεως	85
3 - 17 Βηρύλλιον	85
3 - 18 *Ασβέστιον	86
3 - 19 Μαγνήσιον	87
Στοιχεῖα ήλεκτρολύσεως	89
3 - 20 Νάτριον	89
Στοιχεῖα ήλεκτρολύσεως	92
3 - 21 *Άλλα μέταλλα	92
3 - 22 *Ερωτήσεις	92

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 4

***Ηλεκτρολυτική παραγωγή αερίων και βιομηχανικῶν προϊόντων**

4 - 1 Παραγωγή όξυγόνου, ύδρογόνου	94
Στοιχεῖα ήλεκτρολύσεως	95
Παραγωγή βαρέος ύδατος	96
4 - 2 *Ηλεκτρόλυσις ύδατικῶν διαλυμάτων χλωριούχων άλκαλιῶν	97
α) Παραγωγή καυστικού νατρίου (καυστικής σόδας)	98
Τύποι κελλίων	100
β) Παραγωγή υποχλωριωδῶν και χλωρικῶν άλάτων	105
γ) Παραγωγή χλωρικῶν και ύπερχλωρικῶν άλάτων	106
δ) Παραγωγή χλωρίου και προϊόντων αὐτῶν (ύδροχλώριον, χλωράσβεστος)	107
4 - 3 Παραγωγή ύπεροξειδίων	108
*Υπεροξειδιον τοῦ ύδρογόνου	109
4 - 4 Παραγωγή ύπερμαγγανικοῦ καλίου	109
Στοιχεῖα ήλεκτρολύσεως	110
4 - 5 *Ερωτήσεις	110

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 5

Ἐφαρμογαὶ τῆς ἠλεκτρολύσεως εἰς τὴν κατεργασίαν μετάλλων

Παράγρ.		Σελίς
5 - 1	Ἐπιμεταλλώσεις (γαλβανοστεγία)	111
	Καθαρισμός καθόδου	111
	Προετοιμασία μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων	112
	Ἄνοδοι	112
	Ἀπόθεσις μετάλλου	113
	Συσκευαί. Δοχεῖα	114
	Ἰδιότητες μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων	116
5 - 2	Ὑπολογισμός τοῦ πάχους ἐπιθέματος	117
5 - 3	Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις ψευδαργύρου (ἐπιψευδαργύρωσις)	119
5 - 4	Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις καθμίου (ἐπικαθμίωσις)	120
5 - 5	Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χαλκοῦ (ἐπιχάλκωσις)	121
	Παραγωγή κραμάτων χαλκοῦ καὶ ἄλλων μετάλλων	123
5 - 6	Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χρωμίου (ἐπιχρωμίωσις)	124
5 - 7	Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις νικέλου (ἐπινικέλωσις)	126
5 - 8	Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις ἀργύρου (ἐπαργύρωσις)	129
5 - 9	Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χρυσοῦ καὶ λευκοχρῦσου	130
5 - 10	Ἄλλα μέταλλα	131
5 - 11	Ἐπικάλυψις ἀντικειμένων διὰ μὴ μεταλλικοῦ ἐπιθέματος. Προστασία δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως	134
5 - 12	Ἀνοδικὴ ὀξείδωσις ἀλουμινίου (Μέθοδος Eloxal)	135
5 - 13	Ἀνοδικὴ ὀξείδωσις μαγνησίου	137
5 - 14	Ἀνοδικὴ ὀξείδωσις χαλκοῦ	137
5 - 15	Γαλβανοπλαστικὴ	137
5 - 16	Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμός, ἀπολίπανσις, λείανσις μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν	141
5 - 17	Ἐρωτήσεις	142
5 - 18	Ἀσκήσεις	143

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 6

Γαλβανικὰ στοιχεῖα

6 - 1	Γενικά	144
6 - 2	Κανονικὰ στοιχεῖα. Στοιχεῖα Weston καὶ Clark	146
6 - 3	Ὑγρά στοιχεῖα (Daniell, Leclanché)	147
6 - 4	Ξηρὰ στοιχεῖα	148
6 - 5	Λοιπὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα ὑπὸ ἐξέλιξιν	150
6 - 6	Συσσωρευταὶ	151
	Συσσωρευτῆς μολύβδου	152

Παράγρ.	Σελίς
Φόρτισις τῶν συσσωρευτῶν	154
Βλάβαι εἰς τοὺς συσσωρευτὰς μολύβδου	155
Συσσωρευτῆς νικελίου	157
6-7 Ἐφαρμογαὶ καὶ πλεονεκτήματα τῶν διαφόρων τύπων συσσωρευτῶν	158
6-8 Ἐρωτήσεις	160

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 7

Διάβρωση

7-1 Γενικά	162
7-2 Ἡλεκτροχημικὴ θεωρία τῆς διαβρώσεως	162
7-3 Προετοιμασία ἐκ τῆς διαβρώσεως διὰ βαφῆς καὶ διὰ μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων	164
7-4 Καθοδικὴ προστασία	165
7-5 Διάβρωση ἐκ παρασιτικῶν ρευμάτων	166
7-6 Ἐρωτήσεις	166

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 8

Ἡλεκτροθερμία

8-1 Γενικά	167
8-2 Τύποι ἠλεκτρικῶν καμίνων	167
8-3 Παραγωγή ἀνθρακασβεστίου	170
Τύποι χρησιμοποιουμένων φούρνων	171
8-4 Παραγωγή κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου	173
8-5 Παρασκευὴ ἀνθρακοπυριτίου (SiC) καὶ ἄλλων προϊόντων	176
8-6 Παραγωγή φωσφόρου καὶ φωσφορικοῦ ὀξέος	178
8-7 Παραγωγή νιτρικοῦ ὀξέος	179
8-8 Ἐρωτήσεις	180
Εὔρετήριον	182

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

0·1 Σκοπός και περιεχόμενον τῆς ἐφηρμοσμένης ἠλεκτροχημείας.

Ἡ ἠλεκτροχημεία ἀσχολεῖται μὲ τὰς χημικὰς δράσεις, αἱ ὁποῖαι εἴτε γίνονται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, εἴτε κατὰ τὴν ἐξέλιξιν των παράγεται ἠλεκτρικὸν ρεῦμα.

Ἡ ἠλεκτροχημεία εἶναι ὁ πλέον ἐφηρμοσμένος κλάδος τῆς φυσικοχημείας καὶ ἔχει συντελέσει εἰς τὴν ἀνάπτυξιν ὄχι μόνον συγγενῶν κλάδων, ἀλλὰ καὶ ἐντελῶς νέων μεθόδων παραγωγῆς χρησίμων προϊόντων, ὡς ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν κατωτέρω παραδειγμάτων :

α) Ἡ ἠλεκτροχημικὴ παραγωγή χλωρίου, διαφόρων λευκαντικῶν, καυστικῆς σόδας, ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου (όξυζενέ), ὑπερμαγγανικοῦ καλίου κ.λπ., ἤτοι σπουδαίων βιομηχανικῶν προϊόντων, ἀπετέλεσαν τὴν Ἐφηρμοσμένην Ἠλεκτροχημικὴν Τεχνολογίαν.

β) Πολλὰ ἠλεκτροχημικὰ μέθοδοι ἀναλύσεως εἶναι ταχύτεραι, ἀπλούστεραι καὶ κυρίως ἀκριβέστεραι ἀπὸ τὰς ἀντιστοιχοῦς χημικὰς καὶ ἐφαρμόζονται εἰς τὰς χημικὰς ἀναλύσεις.

γ) Ἡ ἠλεκτροχημικὴ παραγωγή μετάλλων, ὅπως τοῦ ἀλουμινίου, τοῦ μαγνησίου κ.λπ., ἡ δυνατότης κατεργασίας πτωχῶν μεταλλευμάτων, ὁ καθαρισμός, ἡ ἠλεκτρολυτικὴ ἀπόθεςις, ἡ ἠλεκτρολυτικὴ λείανσις, ὁ καθαρισμός καὶ ἡ ἀπολίπανσις τῶν μετάλλων ἀπετέλεσαν σταθμὸν εἰς τὴν ἐξέλιξιν τῆς Μεταλλουργίας.

δ) Ἡ κατασκευὴ τέλους ἠλεκτρικῶν στοιχείων καὶ συσσωρευτῶν, καθὼς καὶ ἡ διάβρωσις τῶν μετάλλων καὶ ἡ προστασία ἐξ αὐτῆς, ἀνήκουν εἰς τὰ ἀντικείμενα ἐρεῦνης τῆς ἠλεκτροχημείας.

0·2 Συμπεριφορὰ ἐνὸς σώματος ἔναντι τοῦ συνεχοῦς ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἀγωγοὶ 1ου καὶ 2ου εἴδους.

Γνωρίζομεν ὅτι τὰ διάφορα σώματα ὡς πρὸς τὴν συμπεριφορὰν των ἔναντι τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος διακρίνονται εἰς *μη ἀγωγὰ* (μονωταῖ) καὶ εἰς *ἀγωγὰ*. Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ἀνή-

κουν π.χ. ή ύαλος, τὸ καουτσούκ, ὁ χάρτης, ή πορσελάνη, διάφορα πλαστικά κ.λπ., ἐνῶ εἰς τήν δευτέραν περιλαμβάνονται :

1ον. Τὰ μέταλλα καί ὁ γραφίτης (μεταλλικοί ἄγωγοί), διὰ τῶν ἠλεκτρονίων τῶν ὁποίων διέρχεται τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, χωρὶς τὰ ἴδια νὰ ὑφίστανται μεταβολάς. Οἱ ἄγωγοὶ αὐτοὶ καλοῦνται *ἄγωγοὶ πρώτου εἴδους*.

Εἰς αὐτοὺς περιλαμβάνονται π.χ. τὰ διάφορα χάλκινα καλώδια.

2ον. Ὑδατικά διαλύματα διαφόρων ἀλάτων, ὀξέων ἢ βάσεων ἢ τήγματα ἀλάτων, διὰ τῶν ὁποίων διέρχεται ἐπίσης τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, μετὴν διαφορὰν ὅτι κατὰ τήν διέλευσίν του προξενοῦνται μεταβολαί, δηλαδὴ διάσπασις τῶν περιεχομένων ἀλάτων εἰς τὰ συστατικά των (ὑπὸ μορφὴν ἐκλύσεως ἀερίων ἢ ἀποβολὴν μετάλλων) με ἀποτέλεσμα τήν ἀλλαγὴν τῶν συστάσεων τῶν ἀρχικῶν διαλυμάτων ἢ τηγμάτων. Τὰ διαλύματα αὐτὰ καλοῦνται *ἄγωγοὶ δευτέρου εἴδους ἢ ἠλεκτρολύται*.

Ἡ ἠλεκτροχημεία ἀσχολεῖται κυρίως με τοὺς ἄγωγούς τοῦ δευτέρου εἴδους (ἠλεκτρολύτας).

0·3 Ἐρωτήσεις.

1. Ποῖος ὁ σκοπὸς καὶ ἡ σημασία τῆς ἠλεκτροχημείας;
2. Τί καλοῦνται ἄγωγοὶ πρώτου καὶ δευτέρου εἴδους;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 1

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΙΣ

1 · 1 Γενικά.

Ἡλεκτρόλυσις καλεῖται ἡ δι' ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἀπ' εὐθείας πραγματοποιήσις χημικῶν ἢ φυσικῶν (σπανιώτερον) δράσεων. Δι' ἠλεκτρολύσεως π.χ. ὕδατικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος λαμβάνονται ὡς προϊόντα ἀέριον ὑδρογόνον καὶ ἀέριον χλώριον. Δηλαδή τῇ ἐπιδράσει τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος τελεῖται ἡ χημικὴ ἀντίδρασις:



Διὰ νὰ γίνῃ ἡ ἠλεκτρόλυσις μιᾶς οὐσίας χρειάζονται ἀπαραιτήτως:

- 1) Τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως (μπάνιο ἢ κελλί).
- 2) Ὁ ἠλεκτρολύτης, δηλαδή ἡ οὐσία, ἡ ὁποία θὰ διασπασθῇ (ἠλεκτρολυθῇ).
- 3) Μία πηγὴ συνεχοῦς ρεύματος.
- 4) Ἡλεκτρόδια, δηλαδή μεταλλικοὶ ἀγωγοὶ (1ου εἶδους), οἱ ὁποῖοι ἀποκαθιστοῦν τὴν σύνδεσιν τῆς πηγῆς τοῦ ρεύματος μὲ τὸν ἠλεκτρολύτην.

5) Βοηθητικαὶ διατάξεις, δηλαδή διατάξεις μετρήσεως τῆς τάσεως καὶ ἐντάσεως τοῦ ρεύματος, ἀντιστάσεις, διακόπται, διαφράγματα καθὼς καὶ διατάξεις διὰ θέρμανσιν ἢ ψύξιν.

Ἡ ἐπιλογὴ τοῦ εἶδους καὶ τῆς μορφῆς ἑνὸς ἐκάστου τῶν ἀνωτέρω ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὸ εἶδος τοῦ ἠλεκτρολύτου, τῶν προϊόντων τῆς ἠλεκτρολύσεως, τῆς θερμοκρασίας, τῆς διαβρώσεως κ.λπ.

1 · 2 Δοχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Τὸ ὑλικὸν κατασκευῆς τῶν δοχείων αὐτῶν πρέπει νὰ παρουσιάζῃ χημικὴν καὶ μηχανικὴν ἀντοχήν, νὰ κοστίζῃ κατὰ τὸ δυνατὸν ὀλιγώτερον καὶ πρὸ παντὸς νὰ ἔχῃ ἐπαρκεῖς μονωτικὰς ἰδιότητες.

Συνήθως, διὰ τὴν ἐπίτευξιν χαμηλῆς τιμῆς, τὸ ἠλεκτρολυτικὸν δοχεῖον κατασκευάζεται ἀπὸ κοινὸν εὐθνήρον ὑλικόν, ἐνῶ ἡ χημικὴ ἀντοχή του ἐπιτυγχάνεται διὰ καταλλήλου προστατευτικοῦ ἐπιθέματος.

Τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως πρέπει νὰ εἶναι καλῶς μονωμένον, ὡς πρὸς τὸ περιβάλλον καὶ τὴν γῆν, διὰ νὰ ἀποφεύγωνται ἀπώλειαι ρεύματος.

Διὰ τὴν ἐπαρκῆ μόνωσιν χρησιμοποιοῦνται ἡ ὕαλος, ἡ πορσελάνη, ὁ γραφίτης, τὸ κορουνδιον, ἡ ὀπτὴ γῆ, τὸ τσιμέντον, ὁ βακελίτης, αἱ τεχνηταὶ ρητῖναι καὶ διάφορα πλαστικά.

Διὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης δοχεῖα ἐκ πυροτούβλων συνδεδεμένα μὲ εἰδικὰς κονίας, σιδηρᾶ δοχεῖα ἐμαγιεῖ ἢ ἐπενδεδυμένα μὲ πλαστικὸν ἢ τέλος ἀπλᾶ ξύλινα δοχεῖα, τὰ ὁποῖα πληροῦν τοὺς ὅρους μόνωσης.

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις τὰ τοιχώματα τῶν δοχείων κατασκευάζονται ἀπὸ ἀγώγιμον ὑλικόν, ὅποτε καὶ ἀποτελοῦν τὸ ἓνα ἀπὸ τὰ δύο ἀπαιτούμενα ἠλεκτρόδια. Εἰς αὐτὴν τὴν περίπτωσιν ὡς ὑλικὸν κατασκευῆς χρησιμοποιεῖται κυρίως σίδηρος, χάλυψ ἢ γραφίτης.

Ὅταν χρειάζωνται μεγάλα δοχεῖα, ὅποτε ὑπάρχουν ἰδιαίτεροι ἀπαιτήσεις μηχανικῆς ἀντοχῆς, κατασκευάζονται ἐντοιχισμένα δοχεῖα καὶ λαμβάνεται πρόνοια, ὥστε τὸ περίβλημα νὰ ἀντέχη εἰς τὴν χημικὴν ἐπίδρασιν καθὼς καὶ εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν. Ἐπὶ πολὺ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν χρησιμοποιοῦνται δοχεῖα ψυχόμενα μὲ ὕδωρ, εἰς τὰ τοιχώματα τῶν ὁποίων ἀποτίθεται στρώμα στερεοῦ μὴ ἀγώγιμου ἠλεκτρολύτου.

Ὅταν ὡς ὑλικὸν κατασκευῆς τοῦ δοχείου χρησιμοποιῆται ὁ ἄνθραξ, τότε, εἴτε δημιουργεῖται μία κοιλότης εἰς τὴν μάζαν τοῦ ἐξ αὐτουσίου ἄνθρακος σώματος, εἴτε κατασκευάζεται τὸ δοχεῖον ἀπὸ τοῦβλα ἄνθρακος συνδεδεμένα δι' εἰδικῆς κονίας.

Τὸ εἶδος καὶ ἡ κατασκευὴ τῶν δοχείων καθορίζεται :

α) Ἐκ τῶν προϊόντων, τὰ ὁποῖα πρόκειται νὰ παραχθοῦν ἐντὸς αὐτῶν (δηλαδὴ, ἐὰν αὐτὰ εἶναι ἀέρια - ὑγρά ἢ στερεὰ ἢ ἀπλῶς ἐπέρχεται μεταβολὴ τῆς συστάσεως τοῦ διαλύματος).

β) Ἐκ τοῦ εἶδους τῶν ἠλεκτροδίων, πού θὰ χρησιμοποιηθοῦν.

γ) Ἐκ τοῦ ἕαν ἡ ἠλεκτρόλυσις θά γίνεται συνεχῶς ἡ ὄχι.

δ) Ἐκ τῆς ἀνάγκης διατηρήσεως σταθερᾶς θερμοκρασίας, ὁπότε καί ἐνσωματοῦνται διατάξεις θερμάνσεως ἡ ψύξεως.

Ἐὰν πρέπει νά γίνῃ ἀνάδευσις (ἀνακάτωμα) τοῦ ἠλεκτρολύτου, τότε εἴτε διοχετεύομεν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα ἡ οἰονδήποτε ἄλλο ἀέριον, εἴτε χρησιμοποιοῦμε μηχανικὸν ἀναδευτήρα.

Ἐπίσης ἀνάδευσιν ἐπιτυγχάνομε μὲ κυκλοφορίαν τοῦ ἠλεκτρολύτου δι' ὑπερχειλίσεως. Μὲ τὴν ὑπερχειλίσιν καλύπτονται καί αἱ ἀπαιτήσεις διαρκοῦς ἀνανεώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Ἐπάρχουν περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας αἱ γύρω ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόδια περιοχαὶ δὲν ἐπιτρέπεται νά ἐπικοινωνοῦν μεταξύ των. Τότε ἡ χρησιμοποιοῦμε διαφράγματα, τὰ ὁποῖα τοποθετοῦμε μεταξύ τῶν δύο ἠλεκτροδίων, ἡ ἐκμεταλλεῖτομεθα τὸ διαφορετικὸν εἰδικὸν βάρος, ποῦ ἔχουν τὰ ὑγρά τῶν ἠλεκτρολύσεων, ὁπότε τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως δὲν ἀναμιγνύονται.

Ὅταν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν παράγονται ἀέρια προϊόντα (π.χ. ὀξυγόνον, χλώριον, ὑδρογόνον), τότε τὰ συλλέγομε καί τὰ ἀπομακρύνομε μὲ εἰδικὴν διάταξιν.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω διαπιστώνομεν ὅτι ἀναλόγως μὲ τὴν κάθῃ περίπτωση ἀπαιτεῖται καί ἰδιαίτερος τύπος δοχείου. Διὰ τοῦτο εἰς τὴν πρᾶξιν ὑπάρχουν πολλοὶ τύποι. Συνήθως τὸ ἠλεκτρολυτικὸν δοχεῖον ἔχει τὴν μορφήν παραλληλεπιπέδου.

1.3 Ἡλεκτρόδια.

Τὰ ἠλεκτρόδια κατασκευάζονται ἀπὸ τὰ πλέον ἀγώγιμα ὑλικά, στερεὰ ἡ ὑγρά. Οὕτω χρησιμοποιοῦνται μέταλλα (ἰδίως τὰ εὐγενῆ), διάφορα ὀξειδία (ὀξειδιον τοῦ σιδήρου, διοξειδιον τοῦ μολύβδου) καί ὑδράργυρος ἡ τετηγμένα μέταλλα.

Ἀναλόγως μὲ τὸ εἶδος τῆς ἠλεκτρολύσεως καί μὲ τὰ ἀναμενόμενα ἐξ αὐτῆς προϊόντα ἐπιλέγομε τὸ ὑλικὸν κατασκευῆς τῶν ἠλεκτροδίων. Σημασίαν ἐπίσης ἔχουν καί αἱ χημικαὶ ἰδιότητες τοῦ ὑλικοῦ.

Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις τὸ ὑλικὸν καί τὸ σχῆμα τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι ἐξ ἀρχῆς δεδομένα, διότι τὰ ἴδια τὰ ἠλεκτρόδια θά ἀποτελέσουν καί τὸ προϊόν ποῦ θά παραχθῇ (παραγρ. 5·15).

Ἐκεῖ ὅπου τὰ ἠλεκτρόδια δὲν λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν δρᾶ-

σιν, απαιτείται να έχουν κυρίως άντοχήν έναντι του ήλεκτρολύτου και τών προϊόντων τής ήλεκτρολύσεως.

Τά εύγενή μέταλλα χρησιμοποιούνται ως ήλεκτρόδια μόνον εις τās περιπτώσεις, όπου τά άλλα ήλεκτρόδια καταστρέφονται ταχέως ή δέν δίδουν τά επιθυμητά προϊόντα. Τοῦτο δέ λόγω τής ύψηλης των τιμής (παραγρ. 5·9). Οὕτω δι' άλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιεῖται σίδηρος, διὰ θερμά άλκαλικά νικέλιον, διὰ διαλύματα θειικοῦ όξέος μόλυβδος και διὰ τήν παραγωγήν χλωρίου γραφίτης. Ἐπίσης ήλεκτρόδια άπό γραφίτην χρησιμοποιούνται εύρύτατα εις ύδατικά ήλεκτρολυτικά διαλύματα ή εις ήλεκτρολύσεις τετηγμένων άλάτων. Γενικώς εις πολλές βιομηχανίας τήν πλέον εύρυτέραν χρῆσιν έχουν τά ήλεκτρόδια γραφίτου και άνθρακος. Διότι είναι εύθηνή ή πρώτη ύλη κατασκευής των, μορφοποιούνται εύκόλως και είναι άπό ύλικόν άδρανές, τó όποιον δέν διαλύεται, ώστε να μολύνη τά χρησιμοποιούμενα διαλύματα. Διὰ τοῦτο κατωτέρω περιγράφομε μόνον τήν κατασκευήν τών ήλεκτροδίων αύτών.

Κατασκευή τών ήλεκτροδίων γραφίτου και άνθρακος.

Ὡς πρώτη ύλη χρησιμοποιεῖται κώκ έκ πετρελαίου, κώκ ύψικαμίνου, νάφθα, άνθρακίτης, άνθραξ κεράτων, πίσσα, αίθάλη, φυσικός γραφίτης και παρόμοια προϊόντα.

Πρῶτα κονιοποιεῖται τó ύλικόν και άπαλλάσσεται μαγνητικώς άπό τυχόν ψήγματα σιδήρου. Κατόπιν προστίθενται και άλλα ύλικά κυρίως συνδετικά (π.χ. χλωριούχον μαγνήσιον ή χλωριούχον άσβέστιον), άναμιγνύονται υπό ώρισμένην άναλογία, και τó σύνολον πιέζεται εις τύπους και φέρεται πρós έψησιν.

Κατά τήν έψησιν τó ύλικόν θερμαίνεται μέχρι 800°C επί 96 h. Ἐπειτα παραμένει επί 16—24 h εις 1300°C—1350°C, και τέλος ψύχεται μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Ἡ ψύξις αύτή γίνεται βαθμιαίως και διαρκεί 100 h. Ἐάν κατά τήν έψησιν ή θερμοκρασία φθάση εις 2500°C—3000°C, τότε γίνεται πλήρης γραφίτοποίησης.

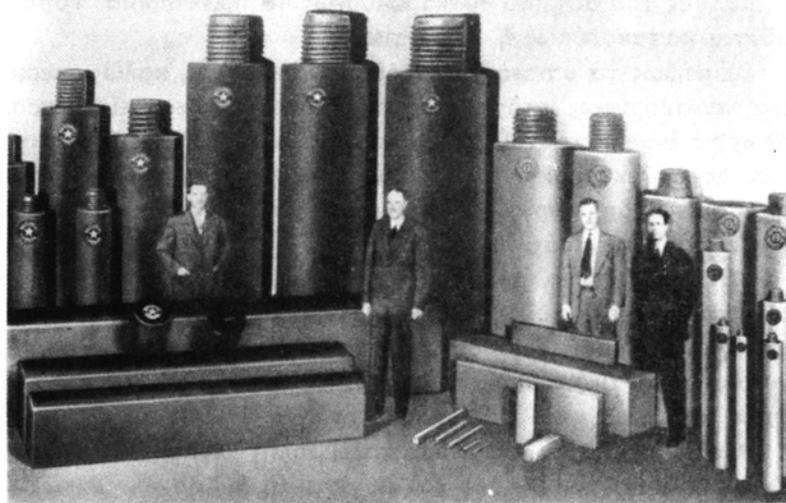
Με τήν έψησιν και ίδίως με τήν γραφίτοποίησιν έπιτυγχά-νεται σημαντική αύξησης τής ήλεκτρικής και θερμικής άγωγιμότητος τών ήλεκτροδίων, έλαττοῦται όμως ή μηχανική άντοχή των

λόγω εμφάνισεως πολλῶν καὶ μεγάλων πόρων. Πρὸς ἐνίσχυσιν τῆς ἀντοχῆς των τὰ ἠλεκτρόδια ἐμποτίζονται συχνὰ μὲ κοινὸν ἄλας (χλωριοῦχον νάτριον), παραφίνην ἢ λινέλαιον.

Ἐνας ἄλλος τύπος ἠλεκτροδίων ἀπὸ ἄνθρακα γίνεται δι' ἀπλῆς ἀναμίξεως τῶν ὑλικῶν καὶ τοποθετήσεώς των ἐντὸς μανδύου ἐκ σιδήρου.

Τὰ ἠλεκτρόδια ἄνθρακος καὶ γραφίτου εἶναι εὐπαθῆ ἔναντι ὀξυγόνου, ἐπειδὴ καίονται εὐκόλως πρὸς μονοξειδιον τοῦ ἄνθρακος (CO) καὶ διοξειδιον τοῦ ἄνθρακος (CO₂).

Ἀναλόγως τῶν ἀναγκῶν καὶ τῆς εἰδικῆς χρήσεώς των, τὰ ὡς ἄνω ἠλεκτρόδια κατασκευάζονται εἰς διάφορα μεγέθη καὶ σχήματα. Εἰς τὸ σχῆμα 1.3 α ἐμφαίνονται ἠλεκτρόδια γραφίτου μεγάλων διαστάσεων χρησιμοποιοῦμενα ὑπὸ ἀμερικανικῆς ἐταιρείας χάλυβος.



Σχ. 1.3 α.

Ἐλεκτρόδια γραφίτου.

Σχῆμα ἠλεκτροδίων.

Διὰ νὰ μὴ χάνεται ἐνέργεια, τὰ ἠλεκτρολυτικὰ δοχεῖα πρέπει νὰ παρουσιάζουν μικρὰν ἠλεκτρικὴν ἀντίστασιν (παράγρ. 1.3). Πρὸς τοῦτο τὰ ἠλεκτρόδια ἔχουν συνήθως μορφήν πλα-

κός. Διὰ νὰ ἔξοικονομηῆται ὑλικόν, συχνά τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι λεπτά ἑλάσματα ἢ ταινίαι καὶ ὅταν τὸ ὑλικόν εἶναι πολύτιμον, τότε ἔχουν μορφήν λεπτοτάτων φύλλων, πλεγμάτων ἢ συρμάτων. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν φέρονται ἐπὶ μὴ ἀγωγῶν ὑλικῶν (ἐπικολημένα ἢ τυλιγμένα ἐπὶ ὑάλου) ἢ ἐπικαλύπτουν εὐτελέστερον ὑλικόν.

Ἐὰν ἡ ἀπόστασις τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι πολὺ μικρὰ καὶ συγχρόνως πρέπει ὁ ἠλεκτρολύτης νὰ κυκλοφορῆ ἐντὸς τοῦ δοχείου, τότε τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι διάτρητα ἑλάσματα ἢ πλέγματα. Τέλος, ὡς ἠλεκτρόδια εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιοῦνται τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου (παράγρ. 3·16), ἢ αἱ διατάξεις θερμάνσεως ἢ ψύξεως, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἑνσωματωμένοι εἰς τὸ δοχεῖον.

Διάταξις, συνδεσμολογία καὶ στερέωσις τῶν ἠλεκτροδίων.

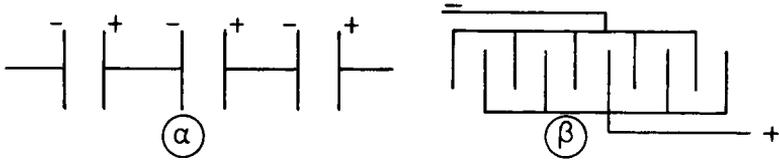
Ἐντὸς τοῦ δοχείου ἠλεκτρολύσεως τὰ ἠλεκτρόδια τοποθετοῦνται κατακόρυφως ἢ ὀριζοντίως.

Συνήθως τὰ στερεὰ ἠλεκτρόδια ἀναρτῶνται, καλῶς στερεωμένα, κατακόρυφως ἐντὸς τοῦ δοχείου ἠλεκτρολύσεως, εἴτε παραλλήλως τὸ ἓνα ἔναντι τοῦ ἄλλου, εἴτε κυκλικῶς. Ἡ ὀριζοντία τοποθέτησις ἠλεκτροδίων ἀπαιτεῖ μεγαλυτέραν μηχανικὴν ἀντοχήν καὶ ἐπομένως δημιουργεῖ μεγαλυτέρας δυσκολίας εἰς τὴν στερέωσιν καὶ τὰς ἐπισκευάς.

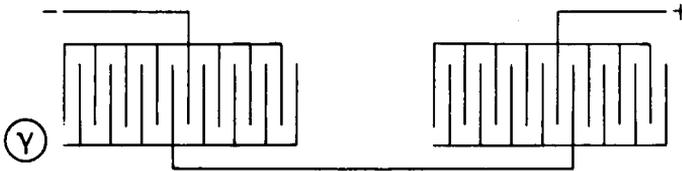
Ἐντὸς ἑνὸς ἠλεκτρολυτικοῦ δοχείου εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπάρχουν περισσότερα τοῦ ἑνὸς ἠλεκτρόδια. Ὁ ἀριθμὸς καὶ τὸ μέγεθος τῶν ἠλεκτροδίων καθορίζεται ἀπὸ τὸ ποσὸν τοῦ διερχομένου ρεύματος, ἐνῶ ἡ ἀπόστασις των πρέπει νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατὸν μικρὰ καὶ νὰ παραμένῃ σταθερά. Ἡ σταθερότης τῶν ἠλεκτροδίων ἐπιτυγχάνεται διὰ παρεμβολῆς μεταξύ των ὑαλίνων ράβδων, τεμαχιδίων μπετόν καὶ ἐν γένει μὴ ἀγωγίμων ὑλικῶν.

Ἡ διάταξις τῶν ἠλεκτροδίων καθορίζεται ἀπὸ τὸν τρόπον συνδέσεώς των μὲ τὴν πηγὴν τοῦ ρεύματος. Οὕτως ἔχομε συνδέσεις ἐν σειρᾷ, ἐν παραλλήλῳ καὶ μικτὰς (σχ. 1·3β). Τὰ ἀπ' εὐθείας μὲ τὴν πηγὴν συνδεόμενα ἠλεκτρόδια ὀνομάζονται κύρια.

Πρέπει ὁμως ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐν σειρᾷ συνδεομένων ἠλεκτροδίων νὰ καλύπτῃ τὴν διατιθεμένην ὑπὸ τοῦ δικτύου συνεχῆ τάσιν. Διὰ τοῦτο με-



(α) Σύνδεσις ἠλεκτροδίων ἐν σειρᾷ. (β) Σύνδεσις ἠλεκτροδίων ἐν παραλλήλῳ.

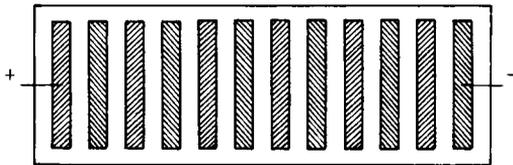


(γ) Μικτή σύνδεσις ἠλεκτροδίων.

Σχ. 1·3β.

Διάφοροι τρόποι συνδέσεως ἠλεκτροδίων.

ταξὺ τῶν κυρίων ἠλεκτροδίων τοποθετοῦνται καὶ τὰ βοηθητικὰ ἠλεκτρόδια (σχ. 1·3 γ). Αὐτὰ δὲν συνδέονται ἀπ' εὐθείας μετὰ τὴν πηγὴν τοῦ ρεύματος, ἀλλὰ φορτίζονται ἐκ τῆς μιᾶς πλευρᾶς των θετικῶς καὶ ἐκ τῆς ἄλλης ἀρνητικῶς λόγω τῆς διελεύσεως τοῦ ρεύματος. Ἡ ὅλη διάταξις τοῦ ἠλε-



Σύνδεσις μετὰ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων.

Σχ. 1·3 γ.

κτρολυτικοῦ δοχείου μετὰ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων δύναται νὰ παραβληθῆ μετὰ πολλὰ μικρότερα δοχεῖα συνδεδεμένα ἐν σειρᾷ, περιέχοντα δηλαδή δύο ἠλεκτρόδια μόνον ἀνά δοχεῖον).

Πλεονεκτήματα τῶν ἀνευ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων διατάξεων

- 1) Εὐκολώτερα λειτουργία καὶ ἐπιτήρησις αὐτῶν.
- 2) Ὀλιγώτεροι περιπτώσεις βλαβῶν.
- 3) Χαμηλὸν κόστος λειτουργίας.
- 4) Ὑψηλότερα ἀπόδοσις ρεύματος.

Μειονεκτήματα :

- 1) Όλιγον μεγαλύτερα κατανάλωσις ενέργειας (λόγω του μεγάλου αριθμού διαφορετικῶν ἀντιστάσεων).
- 2) Μεγαλύτερος ἀριθμὸς ἀγωγῶν, ἠλεκτροδίων καὶ σημείων συνδέσεως.

Πλεονεκτήματα εἰς τὰς διατάξεις μετὰ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων :

- 1) Μικροτέρα ἐνεργειακὴ ἀπαιτήσις λόγω μικροτέρων ἀντιστάσεων.
- 2) Πολὺ ὀλιγώτερα σημεία ἐπαφῆς.

Μειονεκτήματα :

- 1) Ἡ διάταξις ἀπαιτεῖ μεγαλύτεραν παρακολούθησιν κατὰ τὴν λειτουργίαν.
- 2) Ἀπαιτεῖ ἐπίσης ἠλεκτρόδια τῶν αὐτῶν διαστάσεων καὶ τῆς αὐτῆς συστάσεως.
- 3) Ἐμφανίζει ἀπόδοσιν ρεύματος κάπως μικροτέραν.

Σύνδεσις ἠλεκτροδίων καὶ ἀγωγῶν.

Ἐνα σπουδαιότατον σημεῖον, τὸ ὁποῖον συχνὰ παραμελεῖται, εἶναι ἡ ὀρθὴ σύνδεσις τῶν ἠλεκτροδίων πρὸς τοὺς ἀγωγούς προσαγωγῆς τοῦ ρεύματος. Μὲ αὐτὴν πρέπει νὰ ἐξασφαλίζεται καλὴ καὶ διαρκὴς ἐπαφὴ μεταξὺ ἠλεκτροδίων καὶ ἀγωγῶν, ὥστε νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἀπώλεια ρεύματος καὶ ἡ δημιουργία παρασιτικῶν ρευμάτων. Μία κακὴ ἐπαφὴ δυνατὸν νὰ καταστήσῃ ἀντιοικονομικὴν τὴν λειτουργίαν μιᾶς κατὰ τὰ ἄλλα πολὺ καλῆς ἠλεκτρολυτικῆς μεθόδου.

Ἐὰν λ.χ. ἀπαιτῆται τάσις 4 V δι' ἕνα δοχεῖον, ἀπὸ τὸ ὁποῖον διέρχεται ρεῦμα 2000 A, τότε μία ἐπὶ πλέον ἀντίστασις 0,001 Ω ἀπαιτεῖ μίαν ἐπὶ πλέον τάσιν $2000 \times 0,001 = 2$ V, δηλαδὴ αὐξάνει τὴν ἀπαιτήσιν εἰς ἐνέργειαν κατὰ 50%. (Ἀρχικῶς ἀπαιτουμένη ἐνέργεια : $E = V \cdot I = 4 \times 2000 = 8000$ W. Ἐπὶ πλέον $= 2 \times 2000 = 4000$ W).

Δι' αὐτὸ τὰ ἠλεκτρόδια συνδέονται μετὰ τοῦ ἀγωγοῦ προσ-

αγωγής εις περισσότερα από ένα σημεία, ώστε ή αντίσταση να είναι όσον τὸ δυνατὸν μικροτέρα.

Γενικῶς τὰ ηλεκτρόδια εἴτε ἀποτελοῦν τὴν πρώτην ὕλην ἢ τὸ προϊόν τῆς ηλεκτρολύσεως καὶ συνεπῶς πρέπει νὰ ἀντικαθίστανται διαρκῶς, εἴτε παραμένουν ἀδρανῆ καὶ ἀποτελοῦν μόνιμον τμήμα τῆς ὅλης διατάξεως.

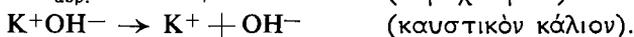
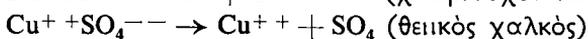
Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἀπαιτεῖται ἀπλοῦς τρόπος συνδέσεως, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν μονιμωτέρα κατασκευή.

Δι' ἀπλᾶς συνδέσεις χρησιμοποιοῦνται κοχλίας (βίδες), ἐλατήρια ἢ κολλάρα. Εἰς ηλεκτρόδια γραφίτου κατασκευάζεται τὸ σπείρωμα ἐπὶ τοῦ ηλεκτροδίου καὶ κοχλιοῦται ὀλόκληρον (σχ. 1·3 α). Ἐπίσης καλὴ ἐπαφή μετὰ τὸ ηλεκτρόδιον ἐπιτυγχάνεται δι' ἐνσωματώσεως μεταλλικῶν ἐπαφῶν κατὰ τὴν χύτευσίν του.

Εἰς μικρὰς ἐγκαταστάσεις ἢ προσαγωγή τοῦ ρεύματος γίνεται μετὰ καλώδια, ἐνῶ εἰς μεγαλυτέρας χρησιμοποιοῦνται ὡς ἀγωγοὶ ράβδοι χαλκοῦ (μπάρες) (σχ. 3·19 α).

1·4 Πορεία τῆς ηλεκτρολύσεως γενικά.

Ἐὰν εἰς τὸ ὕδωρ διαλύσωμε βάσιν, ἄλας ἢ ὀξύ, τοῦτο χωρίζεται εἰς δύο τμήματα ἠλεκτρικῶς φορτισμένα, τὰ ὅποια καλοῦνται *ἰόντα*. Τὸ θετικῶς φορτισμένον ἰὸν καλεῖται *κατιόν*, ἐνῶ τὸ ἀρνητικῶς φορτισμένον *ἀνιόν*. Ὁ χωρισμὸς αὐτὸς καλεῖται *ἠλεκτρολυτικὴ διάσπασις* καὶ ἐπέρχεται αὐτομάτως μετὰ τὴν διάλυσιν. Π.χ.



Εἰς τὴν περίπτωσιν π.χ. τοῦ NaCl τὰ ἰόντα Na^+ καὶ Cl^- προϋπάρχουν ἤδη εἰς στερεὰν κατάστασιν. Ὁ κρυσταλλὸς δηλαδή τοῦ NaCl ἀποτελεῖται ἀπὸ ἰόντα νατρίου (Na^+) καὶ ἰόντα χλωρίου (Cl^-), τὰ ὅποια συγκρατοῦνται μεταξύ των λόγω ἰσχυρῶν ἠλεκτροστατικῶν ἔλξεων.

Ἡ συγκρατοῦσα δύναμις ἔλξεως μεταξύ τῶν δύο ἰόντων δίδεται ἀπὸ τὸν τύπον τοῦ Coulomb:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon r^2}, \quad (1)$$

ὅπου F ἡ συγκρατοῦσα δύναμις, q_1 καὶ q_2 τὰ ἠλεκτρικὰ φορτία, ϵ ἡ διηλεκτρικὴ σταθερά, τοῦ μέσου καὶ r ἡ ἀπόστασις μεταξύ τῶν φορτίων (ἐνταῦθα τῶν ἰόντων). Ἀπὸ τὸν ἀνωτέρω τύπον διαπιστοῦται ὅτι ὅσον αὐξάνει ἡ διηλεκτρικὴ σταθερά, τόσο ἐλαττοῦται ἡ συγκρατοῦσα δύναμις (ἐλκτική). Ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ εἰς τὸ κενὸν καὶ εἰς τὸν ἀέρα ἔχει τιμὴν 1. Εἰς ὅλα τὰ ἄλλα σώματα εἶναι μεγαλυτέρα (π.χ. εἰς τὸ ὕδωρ εἶναι 81). Μόλις λοιπὸν διαλυθῇ τὸ NaCl εἰς τὸ ὕδωρ, αὐτὸ προσφύεται εἰς τὰ ἰόντα τοῦ ἄλατος.

Ἡ δύναμις ἑλξέως ἐπομένως γίνεται 81 φορές μικροτέρα, με ἀποτέλεσμα τὰ ἰόντα νὰ παύσουν νὰ συγκρατοῦνται ἰσχυρῶς μεταξύ των καὶ νὰ κινουῦνται ἐλευθέρως ἐντὸς τοῦ διαλύματος.

Ἐὰν τώρα εἰς αὐτὸ τὸ διάλυμα ἐμβαπτισθοῦν δύο ἠλεκτρόδια συνδεδεμένα μέσω ἀγωγῶν με πηγὴν συνεχοῦς ρεύματος, τότε τὰ κατιόντα ἔλκονται πρὸς τὸν ἀρνητικὸν πόλον (ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον ἢ κάθοδον), ὅπου καὶ ἀποτίθενται (ἀποθέτουν τὸ φορτίον των ἐξουδετεροῦμενα καὶ ἐλευθεροῦνται ὡς μόριον). Ἀντιστοίχως τὰ ἀνιόντα ἔλκονται πρὸς θετικὸν πόλον (ἀνοδος), ὅπου καὶ ἀποτίθενται. Ὁ χῶρος γύρω ἀπὸ τὸ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον (κάθοδον) λέγεται *καθοδικὸς* καὶ ὁ ἀντίστοιχος γύρω ἀπὸ τὴν ἀνοδὸν λέγεται *ἀνοδικός*.

1 · 5 Ἡλεκτροχημικὸν δυναμικόν.

Γενικὰ - Ἡμιστοιχεῖα.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἐκ χημικῶν δράσεων παράγεται ἠλεκτρικὸν ρεῦμα.

Γενικῶς, ἐὰν ἓνα μέταλλον ἐμβαπτισθῇ εἰς διάλυμα ἢ τήγμα ἰόντων τοῦ αὐτοῦ ἢ ἄλλου μετάλλου, τότε ἀναπτύσσεται διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξύ τοῦ διαλύματος (ἢ τοῦ τήγματος) καὶ τοῦ μετάλλου (ἠλεκτροδίου). Τὸ σύστημα αὐτὸ μετάλλου - τήγματος ἢ διαλύματος καλεῖται *ἡμιστοιχεῖον*, ἡ δὲ διαφορὰ δυναμικοῦ καλεῖται *τάσις* ἢ *δυναμικὸν* τοῦ ἡμιστοιχείου.

Διαφορὰ δυναμικοῦ ἀναπτύσσεται ἐπίσης καὶ μεταξύ ἑνὸς ἀερίου διοχετευομένου εἰς διάλυμα καὶ τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον διοχετεύεται τὸ ἀέριον. Διὰ νὰ ὑπάρξῃ ὅμως στερεὸν ἠλεκτρόδιον εἰς αὐτὴν τὴν περίπτωσιν, ἐμβαπτίζομεν εἰς τὸ διάλυμα

ένα σύρμα πλατίνης. Ἐντὸς τοῦ διαλύματος ἐμβαπτίζομε καὶ σωλῆνα κεκαμμένον πρὸς τὰ ἄνω καὶ ἀπὸ τὸ ἄλλο ἄκρον τοῦ σωλῆνος διαβιβάζομε τὸ ἀέριον (π.χ. χλώριον). Αὐτὸ ἀνερχόμενον ροφεῖται ἐπὶ τῆς πλατίνης, ἢ ὁποῖα ἔτσι καλύπτεται ἀπὸ στρώμα χλωρίου καὶ κατ' οὐσίαν ἔχομε τὸ ἠλεκτρόδιον χλωρίου. Ἐὰν τὸ διάλυμα εἶναι ἀραιὸν διάλυμα χλωριούχου νατρίου, τότε ἔχομε σχηματίσει τὸ ἡμιστοιχεῖον χλωρίου - χλωριόντων, δεδομένου ὅτι τὸ διάλυμα χλωριούχου νατρίου περιέχει χλωριόντα (Cl^-).

Ἐὰν δύο ἡμιστοιχεῖα συνδυασθοῦν, ἀποτελοῦν ἓνα *γαλβανικὸν στοιχεῖον* ἢ ἀπλῶς *στοιχεῖον*. Ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ ἐμφανίζεται εἰς τὸ στοιχεῖον μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἓνα ἀποτελεῖ τὸν θετικὸν καὶ τὸ ἄλλο τὸν ἀρνητικὸν πόλον. Τὰ ἠλεκτρόδια ἑνὸς στοιχείου, ὡς ἐλέχθη, δυνατὸν νὰ εἶναι ἀέρια, ὕγρα ἢ στερεά, χωρὶς νὰ εἶναι ἀπαραίτητον καὶ τὰ δύο ἠλεκτρόδια νὰ ἔχουν ἐμβαπτισθῆ πάντοτε εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα.

Ἐφ' ὅσον τὸ κάθε ἠλεκτρόδιον τοποθετεῖται εἰς ἰδιαιτέρον διάλυμα, πρέπει νὰ ἀποκατασταθῆ ἠλεκτρικὴ ἐπαφὴ μεταξὺ τῶν δύο διαλυμάτων. Αὐτὸ ἐπιτυγχάνεται: 1ον) Δι' ἠλεκτρολυτικοῦ συνδέσμου. 2ον) Διὰ χωρισμοῦ τῶν δύο διαλυμάτων μὲ πορώδες διάφραγμα, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει μὲν τὴν ἀνάμιξιν τῶν ἀλλὰ ὄχι καὶ τὴν ἠλεκτρικὴν ἐπαφὴν τῶν δύο διαλυμάτων, ἢ ὁποῖα ἀποκαθίσταται μέσω τῶν πόρων τοῦ διαφράγματος.

Εἰς ἓνα ἡμιστοιχεῖον ἢ διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ τοῦ μετάλλου καὶ τοῦ διαλύματος τῶν ἰόντων του (ἢ τήγματος) ὀφείλεται εἰς τὴν ἠλεκτρικὴν φόρτισιν τοῦ μετάλλου. Ἄν θεωρήσωμεν ἓνα ἡμιστοιχεῖον μετάλλου - διαλύματος ἰόντων τοῦ αὐτοῦ μετάλλου, π.χ. ψευδάργυρον ἐμβαπτισμένον εἰς ἀραιὸν διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου, τότε παρατηροῦμεν ὅτι τὸ μέταλλον φορτίζεται ἀρνητικῶς, ἐνῶ τὸ διάλυμα θετικῶς. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν τάσιν, τὴν ὁποίαν ἔχει ὁ ψευδάργυρος (μέταλλον), μόνις ἐμβαπτισθῆ εἰς τὸ διάλυμα νὰ ἐκπέμπη ἰόντα ψευδαργύρου. Ἡ τάσις αὕτη καλεῖται *ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις* τοῦ ψευδαργύρου. Τὰ ἰόντα τοῦ ψευδαργύρου, πού ἐκπέμπονται εἰς τὸ διάλυμα, εἶναι θετικῶς φορτισμένα (Zn^{++}) καὶ ἐπομένως ἐγκαταλείπονται εἰς τὸ μέταλλον ἀντίστοιχα ἀρνητικὰ φορτία. Οὕτω τὸ μέταλλον φορτίζεται ἀρνητικῶς. Ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ ὑπάρχουσα ἀρχι-

κῶς συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ μετάλλου εἰς τὸ διάλυμα, εἰς τὸ ὁποῖον ἐμβαπτίζεται τὸ ἠλεκτρόδιον τοῦ μετάλλου, τόσον δυσκολώτερον ἐκπέμπονται ἰόντα ἐκ τοῦ ἠλεκτροδίου πρὸς τὸ διάλυμα καὶ ἐπομένως τόσον μικρότερα εἶναι ἢ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις τοῦ μετάλλου. Ἄρα τόσον μικρότερον εἶναι καὶ τὸ δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου. Δηλαδή διὰ τὸ ἴδιον σύστημα μετάλλου-διαλύματος ἰόντων του, ἡ τάσις μεταβάλλεται μὲ τὴν συγκέντρωσιν.

Διὰ νὰ εἶναι δυνατὸν νὰ συγκρίνωμε τὰ δυναμικὰ τῶν ἡμιστοιχείων διαφόρων μετάλλων καὶ διαλυμάτων τῶν ἰόντων των, πρέπει νὰ ἔχωμε τὴν αὐτὴν ἰσοδύναμον συγκέντρωσιν διαλυμάτων. Ἡ συγκέντρωσις αὐτὴ καθωρίσθη διεθνῶς νὰ λαμβάνεται διὰ συστήματα μετάλλων (ὑγρῶν ἢ ἀερίων)—διαλύματος κανονικότητος 1, ὅπου δηλαδή εἰς τὸ λίτρον τοῦ διαλύματος περιέχεται ἓνα γραμμοῖσοδύναμον ἰόντων μετάλλου ἢ ἀερίου ἢ ὑγροῦ. Ἐπειδὴ δὲ ἐπιδρᾶ εἰς τὴν διαφορὰν δυναμικοῦ καὶ ἡ θερμοκρασία, καθωρίσθη διὰ τὴν σύγκρισιν νὰ λαμβάνεται 25°C. Τὸ δυναμικὸν τῶν ἡμιστοιχείων διὰ 25°C καὶ κανονικότητα διαλύματος 1 καλεῖται *κανονικὸν δυναμικὸν* καὶ ἔχει μίαν ὠρισμένην τιμὴν διὰ κάθε ἓνα σύστημα μετάλλου-διαλύματος ἢ ἀερίου-διαλύματος. Διὰ πᾶσαν ἄλλην συγκέντρωσιν ἢ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ εὐρίσκεται διὰ τύπου τοῦ Nernst :

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log C, \quad (2)$$

ὅπου E τὸ δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου μετάλλου διαλύματος συγκεντρώσεως C, E₀ τὸ κανονικὸν δυναμικὸν, n τὸ σθένος τοῦ μετάλλου (παράγρ. 1.6 παράδειγμα τοῦ ὑπολογισμοῦ τοῦ n καὶ τοῦ E).

Ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας εἶναι μικρὰ καὶ διὰ μικρὰς μεταβολὰς τῆς θεωρεῖται ἀμελητέα.

1.6 Ἡλεκτροδιακὴ σειρά τῶν στοιχείων.

Ἐὰν τὰ κανονικὰ δυναμικὰ τῶν μετάλλων καταταγοῦν κατὰ αὐξουσαν θετικὴν τιμὴν, τότε προκύπτει ἡ *ἠλεκτροδιακὴ σειρά τῶν μετάλλων* (Πίναξ 1).

Αἱ τιμαὶ τοῦ Πίνακος εἶναι σχετικαί, διότι βασίζονται εἰς τὸ κανονικὸν δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον καθωρίσθη συμβατικῶς ὡς ἴσον μὲ τὸ μηδὲν (παράγρ. 1.7).

Μὲ ἀντιδράσεις ἀναλόγους πρὸς τὰς ἀντιδράσεις τῶν μετάλλων παράγουν τάσιν καὶ τὰ ἡμιστοιχεῖα ἀμετάλλων, π.χ. τὸ

Π Ι Ν Α Κ Σ 1

Ήλεκτροδιακή σειρά τών μετάλλων

Στοιχείον	Ήλεκτροχημική (**) δράσις	E_0 (*)
Λίθιον	Li/Li ⁺	— 3,0 Volt
Άσβέστιον	Ca/Ca ⁺⁺	— 2,95 »
Κάλιον	K/K ⁺	— 2,92 »
Νάτριον	Na/Na ⁺	— 2,71 »
Μαγνήσιον	Mg/Mg ⁺⁺	— 2,4 »
Βηρύλλιον	Be/Be ⁺⁺	— 1,7 »
Άργίλιον	Al/Al ⁺⁺⁺	— 1,69 »
Μαγγάνιον	Mn/Mn ⁺⁺	— 1,1 »
Ψευδάργυρος	Zn/Zn ⁺⁺	— 0,76 »
Χρώμιον	Cr/Cr ⁺⁺⁺	— 0,7 »
Χρώμιον	Cr/Cr ⁺⁺	— 0,56 »
Σίδηρος	Fe/Fe ⁺⁺	— 0,44 »
Κάδμιον	Cd/Cd ⁺⁺	— 0,40 »
Κοβάλτιον	Co/Co ⁺⁺	— 0,28 »
Νικέλιον	Ni/Ni ⁺⁺	— 0,25 »
Κασσίτερος	Sn/Sn ⁺⁺	— 0,14 »
Μόλυβδος	Pb/Pb ⁺⁺	— 0,13 »
Ύδρογόνον	H ₂ /2H ⁺	0
Άντιμόνιον	Sb/Sb ⁺⁺⁺	+ 0,20 »
Χαλκός	Cu/Cu ⁺⁺	+ 0,35 »
Ύδράργυρος	Hg/Hg ⁺	+ 0,79 »
Άργυρος	Ag/Ag ⁺	+ 0,81 »
Χρυσός	Au/Au ⁺	+ 1,5 »
Λευκόχρυσος	Pt/Pt ⁺⁺	+ 1,6 »

(*) Από μερικούς συγγραφείς χρησιμοποιείται ή αντίθετος σύμβασις, ήτοι τά άνω του ύδρογόνου στοιχεία θεωρούνται με θετικόν δυναμικόν και τά κάτω με άρνητικόν.

(**) Η παράστασις Mg/Mg⁺⁺ σημαίνει ήλεκτρόδιον μαγνησίου έμβαπτισμένον εις διάλυμα περιέχον ίοντα μαγνησίου (ήτοι τó ήμιστοιχείον μαγνησίου), δηλαδή διάλυσιν μετάλλου Mg υπό έκπομπήν 2e (ήλεκτρόνια).

Τὸ δυναμικὸν τοῦ λιθίου ὡς πρὸς τὸ ἡμιστοιχείον τοῦ ὑδρογόνου εἶναι 3 V. Τὸ μείον τίθεται κατὰ σύμβασιν, διότι τὸ Li συνδυαζόμενον μὲ τὸ ὑδρογόνον ἀποτελεῖ τὸν ἀρνητικὸν πόλον τοῦ στοιχείου. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει μὲ τὸ Al, Zn κ.λπ. Ἀντιθέτως τὸ ἡμιστοιχείον χαλκοῦ συνδυαζόμενον μὲ τὸ ἡμιστοιχείον ὑδρογόνου ἀποτελεῖ τὸν θετικὸν πόλον τοῦ στοιχείου, τὸ ὁποῖον ἔχει τάσιν 0,35 V.

στοιχείου $Cl_2/Cl//J-/J_2$). Ἐὰν τὰ δυναμικὰ τούτων καταταγοῦν κατὰ αὐξουσαν θετικὴν τιμὴν προκύπτει ὁ Πίναξ 2.

Π Ι Ν Α Ξ 2

Ἡλεκτροδιακὴ σειρὰ τῶν ἀμετάλλων

Στοιχείον	Ἡλεκτροχημικὴ δρᾶσις	E_0 (Volt)
Te	Te/Te^{--}	- 0,92
Se	Se/Se^{--}	- 0,78
S	S/S^{--}	- 0,51
J	$J_2/2J^-$	- 0,54
Br	$Br_2/2Br^-$	+ 1,07
Cl	$Cl_2/2Cl^-$	+ 1,36
F	$F_2/2F^-$	+ 2,85

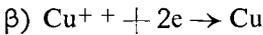
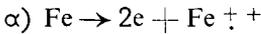
Ἡμιστοιχεῖα δύνανται νὰ προκύψουν μέσω πάσης χημικῆς δράσεως, κατὰ τὴν ὁποῖαν ἀνταλλάσσονται φορτία.

Ἐκ τοῦ Πίνακος 1 προκύπτουν τὰ ἑξῆς :

α) Ὅσον περισσότερο ἀρνητικὸν δυναμικὸν ἔχει ἓνα ἡμιστοιχείον, τόσο ἀγενέστερον εἶναι τὸ μέταλλον καὶ τόσο μεγαλύτεραν τάσιν σχηματισμοῦ ἐνώσεων ἐμφανίζει. Λ.χ. τὸ κάλιον εἶναι ἀγενέστερον τοῦ ψευδαργύρου καὶ διὰ τοῦτο ἀντιδρᾶ ἀκόμη καὶ μὲ τὸ ὕδωρ. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐκλύεται ὑδρογόνον καὶ ἐλευθερώνεται μέγα ποσὸν θερμότητος. Λόγω δὲ τῆς θερμότητος τὸ ὑδρογόνον ἀναφλέγεται καὶ καίεται. Ἀντιθέτως ὁ ψευδάργυρος δὲν ἀντιδρᾶ.

Τὰ ἀγενέστερα μέταλλα ἐκτοπιζοῦν ἀπὸ διαλύματα τὰ εὐγενέστερα. Οὕτω σίδηρος (π.χ. μία πρόκα) ἐμβαπτιζόμενος εἰς

διάλυμα θειικού χαλκού διαλύεται και έκτοπιζει αντίστοιχον ποσόν χαλκού εκ του διαλύματος. Το ποσόν αυτό αποβάλλεται και επικάθεται επί του χαλκού. Ούτω γίνεται επικάθκωσις του σιδήρου. Η ηλεκτροχημική αυτή δράσις παρίσταται κατά δύο στάδια :



ολική δράσις : $\text{Fe} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$.

Το e παριστᾶ ἓνα ἠλεκτρόνιον.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συμπεραίνομεν ὅτι ὅλα γενικῶς τὰ μέταλλα, πού εὐρίσκονται εἰς τὸν Πίνακα 1 ἄνω τοῦ H_2/H^+ έκτοπιζοῦν τὰ H^+ ἐκ διαλυμάτων : διαλύονται δηλαδὴ εἰς τὰ ὀξέα, ἐνῶ συγχρόνως ἐκλύουν ὕδρογόνον. Τοῦτο δὲν συμβαίνει μὲ τὰ κάτω τοῦ H_2 μέταλλα.

Δυνάμεθα ἐπίσης νὰ ὑπολογίσωμεν ἀπὸ τὸν Πίνακα 1 τὸ δυναμικὸν ἐνὸς ἡμιστοιχείου, τὸ ὁποῖον συνίσταται ἀπὸ μέταλλον ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα ἰόντων τοῦ ἰδίου μετάλλου. Τὸ διάλυμα εἶναι δυνατὸν νὰ ἔχη οἴανδήποτε συγκέντρωσιν.

Ἐστω π.χ. τὸ ἡμιστοιχεῖον ψευδαργύρου ἢ τοῦ ψευδάργυρος ἐμβαπτισμένος εἰς διάλυμα ἰόντων ψευδαργύρου συγκεντρώσεως 0,1. Δι' ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου (2) ἔχομε :

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log C,$$

ὅπου $E_0 = -0,76$ (Πίναξ 1)

$$n = 2 \text{ (ἐκ τῆς δράσεως τοῦ ἡμιστοιχείου } \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e,$$

διαπιστοῦται ὅτι λαμβάνουν μέρος 2 ἠλεκτρόνια καὶ ἐπομένως τὸ σθένος εἶναι 2 :

$$C = 0,1, \text{ ὁπότε } \log C = -1 \text{ καὶ τελικῶς}$$

$$E = -0,76 + \frac{0,059}{2} \times (-1) = -0,7895 \text{ V.}$$

1.7 Γαλβανικά στοιχεία.

Γαλβανικά στοιχεία καλοῦνται αἱ διατάξεις, εἰς τὰς ὁποίας παράγεται συνεχὲς ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ἐκ χημικῶν (ἢ σπανιότερον) ἐκ φυσικῶν δράσεων.

Ἐφηρμοσμένη Ἠλεκτροχημεία.

Ἕνα γαλβανικὸν στοιχεῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα, π.χ. $Zn/Zn^{++} // Cu^{++}/Cu$.

Δηλαδή ἐδῶ ἔχομε δύο ἠλεκτρόδια, ἓνα ἀπὸ ψευδάργυρον ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα ἰόντων ψευδαργύρου (π.χ. χλωριούχου ψευδαργύρου) καὶ ἓνα ἀπὸ χαλκὸν ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα ἰόντων χαλκοῦ (π.χ. θειικοῦ χαλκοῦ). Τὰ δύο διαλύματα δὲν συγκοινωνοῦν, ἀλλὰ συνδέονται ἠλεκτρικῶς μέσω πορώδους διαφράγματος ἢ μὲ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν σύνδεσμον. Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν τὰ δύο διαλύματα εὐρίσκονται εἰς χωριστὰ δοχεῖα. Εἰς τὸ κάθε διάλυμα εἶναι ἐμβαπτισμένον ἓνα σκέλος σωληνίσκου σχήματος Π. Ὁ σωληνίσκος εἶναι πλήρης μὲ διάλυμα χλωριούχου καλίου (KCl). Εἰς τὸ σύστημα αὐτὸ τῶν δύο ἡμιστοιχείων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν στοιχεῖον, ἀρνητικὸς πόλος εἶναι τὸ πλεόν ἠλεκτροαρνητικὸν μέταλλον, δηλαδή ὁ ψευδάργυρος καὶ θετικὸς πόλος εἶναι ὁ χαλκός. Ὁ ψευδάργυρος εἰς τὸν Πίνακα 1 εὐρίσκεται ἀνω τοῦ χαλκοῦ. Τοῦτο ἰσχύει δι' ὅλους τοὺς συνδυασμοὺς καὶ μεταξὺ τῶν δύο διδομένων Πινάκων. Εἰς τὸν ἀρνητικὸν πόλον ἔχομε διάλυσιν μετάλλου ψευδαργύρου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν: $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$, ἐνῶ εἰς τὸν θετικὸν πόλον ἔχομε ἀπόθεσιν χαλκοῦ ἐκ τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Γενικῶς ὁ ἀρνητικὸς πόλος εἶναι πάντοτε τὸ πλεόν ἠλεκτροαρνητικὸν ἡμιστοιχεῖον καὶ κατὰ τὴν γραφικὴν παράστασιν ὀλοκλήρου τοῦ στοιχείου τίθεται ἀριστερά. Οὕτω π.χ. εἰς στοιχεῖον Mn/Mn^{++} ($E_o = -1,1$) Te/Te^{--} ($E_o = -0,92$) τὸ πλεόν ἠλεκτροαρνητικὸν εἶναι τὸ Mn, ἄρα θὰ εἶναι συγχρόνως καὶ ὁ ἀρνητικὸς πόλος. Τὸ στοιχεῖον γράφεται $Mn/Mn^{++} // Te^{--}/Te$. Πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ δυναμικοῦ τοῦ στοιχείου θεωροῦμε τὰ δυναμικὰ τῶν συμμετεχόντων ἡμιστοιχείων καὶ τὴν ὀλικὴν δρᾶσιν. Διὰ τὸ ὡς ἄνω στοιχεῖον ψευδαργύρου, χαλκοῦ ἔχομε:

$$\text{Τάσις ἡμιστοιχείου } Zn: E_- = E_o^- + \frac{0,059}{n} \log C_-$$

(τὸ πλὴν σημαίνει ἀρνητικὸν πόλον).

$$\text{Τάσις ἡμιστοιχείου } Cu: E_+ = E_o^+ + \frac{0,059}{n} \log C_+$$

(τὸ σὺν σημαίνει θετικὸν πόλον).

Ἐὰν ἐκ τοῦ δυναμικοῦ τοῦ θετικοῦ πόλου ἀφαιρέσωμε τὸ δυναμικὸν

τοῦ ἀρνητικοῦ πόλου, ἔχομε τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου (E_{στοιχ.}), δηλαδή :

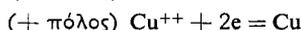
$$E_{\text{στοιχ.}} = E_+ - E_- = (E_{o^+} + \frac{0,059}{n} \log C_+) - (E_{o^-} + \frac{0,059}{n} \log C_-) = \\ = E_{o^+} - E_{o^-} + \frac{0,059}{n} \log \frac{C_+}{C_-}, \quad (3)$$

ὅπου E_{o⁺} ἐκ τοῦ Πίνακος (1) + 0,35 V κανονικὸν δυναμικὸν ἡμιστοιχείου Cu
E_{o⁻} ἐκ τοῦ Πίνακος (1) - 0,76 V κανονικὸν δυναμικὸν ἡμιστοιχείου Zn, ἄρα
E_{o⁺} - E_{o⁻} = 0,35 - (-0,76) = + 1,11 V.

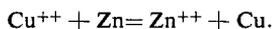
Ὁ ὅρος $\frac{0,059}{n} \log \frac{C_+}{C_-}$ μηδενίζεται, ἔάν C₊ = C₋.

Ἐὰν εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός, τότε λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν εἰς τὸν ὑπολογισμὸν.

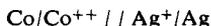
Ἡ τιμὴ τοῦ n ἐδῶ εἶναι 2, διότι τὰ μέταλλα εἶναι δισθενῆ καὶ αἱ ἐπιμέρους δράσεις εἰς τοὺς πόλους εἶναι :



καὶ ἡ ὅλική δρᾶσις :



Ἐὰν ἔχωμε στοιχεῖον ἀποτελούμενον ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα διαφορετικοῦ σθένους, π.χ.



καὶ εἶναι ἡ συγκέντρωσις C₋ = 0,1 (Co⁺⁺) καὶ C₊ = 1 (Ag⁺),

τότε ἡ συνολικὴ δρᾶσις προκύπτουσα ἐκ τῶν δύο μερικῶν :



εἶναι Co + 2Ag⁺ = Co⁺⁺ + 2Ag.

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ μὲν n τοῦ τύπου (3) εἶναι πάλιν 2, ὡς φαίνεται ἀπὸ τὰς ἐπιμέρους δράσεις, ἀλλὰ ἡ συγκέντρωσις C₊ εἰς τὸν τύπον (3) πρέπει νὰ ὑψωθῇ εἰς τὸ τετράγωνον, διότι εἰς τὴν ὅλικήν δρᾶσιν ὁ Ag ἔχει τὸν συντελεστὴν 2. Καὶ τὸ ὅλικόν δυναμικὸν τῶν στοιχείων βᾶσει καὶ τοῦ Πίνακος 1 εἶναι :

$$E = E_{o^+} - E_{o^-} + \frac{0,059}{n} \log \frac{C_+^2}{C_-} \\ = + 0,81 - (-0,28) + \frac{0,059}{2} \log \frac{1^2}{0,1} = 1,09 + \frac{0,059}{2} \\ = 1,09 + 0,0295 = 1,1195 \text{ V.}$$

1·8 Μέτρησις δυναμικῶν, κανονικὰ ἡμιστοιχεῖα, συσκευαί.

Τὴν τάσιν ἑνὸς στοιχείου δυνάμεθα νὰ τὴν μετρήσωμε καὶ

πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ συσκευαί, αἱ ὅποια περιγράφονται κατωτέρω, δυνάμεθα ὅμως καὶ νὰ τὴν ὑπολογίσωμε. Διὰ τὸν ὑπολογισμόν χρησιμοποιοῦμε τὸν τύπον τοῦ Nernst (τύπος 2). Χρειαζονται ὅμως διὰ τὸν ὑπολογισμόν αὐτὸν τὰ κανονικὰ δυναμικὰ τῶν ἡμιστοιχείων, τὰ ὅποια ἀποτελοῦν τὸ στοιχείον. Αὐτὰ ἔπρεπε νὰ μετρηθοῦν καὶ ἐπομένως ἐχρησιμοποιήθησαν πάλιν αἱ εἰδικαὶ συσκευαὶ πρὸς μέτρησίν των. Τέλος πρέπει νὰ ἀναφερθῆ ὅτι, ὅταν ἔχωμε στοιχείον, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἡμιστοιχεῖα, ὅπου τὸ ἠλεκτρόδιον δὲν ἐμβαπτίζεται εἰς διάλυμα ἰόντων τοῦ αὐτοῦ μετάλλου (ὕγρου ἢ ἀερίου) ἀλλὰ ἄλλου μετάλλου (ὕγρου ἢ ἀερίου), τότε ὁ ὑπολογισμὸς τῆς τάσεώς του δὲν δύναται νὰ γίνῃ μὲ τὸν τύπον τοῦ Nernst. Διότι ἐν γένει δὲν ὑπάρχουν τὰ κανονικὰ δυναμικὰ αὐτῶν τῶν ἡμιστοιχείων εἰς Πίνακας καὶ ἐπομένως ἀπαιτεῖται ἀπ' εὐθείας μέτρησις. Πρὸς τοῦτο κατεσκευάσθησαν καὶ χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ διατάξεις πρὸς μέτρησιν τῶν δυναμικῶν γενικῶς.

Διὰ νὰ μετρήσωμε τὸ δυναμικὸν ἑνὸς ἡμιστοιχείου, πρέπει νὰ τὸ συνδυάσωμε μὲ ἄλλο ἡμιστοιχείον γνωστοῦ δυναμικοῦ, διὰ νὰ ἀποτελέσῃ στοιχείον καὶ ἐκ τῆς εὐρεθείσης τάσεως τοῦ στοιχείου νὰ ὑπολογισθῆ ἡ ἄγνωστος τάσις τοῦ ἡμιστοιχείου.

Ὡς ἡμιστοιχεῖον ἀναφορᾶς, δηλαδὴ ἡμιστοιχεῖον γνωστοῦ δυναμικοῦ, θὰ ἔπρεπε νὰ χρησιμοποιηθῆ τὸ ἤδη ἀναφερθὲν ἡμιστοιχεῖον ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον ἔχει δυναμικὸν 0 (κατὰ σύμβασιν). Ἐπειδὴ ὅμως τὸ ἡμιστοιχεῖον ὑδρογόνου πραγματοποιεῖται δυσκόλως πειραματικῶς, χρησιμοποιοῦνται ἄλλα ἡμιστοιχεῖα μὲ γνωστὴν τάσιν ὡς πρὸς ὑδρογόνον. Τὰ ἡμιστοιχεῖα αὐτὰ κατασκευάζονται εὐκόλως εἰς τὴν πρᾶξιν καὶ διατηροῦν τὴν τάσιν των σταθεράν.

Ὡς ἡμιστοιχεῖα γνωστοῦ δυναμικοῦ, τὰ ὅποια καλοῦνται καὶ *κανονικὰ ἡμιστοιχεῖα*, χρησιμοποιοῦνται:

- α) Τὸ ἡμιστοιχεῖον τοῦ καλομέλανος.
- β) Τὸ ἡμιστοιχεῖον τοῦ ἀργύρου — χλωριούχου ἀργύρου.
- γ) Τὸ ἡμιστοιχεῖον τοῦ χαλκοῦ — θεικοῦ χαλκοῦ.

Αἱ τάσεις αὐτῶν ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα 3 καὶ εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὴν περιεκτικότητά των.

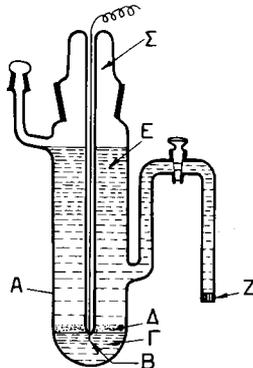
Π Ι Ν Α Ξ 3

Δυναμικὰ ἡμιστοιχείων καλομέλανος, Ag/AgCl (διὰ διαφόρους συγκεντρώσεις KCl) καὶ Cu/CuSO₄ ὡς πρὸς H₂

	E ₀ καλομ. (25°C)	E ₀ Ag/AgCl	E ₀ Cu/CuSO ₄
KCl			
0,1 N	0,3338	0,2910	—
1 N	0,280	0,2373	—
Κεκορ.	0,2415	0,1979	—
κεκ. CuSO ₄	—	—	0,318

α) Ἑμιστοιχεῖον καλομέλανος.

Ἀποτελεῖται ἀπὸ ὑάλινον δοχεῖον (A) (σχ. 1·8 α). Εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου τοποθετεῖται μεταλλικὸς ὑδράργυρος Γ, ἐντὸς τοῦ ὁποῦ βυθίζεται ὑάλινος σωλὴν Σ. Ὁ σωλὴν εἰς τὸ ἓνα ἄκρον του φέρει σύρμα πλατίνης Β, τὸ ὁποῖον εἶναι στερεωμένον διὰ τήξεως ἐπὶ τῆς ὑάλου (πόλος τοῦ ἡμιστοιχείου). Ἐπάνω ἀπὸ τὸν ὑδράργυρον τοποθετεῖται πάστα Δ ἐκ χλωριούχου ὑφιδραργύρου (Hg₂Cl₂) καὶ ὑδραργύρου καὶ τέλος ἐπάνω εἰς αὐτὴν διάλυμα Ε χλωριούχου καλίου (0,1 N, 1N ἢ κεκορεσμένον). Ὁ παράπλευρος σωλὴν, ὁ ὁποῖος φέρει εἰς τὸ ἄκρον πορώδη ὑάλον Ζ χρησιμεύει ὡς ἠλεκτρολυτικὸς σύνδεσμος διὰ τὴν σύνδεσιν μὲ ἄλλο στοιχεῖον.



Σχ. 1·8 α.
Ἑμιστοιχεῖον
καλομέλανος.

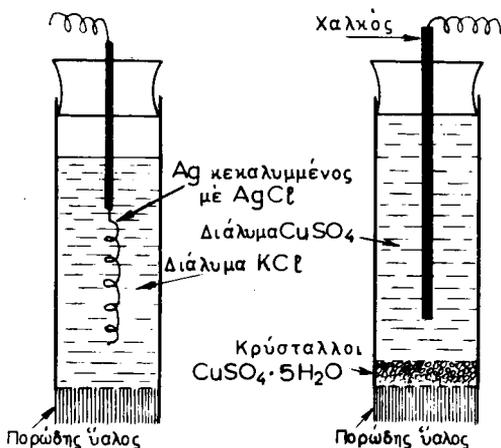
β) Ἑμιστοιχεῖον ἀργύρου - χλωριούχου ἀργύρου.

Ἀποτελεῖται ἀπὸ ὑάλινον σωλὴνα (σχ. 1·8 β), ὁ ὁποῖος ἔχει πυθμένα ἀπὸ πορώδη ὑάλον. Ἐντὸς τοῦ σωλῆνος τίθεται 0,1 N, 1N ἢ κεκορεσμένον διάλυμα χλωριούχου καλίου. Εἰς τὸ ἄνω μέρος ὁ σωλὴν κλείεται ἀεροστεγῶς μὲ πῶμα, ἀπὸ τὸ ὁποῖον διέρχεται σπειροειδὲς σύρμα ἀργύρου. Τὸ σύρμα φέρει εἰς τὴν ἐπι-

φάνειάν του στρώμα χλωριούχου άργύρου. Ή όλική έπιφάνεια του σύρματος έντός του διαλύματος πρέπει νά είναι 5-8 cm². Έπομένως διά σύρμα πάχους 1 mm άπαιτείται μήκος περί τά 20 cm. Το στρώμα χλωριούχου άργύρου δημιουργείται είς την έπιφάνειαν ώς εξής: Το σύρμα του άργύρου, άφου περιελιχθή καταλλήλως, διά νά λάβη μορφήν σπείρας, άπολιπαίνεται και τίθεται ώς άνοδος έντός διαλύματος 0,1 N HCl. Ώς κάθοδος χρησιμοποιείται πλάτινα. Κατόπιν γίνεται ήλεκτρόλυσις μέ πυκνότητα ρεύματος 2,5 mA/dm² επί δύο ώρας τουλάχιστον. Μετά τό πέρας τής ήλεκτρολύσεως έξάγεται τό σύρμα μέ στρώμα χλωριούχου άργύρου επί τής έπιφανείας του, πλύνεται και τοποθετείται είς τό πώμα του ύάλινου δοχείου. Το δοχείον είναι χρώματος καστανού, διά νά προστατεύεται ό χλωριούχος άργυρος, ό όποϊος παρουσία φωτός διασπάται.

γ) Ήμιστοιχειόν χαλκού - θειικού χαλκού.

Τούτο άποτελείται έπίσης άπό ύάλινον σωλήνα όμοιον πρós τόν προηγούμενον μετά πορώδους πυθμένος (σχ. 1·8 γ).



Σχ. 1·8 β.

Ήμιστοιχειόν Ag/AgCl.

Σχ. 1·8 γ.

Ήμιστοιχειόν Cu/CuSO₄.

Έπί του πυθμένος τοποθετούνται κρύσταλλοι θειικού χαλκού

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) καὶ ἐπ' αὐτῶν κεκορεσμένον διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ. Εἰς τὸ διάλυμα βυθίζεται σύρμα χάλκινον.

Τὸ στοιχεῖον, ὡς γνωστὸν, ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ἡμιστοιχεῖον, τοῦ ὁποῖου θέλομε νὰ μετρήσωμε τὴν τάσιν, καὶ ἀπὸ τὸ ἡμιστοιχεῖον ἀναφορᾶς. Ὡς ἡμιστοιχεῖον ἀναφορᾶς λαμβάνεται ἓνα ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω τρία στοιχεῖα. Ἡ μέτρησης τῆς τάσεως τοῦ στοιχείου θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ γίνη ἀπ' εὐθείας μὲ κοινὸν βολτόμετρον. Ἐδῶ ὁμως, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Ἡλεκτροτεχνίας, ἀκόμη καὶ ἀπὸ ἓνα βολτόμετρον μεγάλης ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως διέρχεται ρεῦμα, τὸ ὁποῖον προκαλεῖ ἀλλοιώσεις εἰς τὴν σύστασιν τῶν ὑγρῶν τῶν ἡμιστοιχείων λόγῳ τῆς τελουμένης ἠλεκτρολύσεως. Ἡ ἀλλοίωσις τῆς συστάσεως ἐπιφέρει συνεχῆ μεταβολὴν τῆς τάσεως, ἡ ὁποία, ὡς δίδεται ἐκ τοῦ τύπου 3, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως. Ἐπίσης λόγῳ τῆς ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως τοῦ βολτομέτρου ἢ μετρομένη τάσις εἶναι ἡλαττωμένη κατὰ τὴν πῶσιν τάσεως. Ἡ πῶσις τάσεως δέ, ὡς γνωστὸν, εἶναι τὸ γινόμενον τοῦ διερχομένου ρεύματος ἐπὶ τὴν ἐσωτερικὴν ἀντίστασιν. Ὡς ἐκ τούτου, μὲ κοινὸν βολτόμετρον πρακτικῶς οὐδεμία μέτρησης δύναται νὰ γίνη.

Διὰ τοῦτο πρὸς ἀκριβῆ μέτρησιν χρησιμοποιεῖται κατοπτρικὸν γαλβανόμετρον, τὸ ὁποῖον συνδέεται μὲ μεγάλην ἐσωτερικὴν ἀντίστασιν ($10^6\Omega$) ἢ μὲ στατικά βολτόμετρα, χωρὶς νὰ διέρχεται ρεῦμα. Εἰς τὴν πράξιν ἢ μέτρησης γίνεται μὲ τὴν βοήθειαν ἠλεκτρονικοῦ βολτομέτρου (ἐσωτ. ἀντιστάσεως $10^{11}\Omega$) ἢ μὲ γέφυραν ἀντισταθμίσεως.

Κατὰ τὴν μέτρησιν διὰ γεφύρας ἀντισταθμίσεως, ἡ ὁποία καλεῖται καὶ μέθοδος Poggendorf, χρησιμοποιοῦμε τάσιν ἀντίθετον πρὸς ἐκείνην, τὴν ὁποῖαν θέλομε νὰ μετρήσωμεν. Ἡ ἀντίθετος αὕτη τάσις ἔχει τὴν ἰδίαν τιμὴν μὲ τὴν τάσιν πρὸς μέτρησιν, ὥστε κατ' οὐσίαν ἡ μέτρησις γίνεται χωρὶς νὰ διέλθῃ ρεῦμα.

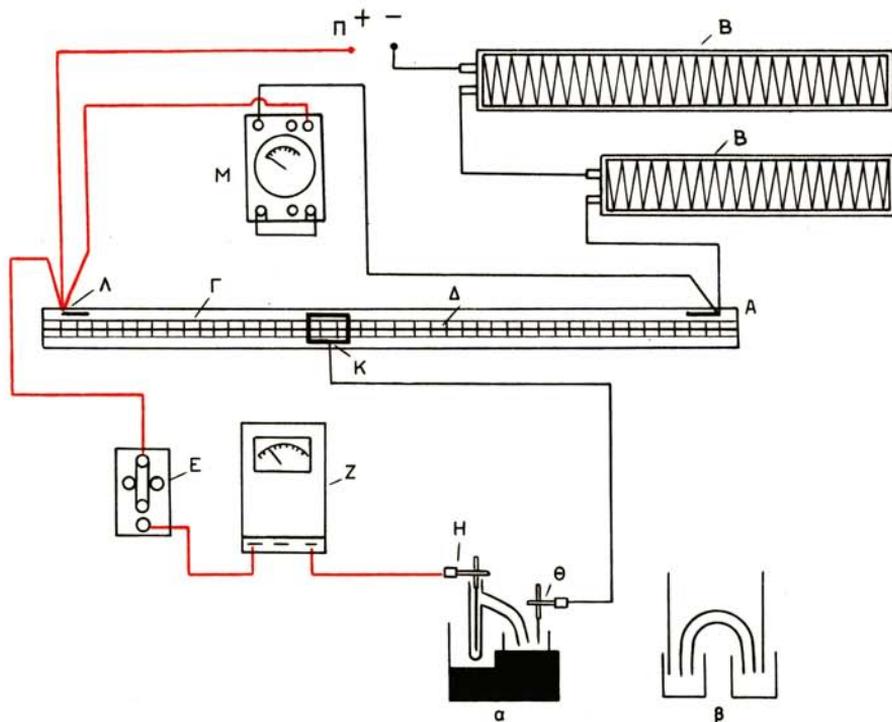
Ἡ πρὸς μέτρησιν διάταξις παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 1·8 δ.

Εἰς αὐτὴν πηγὴ Π σταθερᾶς τάσεως τροφοδοτεῖ τὰ ἄκρα γραμμικῆς ἀντιστάσεως Γ μὲσω ρυθμιστικῶν ἀντιστάσεων Β. Ἡ ἀντίστασις Γ ἀποτελεῖται ἀπὸ λεπτὸν σύρμα χρωμονικελίνης ἢ ἱριδιούχου λευκοχρύσου. Τὸ σύρμα αὐτὸ ἔχει μῆκος ἑνὸς μέτρου καὶ εἶναι τεντωμένον ἐπὶ κανόνος, ὁ ὁποῖος διαιρεῖται εἰς ἑκατοστὰ μὲ ὑποδιαιρέσεις χιλιοστῶν. Ἡ ἐφαρμοζομένη τάσις εἰς τὰ ἄκρα τῆς ἀντιστάσεως Γ μετρεῖται διὰ κοινοῦ βολτομέτρου (Μ).

Ὁ θετικὸς πόλος τῆς γραμμικῆς ἀντιστάσεως Γ συνδέεται μετὰ τοῦ θετικοῦ πόλου τοῦ πρὸς μέτρησιν στοιχείου μέσω διακόπτου Ε καὶ εὐαισθήτου μηδενικοῦ γαλβανομέτρου Ζ. Ὁ ἀρνητικὸς πόλος τοῦ πρὸς μέτρησιν στοιχείου συνδέεται μετὰ δρομέως Κ, ὁ ὁποῖος δύναται νὰ ὀλισθαίη ἐπὶ τῆς γραμμικῆς ἀντιστάσεως καὶ ἀποτελεῖ κάθε φοράν τὸν ἀρνητικὸν τῆς πόλον.

Διὰ μετακινήσεων τοῦ δρομέως Κ καὶ στιγμιαίων ἐπαφῶν τοῦ διακόπτου Ε, εὐρίσκεται ἡ θέσις τοῦ δρομέως, εἰς τὴν ὁποῖαν ἡ ἀπόκλισις τοῦ

γαλβανομέτρου είναι μηδενική. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ τάσις τοῦ πρὸς μέτρησιν στοιχείου είναι ἴση μετὴν πτώσιν τάσεως εἰς τὸ τμήμα ΛΚ τῆς



Σχ. 1 · 8 δ.

Διάταξις μετρήσεως τάσεως κατὰ Poggendorf. Δι' ἐρυθρῶν γραμμῶν παρίσταται τὸ κύκλωμα ἀπὸ τὸν θετικὸν πόλον μέχρι τὸ θετικὸν ἠλεκτρόδιον.

γραμμικῆς ἀντιστάσεως. Ἄλλ' ἡ πτώσις τάσεως εἰς τὴν ΛΚ (V_1) εἶναι ἴση μετ:

$$V_1 = I \cdot R_1, \quad (4)$$

ὅπου I : ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς τὸ κύκλωμα,
καὶ R_1 : ἡ ἀντίστασις τοῦ μήκους ΛΚ τῆς γραμμικῆς ἀντιστάσεως.

Ἄφ' ἐτέρου ἡ τάσις V εἰς τὰ ἄκρα τῆς γραμμικῆς ἀντιστάσεως ΛΑ, ἡ ὁποία ἀναγινώσκεται εἰς τὸ βολτόμετρον, εἶναι:

$$V = I \cdot R, \quad (5)$$

ὅπου I ἡ διερχομένη ἔντασις ρεύματος καὶ R ἡ ὅλική γραμμική ἀντίστασις.

Ἐπομένως ἐκ τῶν (4) καὶ (5) διὰ διαιρέσεως κατὰ μέλη προκύπτει:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{R_1}{R} \quad (6)$$

ἢ, ἐὰν ἀντὶ τῶν ἀντιστάσεων ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν τὰ μήκη εἰς ἑκατοστά, ἔχομε :

$$\frac{V_1}{V} = \frac{l_1}{100} \quad (7)$$

$$\text{ἢ } V_1 = \frac{l_1}{100} \cdot V, \quad (8)$$

ὅπου l_1 τὸ μήκος ΑΚ εἰς ἑκατοστά· ἐκ τῆς (8) ὑπολογίζεται ἡ ἀγνωστος τάσις.

Ἡ πλέον σύγχρονος πάντως χρησιμοποιουμένη μέθοδος μετρήσεως τῆς τάσεως εἶναι ἡ διὰ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ βολτομέτρου.

1.9 Μέτρησις τοῦ pH (Πέ - χά).

pH εἶναι ὁ ἀρνητικὸς λογάριθμος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων ἐνὸς διαλύματος. Δηλαδή, ἐὰν εἶναι C ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδρογονιόντων εἰς ἓνα διάλυμα (γραμμοίοντα ἀνὰ lit), τότε τὸ pH εἶναι: $\text{pH} = -\log C$.

Π.χ. εἰς ἓνα διάλυμα δεκατοκανονικοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδρογονιόντων εἶναι $C = 0,1$, καὶ ἐπομένως τὸ $\text{pH} = -\log 0,1 = -(-1) = 1$.

Ἡ γνῶσις τῆς τιμῆς τοῦ pH ἐνὸς διαλύματος ἐνδιαφέρει τὴν βιομηχανίαν καὶ τὴν ἰατρικὴν, δι' αὐτὸ ὑπάρχει μεγάλη ποικιλία συσκευῶν διὰ τὴν μέτρησίν του.

Διὰ τὴν ἠλεκτρομετρικὴν μέτρησιν τοῦ pH δημιουργοῦμε στοιχεῖον ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα. Τὸ ἓνα ἀπὸ αὐτὰ ἔχει σταθερὰν τάσιν ἀνεξάρτητον τοῦ pH, ἐνῶ τοῦ δευτέρου ἡ τάσις ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον ἐμβαπτίζεται. Ἐπομένως κάθε μεταβολὴ τοῦ pH θὰ προκαλῆ ἀντίστοιχον μεταβολὴν τῆς τάσεως τοῦ στοιχείου.

Μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων, τῶν ὁποίων ἡ τάσις ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH, εἶναι :

- α) Τὸ ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου.
- β) Τὸ ἠλεκτρόδιον κινυδρόνης.
- γ) Τὸ ἠλεκτρόδιον ἀντιμονίου.

Τὰ ἠλεκτρόδια αὐτὰ πρακτικῶς εἶναι δύσχρηστα καὶ διὰ τοῦτο χρησιμοποιεῖται τὸ ἠλεκτρόδιον ὑάλου ἐν συνδυασμῶ μετὰ ἠλεκτρόδιον καλομέλανος.

Τὸ ἠλεκτρόδιον ὑάλου ἀποτελεῖται ἀπὸ κύλινδρον, ὁ ὁποῖος καταλήγει εἰς ἄκρον σχήματος σφαιρικοῦ με λεπτὰ τοιχώματα ἀπὸ εἰδικὴν ὑάλον.

Ἐντὸς τοῦ σφαιρικοῦ ἄκρου ὑπάρχει δεκατοκανονικὸν διάλυμα ὑδροχλωρίου. Εἰς τὸ διάλυμα εἶναι ἐμβαπτισμένον σύρμα ἀργύρου, ἐπὶ τοῦ ὁποῖου ἔχει ἀποτεθεῖ χλωριούχος ἄργυρος.

Τὸ δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου τούτου δίδεται ἐκ τοῦ τύπου :

$$E = E_0 + 0,059 \text{ pH} \quad (9),$$

ὅπου E_0 εἶναι σταθερὰ τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μεγέθους τῆς σφαίρας καὶ τῶν πόρων αὐτῆς, καὶ pH εἶναι τὸ pH τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον ἐμβαπτίζεται τὸ ἠλεκτρόδιον.

Προκειμένου νὰ μετρηθῇ τὸ pH ἑνὸς διαλύματος ἐμβαπτίζονται τὰ δύο ἠλεκτρόδια (καλομέλανος καὶ ὑάλου) ἐντὸς τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος καὶ μετρεῖται ἡ τάσις του δι' ἠλεκτρονικοῦ βολτομέτρου. Ἀντὶ νὰ γίνετα ὑπολογισμὸς τοῦ pH ἀπὸ τὴν μέτρησιν τῆς τάσεως [μέσω τοῦ τύπου (9)] ὑπάρχουν ἠλεκτρονικὰ βολτόμετρα ἀπ' εὐθείας βαθμολογημένα εἰς pH , τὰ ὁποῖα καλοῦνται *πεχάμετρα*. Εἰς αὐτὰ, ἀναγινώσκεται ἐπὶ τῆς κλίμακος, ἡ ὁποία φέρει ὑποδιαίρέσεις ἀπὸ 0 ἕως 14 δι' ὑδατικὰ διαλύματα,

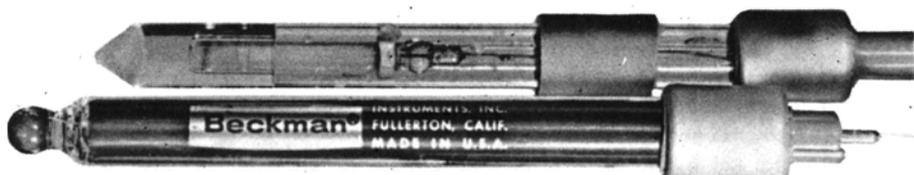
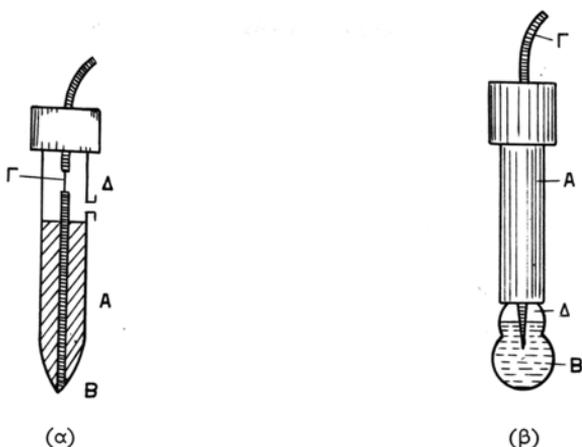


Σχ. 1·9 α.

Τύπος συγχρόνου ἠλεκτρονικοῦ πεχάμετρου.

ἡ τιμὴ τοῦ pH . Ἡ τιμὴ ἀφορᾷ πάντοτε εἰς διάλυμα θερμοκρασίας 25°C.

Εἰς τὸ σχῆμα 1·9α διακρίνεται τύπος συγχρόνου ἠλεκτρονικοῦ πεχαμέτρου, καὶ εἰς τὸ σχῆμα 1·9β τὰ ἠλεκτρόδια καλομέλανος καὶ ὑάλου, τὰ χρησιμοποιούμενα εἰδικῶς διὰ πεχάμετρα.



(γ)

Σχ. 1·9β.

α) Ἐλεκτρόδιον καλομέλανος ἐνὸς pH-μέτρου. β) Ἐλεκτρόδιον ὑάλου pH-μέτρου. γ) Φωτογραφία ἠλεκτροδίων pH-μέτρου.

1·10 Φαινόμενα, τὰ ὅποια προκαλοῦνται ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρολύτου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Τὰ φαινόμενα αὐτὰ ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ὅλης πορείας τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ δύνανται νὰ προκαλέσουν :

α) Μεταβολὴν τῆς ὀλικῆς συγκεντρώσεως.

β) Ἐκλεκτικὴν μεταβολὴν συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων εἰς τὸν θετικὸν καὶ τὸν ἀρνητικὸν πόλον.

γ) Ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ, ὀφειλομένην εἰς τὴν ἀντίστασιν τοῦ λουτροῦ (φαινόμενον Joule).

Κατωτέρω θά ξεετάσωμε τās δύο πρώτας περιπτώσεις. Ή ανύψωσις τῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ δὲν θά μᾶς ἀπασχολήσῃ ἐδῶ.

1·11 Μεταβολή τῆς ὀλικῆς συγκεντρώσεως.

Ή μεταβολή αὐτή προκαλεῖται ἀπό τὴν διάσπασιν τῆς οὐσίας πρὸς τὰ συστατικά της κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Τὸ ποσὸν τὸ ὁποῖον διασπᾶται δίδεται ἀπὸ τὸν τύπον (14) παράγρ. 1·20.

1·12 Ἐλάττωσις συγκεντρώσεως ἰόντων. Ἀριθμοὶ μεταφορᾶς.

Ή μεταβολή αὐτή προκαλεῖται ἀπὸ τὴν ὄδευσιν τῶν ἰόντων μὲ διαφορετικὴν ταχύτητα.

Ή ταχύτης τῶν ἰόντων. (θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν) κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως ἐξαρτᾶται :

α) Ἀπὸ τὸ τελικὸν μέγεθος τῶν ἰόντων. Κάθε ἰὸν περιβάλλεται ἀπὸ μόρια ὕδατος καὶ ἀπὸ νέφος ἰόντων ἀντιθέτου φορτίου. Ἐπίσης ὅσον μικρότερον εἶναι τὸ ἰὸν, μὲ τὸσον περισσότερα ἰόντα ἀντιθέτου φορτίου καὶ μόρια ὕδατος περιβάλλεται. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν τὰ μικρότερα ἰόντα ἀποτελοῦν τελικῶς συγκρότημα μεγαλυτέρων διαστάσεων καὶ ὀδεύουν μὲ μικρότεραν ταχύτητα.

β) Ἀπὸ τὸ ἰξῶδες τοῦ διαλύματος. Ὅσον πυκνότερον εἶναι τὸ διάλυμα, τὸσον δυσχερὴς εἶναι ἡ κίνησις τῶν ἰόντων.

γ) Ἀπὸ τὴν ἔντασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου.

Διὰ νὰ συγκριθοῦν αἱ ταχύτητες δύο ἰόντων εἰς διάλυμα, ὅπου γίνεται ἠλεκτρόλυσις, πρέπει νὰ ἐπικρατοῦν αἱ αὐταὶ συνθήκαι.

Πρὸς τοῦτο εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ταχύτητος ἰόντων συμπεριλαμβάνεται καὶ ἡ πτώσις τάσεως ἀνὰ cm εἰς τὸ διάλυμα. Λέγομεν, ὅτι ἡ ταχύτης ἐνὸς ἰόντος ἰσοῦται μὲ τὴν μονάδα, ὅταν τὸ ἰὸν κινήται ἐντὸς τοῦ διαλύματος, ὅπου ἡ πτώσις τάσεως εἶναι 1 V/cm, μὲ ταχύτητα 1 cm/sec.

Ή ταχύτης τῶν θετικῶν καὶ τῶν ἀρνητικῶν ἰόντων παρίσταται διὰ u_+ καὶ u_- ἀντιστοίχως, κυμαίνεται δὲ διὰ τὰ διάφορα ἰόντα μεταξὺ 1×10^{-4} cm/sec Volt καὶ 33×10^{-4} cm/sec Volt.

Ἐπειδὴ τὰ κατιόντα καὶ τὰ ἀνιόντα μέσα εἰς ἓνα διάλυμα ἔχουν διαφορετικὴν ταχύτητα, παρατηρεῖται κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ διαλύματος δι' ἀδρανῶν (μὴ διαλυομένων) ἠλεκτροδίων ἀραιώσεις εἰς τὴν γειτονίαν τῶν ἠλεκτροδίων, ἐνῶ ἡ συγκέντρωσις εἰς τὸ ἐνδιάμεσον διάστημα τῶν ἠλεκτροδίων παραμένει σταθερά. Οὕτω π.χ. εἰς διάλυμα θεικοῦ χαλκοῦ, τὸ ὁποῖον εἶναι ἐντόνωσ κυανοῦν, ἡ ἀραίωσις αὐτῆ γίνεται ἀντιληπτῆ διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ. Λόγω τῆς διαφορετικῆς ταχύτητος τῶν ἰόντων τὸ διερχόμενον ρεῦμα δὲν κατανέμεται, ἐξ ἴσου εἰς τὰ κατιόντα καὶ τὰ ἀνιόντα. Οὕτως, ἐὰν εἶναι ταχύτερα τὰ ἀνιόντα, μεταφέρουν μεγαλύτερον ποσοστὸν ρεύματος ἀπὸ τὰ κατιόντα. Ἐστὼ ὅτι I εἶναι ἡ ὀλικὴ ἔντασις ρεύματος κατὰ τὴν

διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως, I_+ ἢ μεταφερομένη ἔντασις ἀπὸ τὰ κατιόντα καὶ I_- ἢ μεταφερομένη ἀπὸ τὰ ἀνιόντα. Τότε ὁ λόγος $\frac{I_+}{I}$ μᾶς δίδει τὸ ποσοστὸν τοῦ ρεύματος, ποῦ μεταφέρουν τὰ κατιόντα. Ὁ λόγος αὐτὸς ὀνομάζεται *ἀριθμὸς μεταφορᾶς τῶν κατιόντων* καὶ παρίσταται μὲ τὸ γράμμα μ_+ . Ἐπομένως $\mu_+ = \frac{I_+}{I}$. Ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τῶν ἀνιόντων θὰ εἶναι ἀντιστοίχως: $\mu_- = \frac{I_-}{I}$.

Ἐκ τῶν δύο τούτων σχέσεων προκύπτει:

$$\mu_+ + \mu_- = \frac{I_+}{I} + \frac{I_-}{I} = \frac{I_+ + I_-}{I} = \frac{I}{I} = 1,$$

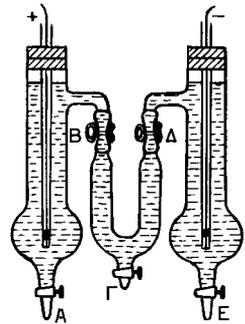
(διότι $I_+ + I_- = I$), δηλαδή $\mu_+ + \mu_- = 1$. Ἐπίσης αἱ ἀραιώσεις τοῦ καθοδικοῦ καὶ τοῦ ἀνοδικοῦ χώρου εἰς τὸ δοχεῖον τῆς ἠλεκτρολύσεως εἶναι καὶ αὐταὶ ἀνάλογοι πρὸς τὴν ταχύτητα τῶν ἰόντων. Πρὸς αὐτὴν ἀνάλογον εἶναι, ὡς γνωστὸν, τὸ ποσοστὸν τοῦ μεταφερομένου ρεύματος, δηλαδή οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς. Ἴσχύει ἔπομένως:

$$\frac{\mu_+}{\mu_-} = \frac{u^+}{u^-} = \frac{\text{ἐλάττωσις συγκεντρώσεως ἠλεκτρολύτου εἰς ἄνοδον}}{\text{ἐλάττωσις συγκεντρώσεως ἠλεκτρολύτου εἰς κάθοδον}} \quad (10)$$

Ἡ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου καλεῖται *ἀραιώσεις* καὶ εἶναι φανερὸν ὅτι ὅσον ταχύτερα εἶναι τὰ κατιόντα, τόσοσ περισσότερα θὰ φεύγουν εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου ἀπὸ τὴν ἄνοδον πρὸς τὴν κάθοδον. Ἐπίσης τόσοσ μεγαλύτερα θὰ εἶναι καὶ ἡ ἀραιώσεις τῆς ἀνόδου ἔναντι τῆς ἀραιώσεως τῆς καθόδου.

Προκειμένου νὰ μετρηθοῦν τὰ μ_+ καὶ τὰ μ_- χρησιμοποιεῖται κατάλληλον δοχεῖον, γνωστὸν ὡς δοχεῖον *Hittorf* (σχ. 1.12 α), ὅπου ὁ καθοδικὸς, ὁ μεσαῖος καὶ ὁ ἀνοδικὸς χώρος εἶναι σαφῶς διαχωρισμένοι.

Ἀφοῦ γίνῃ ἡ ἠλεκτρόλυσις ἐντὸς τοῦ δοχείου ἐπὶ ὠρισμένον χρονικὸν διάστημα, λαμβάνεται δείγμα διὰ τῶν στροφιγγῶν Α, Γ, Ε ἀπὸ κάθε ἓνα ἐκ τῶν τριῶν ἀνωτέρω χώρων καὶ δι' ἀπλῆς χημικῆς ἀναλύσεως ἐλέγχονται αἱ ἀραιώσεις εἰς τὴν ἄνοδον καὶ τὴν κάθοδον. Διὰ τοῦ ἐλέγχου διαπιστοῦται ὅτι ἡ συγκέντρωσις εἰς τὸν μεσαῖον χώρον δὲν μετεβλήθη. Ἀπὸ τὰς τιμὰς τῆς ἀραιώσεως εἰς τὴν ἄνοδον - κάθοδον καὶ δι' ἔφαρ-



Σχ. 1.12 α.

Συσκευή μετρήσεως ἀριθμῶν μεταφορᾶς κατὰ *Hittorf*.

μογῆς τοῦ τύπου (10) εὐρίσκεται ὁ λόγος $\frac{\mu_+}{\mu_-}$, ὁ ὁποῖος ἐν συνδυασμῷ καὶ μὲ τὴν $\mu_+ + \mu_- = 1$ δίδει τὰς τιμὰς τῶν μ_+ καὶ μ_- .

1 · 13 Ἀγωγιμότης.

Ἡ ὠμικὴ ἀντίστασις ἑνὸς ἠλεκτρολύτου εἰς τὴν διέλευσιν τοῦ ρεύματος δίδεται, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀγωγοῦ πρώτου εἴδους, ἐκ τοῦ τύπου :

$$R = \frac{l}{q} \rho, \quad (11)$$

ὅπου l : ἡ ἀπόστασις τῶν ἠλεκτροδίων.

ρ : ἡ εἰδικὴ ἀντίστασις τοῦ διαλύματος ἴση μὲ τὴν ἀντίστασιν ἑνὸς κύβου διαλύματος πλευρᾶς 1 cm καὶ

q : ἡ διατομὴ τοῦ ἀγωγοῦ, ἐνταῦθα ἡ διατομὴ τοῦ διαλύματος τοῦ περιλαμβανομένου μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων, ἐάν θεωρήσωμε τὸ διάλυμα ὡς ἀγωγόν. Ἡ ὡς ἄνω διατομὴ εἶναι κατὰ τὴν ἔννοιαν AA, BB (σχ. 1 · 13 α).

Πρέπει νὰ ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ διατομὴ τοῦ διαλύματος εἶναι συνήθως μεγαλύτερα ἀπὸ τὴν πραγματικὴν ἐπιφάνειαν τῶν ἠλεκτροδίων. Αὐτὸ συμβαίνει, διότι αἱ δυναμικαὶ γραμμαὶ τοῦ ρεύματος (δηλαδὴ ἡ πορεία του

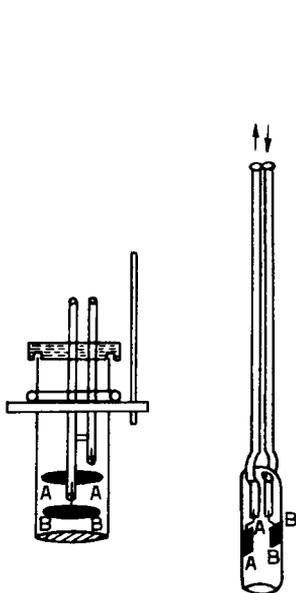
μέσα εἰς τὸ διάλυμα) δὲν εἶναι μόνον εὐθεῖαι (σχ. 1 · 13 β), ἀλλὰ καὶ παράπλευροι ἢ παρασιτικά (σχ. 1 · 13 γ), διότι τὸ περιβάλλον εἶναι ἀγώγιμον.

Διὰ νὰ ἀποφεύγονται αἱ παράπλευροι δυναμικαὶ γραμμαὶ, μονοῦνται τὰ ἠλεκτρόδια ἐκ τῆς ὀπισθίας πλευρᾶς καὶ εἰς τὸ ἄνω τμήμα των καὶ οὕτω τὸ πεδῖον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος λαμβάνει τὴν μορφήν τοῦ σχήματος 1 · 13 δ.

Τὸ ἀντίστροφον τῆς ἀντιστάσεως ἑνὸς ἠλεκτρολύτου $\left(\frac{1}{R}\right)$ καλεῖται ἀγωγιμότης αὐτοῦ, παρίσταται δὲ διὰ τοῦ L καὶ ἐκφράζεται εἰς Ohm^{-1} ἢ Siemens. Ἐπομένως :

$$L = \frac{1}{R} = \frac{q}{\rho l} = \frac{q}{l} u \quad (11a),$$

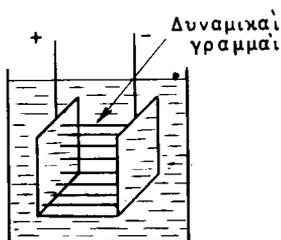
ὅπου τὸ $u = \frac{1}{\rho}$ εἶναι τὸ ἀν-



Σχ. 1 · 13 α.

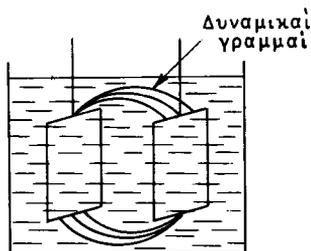
Δοχεῖα χρησιμοποιοῦμενα πρὸς τοποθέτησιν διαλύματος (ἢ ὑγροῦ) διὰ μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητός του.

τίστροφον τῆς εἰδικῆς ἀντίστασως, δηλαδή σταθερά τοῦ διαλύματος καὶ καλεῖται *εἰδικὴ ἀγωγιμότης* αὐτοῦ. Ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης ἐξαρτᾶται ὡς καὶ



Σχ. 1-13 β.

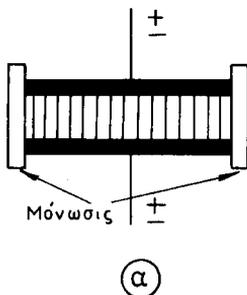
Εὐθύγραμμος πορεία τοῦ ρεύματος ἐντὸς τοῦ διαλύματος.



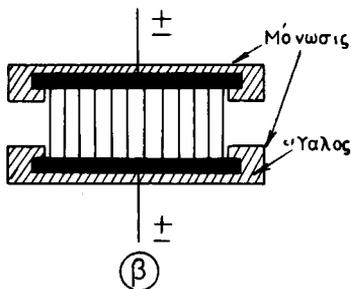
Σχ. 1-13 γ.

Παράπλευροι δυναμικαὶ γραμμαὶ.

ἡ εἰδικὴ ἀντίστασις ἀπὸ τὴν οὐσίαν, τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν συγκέντρω-
σιν τοῦ διαλύματος.



α



β

Σχ. 1-13 δ.

Μόνωσις τῶν ἠλεκτροδίων πρὸς ἀποφυγὴν παραπλευρῶν δυναμικῶν γραμμῶν.

α) Μόνωσις εἰς τὸ ἄνω τμήμα τῶν ἠλεκτροδίων.

β) Μόνωσις ἐκ τῆς ὀπισθίας πλευρᾶς καὶ ἐν μέρει εἰς τὸ ἄνω μέρος αὐτῶν.

Ὅπως γνωρίζομεν ἀπὸ τὸν νόμον τοῦ Ohm : $I = \frac{V}{R}$. Τὸ $\frac{1}{R}$, ὡς γνω-
στόν, εἶναι ἡ ἀγωγιμότης L , ἄρα ἀντικαθιστῶντες ἔχομε :

$$I = V \cdot L. \quad (11 \beta)$$

Ἐκ τοῦ τύπου (11 β) συμπεραίνομεν ὅτι διὰ νὰ διέλθῃ ἀπὸ ἕνα ἀγω-
γὸν μίᾳ ὠρισμένην ἔντασιν ρεύματος ἀπαιτεῖται τόσον μικροτέρα τάσις (V),
ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ ἀγωγιμότης αὐτοῦ (τύπος 11 β).

Κατὰ τὰς βιομηχανικὰς ἐφαρμογὰς, ὅπου ἀπαιτεῖται μικρὰ τάσις εἰς

τὸ δοχεῖο γ ἠλεκτρολύσεως, τὸ διάλυμα πρέπει νὰ ἔχη μεγάλην ἀγωγιμότητα. Ἐπίσης γνωρίζομεν ἀπὸ τὴν Φυσικὴν ὅτι τὸ ρεῦμα, τὸ ὁποῖον διέρχεται ἀπὸ ἓνα ἀγωγόν, ὑφίσταται ἀπώλειαν ὑπὸ μορφήν θερμότητος, ἢ ὁποῖα ἰσοῦται μὲ $R \cdot I^2$, ὅπου I ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος καὶ R ἡ ἀντίστασις· ἀλλὰ $R = \frac{l}{L}$, δηλαδὴ αἱ ἀπώλειαι A , εἶναι $A = \frac{I^2}{L}$. Ἄρα ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἀγωγιμότης, τόσο μικρότεροι θὰ εἶναι αἱ ἀπώλειαι. Ἐπομένως διὰ νὰ ἔχωμεν : α) μικρὰν τάσιν ἀνὰ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως καὶ β) τὴν μικροτέραν δυνατὴν ἀπώλειαν ρεύματος, πρέπει ἡ ἀγωγιμότης τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ ὑγροῦ νὰ εἶναι μεγάλη.

Διὰ νὰ ἐπιτύχωμε μεγάλην ἀγωγιμότητα :

α) Αὐξάνομε τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἠλεκτρολύτου.

β) Μεταβάλλομε τὴν συγκέντρωσιν.

γ) Προσθέτομεν εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην οὐσίας μὲ ἠύξημένην κινητικότητα ἰόντων (ὀξέα, βάσεις ἢ ἅλατα καλῶς διϊστάμενα), αἱ ὁποῖαι δὲν ἀντιδροῦν μὲ τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως.

δ) Ἐλαττώνομε τὸ ἰξῶδες τοῦ διαλύματος.

ε) Χρησιμοποιοῦμε μεγαλύτερα ἠλεκτρόδια.

στ) Ἀποφεύγομε κατὰ τὸ δυνατόν τὴν χρῆσιν διαφραγμάτων.

ζ) Μειώνομε τὴν ἀπόστασιν τῶν ἠλεκτροδίων καὶ

η) ἀποφεύγομε τὸν σχηματισμὸν φυσαλλίδων ἀερίων εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην.

Μοριακὴ ἀγωγιμότης. Ἴσοδύναμος ἀγωγιμότης. Ἴσοδύναμος εἰς ἄπειρον ἀραίωσις ἀγωγιμότητος.

Ἐὰν ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης u πολλαπλασιασθῇ ἐπὶ 1000 καὶ τὸ γινόμενον διαιρεθῇ διὰ τῆς συγκεντρώσεως (C) εἰς γραμμομόρια ἀνὰ λίτρον, τότε λαμβάνεται ἡ «μοριακὴ ἀγωγιμότης» (Λ_m) :

$$\Lambda_m = \frac{1000 u}{C}.$$

Ἐὰν ἀντὶ τῆς συγκεντρώσεως ληφθῇ ἡ ἰσοδύναμος συγκέντρωσις, δηλαδὴ τὰ γραμμοῖσοδύναμα ἀνὰ λίτρον, τότε προκύπτει ἡ «ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης» (Λ_c) :

$$\Lambda_c = \frac{1000 \cdot u}{C \cdot n},$$

ὅπου n τὸ σθένος, C ἡ συγκέντρωσις εἰς γραμμομόρια ἀνὰ λίτρον. Τέλος ἡ ἀγωγιμότης εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν Λ_∞ εἶναι ἡ ἀγωγιμότης τοῦ διαλύμα-

τος, όταν ἡ συγκέντρωσίς του τείνη εἰς τὸ μηδέν. Ἡ ἀγωγιμότης αὐτὴ ἔχει ὠρισμένην τιμὴν διὰ κάθε ὑγρὸν καὶ παρέχεται εἰς εἰδικούς πίνακας.

Μέτρησις ἀγωγιμότητος. Ἐφαρμογαί. Διαλυτότης δυσδιαλύτων ἀλάτων.

Εἰς τὴν πρᾶξιν διὰ νὰ μετρήσωμε τὴν ἀγωγιμότητα ἐνὸς διαλύματος, πρέπει νὰ μετρήσωμε τὴν εἰδικὴν ἀντίστασιν αὐτοῦ. Πρὸς τοῦτο τίθενται μέσα εἰς ἕνα δοχεῖον δύο ἠλεκτρόδια, τὰ ὁποῖα ἐκ κατασκευῆς ἔχουν σταθερὰν ἀπόστασιν μεταξύ των (σχ. 1.13 α). Ἐπειδὴ ὁ καθορισμὸς τῶν γεωμετρικῶν στοιχείων τῶν ἠλεκτροδίων, δηλαδὴ τῆς ἐπιφανείας των καὶ τῆς ἀποστάσεώς των, εἶναι δύσκολος, διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος μετρεῖται προηγουμένως ἐντὸς τοῦ ἰδίου δοχείου ἡ ἀντίστασις οὐσίας μὲ γνωστὴν εἰδικὴν ἀγωγιμότητα (π.χ ΚCl, Πίναξ 4).

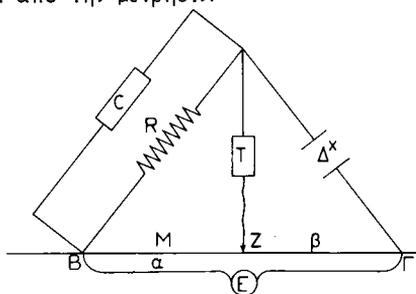
Ἀπὸ τὸν τύπον τῆς ἀγωγιμότητος (11α) διαπιστοῦται ὅτι :

$$u = \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{R}$$

Ἐὰν μετρηθῇ ἡ R καὶ εἶναι γνωστὴ ἡ u, τότε ἐκ τοῦ Πίνακος 4 ὑπολογίζεται τὸ $\frac{l}{q} = K$ σταθερὰ (γεωμετρικὰ στοιχεῖα). Ὄταν τῶρα θέλωμε νὰ μετρήσωμε μίαν ἀγνωστον ἀγωγιμότητα, αὐτὴ εἶναι $u = K \cdot \frac{1}{R'}$, ὅπου R' ἡ ἀντίστασις, ἡ ὁποία προκύπτει ἀπὸ τὴν μέτρησιν.

Ἡ μέτρησις αὐτὴ διεξάγεται τῇ βοηθείᾳ εἰδικῆς διατάξεως, ἡ ὁποία καλεῖται γέφυρα Wheatstone.

Εἰς τὸ σχῆμα 1.13 ε, Δ εἶναι τὸ δοχεῖον, τὸ ὁποῖον περιέχει τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα ἀντιστάσεως X, C ὁ πυκνωτής, R ἡ γνωστὴ ἀντίστασις, E τὰ ἀκουστικά (διὰ τὴν παρακολούθησιν τῶν μεταβολῶν τῆς ἐντάσεως τοῦ παραγομένου ἤχου) καὶ T ἡ τάσις τροφοδοτήσεως μὲ διακοπτόμενον ρεῖμα πρὸς ἀποφυγὴν ἠλεκτρολύσεως, διὰ νὰ μὴ ἀλλοιώνεται ἡ σύστασις τοῦ πρὸς ἐξέτασιν διαλύματος. Εἶναι δυνατὸν ἐπίσης νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος ἐναλλασσόμενον ρεῖμα ὑψηλῆς συχνότητος. Διὰ νὰ ἐκτελέσωμε τὴν μέτρησιν, μετακινούμε τὸν δρομέα Z κατὰ μῆκος τῆς ΒΓ, μέχρις ὅτου ἡ ἐντασις τοῦ ἤχου εἰς τὰ ἀκουστικά E κατέλθῃ εἰς τὸ ἐλάχιστον. Διὰ



Σχ. 1.13 ε.

Συνδεσμολογία γεφύρας Wheatstone διὰ τὴν μέτρησιν ἀγνώστου ἀντιστάσεως.

τήν θέσιν αὐτὴν τοῦ δρομέως ἰσχύει $\frac{R}{\alpha} = \frac{X}{\beta}$ καὶ ἐπομένως ἡ ἀγνωστος ἀντίστασις X εἶναι :

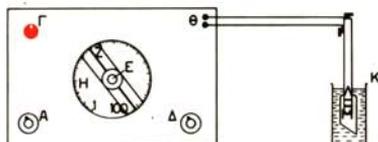
$$X = \beta \frac{R}{\alpha} \quad (12)$$

Π Ι Ν Α Ξ 4

Εἰδικαὶ ἀγωγιμότητες KCl , H_2SO_4 εἰς διαφόρους θερμοκρασίας

Θερμοκρασία	Θεικὸν ὄξύ πυκν. 1,223	1 N KCl (74,59 g/lit)	N/10 KCl (7,459 g lit)
18°	0,7398	0,09822	0,01119
20°	0,7645	0,10207	0,01167
25°	0,8257	0,11180	0,01288

Ἐντὶ ἀκουστικῶν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰδικὴ συσκευὴ μὲ ἠλεκτρονικὸν ὀφθαλμὸν (σχ. 1·13 στ). Ἡ μέτρησις τότε γίνεται ὡς ἑξῆς : με-



α) Σχηματικὴ παράστασις συσκευῆς μετρήσεως ἀγωγιμότητος δι' ἠλεκτρονικοῦ ὀφθαλμοῦ.

β) Φωτογραφία τῆς ἀνωτέρω συσκευῆς.

Σχ. 1·13 στ.

τακινῶμε τὸ κομβίον Ε δεξιὰ - ἀριστερά, μέχρις ὅτου εὑρεθῇ ἡ θέσις, διὰ τὴν ὁποίαν τὰ κινούμενα πράσινα φωτεινὰ τμήματα τοῦ ἠλεκτρονικοῦ ὀφθαλμοῦ Γ ἀπομακρυνθοῦν εἰς τὴν μεγαλύτεραν ἀπόστασιν μεταξύ των.

Καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις (γεφύρας Wheatstone - συσκευῆς δι' ἠλεκτρονικοῦ ὀφθαλμοῦ) ἡ τιμὴ τῆς ἀντιστάσεως X ἀναγινώσκεται ἀπ' εὐθείας ἐπὶ ἠριθμημένης κλίμακος (HZ) (σχ. 1·13 στ), χωρὶς νὰ μεσολαβῇ ὁ τύπος (12).

Μὲ τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος ἐνὸς διαλύματος εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθῇ καὶ ἡ διαλυτότης (δηλαδὴ τὸ ποσοῦν μιᾶς οὐσίας εἰς γραμμάρια,

τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς ἑκάτον γραμμάρια διαλύματος εἰς 25°C) δυσδιαλύτων ἀλάτων. Δυσδιάλυτα ὀνομάζονται τὰ ἄλατα, τὰ ὁποῖα διαλύονται εἰς ἴχνη ἐντὸς τοῦ ὕδατος καὶ διὰ χημικῆς ἀναλύσεως εἶναι δύσκολον, ἂν ὄχι ἀδύνατον, νὰ προσδιορισθοῦν.

Διὰ δυσδιάλυτα ἄλατα ἰσχύει ὁ τύπος :

$$\Lambda c \approx \Lambda \infty = u \cdot V.$$

Εἰς τὸν τύπον αὐτὸν V εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ ὕδατος, εἰς τὸν ὁποῖον εἶναι διαλυμένον ἓνα γραμμοῖσοδύναμον τῆς οὐσίας εἰς κυβικὰ ἑκατοστά.

Τὸ $\Lambda \infty$ εὐρίσκεται εἰς εἰδικούς Πίνακας (διὰ τὸν χλωριούχον ἄργυρον λ.χ. εἰς τοὺς 25°C, $\Lambda \infty = 138,26$) καὶ

u εἶναι ἡ μετρομένη εἰδικὴ ἀγωγιμότης· διὰ τὸ παράδειγμα τοῦ χλωριούχου ἀργύρου (AgCl) αὐτὴ ἰσοῦται πρὸς $1,802 \times 10^{-6}$,

$$\text{ὁπότε προκύπτει } V = \frac{\Lambda \infty}{u} = \frac{138,26}{1,802 \times 10^{-6}} \text{ cm}^3.$$

Ἐδῶ ὁμως δὲν μᾶς ἐνδιαφέρει ὁ ὄγκος, εἰς τὸν ὁποῖον εἶναι διαλυμένον 1 γραμμοῖσοδύναμον τῆς οὐσίας, ἀλλὰ πόσα γραμμοῖσοδύναμα εἶναι διαλυμένα εἰς ἓνα λίτρον ἢ 1000 cm³, διὰ νὰ ἔχωμε τὴν συγκέντρωσιν. Ἐφ' ὅσον εἰς ὄγκον V ἔχωμεν 1 γραμμοῖσοδύναμον, εἰς ὄγκον 1000 θὰ ἔχωμεν :

$$\frac{1000}{V}, \text{ δηλαδή } \frac{1000 \times 1,802 \times 10^{-6}}{138,25} = 1,303 \times 10^{-5}$$

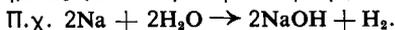
γραμμοῖσοδύναμα εἰς τὸ λίτρον. Οὕτως ὑπολογίζομε τὴν ζητούμενην διαλυτότητα τοῦ AgCl.

Μὲ τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος καθορίζεται π.χ. καὶ ἡ καθαρότης τοῦ ὕδατος, διὰ τοῦ ὁποῖου τροφοδοτοῦνται οἱ λέβητες εἰς τὰς βιομηχανικὰς ἐγκαταστάσεις ἢ εἰς τὰ μηχανοστάσια τῶν πλοίων. Μὲ τὴν αὐτὴν μέτρησιν παρακολουθεῖται καὶ ἡ πορεῖα τῆς ἀφαλατώσεως τοῦ θαλασσίου ὕδατος.

1.14 Φαινόμενα, τὰ ὁποῖα προκαλοῦνται ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν.

Ὅταν τὰ ἠλεκτρόδια συνδεθοῦν μὲ τὴν πηγὴν, τὸ ἀρνητικὸν (κάθοδος) ἔχει περίσσειμα ἠλεκτρονίων, ἐνῶ τὸ θετικὸν (ἀνοδος) ἔλλειψιν. Δι' αὐτὸ εὐκόλως τὸ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον ἀποβάλλει ἠλεκτρόνια, ἐνῶ τὸ θετικὸν προσλαμβάνει.

Οὕτω τὰ κατιόντα, ποὺ ὀδεύουν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν εἰς τὸν ἀρνητικὸν πόλον, προσλαμβάνουν ἠλεκτρόνια καὶ ἀποφορτίζονται. Τὰ ἀποφορτιζόμενα κατιόντα εἶναι δυνατόν: α) Νὰ ἀποτιθενται π.χ. $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ (μέταλλον), ἀντὶ τοῦ e ($= 1$ ἠλεκτρόνιον) χρησιμοποιεῖται ἐπίσης τὸ σύμβολον Θ . β) Νὰ ἀντιδρῶν μὲ τὸ ὑλικὸν τῆς καθόδου, ὅπως π.χ. συμβαίνει, ὅταν ἡ κάθοδος γίνεται ἀπὸ ὑδράργυρον, ὁπότε σχηματίζεται ἀμάλαμα. γ) Νὰ ἀντιδρῶν χημικῶς μὲ τὸν ἠλεκτρολύτην ἢ μὲ τὸ περιβάλλον.



Τὰ ανιόντα, πού όδεύουν εις τόν θετικόν πόλον, άποδίδουν άντιστοιχώς ήλεκτρόνια και άποφορτίζονται. Τά άποφορτιζόμενα ανιόντα είναι δυνατόν : α) Νά συνευοῦνται εις μόρια και νά λαμβάνωνται ύπό τήν στοιχειακήν των μορφήν. π.χ. διά τά χλωρίοντα :



και $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ (μόριον αερίου χλωρίου, τό όποιον έκλύεται έκ τής άνόδου). β) Νά άντιδροῦν μέ τό ύλικόν τής άνόδου, όπως π.χ. όταν ή άνοδος είναι έκ μολύβδου, όπότε : $\text{SO}_4^{--} + \text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e$.

Σχηματίζεται δηλαδή έδω άδιάλυτος θεϊκός μόλυβδος επί τής άνόδου, ενώ όταν ή άνοδος είναι από χαλκόν :



σχηματίζεται θεϊκός χαλκός, ό όποιος είναι διαλυτός εις τόν ήλεκτρολύτην, δηλαδή διαλύεται χαλκός έκ του ήλεκτροδίου εις τό διάλυμα. γ) Νά άντιδροῦν μέ τόν ήλεκτρολύτην, π.χ. :



1.15 Παθητικότητα.

Έάν έμβαπτίσωμεν ένα τεμάχιον σιδήρου εις διάλυμα πυκνού νιτρικού όξέος, θά παρατηρήσωμεν ότι, παρά τούς κανόνας, δέν προσβάλλεται από τό όξύ. Τό φαινόμενον αυτό καλείται *παθητικότητα*. Ό σίδηρος παραμένει παθητικός και έάν τόν εξαγάγωμεν από τό διάλυμα και τόν πλύνωμε.

Τό φαινόμενον αυτό τής παθητικότητας έμφανίζεται συνήθως και εις άλλα μέταλλα, τά όποια χρησιμοποιοῦνται ως άνοδοι κατά τās ήλεκτρολύσεις, όταν ύπάρχη έκλυσις όξυγόνου εις τήν άνοδον. Ούτω μεταλλικαί άνοδοι παύουν λόγω τής παθητικότητας νά διαλύωνται. Γενικώς κατά τήν παθητικότητα ή σχηματίζεται επί του μετάλλου ένα συμπαγές όξειδίου, τό όποιον έμποδίζει τήν περαιτέρω προσβολήν τούτου (αυτό ίσχύει εις τήν περίπτωσην νικελίου, σιδήρου, αλουμινίου), ή ροφείται επί τής έπιφανείας του μετάλλου ένα στρώμα όξυγόνου τόσον ίσχυρως, ώστε έμποδίζεται ή περαιτέρω προσβολή του μετάλλου (περίπτωσης χρωμίου). Η παθητικότης δέν είναι μόνιμος κατάσταση, αλλά μετά από κατάλληλον έπεξεργασίαν δύναται νά άρθή και τό μέταλλον νά επανέλθη εις τήν άρχικήν του κατάστασην. Ό σίδηρος π.χ. παύει νά είναι παθητικός διά θερμάνσεως εις ύψηλήν θερμοκρασίαν, άλλα μέταλλα διά μηχανικής τριβής ή χημικής κατεργασίας και τέλος δι' ήλεκτροχημικής κατεργασίας. Κατ' αυτήν ή άνοδος, ή όποία έμφανίζει παθητικότητα, τίθεται εις μίαν ήλεκτρόλυσιν ως κάθοδος. Έκτός του σιδήρου ή παθητικότης έμφανίζεται εντόνως εις τό νικέλιον, τό κοβάλτιον και τό χρώμιον. Διά κάθε μέταλλον αί συνθήκαι έμφανίσεως παθητικότητας είναι διαφορετικάί.

Ούτω π.χ. ή παθητικότης των μετάλλων διευκολύνεται δι' αύξήσεως του pH ή διά τής παρουσίας ανιόντων όξυγονικων όξέων (π.χ. NO_3^- , ClO_4^-

κ.λπ.), Άλογονίοντα ή άναγωγικά ούσαι έμποδίζουν την παθητικότητα.

1 · 16 Πόλωσησ - Ύπέρτασις.

Τò φαινόμενον, κατά τò όποιον τά ηλεκτρόδια ένòς ηλεκτρολυτικοϋ κελλίου είναι ή γίνονται πόλοι γαλβανικοϋ στοιχείου, καλεΐται *πόλωσησ* τών ηλεκτροδίων. Ούτω π.χ. εις ένα ηλεκτρολυτικόν κελλίον, προτοϋ άρχίση ή ηλεκτρόλυσις είναι δυνατόν τά ηλεκτρόδια νά είναι καί πόλοι γαλβανικοϋ στοιχείου (παράγρ. 6·1). Έάν δέν είναι πόλοι γαλβανικοϋ στοιχείου (όμοια ηλεκτρόδια), είναι δυνατόν νά καταστοϋν μετά την έναρξιν τής ηλεκτρολύσεωσ ώσ έξησ : κατά την ηλεκτρόλυσιν π.χ. ύδατοσ όξυσιθέντοσ μεθειικόν όξύ διά χρησιμοποίησεωσ ηλεκτροδίων από πλάτινα παράγονται εις την κάθοδον ύδρογόνον καί εις την άνοδον όξυγόνον. Ένα λεπτόν στρώμα τών δύο άερίων ροφεΐται από τά ηλεκτρόδια καί ούτω γίνεται άμέσωσ τò γαλβανικόν στοιχείον ύδρογόνου-όξυγόνου ($H_2/H+O^-/O_2$).

Διά την διάσπασιν τοϋ ύδατοσ ηλεκτρολυτικώσ έπρεπε νά άπαιτηται τάσις 1,23 V (βλ. Πίνακα 1), όση δηλαδή είναι ή τάσις τοϋ γαλβανικοϋ στοιχείου όξυγόνου - ύδρογόνου. Πρακτικώσ όμως άπαιτεΐται μεγαλυτέρα τάσις, περί τò 1,70 V. Η άπαιτουμένη τάσις πρòς ηλεκτρόλυσιν επί πλέον τής θεωρητικής, δηλαδή τής 1,23, καλεΐται *ύπέρτασις*. Έδώ διά τò ύδωρ ή ύπέρτασις είναι $1,70 - 1,23 = 0,47$ V.

Τò φαινόμενον παρατηρεΐται καί εις τά στοιχεΐα, εις τά όποια ή τάσις έν κενώ είναι μεγαλυτέρα από την τάσιν, την όποιαν έχουν όταν συνδεδεμένα με μίαν κατανάλωσιν (π.χ. μίαν λυχνίαν) άποδίδουν ρεύμα (έκτοσ δηλαδή τής πτώσεωσ τάσεωσ λόγω τής έσωτερικής άντιστάσεωσ).

Η πόλωσησ καί ή ύπέρτασις κατά τās έφαρμογάς εις την βιομηχανίαν είναι δυνατόν νά αύξανουν τò κόστοσ τοϋ προϊόντοσ, διότι κατά τās ηλεκτρολύσεισ άπαιτεΐται μεγαλυτέρα τάσις, δηλαδή μεγαλυτέρα κατανάλωσις ένεργείασ. Η πόλωσησ άντιμετωπιζεται διά τής προσθήκησ καταλλήλων ούσιών (άποπολωταί). Ούτωσ, όταν άποτίθεται ύδρογόνον, ώσ άποπολωταί χρησιμοποιοϋνται όξειδωτικά ούσαι, όπωσ ό πυρολουσίτης. Ωσ άποπολωτής δέν χρησιμοποιεΐται κάθε όξειδωτικόν σώμα, άλλα μόνον όσα ταχέωσ όξειδώνουν τά άτομα τοϋ ύδρογόνου.

Έπίσης ή πόλωσησ άντιμετωπιζεται με μηχανικά μέσα, π.χ. δι' άποξέσεωσ.

1 · 17 Άλλαι έννοιαι σχετικαί με την ηλεκτρόλυσιν.

Τάσις λουτροϋ (ηλεκτρολυτικοϋ διαλύματοσ).

Την τάσιν αύτήν άποτελοϋν :

1) Η τάσις διασπάσεωσ τοϋ ηλεκτρολυομένου σώματοσ (ύλικοϋ).

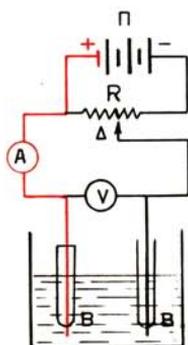
2) Αί τυχόν ύπερτάσεισ (παράγρ. 1 · 16).

3) Ή πτώσις τάσεως, ή όποία όφείλεται εις δύο λόγους: πρώτον εις τήν ώμικήν αντίστασιν του λουτρού (φαινόμενον Joule) και δεύτερον εις τήν αντίστασιν εις τό σημείον συνδέσεως άγωγού — ήλεκτροδίου, όπου ή σύνδεσις δέν είναι ποτέ ιδανική (παράγρ. 1·4).

1·18 Τάσις διασπάσεως.

Πρός κατανόησιν αυτής έκτελούμε τό κάτωθι πείραμα:

Εις ήλεκτρολυτικόν δοχείον τοποθετούμε ένα ήλεκτρολύτην, π.χ. ύδροχλωρικόν όξύ. Θέτομεν έντός αυτού δύο άδρανή ήλεκτρόδια, π.χ. άπό πλάτιναν, και μέσω αυτών εφαρμόζομε τάσιν, τήν



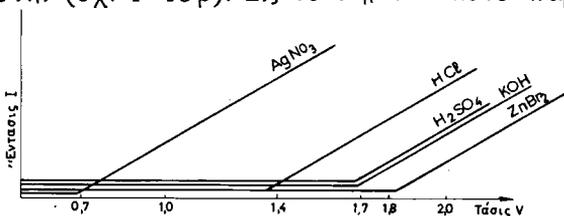
Σχ. 1·18 α.

Διάταξις προς μέτρηση τής τάσεως διασπάσεως Π: πηγή του ρεύματος, R: ή αντίστασις δια ή να ρυθμίζεται ή τάσις, αύξανόμενη άπό του μηδενός, Δ: κινητός δρομέυς επί τής αντίστασεως, A: άμπερόμετρον, V: βολτόμετρον.

όποίαν αύξάνομε βραδέως, έκκινούντες άπό τό μηδέν. Συγχρόνως με άμπερόμετρον καταγράφομε τό διερχόμενον ρεύμα (σχ. 1·18 α). Έφ' όσον ή τάσις αύξάνη άπό τό 0—1,37 V, ή έντασις του διερχομένου ρεύματος μεταβάλλεται έλάχιστα (σχεδόν καθόλου). Άνω των 1,37 V ή έντασις του ρεύματος αύξάνει σημαντικά δια κάθε αύξησιν τής τάσεως. Βάσει των τιμών των τάσεων και έντάσεων, τας όποίας καταγράφομε, κατασκευάζομε ένα διάγραμμα, εις τό όποιον άξονες τετμημένων είναι αί τιμαί των τάσεων και άξονες τεταγμένων αί τιμαί των έντάσεων (σχ. 1·18 β). Έάν επαναλάβομε τό πείραμα και με άλλους ήλεκτρολύτας, π.χ. νιτρικόν άργυρον (AgNO_3),θειικόν όξύ (H_2SO_4), καυστικόν κάλιον (KOH) και βρωμιούχον ψευδάργυρον (ZnBr_2), θα λάβωμεν, άφοϋ παραστήσωμε γραφικώς τας τιμάς τάσεως — έντάσεως, τελικώς τό διάγραμμα του σχήματος 1·18 β.

Άπό τό διάγραμμα του ως άνω σχήματος βλέπομεν ότι τό ίδιον ισχύει δια κάθε ήλεκτρολύτην και μέχρι μιās ώρισμένης τάσεως· μικρά έστω αύξησις τής τάσεως αυτής (ή όποία δια τό ύδροχλωρικόν όξύ είναι 1,37 V) προξενεί άπότομον αύξησιν τής έντάσεως του ρεύματος. Συγχρόνως παρατη-

ροῦμεν εἰς τὸ δοχεῖον ἀπόθεσιν ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων τῶν προϊόντων τῆς ἠλεκτρολύσεως (π.χ. ἐπὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐκλύονται φυσαλλίδες χλωρίου Cl_2 καὶ ὑδρογόνου H_2). Ἡ ἀπόθεσις προκαλεῖται εὐθὺς ὡς ἡ τάσις ὑπερβῆ μίαν ὀρίσμένην τιμὴν διὰ κάθε ἠλεκτρολύτην (σχ. 1·18β). Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ παρατηρεῖται



Σχ. 1·18β.

Διάγραμμα τάσεως — έντάσεως πρὸς εὐρεσιν τῆς τάσεως διασπάσεως.

εἰς τὸ διάγραμμα ἀπότομος κάμψις (γόνατο) εἰς τὴν γραφικὴν παράστασιν.

Ἡ ὀρίσμένη αὐτὴ τάσις (π.χ. 1,37 διὰ τὸ ὑδροχλωρίον, 1,68 διὰ τὸ θεικὸν ὄξύ) διὰ κάθε ἠλεκτρολύτην, μετὰ τὴν ὁποίαν ἀρχίζει ἡ διάσπασις τῆς οὐσίας πρὸς τὰ συστατικά της, καλεῖται *τάσις διασπάσεως*, εἶναι δηλαδή ἡ ἐλάχιστη τάσις, εἰς τὴν ὁποῖαν εἶναι δυνατὸν νὰ γίνῃ ἀκόμη ἠλεκτρόλυσις. Τὸ φαινόμενον ἐξηγεῖται ὡς ἑξῆς: Μὲ τὴν ἔναρξιν τοῦ πειράματος ἐμφανίζεται ἡ τάσις πολώσεως εἰς τὸ ἠλεκτρολυτικὸν δοχεῖον (παράγρ. 1·16). Ἡ πόλωσις ἀντιδρᾷ εἰς τὴν ἠλεκτρόλυσιν. Εἰς τὸ σημεῖον, ὅπου ἐμφανίζεται ἡ τάσις διασπάσεως, ἡ πόλωσις ἔχει λάβει τὴν μεγίστην τιμὴν. Ἡ τιμὴ τῆς τάσεως διασπάσεως εἶναι ἴση μὲ τὴν τάσιν τοῦ στοιχείου, τοῦ ἀποτελουμένου ἐκ τῶν δύο ἡμιστοιχείων, τὰ ὁποῖα δημιουργοῦνται ἀπὸ τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἐπὶ πλέον δὲ αἱ ἐκάστοτε ὑπερτάσεις.

Εἰς τὸ ἀνωτέρω πείραμα τὸ στοιχεῖον εἶναι τὸ $(\text{H}_2/\text{H}_2^+/\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)$.

Πράγματι, ἐὰν ὑπολογισθῇ ἡ τάσις τοῦ ἀνωτέρω στοιχείου (ὑδρογόνου — χλωρίου) ἀπὸ τοὺς Πίνακας 1 καὶ 2, ἔχομε:

$$E = E_0 \text{H}_2 + E_0 \text{Cl}_2 + \frac{0,059}{n} \log C. \text{ Ἀλλὰ ἐπειδὴ}$$

$$C = 1 \log C = 0 \text{ (διότι } \text{HCl} = 1 \text{ N)}$$

$$\text{εἶναι } E = E_0 \text{H}_2 + E_0 \text{Cl}_2 = 0 + 1,36 = 1,36 \text{ Volt.}$$

Εἰς τὴν πρᾶξιν ἡ τάσις διασπάσεως λαμβάνει συνήθως μεγαλύτεραν τιμὴν ἀπὸ ὅ,τι ὑπολογίζομεν.

Ἡ τάσις, ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται ἐπὶ πλεόν τῆς θεωρητικῆς, ὀνομάζεται, ὡς ἐλέχθη, ὑπέρτασις. Ἡ ὑπέρτασις εἰδικῶς διὰ τὸ ὕδρογόνον παρατηρήθη ὅτι ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ὑλικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου. Γενικῶς ἡ ὑπέρτασις χρησιμεύει διὰ τὸν διαχωρισμὸν δύο μετάλλων ἀπὸ διάλυμα, τὰ ὁποῖα χωρὶς αὐτὴν θὰ ἀπετίθεντο συγχρόνως ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου.

1 · 19 Ἔντασις καὶ πυκνότης ρεύματος.

Ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον διοχετεύεται εἰς τὸ κελίον, μετρεῖται μὲ ἓνα ἀμπερόμετρον τοποθετημένον ἐν σειρᾷ. Ἀπὸ τὴν ἔντασιν αὐτὴν καὶ ἀπὸ ἄλλους παράγοντας, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἐξαρτᾶται τὸ ἀποτιθέμενον ποσὸν τοῦ προϊόντος εἰς μίαν ἠλεκτρόλυσιν. Ἡ μορφή τοῦ ἀποτιθεμένου προϊόντος, δηλαδὴ ἂν θὰ εἶναι στιλπνὸν προκειμένου περὶ μετάλλου, ἢ κρυσταλλικὴ δομὴ του, ἂν δηλαδὴ θὰ εἶναι συμπαγὲς ἢ πορῶδες, ἂν θὰ ἐπικάθηται καλῶς εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον ἢ θὰ ἀποκολλᾶται, ἐξαρτῶνται ἀπὸ ἓνα ἄλλο μέγεθος, τὸ ὁποῖον καλεῖται *πυκνότης ρεύματος*.

Πυκνότης ρεύματος εἶναι ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς amp ἀνὰ μονάδα ἐπιφανείας ἠλεκτροδίου.

Ἐδῶ ἡ ἐπιφάνεια ἐκφράζεται εἰς τετραγωνικὰς παλάμας ἢ δεκατόμετρα (dm^2). Ὡς γνωστὸν 1 τετραγωνικὸν μέτρον ἔχει 100 τετραγωνικὰς παλάμας, ἢτοι $1\text{m}^2 = 100\text{dm}^2$. Ἐὰν ἐπομένως ἀπὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως διέρχεται ρεῦμα, τὸ ὁποῖον μετρούμενον ἀπὸ ἀμπερόμετρον ἔχει ἔντασιν 3 A, καὶ ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἠλεκτροδίου εἶναι 6dm^2 , τότε ἡ πυκνότης, (i) θὰ εἶναι :

$$i = \frac{I}{S} = \frac{3}{6} = 0,5 \text{ A/dm}^2.$$

1 · 20 Ποσοτικοὶ νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως (νόμοι τοῦ Faraday, ἀπόδοσις ρεύματος).

Ποσοτικῶς τὸ φαινόμενον τῆς ἠλεκτρολύσεως ρυθμίζεται ἀπὸ τοὺς δύο νόμους τοῦ Faraday. Ὁ πρῶτος νόμος καθορίζει ὅτι τὸ ποσὸν (βάρος) τοῦ ἀποτιθεμένου ἢ διαλυομένου (ἀνοδικὴ διά-

λυσis) σώματος είναι ανάλογον πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ διερχομένου ρεύματος.

Ποσὸν τοῦ διερχομένου ρεύματος (Q) εἶναι τὸ γινόμενον τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος ἐπὶ τὸν χρόνον, δηλαδὴ $Q = I \cdot t$.

Μονὰς ποσοῦ τοῦ ρεύματος εἶναι τὸ Κουλόμπ (Coulomb = Cb) $1 \text{ Cb} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ sec}$. Εἰς τὴν πράξιν ἀντὶ τοῦ Coulomb χρησιμοποιοεῖται τὸ Ἀμπερώριον (Ah), εἶναι δέ:

$$1 \text{ Ah} = 1 \text{ A} \times 3600 \text{ sec} = 3600 \text{ Cb}.$$

Κατὰ τὸν δεῦτερον νόμον τοῦ Faraday τὸ ἀποτιθέμενον ποσὸν τοῦ προϊόντος εἶναι ἐπίσης ἀνάλογον πρὸς τὸ ἀτομικὸν βάρους αὐτοῦ καὶ ἀντιστρόφως ἀνάλογον πρὸς τὸ σθένος αὐτοῦ. Δηλαδὴ τὸ ἀποτιθέμενον ποσὸν προϊόντος εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸ ἰσοδύναμον βάρους αὐτοῦ.

Ὁ δεῦτερος νόμος διατυποῦται καὶ ὡς ἑξῆς:

Τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἀπόθεσιν ἢ διάλυσιν τοῦ γραμμοῖσοδυνάμου ἑνὸς σώματος, εἶναι πάντοτε σταθερὸν καὶ ἰσοῦται μὲ 96.500 Cb .

Τὸ ποσὸν αὐτὸ καλεῖται Faraday καὶ παρίσταται μὲ F , ἥτοι:

$$1 F = 96.500 \text{ Cb} = 26,8 \text{ Ah} \quad (13)$$

Δηλαδὴ $1 F$ ἀποθέτει: (Ὁ λατινικὸς δείκτης δηλοῖ τὸ σθένος τοῦ στοιχείου).

$$\text{Cu}^{\text{II}} \quad (\text{ἀτομ. βάρους } 63,57) = \frac{63,57}{2} = 31,785 \text{ g}$$

$$\text{Cu}^{\text{I}} \quad (\text{ἀτομ. βάρους } 63,57) = \frac{63,57}{1} = 63,57 \text{ g}$$

$$\text{Ag}^{\text{I}} \quad (\text{ἀτομ. βάρους } 107,88) = \frac{107,88}{1} = 107,88 \text{ g}$$

$$\text{Ni}^{\text{II}} \quad (\text{ἀτομ. βάρους } 58,69) = \frac{58,69}{2} = 29,345 \text{ g}$$

$$\text{Al}^{\text{III}} \quad (\text{ἀτομ. βάρους } 26,97) = \frac{26,97}{3} = 8,99 \text{ g}$$

$$\text{H}^{\text{I}} \quad (\text{ἀτομ. βάρους } 1,008) = \frac{1,008}{1} = 1,008 \text{ g}$$

$$\text{NaOH} \quad (\text{Μοριακὸν βάρους } 40) = \frac{40}{1} = 40 \text{ g}.$$

Εἰς τοὺς ἀνωτέρω ὑπολογισμοὺς πρέπει νὰ λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν τὸ σθένος τοῦ στοιχείου.

Ἐὰν τὸ γραμμοῖσοδύναμον ἑνὸς στοιχείου διαιρεθῇ διὰ τοῦ Faraday (96.500 Cb), τότε λαμβάνομε τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ στοιχείου, δηλαδὴ τὸ ποσὸν τὸ ὁποῖον ἀποτίθεται ἢ διαλύεται δι' ἓνα Cb (1 Amp ἐπὶ ἓνα sec). Τὸ ποσὸν συνήθως ἐκφράζεται εἰς मिलिγραμμαρία (mg).

$$\text{Cu}^{\text{II}} + \frac{31,785}{96,500} = 0,000329 \text{ g} = 0,329 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{Cu}^{\text{I}} = \frac{63,57}{96,500} = 0,658 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{Ag}^{\text{I}} = 1,118 \text{ mg/Cb}, \quad \text{Ni}^{\text{II}} = 0,304 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{Al}^{\text{III}} = 0,09316 \text{ mg/Cb}, \quad \text{H}^{\text{I}} = 0,010441 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{Cl} = 0,3675 \text{ mg/Cb}, \quad \text{O} = 0,08290 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{NaOH} = 0,4145 \text{ mg/Cb.}$$

Εἰς τὴν πράξιν χρησιμοποιεῖται τὸ Ah, ὁπότε τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον δίδεται εἰς gr/Ah. Οὕτω π.χ. διὰ τὸν χαλκόν:

$$\text{Cu}^{\text{II}} = \frac{31,785}{26,8} = 1,186 \text{ g/Ah}$$

$$\text{Cu}^{\text{I}} = 2,372 \text{ g/Ah}$$

$$\text{Cl}^{\text{I}} = 1,323 \text{ g/Ah.}$$

Συμφώνως πρὸς τοὺς ἀνωτέρω δύο νόμους τὸ ποσὸν τοῦ ἀποτιθεμένου στοιχείου ἢ τῆς διασπωμένης οὐσίας δίδεται ὑπὸ τοῦ γενικοῦ τύπου, ὁ ὁποῖος περιλαμβάνει καὶ τοὺς δύο νόμους τοῦ Faraday:

$$\text{B} = \frac{\text{M} \cdot \text{I} \cdot \text{t}}{\text{nF}} \quad \text{ἢ} \quad \text{B} = \frac{\text{MQ}}{\text{nF}} = \frac{\Gamma \text{It}}{\text{F}} = \frac{\Gamma \text{Q}}{\text{F}} = \text{HIt} = \text{HQ} \quad (14)$$

ὅπου M: τὸ μοριακὸν βάρους εἰς gr, I: ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς A, t ὁ χρόνος εἰς sec, n τὸ σθένος, F = 96.500 Cb, B τὸ βάρος εἰς g, Γ τὸ γραμμοῖσοδύναμον, Q τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματός εἰς Cb (= I · t), H ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον (= $\frac{\text{M}}{\text{nF}}$).

Εἰς τὰ περαιτέρω παραδείγματα χρησιμοποιεῖται ὁ ἑνιαῖος τύπος (14) διὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς καὶ ἀναφέρεται ὡς νόμος τοῦ Faraday.

Ἀπόδοσις ρεύματος.

Συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Faraday (τύπος 14) ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος, πού καταγράφει τὸ ἀμπερόμετρον πρὸ τοῦ δοχείου ηλεκτρολύσεως ἐπὶ τὸν χρόνον πού διήρκεσεν ἡ ηλεκτρόλυσις, μᾶς δίδουν τὸ ποσὸν τοῦ προϊόντος πού παρήχθη.

Ὁ ὑπολογισμὸς αὐτὸς εἶναι θεωρητικὸς, διότι πραγματικῶς παράγεται πάντοτε ὀλιγώτερον ποσόν. Πράγματι μέρος τοῦ διερχομένου ρεύματος καταναλίσκεται ὡς θερμότης (θερμότης Joule) ἐντὸς καὶ ἐκτὸς τοῦ λουτροῦ. Ἐπίσης μέγα μέρος τοῦ ρεύματος εἶναι δυνατὸν νὰ καταναλωθῇ εἰς παραπλεύρους ἀντιδράσεις κατὰ τὴν παραγωγὴν προϊόντων, πού δὲν μᾶς ἐνδιαφέρουν. Οὕτω π.χ. κατὰ τὴν ἐπιχρωμίωσιν ἀποβάλλεται εἰς τὴν κάθοδον πλὴν τοῦ χρωμίου καὶ ὑδρογόνον καὶ οὕτως ἐλαττώνεται κατὰ πολὺ ἡ ἀπόδοσις ρεύματος ὡς πρὸς τὸ προϊόν πού μᾶς ἐνδιαφέρει (χρῶμιον).

Τὸ ποσὸν προϊόντος, πού παρήχθη εἰς τὴν πραγματικότητα, ἐὰν διαιρηθῇ διὰ τοῦ ποσοῦ τοῦ προϊόντος πού θὰ παρήγετο, εἰς τὴν περίπτωσιν πού ὅλον τὸ διερχόμενον ρεῦμα κατηναλίσκετο διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ὑπ' ὄψιν προϊόντος, ὀνομάζεται *ἠλεκτροχημικὴ ἀπόδοσις ρεύματος* (n).

Ἡλεκτροχημικὴ ἀπόδοσις ρεύματος εἶναι ὁ λόγος :

$$n = \frac{B}{B'} \cdot 100 \quad \text{ἢ} \quad \frac{Q}{Q_0} \cdot 100, \quad (15)$$

ὅπου B τὸ ποσὸν προϊόντος, πού παρήχθη εἰς τὴν πραγματικότητα, B' τὸ ποσὸν πού θὰ παρήγετο, ἂν ὅλο τὸ ρεῦμα πού κατεγράφη ἀπὸ τὸ ἀμπερόμετρον κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ηλεκτρολύσεως κατηναλίσκετο διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ἐν λόγω προϊόντος. Εἶναι δυνατὸν ἐπίσης πρὸς εὐρεσιν τῆς ἠλεκτροχημικῆς ἀποδόσεως νὰ διαιρέσωμε τὸ ποσὸν ρεύματος (Q), πού ἀπαιτεῖται πραγματικῶς διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ προϊόντος μὲ τὸ ποσόν, πού ἀπαιτεῖται θεωρητικῶς. Τὸ προϊόν ἐκφράζεται ἐπὶ τοῖς ἑκατόν. Ἐὰν δὲ ὁ λόγος δὲν πολλαπλασιασθῇ ἐπὶ ἑκατόν, τότε καλεῖται *συντελεστὴς ἠλεκτροχημικῆς ἀποδόσεως*.

Ἡλεκτρικὴ ἀπόδοσις ρεύματος ἐξ ἄλλου καλεῖται ὁ λόγος :

$$\frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots}{Q}$$

όπου Q_1, Q_2, Q_3, \dots τὰ ποσὰ τοῦ ρεύματος, πού ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παραγωγήν τοῦ προϊόντος καὶ καθενὸς ἀπὸ τὰ παραπροϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως ὡς πρὸς τὸ ὅλικόν ποσὸν ρεύματος (Q), πού διήλθε ἀπὸ τὸ δοχεῖον.

Παράδειγμα 1ον.

Κατὰ μίαν ἐπινικέλωσιν ἀπετέθησαν 1,05g Ni ἐπὶ ὀλικῆς ἐπιφανείας 300 cm². Ήλεκτρόλυσις ἔγινε μὲ ἔντασιν ρεύματος 3 A ἐπὶ 20 min. Ζητοῦνται: α) Ἡ πυκνότης ρεύματος, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἔγινεν ἡ ἠλεκτρόλυσις καὶ β) ἡ ἀπόδοσις ρεύματος.

$$\alpha) \text{ Πυκνότης ρεύματος } i = \frac{\text{Ἔντασις}}{\text{Ἐπιφάνεια}} = \frac{I}{S} = \frac{3A}{300\text{cm}^2} = \frac{3A}{3\text{dm}^2} =$$

1A/dm² (1 dm² = 100 cm²). Ἡ πυκνότης αὕτη εἶναι καὶ ἡ πλέον ἰδανικὴ διὰ τὴν καλὴν ἐπινικέλωσιν.

β) Διὰ νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ἀπόδοσις ρεύματος, ἀπαιτοῦνται αἱ τιμαὶ τῶν Q καὶ Q' πρὸς ἐφαρμογὴν τοῦ ἀνωτέρω τύπου (15) :

$$\text{ἀπόδοσις} = \frac{Q'}{Q} \times 100,$$

ὅπου Q : εἶναι τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, πού ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰ 1,05g τοῦ ἀποτεθέντος Ni, καὶ Q' εἶναι τὸ πραγματικὸν ὄλικόν ποσὸν τοῦ διεληθόντος ρεύματος.

Συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Faraday (τύπος 14), ἂν λύσωμεν ὡς πρὸς Q , λαμβάνομε :

$$Q = \frac{BnF}{M} = \frac{1,05 \times 2 \times 96.500}{58,69} = 3.156,6 \text{ Cb.}$$

Ἐπίσης τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, πού διήλθεν ἀπὸ τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως Q' , ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον It , ἥτοι τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος ἐπὶ τὸν χρόνον εἰς δευτερόλεπτα : $Q = It = 3A \times 20 \times 60 \text{ sec} = 3600 \text{ Cb}$ καὶ ἐπο-

μένους ἀπόδοσις = $\frac{Q'}{Q} \times 100 = \frac{3.156,6 \times 100}{3.600} = 95,9\%$ ἢ συντελεστὴς ἀ-

ποδόσεως $n = \frac{Q'}{Q} = 0,959$.

Παράδειγμα 2ον.

Ἄνοδος ἐκ νικελίου ἔχει βάρους 15 χιλιογράμμων καὶ εὑρίσκεται ἐντὸς λουτροῦ ἐπινικελώσεως. Τὸ λουτρόν λειτουργεῖ 8 ὥρας ἡμερησίως ὑπὸ ἔντασιν ρεύματος 24 A καὶ ἀπόδοσιν 95 %.

Ἐπὶ πόσον χρόνον θὰ χρησιμοποιῆται ἡ ἄνοδος μέχρι νὰ διαλυθῇ ;

Ἡ ἄνοδος ἀφαιρεῖται, ὅταν χρησιμοποιηθοῦν τὰ 85 % τοῦ βάρους τῆς. Δίδεται ἐπίσης ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ νικελίου : 0,3041 mg/Cb.

Πρὸς εὔρεσιν τοῦ ζητούμενου χρόνου ἐφαρμόζεται ὁ νόμος τοῦ Faraday (τύπος 14), ὁ ὁποῖος ἰσχύει ὁμοίως καὶ διὰ τὴν διάλυσιν ἑνὸς σώματος ἀπὸ τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα (ἀνοδικὴ διάλυσις).

Ἐκ τοῦ τύπου 14 ἔχομε :

$$B = H \cdot I \cdot t \quad \eta \quad t = \frac{B}{H \cdot I}$$

ὅπου t ὁ ζητούμενος χρόνος εἰς sec, B τὸ βᾶρος τοῦ διαλυομένου νικελίου, τὸ ὁποῖον εἶναι $15 \times 0,85 = 12,74$ g, ἐπειδὴ ἡ ἀνοδος ἀφαιρεῖται, ὅταν καταναλωθῇ κατὰ 85 %.

Ἐπίσης ἡ ἀπόδοσις τοῦ ρεύματος, ὡς γνωστόν, δὲν εἶναι 100 % ἀλλὰ 95 %. Ἄρα ἐκ τῶν 24 Ἄμπέρ ἐπὶ τὸν χρόνον, μόνον ἕνα ποσοστὸν 95 % διαλύουν Ni (τὸ ὑπόλοιπον 5 % καταναλίσκεται εἰς θερμότητα Joule). Τελικῶς λοιπὸν ἔχομε :

$$B = \frac{12.750.000 \text{ mg}}{0,3041 \text{ mg/Cb} \times 24 \text{ A} \times 0,95}$$

Μετατρέπομε δηλαδὴ τὰ 12,75 κιλά εἰς γραμμάρια, πολλαπλασιάζοντες ἐπὶ 1000 καὶ ἔπειτα εἰς मिलिग्रामμάρια (πάλι ἐπὶ 1000). Οὕτως ἔχομε :

$$B = \frac{12.750.000}{6,933} \text{ sec} = 1.839.000 \text{ sec.}$$

Ἐδῶ ὁ χρόνος ἐκφράζεται εἰς δευτερόλεπτα. Διαιροῦμε διὰ 3600 (60×60) διὰ νὰ εὔρωμεν εἰς ὥρας καὶ ἔχομεν : 510,833 ὥρας καὶ διὰ 8, ὅσαι αἱ ἐργάσιμοι ὥραι κάθε ἡμέραν, διὰ νὰ εὔρωμεν εἰς ἐργασίμους ἡμέρας, ὅποτε εἶναι 63 ἡμέραι 6 ὥραι 48'. Δηλαδὴ ὁ ζητούμενος χρόνος εἶναι περίπου 64 ἐργάσιμοι ἡμέραι. Ἐδῶ πρέπει νὰ προσέχωμεν εἰς τὴν ἔκφρασιν τῶν μονάδων. Οὕτω τὸ βᾶρος ἐδόθη εἰς kg, μετετρέπη ἔπειτα εἰς g καὶ τέλος εἰς mg (χιλιοστὰ τοῦ γραμμαρίου), διότι τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον ἐκφράζεται εἰς mg. Ἐπίσης τὸ Κουλόμπ εἶναι Ἄμπέρ \times δευτερόλεπτα καὶ ὁ χρόνος προέκυψε τελικῶς εἰς δευτερόλεπτα μετὰ τὴν ἀπλοποίησιν τῶν μονάδων.

1-21 Ἐρωτήσεις

1. Ποῖα τὰ ἀπαραίτητα στοιχεῖα διὰ μίαν ἠλεκτρόλυσιν ;
2. Ποῖα κριτήρια πρέπει νὰ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν κατὰ τὴν ἐπιλογήν τῶν ὑλικῶν κατασκευῆς δοχείων ἠλεκτρολύσεως ;
3. Βάσει ποίων κριτηρίων καθορίζεται τὸ σχῆμα τῶν δοχείων ;
4. Ἀπὸ ποῖα ὑλικά κατασκευάζονται τὰ ἠλεκτρόδια ;
5. Τί πρέπει νὰ προσέχωμε κατὰ τὴν συνδεσμολογίαν τῶν ἠλεκτροδίων καὶ διατί ;
6. Τί γίνεται κατὰ τὴν διάλυσιν ἑνὸς ἄλατος εἰς ὕδωρ, καὶ τί κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν ἠλεκτρικῆς τάσεως εἰς τὸ διάλυμα ;

7. Ποῖαι δράσεις προκαλοῦνται ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως; Νὰ δοθοῦν αἱ δράσεις διὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

8. Τί καλεῖται ἡμιστοιχεῖον;

9. Πῶς ἐπέρχεται φόρτισις μετάλλου, ὅταν τοῦτο ἐμβαπτί-
ζεται εἰς διάλυμα;

10. Τί καλεῖται κανονικὸν δυναμικὸν ἡμιστοιχείου;

11. Πῶς ἐξαρτᾶται ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ ἐνὸς ἡμιστοιχείου
ἐκ τῆς συγκεντρώσεως;

12. Ποίας πληροφορίας περὶ τῶν ἰδιοτήτων τῶν μεταλλι-
κῶν στοιχείων μᾶς δίδει ἡ ἠλεκτροχημικὴ σειρά των;

13. Τί καλοῦνται γαλβανικὰ στοιχεῖα;

14. Νὰ περιγραφῆ ἓνα κανονικὸν ἡμιστοιχεῖον.

15. Ποῖαι συσκευαὶ καὶ διατάξεις χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν
μέτρησιν τῶν ἠλεκτροδιακῶν δυναμικῶν;

16. Ποῖα ἠλεκτρόδια χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν μέτρησιν
τοῦ pH;

17. Τί εἶναι τάσις λουτροῦ καὶ ποίας ἐπὶ μέρους τάσεις πε-
ριλαμβάνει;

18. Τί εἶναι τάσις διασπάσεως;

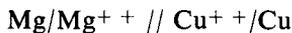
19. Τί καλεῖται ὑπέρτασις;

20. Τί καλεῖται πυκνότης ρεύματος;

21. Ποῖοι οἱ ποσοτικοὶ νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως, ποῖος εἶ-
ναι ὁ τύπος, ποῦ περιέχει καὶ τοὺς δύο νόμους τῆς ἠλεκτρολύσεως
ἢ τοῦ Faraday;

1·22 Ἀσκήσεις

1. Ποῖα ἡ τάσις τῶν κάτωθι στοιχείων (Τὰ E_0 ἐκ τοῦ Πί-
νακος 1);

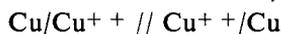


$$C = 0,1 \quad C = 1$$

(συγκέντρωσις $\text{Mg}^{++} = 0,1$) (συγκέντρωσις $\text{Cu}^{++} = 1$)



$$C = 0,1 \quad C = 1 \quad C = 0,2 \quad C = 2$$



$$C = 0,1 \quad C = 2.$$

2. Πόσα gr αργύρου θα άποτεθοϋν έπί καθόδου δι' έντασιν ήλεκτρολύσεως 1 Amp και χρόνον 96.500 sec.

3. Πόσα kWh (κιλοβαττώρια) άπαιτοϋνται διὰ τήν έπιχρωμίωσιν πλακός έπιφανείας 2 m^2 με πάχος στρώματος χρωμίου 50 μ ($1 \mu = 0,001 \text{ mm}$).

Τό ειδικόν βάρος τοϋ χρωμίου είναι 7,1 και τό άτομικόν βάρος του 52, τό σθένος του 3.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ

Ἡ ἠλεκτρόλυσις καὶ τὰ σχετικὰ πρὸς αὐτὴν φαινόμενα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὸ ἐργαστήριον δι' ἐκτελέσεις μετρήσεων (κυρίως τῆς ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ) καὶ εἰς τὴν βιομηχανίαν πρὸς πορασκευὴν καθαρῶν μετάλλων καὶ χημικῶν προϊόντων. Αἱ ἐφαρμογαὶ τῆς ἠλεκτρολύσεως εἰς τὴν βιομηχανίαν ἐξετάζονται εἰς τὰ ἐπόμενα κεφάλαια.

2·1 Μέτρησις ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ - Κουλόμετρα. Ἄλλα ὄργανα μετρήσεως.

Ἡ ποσότης τοῦ ἠλεκτρισμοῦ, ποὺ διέρχεται ἀπὸ ἓνα κύκλωμα, εὐρίσκεται, ὡς γνωστὸν, ἐὰν πολλαπλασιάσωμε τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος, ποὺ διέρχεται ἀπὸ τὸ κύκλωμα, ἐπὶ τὸν χρόνον λειτουργίας τοῦ κυκλώματος. Ἡ ἔντασις ὅμως σπανίως μένει σταθερὰ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς λειτουργίας τοῦ κυκλώματος. Ἄρα ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος τοῦ ἠλεκτρισμοῦ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δὲν εἶναι ἀκριβής.

Διὰ τοῦτο πρὸς μέτρησιν τῆς ποσότητος τοῦ ἠλεκτρισμοῦ χρησιμοποιοῦμεν εἰδικὰς συσκευάς, τὰ *κουλόμετρα*.

Μὲ αὐτὰ μετροῦμε τὸ ποσὸν τοῦ παραγομένου προϊόντος κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν (βάρους ἀποτιθεμένου μετάλλου, ὄγκου ἐκλυομένου ἀερίου) καὶ μετὰ, μὲ τὴν βοήθειαν τοῦ τύπου (14), εὐρίσκομε τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον διῆλθεν ἀπὸ τὸ κύκλωμα κατὰ τὸν χρόνον τῆς λειτουργίας του.

Τὰ κουλόμετρα τίθενται ἐν σειρᾷ εἰς τὸ κύκλωμα, εἰς τὸ ὁποῖον θέλομε νὰ μετρήσωμε τὴν διερχομένην ποσότητα ἠλεκτρισμοῦ.

Αὐτὰ δεόν νὰ πληροῦν ἀπαραιτήτως τοὺς ἑξῆς δύο ὄρους :

α) Τὸ λουτρόν των νὰ ἔχη τὴν ἐλαχίστην δυνατὴν ἀντίστασιν, δηλαδὴ νὰ ἔχη μεγάλην ἀγωγιμότητα (παράγρ. 1·13), ὥστε τὸ φαινόμενον Joule νὰ εἶναι ἐλάχιστον.

β) Νὰ μὴ ὑπεισέρχωνται κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν παρασι-
τικαὶ δράσεις, δηλαδὴ νὰ ἔχωμε κατὰ τὸ δυνατὸν ἠλεκτροχημ-
ικὴν καὶ ἠλεκτρικὴν ἀπόδοσιν ρεύματος 100 % (παραγρ. 1·20).

2·2 Κουλόμετρον χαλκοῦ.

Εἶναι ἀπὸ τὰ ἀπλούστερα καὶ χρησιμοποιεῖται πολὺ εἰς
τὴν πρᾶξιν (σχ. 2·2 α).

Ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως ἐξ ὕαλου, ἐντὸς
τοῦ ὁποίου εὐρίσκεται τὸ λουτρόν ἠλεκτρολύσεως, καθὼς καὶ
τρία ἠλεκτρόδια χαλκοῦ (I, II, III). Ἀπὸ αὐ-
τὰ τὸ (I) καὶ τὸ (III) ἀποτελοῦν τὴν ἄνο-
δον (ὅπου γίνεται διάλυσις χαλκοῦ), ἐνῶ
τὸ μεσαῖον (II) ἀποτελεῖ τὴν κάθοδον (ὅ-
που γίνεται ἀπόθεσις χαλκοῦ).

Ἡ σύστασις τοῦ λουτροῦ εἶναι :

150 g θειικὸς χαλκὸς μὲ 5 κρυσταλλικὰ μό-
ρια ὕδατος ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) χημικῶς
καθαρός.

50 g θειικὸν ὄξύ χημικῶς καθαρὸν εἰδ. β.
1,84 (H_2SO_4)*

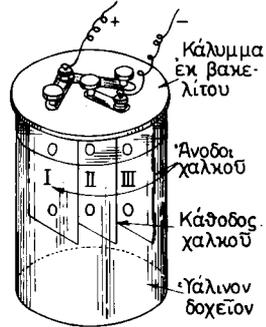
50 g χημικῶς καθαρὸν οἰνόπνευμα.

*Ὅλα αὐτὰ διαλύονται εἰς ὕδωρ ἐντὸς
ὄγκομετρικῆς φιάλης μέχρι συνολικοῦ ὄγκου ἑνὸς λίτρου.

Μὲ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ λουτροῦ εἰς θειικὸν χαλκὸν καὶ
θεικὸν ὄξύ, ὅπως ἀνωτέρω καθωρίσθη, ἐπιτυγχάνεται ἡ μεγαλυ-
τέρα δυνατὴ τιμὴ τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ διαλύματος. Δηλαδὴ ἡ
μικροτέρα ἀντίστασις αὐτοῦ. Οὕτω τὰ κουλόμετρα χαλκοῦ ἐκ-
πληροῦν τὸν πρῶτον βασικὸν ὅρον τῶν κουλομέτρων.

Συγχρόνως μὲ τὴν σύστασιν αὐτὴν τοῦ διαλύματος ἀποφεύ-
γονται αἱ παρασιτικάι δράσεις καὶ ἐκπληροῦνται καὶ ὁ δεῦτερος
ὅρος.

Τὸ οἰνόπνευμα ἐξ ἄλλου προστίθεται διὰ νὰ ἀποφευχθοῦν
ἀνεπιθύμητοι ὀξειδώσεις τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ ση-
μεῖον, ὅπου τοῦτο ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα.
Πράγματι τὸ οἰνόπνευμα ὀξειδοῦται εὐκολώτερον ἀπὸ τὸν χαλκὸν



Σχ. 2·2 α.

Κουλόμετρον χαλκοῦ.

καί ἔτσι τὸν προστατεύει. Κατὰ τὴν διοχέτευσιν τοῦ ρεύματος τελοῦνται αἱ δράσεις :

ἄνοδος (ἠλεκτρόδια I, III) $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$ (ὁ χαλκός, ἐνῶ ἦτο μέταλλον, διαλύεται εἰς τὸ διάλυμα ὡς ἰόν)

κάθοδος (ἠλεκτρόδιον II) $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ (τὸ ἰόν τοῦ χαλκοῦ χάνει τὸ φορτίον του καί ἀποτίθεται ὡς μέταλλον εἰς τὴν κάθοδον).

Προκειμένου νὰ ὑπολογίσωμε τὴν ποσότητα τοῦ ἠλεκτρισμοῦ, δηλαδή νὰ θέσωμεν εἰς λειτουργίαν τὸ κουλόμετρον, πλύνομε τὸ καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον μὲ ὕδωρ καὶ οἰνόπνευμα καὶ τὸ ξηραίνομεν εἰς ρεῦμα ἀέρος. Δὲν τὸ ξηραίνομε διὰ θερμάνσεως, διότι ὁ χαλκός ὀξειδοῦται. Κατόπιν ζυγίζομε τὸ καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον καὶ τὸ τοποθετοῦμε ἐντὸς τοῦ λουτροῦ, ὅπου τὸ συνδέομε μὲ τὸ κύκλωμα, ὥστε νὰ ἀποτελῇ τὸν ἀρνητικὸν πόλον. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτρολύσεως τὸ καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον ἐξάγεται καὶ πλύνεται δι' ὕδατος καὶ οἰνοπνεύματος. Ἐπειτα ξηραίνεται διὰ ρεύματος ἀέρος καὶ ζυγίζεται ἐκ νέου. Ἡ διαφορὰ βάρους τῆς πρώτης ἀπὸ τὴν δευτέραν ζύγισιν μᾶς δίδει τὸ βῆρος τοῦ ἀποτεθέντος χαλκοῦ λόγω τῆς διελεύσεως τοῦ ρεύματος.

Ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Faraday $\left[B = \frac{MQ}{nF} \right]$ τύπος (14) λύνοντες

ὡς πρὸς Q ὑπολογίζομε τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος. Τὸ ὡς ἄνω κουλόμετρον λειτουργεῖ μὲ ἀκρίβειαν διὰ πυκνότητα ρεύματος μέχρις 28 A/dm^2 . Διὰ μεγαλύτεραν πυκνότητα ἢ ἀπόθεσις τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον γίνεται μὲ μεγάλην ταχύτητα καὶ δὲν εἶναι κανονική. Ἐνα μέρος δηλαδή τοῦ χαλκοῦ ἀποκολλᾶται ἀπὸ τὸ ἠλεκτρόδιον, πίπτει εἰς τὸν πυθμένα καὶ δὲν μετρεῖται κατὰ τὴν δευτέραν ζύγισιν. Τὸ μέρος αὐτὸ δὲν ὑπολογίζεται εἰς τὸν τύπον τοῦ Faraday καὶ τὸ B θὰ εἶναι μικρότερον τοῦ πραγματικοῦ, ἄρα καὶ τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος ποῦ θὰ ὑπολογίσωμε θὰ εἶναι μικρότερον τοῦ πραγματικοῦ.

Κουλόμετρον ἀργύρου — Κουλόμετρον κροτιῶντος ἀερίου.

Ἐκτὸς ἀπὸ τὸ κουλόμετρον χαλκοῦ χρησιμοποιεῖται καὶ τὸ κουλόμετρον ἀργύρου, τὸ ὁποῖον θεωρεῖται πλέον ἀκριβές. Εἰς αὐτὸ γίνεται ἀπόθεσις ἀργύρου ἀπὸ ἄνοδον ἀργύρου, ἡ ὁποία

διαλύεται κατά την διάρκειαν τῆς λειτουργίας του. Τὸ διάλυμα τοῦ κουλομέτρου περιέχει νιτρικὸν ἄργυρον. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται τὸ κουλόμετρον κροτοῦντος ἀερίου. Εἰς αὐτὸ γίνεται ἠλεκτρόλυσις ὕδατος, ὅταν διέρχεται ρεῦμα καὶ μετρεῖται ὁ ὄγκος τοῦ ἐκλυομένου ὕδρογόνου ἢ ὀξυγόνου.

Κουλόμετρον ὑδραργύρου.

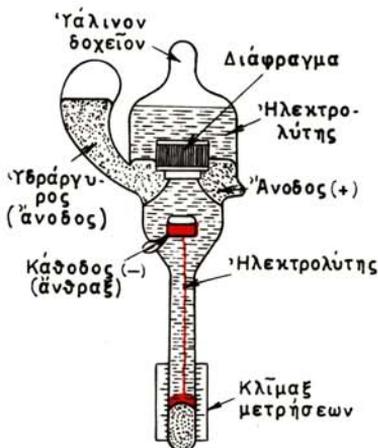
Ἀποτελεῖται ἀπὸ ὑάλινον δοχεῖον (σχ. 2·2 β), τὸ ὁποῖον περιέχει ὡς ἠλεκτρολύτην διάλυμα ἰωδιούχου καλίου (750g KJ ἀνά λίτρον) καὶ ἰωδιούχου ὑδραργύρου (225g HgJ₂ ἀνά λίτρον).

Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται ὑδράργυρος καὶ ὡς κάθοδος ἄνθραξ. Κατὰ τὴν χρῆσιν τοῦ κουλομέτρου ἀποβάλλεται εἰς τὴν κάθοδον ὕδραργυρος, ὁ ὁποῖος εἰσέρχεται εἰς τὸν ἠριθμημένον σωλῆνα εἰς τὸ κατώτερον τμήμα τοῦ κουλομέτρου. Ἐκεῖ μετρεῖται ὁ ὄγκος τοῦ ὑδραργύρου μὲ τὴν βοήθειαν τῆς κλίμακος μετρήσεων. Κατόπιν διὰ πολλαπλασιασμοῦ τοῦ ὄγκου ἐπὶ τὸ εἰδικὸν βᾶρος τοῦ ὑδραργύρου (13,6g/cm³) ὑπολογίζεται τὸ βᾶρος αὐτοῦ. Ἀπὸ τὸ βᾶρος τοῦ ὑδραργύρου εὐρίσκεται τὸ ποσὸν τοῦ διεληθόντος ρεύματος (τύπος τοῦ Faraday 14).

Μετὰ τὸ πέρασ τῆς μετρήσεως δι' ἀναστροφῆς τοῦ ὄργανου ὁ ὑδράργυρος ἐπιστρέφει εἰς τὴν ἀποθήκην (ἄνοδον), καὶ τὸ ὄργανον εἶναι ἔτοιμον δι' ἐκ νέου χρησιμοποίησιν. Ἡ ἀποθήκη χωρίζεται ἀπὸ τὸ ὑπόλοιπον δοχεῖον μὲ διάφραγμα, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τὴν ροὴν τοῦ ὑδραργύρου ἀπὸ αὐτῆν, πρὸς τὸν ἠριθμημένον σωλῆνα. Εἶναι δηλαδὴ τὸ διάφραγμα μία βαλβίς. Μὲ αὐτὸν τὸν τρόπον εἰς τὸν σωλῆνα ἀποτίθεται ὑδράργυρος μόνον ἠλεκτρολυτικῶς, δηλαδὴ ἐκ τῆς διασπάσεως τοῦ ἰωδιούχου ὑδραργύρου, λόγῳ τοῦ διερχομένου ρεύματος.

Ἄλλα ὄργανα μετρήσεως.

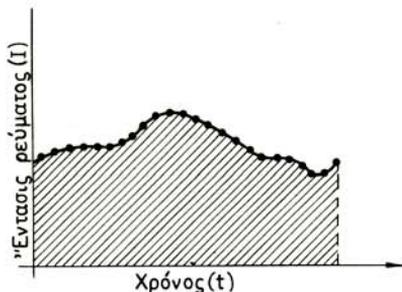
Ἡ μέτρησις τῆς ποσότητος τοῦ ἠλεκτρισμοῦ δύναται ἐπίσης νὰ γίνῃ καὶ δι' ἄμπερομέτρου ἐφωδισμένου μὲ καταγραφί-



Σχ. 2·2β.

Κουλόμετρον ὑδραργύρου.

κὸν ὄργανον. Τὸ ὄργανον αὐτὸ καταγράφει συνεχῶς τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Οὕτω λαμβάνομε τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 2·2 γ.



Σχ. 2·2 γ.

Διάγραμμα ἔντάσεως - χρόνου πρὸς εὐρεσιν τοῦ ποσοῦ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ.

διερχομένου ρεύματος ἀπ' εὐθείας διὰ μηχανοηλεκτρικῆς διατάξεως (σχ. 2·2 δ).

Ἡ διάταξις εἶναι κατ' οὐσίαν ἠλεκτροκινητῆρ συνεχοῦς ρεύματος, τοῦ ὁποίου αἱ περιστροφαὶ εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὸ ποσοῦν τοῦ διερχομένου ρεύματος. Αἱ περιστροφαὶ καταγράφονται μηχανικῶς ἀπὸ τὸν μετρητὴν τροφῶν (σχ. 2·2 δ).

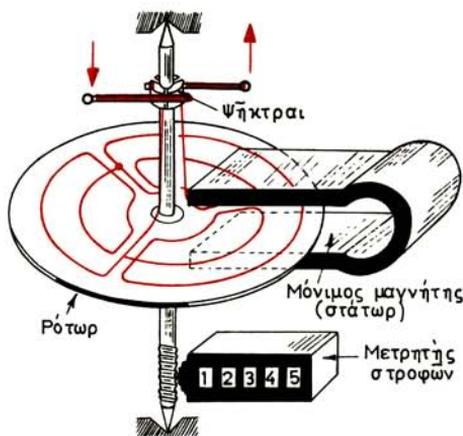
2·3 Ἠλεκτροχημικὰ μέθοδοι ἀναλύσεως.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις ἔχει περαιτέρω μεγίστην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἀναλυτικῆς χημείας. Οὕτω διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως εἶναι δυνατόν νὰ διαχωρισθοῦν πλήρως μέταλλα ἐκ διαλυμάτων των καὶ νὰ προσδιορισθοῦν ποσοτικῶς. Πρὸς τοῦτο γίνεται ἠλεκτρόλυσις τοῦ διαλύματος μέχρι πλήρους

Τὸ ἐμβαδὸν τοῦ διαγραμμισμένου σχήματος δίδει τὸ ποσοῦν τοῦ ἠλεκτρισμοῦ εἰς Cb ($A \times sec$).

Ἡ εὐρεσις τοῦ ποσοῦ εἶναι δυνατόν νὰ γίνῃ καὶ ἀπ' εὐθείας. Εἰδικαὶ συσκευαὶ καταγράφουν τὴν καμπύλην τῆς ἔντάσεως καὶ παρέχουν αὐτομάτως τὸ ἐμβαδὸν αὐτῆς.

Παραλλαγὴ τῶν συσκευῶν αὐτῶν εἶναι τὰ βαττόμετρα, τὰ ὁποῖα μετροῦν τὸ ποσοῦν τοῦ

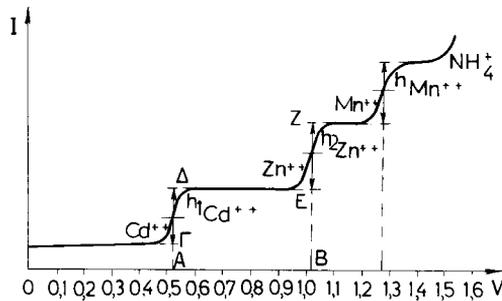


Σχ. 2·2 δ.
Βαττόμετρον.

ἐξαντλήσεώς του ὡς πρὸς τὸ μέταλλον, τοῦ ὁποῖου ζητεῖται ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς. Ζυγίζεται ἔπειτα ἡ κάθοδος τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἐπὶ τῆς ὁποίας ἔχει ἀποτεθῆ τὸ μέταλλον. Ἡ μέθοδος αὐτὴ ἀπαιτεῖ πολὺν χρόνον, ὡς ἀντιλαμβανόμεθα ἀπὸ τὸ κατωτέρω πείραμα: Εἰς ἓνα διάλυμα περιέχονται συνολικῶς 0,2 g χαλκοῦ. Ἡ ἠλεκτρόλυσις τελεῖται μὲ πυκνότητα ρεύματος 0,05 A/dm². Περιμένουμε, μέχρις ὅτου ὁ χαλκὸς ἀποτεθῆ εἰς τὴν κάθοδον. Ἡ ὥρα πού θὰ ἀπαιτηθῆ ὑπολογίζεται ἀπὸ τὸν τύπον τοῦ Faraday (τύπος 14): ὅταν $B = 0,2$, $n = 2$ (χαλκός), $F = 96.500$, $I = 0,05$ A (θεωρεῖται ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἠλεκτροδίου 1 dm²), $M = 63$ (μοριακὸν βάρους χαλκοῦ):

$$t = \frac{B \cdot n \cdot F}{I \cdot M} = \frac{0,2 \times 2 \times 96.500}{0,05 \times 63} = 1.225 \text{ sec} = 3,3 \text{ ὥραι.}$$

*Ἄλλη πλέον ἀκριβὴς καὶ πλέον ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ εἶναι ἡ πολαρογραφία. Διὰ τὴν πολαρογραφίαν χρησιμοποιεῖται εἰδικὴ συσκευή, ὁ πολαρογράφος. Ἐκ τοῦ αὐτογραφικοῦ μηχανήματος τῆς συσκευῆς αὐτῆς λαμβάνεται διάγραμμα (σχ. 2·3 α), εἰς τὸ ὁποῖον τετμημένοι εἶναι ἡ τάσις καὶ τεταγμένοι ἡ ἔντασις.



Σχ. 2·3 α.

Πολαρογράφημα Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} καὶ NH_4^+ .

Παρατηρεῖται ὅτι ἡ καμπύλη τοῦ ὡς ἄνω διαγράμματος εἶναι κυματοειδῆς καὶ ἀποτελεῖται ἀπὸ διαδοχικὰς βαθμίδας (σκαλοπατία) διαφορετικῶ ὕψους.

Τὸ ποιὸν καὶ τὸ ποσὸν τοῦ μετάλλου χαρακτηρίζονται ἀντιστοιχῶς ἀπὸ τὴν θέσιν καὶ τὸ ὕψος κάθε βαθμίδος. Ἡ θέσις τῆς βαθμίδος, π.χ. A, B (σχ. 2·3 α), προσδιορίζει τὸ ποιὸν (ποιοτικὴ ἀνάλυσις) τοῦ μετάλλου. Εἰς τὸ A ἀντιστοιχεῖ τὸ κάδμιον, ἐνῶ εἰς τὸ B ὁ ψευδάργυρος. Τὸ ὕψος τῆς βαθμίδος h_1 (ΓΔ), h_2 (EZ) χαρακτηρίζει τὸ ποσὸν τοῦ μετάλλου (ποσοτικὴ ἀνάλυσις).

Τὸ διάλυμα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ περισσοτέρας φορὰς ἀπὸ μίαν, διότι κατὰ τὴν μέτρησιν δὲν ἐπέρχεται οὐσιώδης μεταβολὴ εἰς τὴν σύστασίν του. Ἡ μορφή τῆς καμπύλης, αἱ ἀποστάσεις OA, OB καὶ τὰ h_1 , h_2 ἐξαρ-

τῶνται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, καθὼς καὶ ἀπὸ τὴν σταθερὰν τοῦ ὄργανου. Διὰ τοῦτο, πρὸς ρύθμισιν τοῦ ὄργανου, γίνεται μέτρησις μὲ διάλυμα γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς ἰόντα μετάλλων. Γνωστὰ ἐπίσης εἶναι καὶ τὰ μέταλλα τοῦ διαλύματος. Γενικῶς αἱ μετρήσεις μὲ τὸν πολαρογράφον διαρκοῦν 2 - 3 min, ἐνῶ βάσει τοῦ τύπου τοῦ Faraday (τύπος 14) διαρκοῦν ὥρας.

Ἄλλαι ἠλεκτροχημικὰ μέθοδοι εἶναι ἡ δυναμομετρικὴ ὀγκομετρία καὶ ἡ ἀγωγιμομετρία, μὲ τὰς ὁποίας ὅμως δὲν θὰ ἀσχοληθῶμεν.

2 · 4 Ἐρωτήσεις

1. Πῶς μετρεῖται τὸ ποσὸν τοῦ ἠλεκτρισμοῦ;
2. Περιγράψατε τὸ κουλόμετρον χαλκοῦ.
3. Ποῖαι ἄλλαι συσκευαὶ ἐκτὸς ἀπὸ τὰ κουλόμετρα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ ποσοῦ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

ΤΕΧΝΙΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ

3·1 Γενικά.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις κατὰ τὰς τεχνικὰς ἐφαρμογὰς τῆς δύναται νὰ διακριθῆ:

1) Εἰς τὴν ἠλεκτρόλυσιν διαλυμάτων (ἢ τηγμάτων), τὰ ὁποῖα περιέχουν ἰόντα μετάλλων πρὸς παρασκευὴν μετάλλων. Ἡ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον παραγωγὴ μετάλλων λέγεται *ἠλεκτρομεταλλουργία*.

2) Εἰς τὴν ἠλεκτρόλυσιν διαλυμάτων πρὸς παραγωγὴν διαφόρων βιομηχανικῶν προϊόντων.

Ἡ ἠλεκτρομεταλλουργία ἔχει μεγίστην οἰκονομικὴν σημασίαν καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρέως. Ἀναλυτικώτερον δὲ περιλαμβάνει:

α) Τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν μετάλλων (ἠλεκτρόλυσιν μὲ διαλυομένην ἄνοδον).

β) Τὴν παραγωγὴν μετάλλου δι' ἠλεκτρολύσεως ὑδατικοῦ διαλύματος ἁλατος τοῦ μετάλλου.

γ) Τὴν παραγωγὴν μεταλλικῶν κόνεων.

δ) Τὴν παραγωγὴν μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως τήγματος.

Ἡ παραγωγὴ βιομηχανικῶν προϊόντων δι' ἠλεκτρολύσεως θὰ ἐξετασθῆ εἰς τὰ ἐπόμενα (Κεφ. 4).

3·2 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μετάλλων.

Πρώτη ὕλη κατὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν εἶναι μέταλλον περιέχον μικρὸν ποσοστὸν ἀκαθαρσιῶν (προσμείξεων). Τοῦτο τοποθετεῖται ὡς ἄνοδος (διαλυομένη ἄνοδος), ἐνῶ ἡ κάθοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ἴδιον μέταλλον καθαρὸν (τῆς αὐτῆς καθαρότητος μὲ τὴν ἐπιδιωκομένην). Ὁ ἠλεκτρολύτης περιέχει διαλυτὸν ἅλας τοῦ ὡς ἄνω μετάλλου. Διὰ τῆς ἀνοδικῆς διαλύσεως καὶ κατόπιν διὰ τῆς καθοδικῆς ἀποθέσεως τὸ μέταλλον ἀπαλλάσσεται ἐκ τῶν ἀκαθαρσιῶν του (προσμείξεων). Κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν κάθαρσιν τὰ εὐγενῆ μέταλλα (π.χ. χρυσός, ἄργυρος)

καί τὰ ἀδιάλυτα συστατικά (π.χ. πυριτικόν ὄξύ, σελήνιον) παραμένουν ὡς κοκκῶδη ὑπολείμματα εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἀνόδου καὶ ἀποτελοῦν τὴν ἀνοδικὴν ἰλὺν (λάσπη). Ἐπίσης τα μὴ εὐγενῆ συστατικά τῆς ἀνόδου διαλύονται ἀπὸ αὐτὴν, ἀλλὰ παραμένουν εἰς τὸ διάλυμα. Τὰ συστατικά αὐτὰ δὲν ἀποτίθενται εἰς τὴν κάθοδον μαζὶ μὲ τὸ πρὸς κάθαρσιν μέταλλον, διότι ἡ τάσις ἀποθέσεως αὐτῶν εἶναι συνήθως μεγαλυτέρα ἀπὸ ὅ,τι ἡ τάσις ἀποθέσεως τοῦ μετάλλου. Τὸ ἀνώτατον ὄριον τῶν ἐπιτρεπομένων προσμίξεων εἰς τὴν πρώτην ὕλην ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ἐπιδιωκόμενον βαθμὸν καθαρότητος τοῦ μετάλλου καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτοῦ. Κατωτέρω θὰ ἐξετάσωμε τὰ κυριώτερα μέταλλα, εἰς τὰ ὁποῖα ἐφαρμόζεται ὁ ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς.

3.3 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χαλκοῦ.

Ὁ καθαρώτερος χαλκὸς παρασκευάζεται δι' ἠλεκτρολύσεως. Ὁ ἠλεκτρολυτικὸς χαλκὸς χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἠλεκτροτεχνίαν, ὅπου ἀπαιτεῖται διὰ τὸ μέταλλον αὐτὸ καθαρότης μεγαλυτέρα ἀπὸ 99,5%. Τὸ ποσοστὸν αὐτὸ ἐπιτυγχάνεται δύσκολα διὰ καθαρῶν μεταλλουργικῶν μεθόδων. Δι' ἠλεκτρολύσεως παρασκευάζεται εὐκόλως χαλκὸς καθαρὸς εἰς ποσοστὸν μεγαλύτερον ἀπὸ 99,9%. Τὸ σύνολον τῶν προσμίξεων τῆς πρώτης ὕλης κατὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίη τὸ 2%.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται ἀπὸ ὄξινον λουτρὸν θειικοῦ χαλκοῦ κατὰ τὸ σχῆμα:



Ἡ ὅλη πορεία τῆς ἠλεκτρολύσεως δύναται νὰ διαταραχθῇ ἀπὸ πολλοὺς παράγοντας, εἴτε εἰς τὴν ἀνοδὸν εἴτε εἰς τὴν κάθοδον. Οὕτω π.χ. ἐὰν δὲν ὑπάρχη ἐπαρκῆς ποσότης θειικοῦ ὀξέος εἰς τὸ διάλυμα, εἶναι δυνατὸν ὁ χαλκὸς νὰ διαλυθῇ ὡς μονοσθενῆς καὶ νὰ κατακαθίσῃ. Ἐπίσης ὁ θειικὸς χαλκὸς δύναται νὰ ὑδρολυθῇ εὐκόλως καὶ νὰ καταπέσῃ ὡς ἰλὺς (λάσπη). Εἰς τὴν κάθοδον εἶναι δυνατὸν νὰ ἀποτεθῇ ὁ χαλκὸς ὡς μονοσθενὲς ὀξειδίου καὶ ὄχι ὡς μέταλλον. Τοῦτο συμβαίνει συνήθως εἰς ὑψηλὴν

θερμοκρασίαν τοῦ λουτροῦ καί χαμηλὴν πυκνότητα ρεύματος.

Διὰ νὰ ἔχωμε λοιπὸν καλὴν ἀπόδοσιν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν, εἶναι σκόπιμον νὰ τηροῦνται αἱ κάτωθι συνθήκαι, περὶ τῶν ὁποίων θὰ γίνῃ ἀναλυτικώτερον λόγος εἰς τὰ στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως :

- α) Χαμηλὴ θερμοκρασία.
- β) Μεγάλῃ περιεκτικότητι χαλκοῦ.
- γ) Ὁρισμένη, σχετικὰ μεγάλη ποσότης H_2SO_4 .
- δ) Μία ὠρισμένη πυκνότητι ρεύματος.

Κατὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ ὑπάρχουν καὶ ἄλλα μέταλλα (προσμείξεις), τὰ ὁποῖα διαλύονται ὡς θεικὰ καὶ παραμένουν εἰς τὸ διάλυμα. Π.χ. ὁ σίδηρος, τὸ νικέλιον, ὁ ψευδάργυρος, τὸ κοβάλτιον, ὁ κασσίτερος. Ὁ χρυσοῦς, ὁ ἄργυρος, ὁ λευκόχρυσος (πλάτινα), τὸ σελήνιον καὶ τὸ τελλούριον παραμένουν ἀδιάλυτα εἰς τὴν ἀνοδικὴν ἰλύν. Ἀδιάλυτα παραμένουν ἐπίσης ὁ θειοῦχος χαλκός, τὸ ὀξειδιον τοῦ χαλκοῦ καὶ ὁ μόλυβδος. Εἰς ὠρισμένην σύστασιν ἠλεκτρολύτου παραμένουν ἀδιάλυτα εἰς τὴν ἀνοδικὴν ἰλύν τὸ ἀρσενικόν, τὸ ἀντιμόνιον καὶ τὸ βισμούθιον. Μεγάλῃ περιεκτικότητι τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς σίδηρον ἐλαττώνει τὴν ἀπόδοσιν ρεύματος.

Τὸ θεικὸν ὀξύ προστίθεται εἰς τὸ διάλυμα διὰ νὰ αὐξηθῇ ἡ ἀγωγιμότητι τοῦ λουτροῦ καὶ νὰ ἐμποδισθῇ ἡ ὑδρόλυσις. Ὅσον προχωρεῖ ἡ ἠλεκτρόλυσις, ἐλαττοῦται ἀντιστοιχῶς καὶ ἡ περιεκτικότητι εἰς θεικὸν ὀξύ. Τοῦτο καταναλίσκεται κατὰ τὴν διάλυσιν τῶν μὴ εὐγενῶν μετάλλων τῆς ἀνόδου. Δι' αὐτὸ πρέπει ἀνὰ ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα νὰ συμπληρώνεται τὸ ποσὸν τοῦ θεικοῦ ὀξέος ποὺ καταναλίσκεται. Τὸ ποσὸν αὐτὸ προσδιορίζεται βάσει ἀναλύσεων. Ἐπίσης εἶναι δυνατὸν νὰ τοποθετῆται μία μὴ διαλυτὴ βοηθητικὴ ἀνοδος, ὥστε νὰ ἀναγεννᾶται τὸ θεικὸν ὀξύ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Τέλος διὰ νὰ ἀποφευγῆται ἡ κρυστάλλωσις τοῦ CuSO_4 ἐκ τοῦ διαλύματος, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως, ὁ ἠλεκτρολύτης ἀναδεύεται δι' ἀντλίας. Κατωτέρω δίδονται τὰ πλήρη στοιχεῖα τῆς ἠλεκτρολύσεως διὰ τὸν ἠλεκτροχημικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ	
Όρια δια καλήν απόδοσιν	Χρησιμοποιούμενα στοιχεία υπό αμερικαν. εταιρείας
Ήλεκτρολύτης: 120 — 200g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ανά λίτρον H_2SO_4 : 150 — 250g ανά λίτρον Πυκνότης ρεύματος: 1,5 — 4 A/dm ² Τάσις: 0,2 — 0,4 V Κατανάλωσις ἐνεργείας: 0,2 — 0,36kWh/kg Cu Ἀπόδοσις ρεύματος: 89 — 96%	175g ανά λίτρον 200g ανά λίτρον 2 A/dm ² 0,23 V 196 kWh/ton Cu Θερμοκρ. 60°C

Τὸ μέγεθος τοῦ ηλεκτρολυτικοῦ δοχείου εἶναι συνήθως περί τὰ 4400 × 1000 × 1200 mm³ με 38 ἀνόδους καὶ καθόδους ἀνά λουτρόν.

Σύνδεσις ἠλεκτροδίων.

Τὰ ἠλεκτρόδια ἐδῶ συνδέονται εἴτε ἐν σειρᾷ, εἴτε ἐν παραλλήλῳ. Μία ἄλλη μορφή συνδέσεως εἶναι ἡ καλουμένη διπολική ἢ μετὰ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων (παράγρ. 1·3). Κατὰ τὴν διπολικὴν συνδεσμολογίαν ἀναρτῶνται ἀρκεταὶ πλάκες, μέχρι 100 τεμ. (ἠλεκτρόδια) ἀπὸ τὸν χαλκόν, ποὺ πρέπει νὰ καθαρισθῇ, μετὰξὺ ἀνόδου καὶ καθόδου. Αἱ πλάκες εἶναι μετὰξὺ των μονωμένα. Ἡ ἀνοδος εἶναι ἀπὸ μόλυβδον (μὴ διαλυτή). Ἡ κάθοδος εἶναι ἀπὸ καθαρόν χαλκόν. Μὲ τὴν ἔναρξιν τῆς ἠλεκτρολύσεως κάθε πλάξ ἀπὸ τὰς βοηθητικὰς φορτίζεται ἀπὸ τὴν μίαν πλευράν τῆς θετικῶς καὶ ἀπὸ τὴν ἄλλην ἀρνητικῶς, δι' αὐτὸ καὶ ἡ σύνδεσις λέγεται *διπολική*, ἐπειδὴ συνυπάρχουν καὶ οἱ δύο πόλοι ἐπὶ τῆς αὐτῆς πλακός. Εἰς κάθε πλάκα ἀπὸ τὴν πλευράν τῆς ἀνόδου (ὅπου δηλαδὴ ἡ πλάξ εἶναι φορτισμένη θετικῶς), διαλύεται ὁ χαλκὸς εἰς τὸ διάλυμα καὶ ἀποτίθεται εἰς τὴν ἔναντι εὑρισκομένην πλάκα καὶ εἰς τὴν ἀρνητικῶς φορτισμένην πλευράν τῆς, δηλαδὴ τὴν κάθοδον, ὡς καθαρὸς χαλκὸς (σχ. 1·4γ). Κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ ἀκαθάρτου εἰς καθαρὸν χαλκόν δὲν παρατηρεῖται καμμία μεταβολὴ εἰς τὴν σύστασιν τοῦ λουτροῦ. Κατὰ τὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ δι' ἠλεκτρολύσεως ἡ διάταξις εἶναι ἡ ἰδίᾳ, ὅπως εἰς τὸ

κουλόμετρον χαλκοῦ. Αυτό διαπιστοῦται εύκόλως ἀπό τήν ὡς ἄνω περιγραφήν. Κατωτέρω παρέχεται συγκριτικός πίναξ τῶν ἀπαιτουμένων στοιχείων ἤλεκτρολύσεων κατὰ τήν μονοπολικήν καὶ διπολικήν σύνδεσιν.

Συγκριτικός πίναξ στοιχείων διὰ τὰς δύο συνδέσεις

	Μονοπολική	Διπολική
Τάσις	0,2 — 0,3 V	0,11 — 0,12 V
Πυκνότης ρεύματος	2 A/dm ²	2 A/dm ²
Ή απόδοσις ρεύματος	90 — 98 %	70 — 75 %
Συνολική κατανάλωσις ἐνεργείας	0,25 kWh/kg	0,16 kWh/kg

3.4 Ήλεκτρολυτικός καθαρισμός άργουρου.

Κατὰ τὸν καθαρισμὸν άργουρου δι' ἤλεκτρολύσεως χρησιμοποιοῦμεν ὡς διάλυμα νιτρικὸν άργουρον (AgNO_3). Ὁ άργουρος, τὸν ὁποῖον θέλομε νὰ καθαρίσωμε, χρησιμεύει ὡς ἄνοδος. Ἡ κάθοδος εἶναι ἀπὸ καθαρὸν άργουρον. Κατὰ τήν διάρκειαν τῆς ἤλεκτρολύσεως διαλύεται άργουρος ἀπὸ τήν ἄνοδον καὶ ἀποτίθεται εἰς τήν κάθοδον, ἐνῶ τὰ εὐγενέστερα μέταλλα καὶ αἱ ἀδιάλυτοι προσμίξεις παραμένουν εἰς τήν ἀνοδικήν ἰλὺν (χρυσὸς - μόλυβδος - τελλούριον).

Ὁ χρησιμοποιοῦμενος ἤλεκτρολύτης περιέχει ἀνὰ λίτρον :

Ag 15 — 30g

NaNO_3 100g

HNO_3 1 — 2g

Τάσις ἤλεκτρολύσεως 2 — 3,8 V

Πυκνότης ρεύματος 2 — 5 A/dm²

Ή απόδοσις ρεύματος 88 — 96 %

Ή ἀπαιτήσις εἰς ἐνέργειαν : 0,5 — 1,1 kWh/kg πάραγομένου καθαροῦ άργουρου.

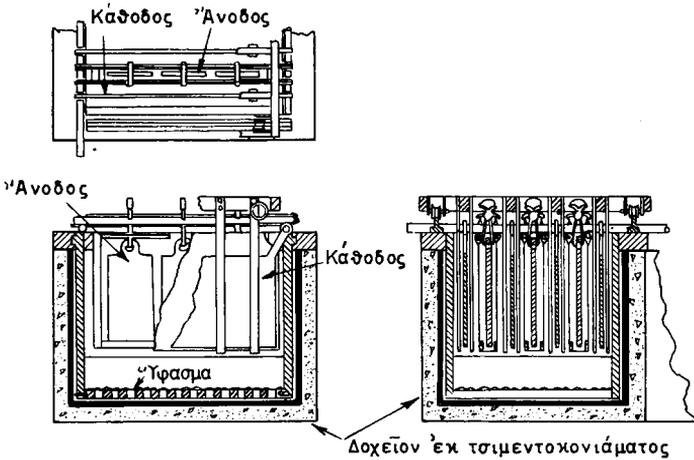
Βαθμὸς ἐπιτυγχανομένης καθαρότητος: 99,90 — 99,99 %.

Ὁ άργουρος ἀποτίθεται ὑπὸ μορφὴν κρυστάλλων, οἱ ὁποῖοι περιοδικῶς ἀποκολλῶνται ἀπὸ τήν κάθοδον καὶ καταπίπτουν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου. Αυτό ἐπιδιώκεται, διότι δὲν συμφέ-

ρει νὰ ἐργαζώμεθα μὲ χαμηλὴν πυκνότητα ρεύματος, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ὁ ἄργυρος κρυσταλλοῦται ὁμοιόμορφως ἐπὶ τῆς καθόδου καὶ δὲν ἀποκολλᾶται.

Ἐπάρχουν αἱ κάτωθι μέθοδοι διὰ νὰ μὴ ἀναμιγνύεται ὁ καθαρὸς πλέον ἄργυρος, ὁ ὁποῖος εἶναι εἰς τὸν πυθμὲνα μὲ τὴν ἀνοδικὴν ἰλύν.

Ἡ πρώτη ὀνομάζεται μέθοδος Moebius. Ἐδῶ αἱ ἄνοδοι περιβάλλονται μὲ ὑφασμα, εἰς τὸ ὁποῖον συγκεντροῦται ἡ ἀνοδικὴ ἰλύς (σχ. 3·4 α). Κατὰ τὴν δευτέραν, ἡ ὁποία καλεῖται μέθοδος



Σχ. 3·4 α.

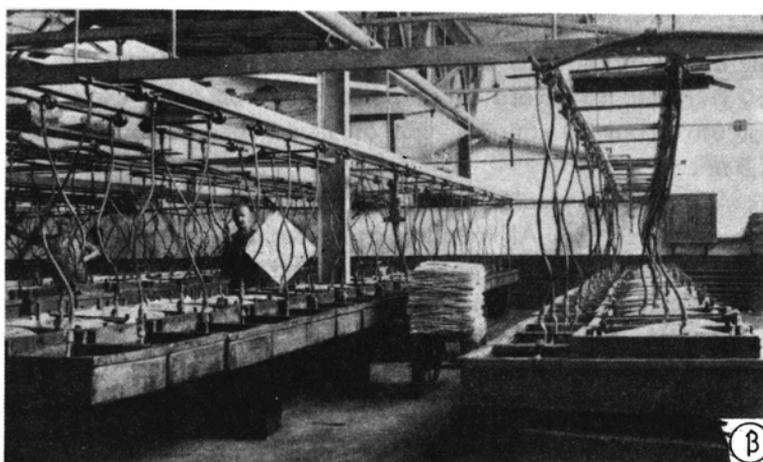
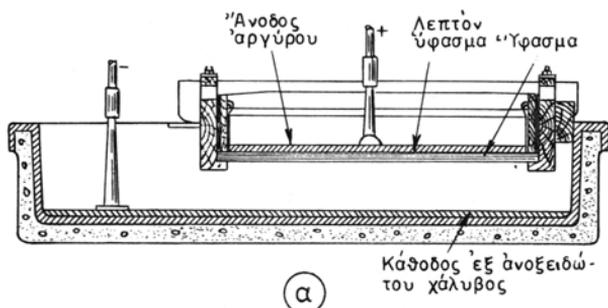
Κελλίον Moebius διὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ ἀργύρου.

Τὴν, κάθodos εἶναι ὁ πυθμὴν τοῦ δοχείου καὶ ἡ ἄνοδος φέρεται ἐντὸς καλάρου μὲ πυθμὲνα ἀπὸ λεπτὸν ὑφασμα, ὅπου πάλιν συγκεντροῦται ἡ ἀνοδικὴ ἰλύς (σχ. 3·4 β).

Τὸ κελλίον τῆς δευτέρας μεθόδου καταναλίσκει περισσότερον ρεῦμα καὶ ἀπαιτεῖ μεγαλυτέραν τάσιν ἠλεκτρολύσεως, παρουσιάζει ὅμως τὸ πλεονέκτημα ὅτι αἱ ἄνοδοι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν πλήρως.

3·5 Ἐλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χρυσοῦ.

Ἐδῶ ἡ ἄνοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ κρᾶμα χρυσοῦ — ἀργύρου,



Σχ. 3 · 4 β.

Μέθοδος καθαρισμού άργύρου κατά Thum: α) Κελλίον καθαρισμού. β) Έγκατάσταση κελίων καθαρισμού.

τό όποϊον περιέχει επίσης μόλυβδον, λευκόχρυσον και χαλκόν. Τό κρᾶμα αυτό συνήθως προέρχεται από τήν άνοδική ίλυν του καθαρισμού του άργύρου. Ό ήλεκτρολύτης αποτελείται από χλωριοϋχον χρυσόν με περιεκτικότητα 50 – 60g χρυσού ανά λίτρον.

Τό διάλυμα δέν πρέπει νά περιέχη ύδροχλώριον (HCl), διά νά μή δημιουργήται χλωριοϋχος άργυρος (AgCl), ό όποϊος σχηματίζει άδιάλυτον επίστρωμα επί τών ήλεκτροδίων και μειώνει τήν άπόδοσιν. Η ήλεκτρόλυσις γίνεται εις 65°C και εφαρμόζεται

τάσις 0,5 — 3,5 V υπό πυκνότητα ρεύματος 10 — 12 A/dm². 'Η απόδοσις ρεύματος είναι 100 %, ενώ ή κατανάλωσις ενεργείας είναι 0,3 kWh/kg παραγομένου καθαρού χρυσοῦ.

3·6 'Ηλεκτρολυτικός καθαρισμός νικελίου.

Διά τόν ήλεκτρολυτικόν καθαρισμόν νικελίου υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι. Περισσότερον χρησιμοποιείται ή μέθοδος τής International Nickel Company. Κατ' αὐτήν αἱ ἄνοδοι ἀποτελοῦνται ἀπό τετηγμένον νικέλιον συνήθως βάρους 200 kg. 'Ως κάθοδοι χρησιμοποιοῦνται λεπτά φύλλα νικελίου. 'Η παρασκευή αὐτῶν γίνεται ὡς ἐξῆς: 'Αποτίθεται ήλεκτρολυτικῶς νικέλιον ἐπί φύλλων ἄλουμινίου. 'Από αὐτά ἀποκολλῶνται κατόπιν τὰ φύλλα τοῦ νικελίου, τὰ ὁποῖα ἔχουν βάρους περίπου 5 kg. Εἰς κάθε κελλίον ὑπάρχουν 30 κάθοδοι, τῶν ὁποίων ή δρῶσα ἐπιφάνεια είναι 37,5 m².

'Η κάθοδος χωρίζεται ἀπό τήν ἄνοδον με ὑφασμάτινον διάφραγμα (λινάτσα). Αἱ κάθοδοι, ὅταν ἀποσύρωνται, ἔχουν βάρους 52 kg. 'Ο καθαρός ήλεκτρολύτης ἀποτελεῖται ἀπό NiSO₄ καί περιέχει 40g Ni/ltr καί 20g περίπου βορικοῦ ὀξέος (H₃BO₃). 'Η περιεκτικότης εἰς χαλκόν καί σίδηρον πρέπει νά εἶναι μικροτέρα ἀπό 0,005g/ltr καί τὸ pH μεταξύ 4,8 — 5,2.

'Ο ἀκάθαρος ήλεκτρολύτης ἀπομακρύνεται ἀπό τόν ἄνοδικόν χῶρον καί ὀδεύει εἰς ἐγκατάστασιν καθαρισμοῦ, ὅπου ἀπομακρύνεται ὁ χαλκός δι' ἐκτοπίσεως με σίδηρον (παράγρ. 1·6). 'Επειτα διά νά ἀπομακρυνθῇ ὁ σίδηρος, διοχετεύεται ρεῦμα ἀέρος, ὅποτε γίνεται ὀξειδωσις τοῦ σιδήρου πρὸς ὕδροξειδιον τοῦ σιδήρου ἥτοι: [Fe(OH)₃], τὸ ὁποῖον ἀπομακρύνεται διά διηθήσεως. 'Η ὀξύτης, ή ὁποία προκύπτει, δηλαδὴ τὸ ὀξύ πού παράγεται συγχρόνως, ἐξουδετεροῦται με ἀνθρακικόν νικέλιον (NiCO₃). Οὕτω τὸ διάλυμα ἔχει καθαρισθῇ καί ἀποθηκεύεται διά νά τροφοδοτήσῃ ἐκ νέου τὰ δοχεῖα ήλεκτρολύσεως. 'Η τάσις τροφοδοτήσεως είναι 2,4 V καί ή ἔντασις 4.800 A ἀνά δοχεῖον. 'Η ἔντασις ἀντιστοιχεῖ εἰς πυκνότητα ρεύματος 1,3 A/dm².

'Η ἄνοδική ἰλύς συλλέγεται καί ὑφίσταται περαιτέρω ἐπεξεργασίαν, διότι περιέχει 2⁰/10 περίπου μέταλλα τής ὁμάδος τοῦ λευκοχρῦσου.

3.7 Ήλεκτρολυτικός καθαρισμός μολύβδου και άλλων μετάλλων. Συναπόθεσις μετάλλων.

Με τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν ὁ μόλυβδος διαχωρίζεται ἀπὸ τὸ βισμούθιον. Ἐπίσης με αὐτὸν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐκ νέου τὰ ἀπορρίμματα μολύβδου. Ὁ διαχωρισμὸς μολύβδου — βισμούθιου εἶναι μεγάλης σημασίας, διότι τὸ βισμούθιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν φαρμάκων, ὁ δὲ μόλυβδος δὲν ἐπιτρέπεται νὰ περιέχεται ἐντὸς αὐτῶν οὔτε εἰς ἴχνη, ἐπειδὴ εἶναι ἰσχυρὸν δηλητήριον.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις τελεῖται εἰς διάλυμα φθοριοπυριτικοῦ ὀξέος. Ἀπαιτήσις εἰς ἐνέργειαν 0,1 kWh ἀνὰ χιλιόγραμμον παραγομένου μολύβδου.

Ὁ ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἐφαρμόζεται καὶ εἰς ἄλλα μέταλλα, π.χ. τὸν σίδηρον, τὸ ἀντιμόνιον, τὸν κασσίτερον, τὸν ψευδάργυρον, τὸ βισμούθιον κ.λπ.

Ἀναλόγως με τὸ μέταλλον, ποῦ θέλομε νὰ καθαρίσωμε, χρησιμοποιεῖται καὶ ἰδιαιτέρα σύστασις διαλύματος καὶ εἶδος προσθέτων. Π.χ. ὄξυ διὰ τὴν αὔξησιν τῆς ἀγωγιμότητος. Οὕτω τὸ διάλυμα ἀποκτᾷ καλυτέρας ἰδιότητος διὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν καὶ ἀποφεύγονται αἱ ἀπώλειαι ρεύματος.

Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἐπιδιώκομε συναπόθεσιν δύο μετάλλων εἰς τὴν κάθοδον, πρὸς παρασκευὴν κραμάτων, π.χ. διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ γνωστοῦ κράματος συγκολλήσεως, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ μόλυβδον καὶ κασσίτερον. Ἐδῶ τὸ λουτρον ἠλεκτρολύσεως περιέχει 30 g μόλυβδον ἀνὰ λίτρον (Pb), 4 g κασσίτερον (Sn), 65 g ἐλεύθερον φθοριοπυριτικὸν ὄξύ, καὶ κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἔχει θερμοκρασίαν 40°C. Ἡ σύστασις αὐτῆ τοῦ λουτροῦ καὶ ἡ θέσις τῶν ἀνωτέρω μετάλλων εἰς τὴν ἠλεκτροχημικὴν σειρὰν (Πίναξ 1) ἐπιβάλλει τὴν συναπόθεσιν αὐτῶν. Τὰ μέταλλα ἀποτίθενται με ὁμοίαν περίπου ἀναλογίαν πρὸς τὴν ἀναλογίαν τοῦ κράματος συγκολλήσεως. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτρολύσεως, διαπιστοῦται ἡ διαφορὰ πρὸς τὴν ἀναλογίαν τοῦ κράματος συγκολλήσεως καὶ διορθοῦται διὰ προσθήκης εἰς τὸ ρευστὸν μίγμα τετηγμένου μολύβδου ἢ τετηγμένου κασσιτέρου.

Ἐνταῦθα ἀναφέρεται ὅτι ἡ ἠλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις ἀλουμινίου ἀπὸ ὕδατικά διαλύματα δὲν εἶναι δυνατὴ, λόγω τῆς θέσεως

του εἰς τὴν ἠλεκτροδιακὴν σειρὰν τῶν μετάλλων (βλ. Πίνακα 1). Δι' αὐτὸ ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἀλουμινίου γίνεται ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ τήγματος (παράγρ. 3·16).

3·8 Παραγωγή μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως ὕδατικοῦ διαλύματος.

Ὁρισμένα μέταλλα εἶναι οἰκονομικῶς ἀσύμφορον καὶ ὄχι εὐκόλον νὰ παρασκευασθοῦν ἀπὸ τὰ ὀρυκτὰ των μὲ τὰς γνωστὰς μεταλλουργικὰς μεθόδους (ὀξειδωτικὴ φρῦξις, ἀναγωγή κ.λπ.). Διὰ τὰ ἀνωτέρω μέταλλα ἐφαρμόζεται ἠλεκτρολυτικὴ μέθοδος παρασκευῆς.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν διαλυτοποιοῦμε πρῶτα τὸ ὀρυκτὸν τοῦ μετάλλου διὰ καταλλήλου κατεργασίας. Διὰ τῆς κατεργασίας αὐτῆς ἐπιζητεῖται ἐπίσης καὶ κάποιος διαχωρισμὸς τοῦ ὀρυκτοῦ ἀπὸ τὰς προσμίξεις του, δηλαδὴ ἐμπλουτισμὸς τοῦ ὀρυκτοῦ εἰς τὸ κύριον συστατικόν. Ἐν συνεχείᾳ δι' ἠλεκτρολύσεως ἀποχωρίζεται τὸ μέταλλον. Διὰ τὴν διαλυτοποίησιν χρησιμοποιοῦνται ἀραιὰ ὀξέα, χλωριωτικὰ μέσα, κατάλληλα διαλύματα ἀλάτων κ.λπ.

Συνήθως τὰ μέσα, πού χρησιμοποιοῦνται πρὸς διαλυτοποίησιν, ἀναγεννῶνται εἰς τὴν ἄνοδον καὶ χρησιμοποιοῦνται ἐκ νέου.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν παράγονται τὰ μέταλλα, τὰ ὅποια ἀναφέρομεν ἐν συνεχείᾳ.

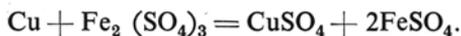
3·9 Χαλκός.

Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγή τοῦ χαλκοῦ ἐφαρμόζεται εἰς ὀρυκτὰ πτωχὰ, μὲ περιεκτικότητα, δηλαδὴ εἰς χαλκὸν 1 — 2%₀. Τὸ ὀρυκτὸν μετὰ τὴν ἐξόρυξιν θραύεται καὶ κοσκινίζεται (μέγεθος κόκκου 6 mm). Θραῦσις εἰς λεπτοτέραν κόνιν δημιουργεῖ εἰς τὰ κελλῖα ἰλύν. Ἐν συνεχείᾳ γίνεται ἡ διαλυτοποίησις τοῦ ὀρυκτοῦ μὲθεικὸν ὄξύ 80 — 100 g/lit μέσα εἰς δοχεῖα ὀξύμαχα (λεκάναι ἀπὸ τσιμέντον ἐπενδεδυμέναι μὲ μόλυβδον ἢ πλαστικόν).

Πρὶν ἀπὸ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὁ ἠλεκτρολύτης πρέπει νὰ καθαρισθῆ ἀπαραιτήτως ἀπὸ τὸν σίδηρον καὶ τὸ χλώριον. Ὁ καθαρισμὸς τοῦ χλωρίου ἐπιτυγχάνεται μὲσω τῆς ἀντιδράσεως:



του δέ σιδήρου :



Είς την πρώτην αντίδρασιν τὸ σχηματιζόμενον ἄλας Cu_2Cl_2 εἶναι ἀδιάλυτον καὶ ἀπομακρύνεται, εἰς δὲ τὴν δευτέραν ὁ διδύναμος (δισθενῆς) FeSO_4 δὲν ἀποτίθεται ἠλεκτρολυτικῶς ὑπὸ τὰς συνθήκας ἠλεκτρολύσεως τοῦ χαλκοῦ (Cu). Οὕτω τὸ διάλυμα ἔχει καθαρισθῆ καὶ ὀδηγεῖται πρὸς ἠλεκτρόλυσιν. Αὕτη γίνεται ἀκριβῶς ὅπως εἰς τὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ μετὰ τὴν διαφοράν, ὅτι ἐδῶ χρησιμοποιεῖται ἀδιάλυτος ἄνοδος. Ἡ ἄνοδος αὕτη εἶναι ἢ ἀπὸ κράμα μολύβδου - ἀντιμονίου ἢ ἀπὸ μαγνητίτην (Fe_3O_4) ἢ ἀπὸ εἰδικὰ κράματα, π.χ. 60% Cu , 8% Fe , 25% Si , 1—2% Pb καὶ τὸ ὑπόλοιπον Sn ἢ Mn .

Συνθήκαι ἠλεκτρολύσεως.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν χρησιμοποιεῖται τάσις 1,8—2,5 V καὶ πυκνότης ρεύματος 1,3 A/dm² μετὰ ἀπόδοσιν ρεύματος 90%.



Σχ. 3·9 α.

Ἐσωτερικὸν ἐργοστάσιον ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς χαλκοῦ.

Δι' ένα χιλιόγραμμον χαλκού απαιτούνται 2 — 2,2 kWh, θερμοκρασία λουτροῦ 40° — 50°C.

Ἡ ηλεκτρόλυσις γίνεται, ἕως ὅτου τὸ λουτρόν περιέχη 1,5% εἰς χαλκόν.

Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ ὁ ηλεκτρολύτης ὁδηγεῖται ἐκ νέου εἰς τὴν ἐγκατάστασιν διαλυτοποιήσεως καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν διαλυτοποιήσιν νέας ποσότητος χαλκοῦ, ἐπειδὴ περιέχει θεικὸν ὀξύ.

Εἰς τὸ σχῆμα 3·9 α διακρίνεται αἴθουσα ηλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς χαλκοῦ.

3·10 Ψευδάργυρος.

Παλαιότερον ὁ ψευδάργυρος παρεσκευάζετο ἐξ ὀλοκλήρου διὰ τῆς πυρομεταλλουργικῆς μεθόδου μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἔχη μεγάλο ποσοστὸν προσμείξεων. Οὕτως ἀπὸ τὸν ψευδάργυρον παρήγετο ὀρείχαλκος κατώτερος εἰς ἐλατότητα ἀπὸ τὸν καθαρὸν ὀρείχαλκον. Τοῦτο ἦτο μειονέκτημα διὰ τὴν κατασκευὴν φυσιγγίων. Ἀνεπτύχθη λοιπὸν ηλεκτροχημικὴ μέθοδος, ἡ ὁποία παρέχει καθαρὸν ψευδάργυρον καὶ εἶναι πλέον εὐθηνὴ ἀπὸ ὅ,τι ἡ πυρομεταλλουργικὴ. Σήμερον ἄνω τῶν 40% τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς ψευδαργύρου παρασκευάζονται διὰ τῆς ηλεκτροχημικῆς μεθόδου.

Τὰ κυριώτερα ὄρυκτὰ τοῦ ψευδαργύρου εἶναι ὁ σφαλερίτης ZnS (θειοῦχος ψευδάργυρος), ἡ καλαμίνα $Zn(OH)_2 \cdot SiO_3$ (ἔνυδρος πυριτικός ψευδάργυρος), ὁ σμιθσονίτης $ZnCO_3$ (ἀνθρακικός ψευδάργυρος). Αὐτὰ περιέχουν συνήθως μέχρι 5% ψευδάργυρον. Πολλὰ ὄρυκτὰ εἶναι σύνθετα καὶ προκαλοῦν δυσκολίας εἰς τὴν μεταλλουργικὴν κατεργασίαν.

Κατὰ τὴν ἐξόρυξιν τὸ ὄρυκτὸν θραύεται καὶ ἐμπλουτίζεται εἰς ψευδάργυρον συνήθως δι' ἐπιπλεύσεως. Κατόπιν δὲ ὑφίσταται ὀξειδωτικὴν φρῦξιν (θέρμανσις παρουσία ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος). Κατὰ τὴν φρῦξιν ὁ θειοῦχος ψευδάργυρος μετατρέπεται εἰς ὀξείδιον τοῦ ψευδαργύρου (ZnO) καὶ θεικὸν ψευδάργυρον ($ZnSO_4$). Ἀφοῦ ὑπόστῃ τὴν φρῦξιν, τὸ ὄρυκτὸν πλύνεται μὲ διάλυμα ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος, ὁπότε τὸ ὀξείδιον μετατρέπεται καὶ αὐτὸ εἰς θεικὸν ψευδάργυρον ($ZnSO_4$) καὶ διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ.

Τὸ διάλυμα αὐτὸ καθαρίζεται κυρίως ἀπὸ τὰ βαρέα μέταλ-

λα καὶ ἀποτελεῖ τὸν ἠλεκτρολύτην. Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται μὲ ἀδιάλυτον ἄνοδον, ἀπὸ μόλυβδον ἢ κρᾶμα τούτου καὶ μὲ κάθοδον ἀπὸ ἀλουμίνιον. Ἀπὸ τὴν κάθοδον, ὅπου ἀποτίθεται ὁ ψευδάργυρος, ἀποκολλᾶται καὶ κατόπιν συλλέγεται.

Συνθήκαι ἠλεκτρολύσεως.

Ἡ ἐφαρμοζομένη τάσις ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι 3—4 V, ἢ ἀπαιτούμενη ἐνέργεια 3,4—4 kWh/kg παραγομένου ψευδαργύρου. Πυκνότης ρεύματος 3—10 A/dm². Ἀπόδοσις ρεύματος περίπου 90 %.

Εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην προστίθεται συνήθως ἀραβικὸν κόμμι. Ἡ προσθήκη αὐτὴ εἶναι ἀναγκαία, διὰ νὰ ληφθοῦν λεῖα ἐπιθέματα ψευδαργύρου μὲ μεγάλην πυκνότητα ρεύματος. Ἐπὶ πλέον ἡ προσθήκη τοῦ κόμμεως ἀνυψώνει τὴν ὑπέρτασιν ὑδρογόνου εἰς τὴν κάθοδον καὶ ἐμποδίζει τὴν ἀπόθεσιν αὐτοῦ. Οὕτως ἀποφεύγεται ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ ὕδατος λόγω τῆς θέσεως τοῦ ψευδαργύρου εἰς τὴν ἠλεκτροδιακὴν σειρὰν τῶν μετάλλων εἰς βάρους τῆς ἀποδόσεως τοῦ ρεύματος (Πίναξ 1). Ὁ ἠλεκτρολύτης πρέπει νὰ εὑρίσκειται ἐν κυκλοφορίᾳ. Ἡ συγκέντρωσις εἰς ψευδάργυρον εἶναι μεγαλύτερα ἀπὸ 30 g/lt.

Καὶ ἐνταῦθα δὲν εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρον νὰ λαμβάνεται ὁ ψευδάργυρος πλήρως ἐκ τοῦ διαλύματος [μεγάλῃ διάρκειᾳ ἠλεκτρολύσεως, διὰ μικρὸν ποσὸν ψευδαργύρου, ἀπώλειαι Joule λόγω αὐξήσεως τῆς ἀντιστάσεως τοῦ λουτροῦ (παράγρ. 1·13)]. Δι' αὐτὸ καὶ ὁ χρησιμοποιοηθεὶς ἠλεκτρολύτης ἐπανέρχεται εἰς τὸ κύκλωμα καὶ προσμίγνυται μὲ τὸ ἀρχικὸν διάλυμα, τὸ ὅποιον προκύπτει ἀπὸ τὴν κατεργασίαν τοῦ ὄρυκτοῦ τοῦ ψευδαργύρου μὲ τὸ θειικὸν ὄξύ (H_2SO_4).

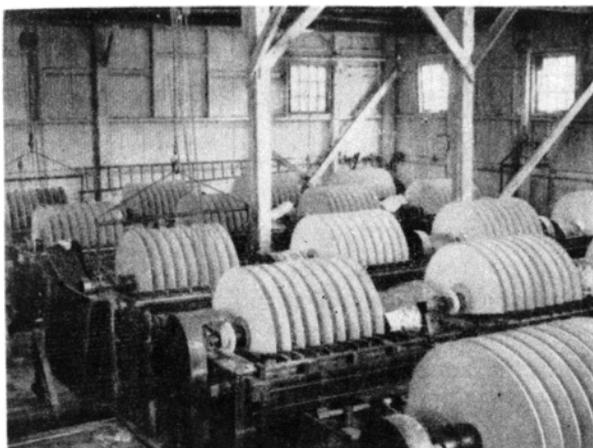
3·11 Κάδμιον.

Τὸ κάδμιον εὑρίσκειται εἰς μικρὰν ποσότητα εἰς τὰ περισσότερα ὄρυκτά, ἀλλὰ εἶναι πρακτικῶς ἀδύνατον νὰ ληφθῇ ἀπὸ αὐτά. Παράγεται ὡς ὑποπροϊὸν τῆς μεταλλουργίας ἄλλων μετάλλων, κυρίως τοῦ ψευδαργύρου. Τὸ διάλυμα, ποῦ προέρχεται ἀπὸ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παραγωγὴν τοῦ ψευδαργύρου, περιέχει, ἐκτὸς τοῦ

ψευδαργύρου, κάδμιον καὶ χαλκόν. Τὸ διάλυμα κατεργάζεται με κόνιν ψευδαργύρου καὶ γίνεται ἀναγωγή, ἐπειδὴ ἐκλύεται ὕδρογόνον. Ἡ ἐκκλιση τοῦ ὕδρογόνου ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ψευδαργύρου ἐπὶ τοῦ διαλύματος θειικοῦ ὀξέος. Τὸ κάδμιον ἀποβάλλεται μεταλλικόν ὑπὸ μορφήν ἰλύος (λάσπης) καὶ ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως. Ἐν συνεχείᾳ τοῦτο διαλύεται εἰς θειικόν ὀξύ καὶ ἀπομακρύνονται τὰ τελευταῖα ἴχνη χαλκοῦ διὰ προσθήκης καδμίου. Διὰ νέας διηθήσεως τὸ ὑγρὸν εἶναι ἔτοιμον νὰ τροφοδοτήσῃ τὰ δοχεῖα τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Συνθήκαι ἠλεκτρολύσεως.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν πρέπει νὰ ἐπικρατοῦν αἱ κάτωθι συνθήκαι: Περιεκτικότης καδμίου μεγαλυτέρα τῶν 30 g. Τάσις 2,5 V. Πυκνότης ρεύματος 0,5 — 2,7 A/dm². Ἀπόδοσις ρεύματος 85%. Θερμοκρασία 30 — 35°C.



Σχ. 3 · 11 α.

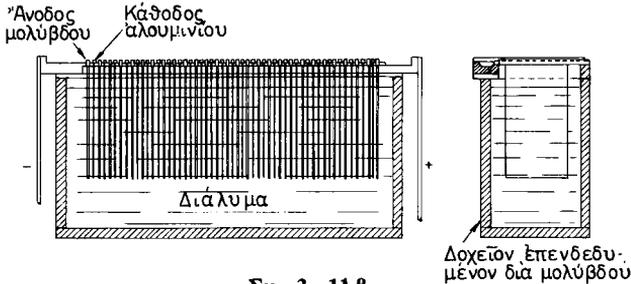
Ἡλεκτρολυτικὰ δοχεῖα παραγωγῆς καδμίου με περιστρεφόμενας καθόδους.

Τὸ κάδμιον κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀποτίθεται ὑπὸ μορφήν σπόγγων ἢ σχηματίζει δενδρίτας. Οἱ σπόγγοι αὐτοὶ εἶναι δύσκολον νὰ τακοῦν καὶ νὰ λάβουν τὴν μορφήν ποῦ θέλομεν. Ἐπίσης με τοὺς δενδρίτας ὑπάρχει κίνδυνος βραχυκυκλώματος. Διὰ

νά αποφύγουμε τόν σχηματισμόν σπόγγων ἢ δενδριτῶν χρησιμοποιοῦμε περιστρεφόμενα ἠλεκτρόδια (καθόδους) με ταχύτητα 1,5 στροφῶν ἀνά λεπτόν (σχ. 3·11 α).

Κατ' ἄλλην μέθοδον τὰ ἠλεκτρολυτικά δοχεῖα ἔχουν σχῆμα ὀρθογωνίου παραλληλεπιπέδου (σχ. 3·11 β) καὶ φέρουν 27 ἀνόδους ἀπὸ μόλυβδον καὶ 26 καθόδους ἀπὸ ἀλουμίνιον. Τὰ κελλία αὐτὰ τροφοδοτοῦμε με διάλυμα, τὸ ὁποῖον περιέχει 100 — 140 g/lit καδμίου. Κάθε 24 ὥρας αἱ κάθοδοι ἀποσύρονται καὶ ἀποξέονται. Τὸ κάδμιον ὀδηγεῖται πρὸς ξήρανσιν καὶ ἐν συνεχείᾳ τήξιν.

Πρὸς προστασίαν τοῦ καδμίου ἀπὸ τὴν ὀξειδῶσιν, καλύπτεται ἡ ἐπιφάνεια αὐτοῦ διὰ στρώματος καυστικοῦ νατρίου.



Σχ. 3·11β.

Δοχεῖον παραγωγῆς καδμίου (σχηματικῶς).

3·12 Άλλα μέταλλα (Ἄντιμόνιον, χρώμιον, μαγγάνιον, νικέλιον, κοβάλτιον, σίδηρος).

Ἐκτὸς ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω, ὑπάρχουν καὶ ἄλλα μέταλλα, τὰ ὁποῖα παράγονται δι' ἠλεκτρολύσεως ὕδατικῶν διαλυμάτων. Οὕτω π.χ. τὸ ἀντιμόνιον (Sb) λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως ἀπὸ θειοῦχον διάλυμα. Τὸ χρώμιον (Cr) παράγεται ἠλεκτρολυτικῶς μόνον εἰς πειραματικὰς ἐγκαταστάσεις ἀπὸ διάλυμα θειικοῦ χρωμίου. Τὸ μαγγάνιον (Mn) ἀπὸ διάλυμα θειικοῦ μαγγανίου ($MnSO_4$) με πυκνότητα ρεύματος $4 A/dm^2$ ὑπὸ τάσιν 5 V. Τὸ μεταλλικὸν μαγγάνιον ἀποτίθεται ἐπὶ καθόδων ἀπὸ ἀνοξειδωτῶν χάλυβα, ἀπὸ ὅπου ἀποχωρίζεται μετὰ πλύσιν καὶ ξήρανσιν. Αἱ κάθοδοι παραμένουν μέσα εἰς τὸ λουτρόν περίπου 40 ὥρας καὶ εἰς τὸ τέλος τῆς ἠλεκτρολύσεως φέρουν περὶ τὰ 5,5 — 6,5 kg Mn.

Τὸ Νικέλιον (Ni) κατὰ μίαν μέθοδον ἠλεκτρολυτικοῦ καθα-

ρισμοῦ καὶ συγχρόνως ἠλεκτρολυτικῆς παρασκευῆς παράγεται διὰ χρησιμοποίησεως ἀνόδων μὲ 7% Ni μόνον. Αἱ ἀνοδοὶ περιέχουν καὶ νικέλιον ὡς θειοῦχον (NiS), ὅπως τοῦτο λαμβάνεται ἀπὸ πυροχημικὴν μέθοδον παραγωγῆς Ni. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τὸ νικέλιον ἀποτίθεται εἰς τὴν κάθοδον, ἐνῶ τὸ θεῖον παραμένει εἰς τὴν ἀνοδικὴν ἰλύν.

Ἡ παραγωγή κοβαλτίου δι' ἠλεκτρολύσεως εὐρίσκεται εἰς τὸ πειραματικὸν στάδιον. Ὡς ἠλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται θερμὸν διάλυμα θειικοῦ κοβαλτίου (CoSO_4).

Ἐπίσης καὶ ἡ παραγωγή σιδήρου εἶναι εἰς τὸ πειραματικὸν στάδιον. Ὁ σίδηρος, πού λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως, ἄγει πολὺ καλύτερον τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ἀπὸ ὅ,τι ὁ πυρομεταλλουργικὸς καὶ ἔχει πολὺ καλὰς μαγνητικὰς ιδιότητας. Μελετᾶται τέλος μία μέθοδος ἠλεκτρολυτικῆς παρασκευῆς τοῦ σιδήρου ἀπ' εὐθείας ἀπὸ τὰ ὀρυκτά. Συνήθως ἡ ἠλεκτρόλυσις ἐδῶ γίνεται ἀπὸ διάλυμα περιέχον περίπου 200 g/lit σίδηρον ὑπὸ τάσιν 4 V, εἰς θερμοκρασίαν 80°C μὲ πυκνότητα ρεύματος 11 A/dm² διὰ περιστρεφόμενας καθόδους καὶ 3 A/dm² διὰ κοινάς. Ἡ ἀπόδοσις ρεύματος εἶναι 90%. Πειραματικαὶ ἐγκαταστάσεις διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παραγωγὴν σιδήρου εὐρίσκονται εἰς τὰς Η.Π.Α. (Milford Connecticut) καὶ εἰς Καναδὰν (Ottawa).

Περαιτέρω δι' ἠλεκτρολύσεως παράγονται ἐπίσης τὸ γάλλιον (Ga) καὶ ὁ ἄργυρος (Ag), καθὼς καὶ ἄλλα μέταλλα μικροτέρας σημασίας.

3·13 Ἡλεκτρολυτικὴ παραγωγή μεταλλικῶν κόνεων.

Ἐδῶ ἐφαρμόζονται ἀντίθετοι συνθήκαι ἠλεκτρολύσεως ἀπὸ ὅ,τι κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν κάθαρσιν ἢ παρασκευὴν μετάλλου, διότι ἀπαιτεῖται ἀντίθετος μορφή ἀποθέσεως. Δηλαδή κατὰ τὴν παρασκευὴν μετάλλων ἐπιβάλλεται τὸ ἀποτιθέμενον ἠλεκτρολυτικῶς μέταλλον νὰ εἶναι συνεκτικόν, ἐνῶ κατὰ τὴν παραγωγὴν μεταλλικῶν κόνεων ἡ ἀπόθεσις τοῦ μετάλλου πρέπει νὰ εἶναι μικροκρυσταλλικῆς καὶ χαλαρᾶς δομῆς. Νὰ μὴ ὑπάρχῃ δηλαδή συνάφεια μεταξὺ ἀποτιθεμένων κόκκων καὶ καθοδικοῦ ἠλεκτροδίου ὥστε, ἡ αὐτομάτως διὰ τῆς βαρύτητος ἢ διὰ μηχανικῆς ἀποξέσεως τοῦ ἠλεκτροδίου νὰ παραλαμβάνεται μεταλλικὴ κό-

εις. Ὑπάρχουν περιπτώσεις ὅμως, ὅπου τὸ ἐπίθεμα (ἢ ἀπόθεσις) εἶναι πορωδές. Τοῦτο συγκρατεῖται ἰσχυρῶς καὶ ἀπαιτεῖται ἔντονος μηχανικὴ κατεργασία πρὸς παραλαβὴν τῆς κόνεως.

Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν μὲ ἰσχυρὰ ὕθεισιν, δηλαδὴ μικροκρυσταλλικὴν καὶ χαλαράν, ἀνήκουν ὁ χαλκός (Cu), ὁ ψευδάργυρος (Zn), τὸ νικέλιον (Ni), ὁ ἄργυρος (Ag) καὶ ὁ μόλυβδος (Pb). Εἰς τὴν δευτέραν κατηγορίαν μὲ πορωδὲς ἐπίθεμα ὁ σίδηρος (Fe) καὶ τὸ μαγγάνιον (Mn).

Αἱ μεταλλικαὶ κόνεις χρησιμοποιοῦνται εὐρέως πρὸς παρασκευὴν σχηματουρηγμένων ἀντικειμένων, ὡς π.χ. τμήματα μηχανῶν, ἄξονες κ.λπ. Οὕτως αἱ μεταλλικαὶ κόνεις ἢ μίγματα τούτων συμπιέζονται εἰς τύπους καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ θερμικῆς κατεργασίας εἰς θερμοκρασίαν κατωτέραν ἀπὸ τὸ σημεῖον τήξεως των λαμβάνουν τὸ ἐπιθυμητὸν σχῆμα.

Μεταλλικαὶ κόνεις χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης πρὸς κατασκευὴν πορωδῶν ἐργαλείων, τὰ ὅποια πρέπει νὰ βρέχωνται κατὰ τὴν χρῆσιν των, ὡς π.χ. ἐξαρτήματα συσκευῶν λειάνσεως.

Τέλος χρησιμοποιοῦνται αἱ μεταλλικαὶ κόνεις καὶ ὡς καταλύται. Ἡ μεταλλικὴ κόνις παράγεται καὶ χημικῶς δι' ἀναγωγῆς ὀξειδίων, δι' ἐκνεφώσεως τηγμάτων κ.λπ. Προτιμᾶται ὅμως ἡ ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγή, διότι οὕτω λαμβάνομε μεγαλύτερον ποσοστὸν καθαρότητος.

Αἱ συνθῆκαι ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς μεταλλικῶν κόνεων εἶναι γενικῶς αἱ ἑξῆς:

- α) Χαμηλὴ συγκέντρωσις ἰόντων μετάλλου.
- β) Μὴ ἀναδευόμενον διάλυμα.
- γ) Χαμηλαὶ θερμοκρασίαι.
- δ) Διαλύματα μικρᾶς ἀγωγιμότητος.
- ε) Προσθήκη κολλοειδῶν.
- στ) Αὐξησις τοῦ ἰσχύδου τοῦ διαλύματος.
- ζ) Πολὺ μεγάλη πυκνότης ρεύματος.

Ὅλαι αὐταὶ αἱ συνθῆκαι δὲν ἐπιδρῶν ἐξ ἴσου κατὰ τὴν παραγωγὴν τῶν μεταλλικῶν κόνεων. Γενικῶς μεταβολαὶ συγκεντρώσεως ἐπιδρῶν περισσότερο ἀπὸ ὅ,τι μεταβολαὶ θερμοκρασίας· ἐπίσης ἰσχυρὰ ἀνάδευσις ἐξουδετερῶνει τὴν ἐπίδρασιν αὐξήσεως τῆς πυκνότητος τοῦ ρεύματος.

3·14 Ήλεκτρολυτική παραγωγή κόνεως χαλκού.

Ώς παράδειγμα δίδεται ή ήλεκτρολυτική παρασκευή κόνεως χαλκού.

Συγκέντρωσις ήλεκτρολύτου 10 — 15 g/lτ Χαλκός (Cu)
 50 — 150 g/lτ Θεϊικόν όξύ (H_2SO_4)
 0 — 80 g/lτ Θεϊικόν νάτρ. (Na_2SO_4)

Θερμοκρασία 54°C

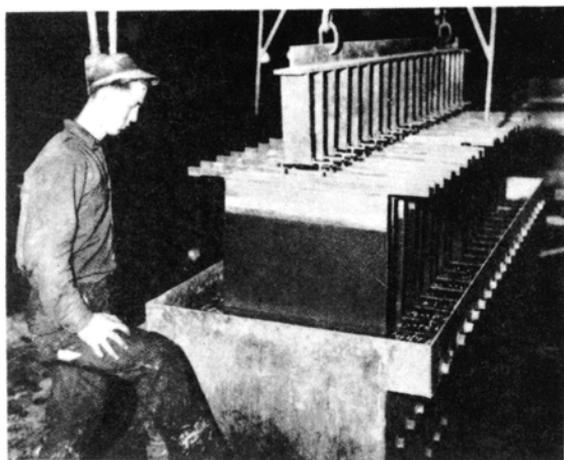
Τάσις 0,77 V

Πυκνότης ρεύματος εις τήν κάθοδον : 15 έως 30 A/dm²

Ή απόδοσις ρεύματος : 90 %.

Ένταύθα, εάν συγκρίνωμε τās τιμάς τών άνωτέρω μεγεθών με τās άντιστοιχούς τιμάς κατά τόν ήλεκτρολυτικόν καθαρισμόν του χαλκού (παραγρ. 3·3), διαπιστώνομε τās διαφοράς τών συνθηκών ήλεκτρολύσεως.

Εις τόν Πίνακα 5 παρέχονται τὰ στοιχειά δια τήν ήλεκτρολυτικήν παρασκευήν άλλων μεταλλικών κόνεων (σιδήρου, νικελίου, ψευδαργύρου).



Σχ. 3·14 α.

Κελλίον ήλεκτρολυτικής παραγωγής κόνεως σιδήρου (πλύσις καθόδων)

Εις τήν φωτογραφίαν του σχήματος 3·14 α φαίνεται ή

Π Ι Ν Α Κ Σ

Στοιχεία παραγωγής μεταλλικών κόνεων

	Σίδηρος	Νικέλιον	Ψευδάργυρος
Συγκέντρωσις ηλεκτρ.	50g/lit Fe	—	10g/lit
Θερμοκρασία	50°C	23-26°C	30°C
Πυκνότης ρεύματος καθόδου	2,5-3A/dm ²	2-3A/dm ²	13-16A/dm ²
pH	4,5	11	—

πλύσις τῶν καθόδων κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν κόνεως σιδήρου.

3 · 15 Παραγωγή μετάλλων δι' ηλεκτρολύσεως τήγματος.

Ἐπὶ τῶν μεταλλῶν, τὰ ὅποια δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παραχθοῦν δι' ἠλεκτρολύσεως τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων των. Αὐτὸ γίνεται, διότι τὸ ὕδωρ διασπᾶται εἰς χαμηλοτέραν τάσιν, προτοῦ δηλαδὴ ἀρχίζουσι νὰ διασπῶνται τὰ ἐν διαλύσει ἄλατα τῶν μετάλλων, λόγω τῆς θέσεως τῶν ἀνωτέρω μετάλλων εἰς τὴν ἠλεκτροδιακὴν σειράν. Τὰ μέταλλα αὐτὰ παράγονται δι' ἠλεκτρολύσεως τῶν τηγμάτων των. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν λαμβάνονται τὰ μέταλλα ἀλουμίνιον, βηρύλλιον, ἀσβέστιον, μαγνήσιον, νάτριον, κάλιον κ.λπ. μέταλλα ἀλκαλικῶν γαιῶν καὶ ἀλκαλίων. Βασικῶς ἡ ἠλεκτρόλυσις τετηγμένων ἀλάτων ἔχει πολλὰ κοινὰ σημεῖα μὲ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὑδατικῶν διαλυμάτων, διαφέρει ὅμως ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν, ἡ ὁποία εἶναι ὑψηλὴ καὶ δι' αὐτὸ ὑπάρχουν εἰδικαὶ ἀπαιτήσεις ἀντοχῆς διὰ τὰ δοχεῖα ἠλεκτρολύσεως. Αἱ προκαταρκτικαὶ ἐργασίαι διὰ τὴν ἔναρξιν τῆς ἠλεκτρολύσεως εἶναι ἐδῶ περισσότεραι καὶ συνθετώτεραι, διαρκοῦν δὲ περισσότερον χρόνον.

Ὁ ἠλεκτρολύτης πρέπει νὰ εἶναι ξηρὸς καὶ κατὰ τὸ δυνατόν καθαρὸς, νὰ ἔχη χαμηλὸν σημεῖον τήξεως καὶ νὰ μὴ προσβάλλῃ τὰ ἠλεκτρόδια. Ἐπίσης νὰ μὴ ἀντιδρᾷ μὲ τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως. Τὸ εἰδικὸν βᾶρος τοῦ ἠλεκτρολύτου πρέπει νὰ διαφέρει σημαντικὰ ἀπὸ τὸ εἰδικὸν βᾶρος τοῦ παραγομένου τετηγμένου μετάλλου, ὥστε νὰ ἐπέρχεται αὐτομάτως ὁ διαχωρισμὸς εἰς δύο στοιβάδας.

Τὸ παραγόμενον μέταλλον, ἐπειδὴ εὐρίσκεται εἰς ρευστὴν κατάστασηιν (τῆγμα), ἀντιδρᾶ εὐκολώτερον μὲ τὸ περιβάλλον. Διὰ τοῦτο πρέπει νὰ λαμβάνωμεν εἰδικὰ μέτρα προστασίας τοῦ μετάλλου.

Εἶναι δυνατὸν ὁ ἠλεκτρολύτης νὰ ἐπιδράσῃ εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἐπὶ τοῦ παραγομένου μετάλλου. Εἰς αὐτὰς ἀπομακρύνεται τὸ μέταλλον, εὐθύς ὡς παραχθῆ (περίπτωσης μαγνησίου, νατρίου, ἀσβεστίου). Μία μέθοδος ταχείας ἀπομακρύνσεως εἶναι ἡ ἐξῆς: Ἐμβαπτίζομε τὰ ἠλεκτρόδια ὀλίγον κάτω ἀπὸ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως τὰ μετακινούμε πρὸς τὰ ἄνω. Τὸ παραγόμενον μέταλλον ἐξέρχεται ταχέως ἀπὸ τὸν ἠλεκτρολύτην ὑπὸ μορφήν ράβδου καλυμμένης μὲ ἐλαφρὸν στρώμα στερεοποιημένου ἠλεκτρολύτου. Τὸ στρώμα αὐτὸ προφυλάσσει τὸ μέταλλον ἀπὸ τὸν ἠλεκτρολύτην καὶ ἀπὸ τὴν ὀξειδωσιν ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος.

Οἱ τετηγμένοι ἠλεκτρολύται παρουσιάζουν ἰοντικὴν ἀγωγιμότητα, ὅπως τὰ ὕδατικά διαλύματα, δηλαδὴ τοὺς ἰδίους φορεῖς ρεύματος. Οἱ φορεῖς αὐτοὶ εἶναι, ὡς γνωστόν, τὰ δύο ἰόντα συστατικά τοῦ ἄλατος. Ἡ ἀγωγιμότης αὐτῶν εἶναι σημαντικῶς μεγαλυτέρα, ἀπὸ ὅ,τι ἡ ἀντίστοιχος ἀγωγιμότης τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων καὶ αὐξάνει μὲ τὴν θερμοκρασίαν.

Ὅσα εἶπαμε διὰ τὴν τάσιν διασπάσεως ἀλάτων εἰς ὕδατικά διαλύματα (παράγρ. 1.18) ἰσχύουν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν τετηγμένων ἀλάτων. Ἐκτὸς τοῦ ὅτι ἡ τιμὴ τῆς τάσεως διασπάσεως εἶναι ἐδῶ διαφορετικὴ καὶ ἐλαττοῦται σημαντικῶς δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς αὐτοῦ τοῦ εἶδους τὰς ἠλεκτρολύσεις τῶν τετηγμένων ἀλάτων παρατηρεῖται, ἰδίως κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ρεύματος μεγάλης πυκνότητος, τὸ « φαινόμενον ἀνόδου ». Κατ' αὐτὸ ἡ τάσις αὐξάνει σημαντικὰ μὲ ἓνα χαρακτηριστικὸν ἤχον καὶ ἡ ἄνοδος καλύπτεται ἀπὸ πλῆθος μικρῶν σπινθήρων. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν δημιουργίαν στρώματος ἀερίου περὶ τὴν ἄνοδον, τὸ ὁποῖον χωρίζει αὐτὴν ἀπὸ τὸν ἠλεκτρολύτην. Τὸ φαινόμενον ἀντιμετωπίζεται κατὰ τοὺς ἐξῆς τρόπους:

- α) Ἀπομακρύνομε τὸ στρώμα τῶν σχηματισθέντων ἀερίων.
- β) Ἀναδεύομε τὸ λουτρόν.

γ) Άπομακρύνομε στιγμαία τὰς ἀνόδους ἐκ τοῦ λουτροῦ.

δ) Άναστρέφομε στιγμαία τὸ ρεῦμα.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν τῆς ἠλεκτρολύσεως τετηγμένων ἀλάτων παράγονται τὰ μέταλλα, περὶ τῶν ὁποίων γίνεται λόγος κατωτέρω.

3-16 Άργίλιον (άλουμίνιον).

Τὸ ἀργίλιον εἶναι τὸ πλέον διαδεδομένον μέταλλον εἰς τὸν φλοιὸν τῆς γῆς. Άπεμονώθη τὸ πρῶτον ἀπὸ τὸν Oersted τὸ 1825. Έν συνεχείᾳ διάφοροι ἐρευνηταὶ (Woehler, Saint-Claire, Deville κ.λπ.) προσεπάθησαν νὰ τὸ παρασκευάσουν χημικῶς, δι' ἀναγωγῆς, δηλαδὴ ἀλάτων τοῦ ὑπὸ μεταλλικοῦ νατρίου ἢ καλίου. Τὸ 1856 ἰδρύθη τὸ πρῶτον ἐργοστάσιον χημικῆς παραγωγῆς ἀργιλίου εἰς Παρισίους.

Τὸ 1866 εὐρέθη ὑπὸ τῶν Hall (ΗΠΑ) καὶ Heroult (Γαλλία) ὅτι, ἐὰν τὸ ὀξειδίου τοῦ ἀλουμινίου (Al_2O_3), (ἢ κοινῶς ὀνομαζομένη ἀλούμινα) διαλυθῆ εἰς τετηγμένον κρυόλιθον, δύναται νὰ διασπασθῆ ἠλεκτρολυτικῶς, χωρὶς ταυτόχρονον διάσπασιν τοῦ κρυολίθου. Ἡ μέθοδος Hall - Heroult ἀπετέλεσε σταθμὸν εἰς τὴν παραγωγὴν τοῦ ἀργιλίου καὶ χρησιμοποιεῖται μὲ ὠρισμένας τροποποιήσεις μέχρι σήμερον.

Τὸ 1888 ὁ Bayer παρουσίασε τὴν μέθοδον καθαρισμοῦ τοῦ βωξίτου πρὸς παράγωγὴν καθαρᾶς ἀλούμινας, ἡ ὁποία εἶναι ἡ πρώτη ὕλη διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν ἀργιλίου (άλουμινίου) κατὰ Hall καὶ Heroult.

Ὁ βωξίτης εἶναι τὸ κυριώτερον ὄρυκτὸν τοῦ ἀλουμινίου καὶ εὐρίσκεται πολὺ διαδεδομένος εἰς τὴν φύσιν μὲ διαφόρους βαθμοὺς καθαρότητος. Ὁρυκτολογικῶς οἱ βωξίται εἶναι μονοῦδρίται καὶ τριῦδρίται τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἢ συνδυασμὸς τῶν ὕδριτῶν τούτων καὶ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου.

Μονοῦδρίτης, ὡς γνωστὸν, εἶναι μία ἔνωσις, ἡ ὁποία ἀνὰ μόριον συγκρατεῖ εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα τῆς καὶ ἓνα μόριον ὕδατος, π.χ. $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Τριῦδρίτης, ὅταν συγκρατῆ ἀνὰ μόριον 3 μόρια ὕδατος, π.χ. $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. κ.ο.κ. Ἐπίσης οἱ βωξίται συνοδεύονται ἀπὸ προσμίξεις ὀξειδίων σιδήρου καὶ πυριτίου, καθὼς καὶ ἀπὸ ἄλλα μέταλλα εἰς μικρὰν ποσότητα.

Κατὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τοῦ ἀλουμινίου διακρίνομε τρία βασικά στάδια :

α) Παραγωγή καθαρᾶς ἀλούμινας (Al_2O_3) ἀπὸ τὰ ὀρυκτὰ τοῦ ἀλουμινίου.

β) Ἐλεκτρόλυσις ἀλούμινας πρὸς παραγωγὴν ἀργιλίου, τὸ ὁποῖον εἶναι καθαρότητος 99,6 % κατὰ μέσον ὄρον.

γ) Ἐλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς τοῦ ἀργιλίου πρὸς παραγωγὴν προϊόντος 99,99 % καθαροῦ.

Ἐνα σημαντικὸν τμῆμα τοῦ ἔργουστασίου παραγωγῆς ἀλουμινίου ἀσχολεῖται μὲ τὴν παραγωγὴν ἠλεκτροδίων, τὰ ὁποῖα καταναλίσκονται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως.

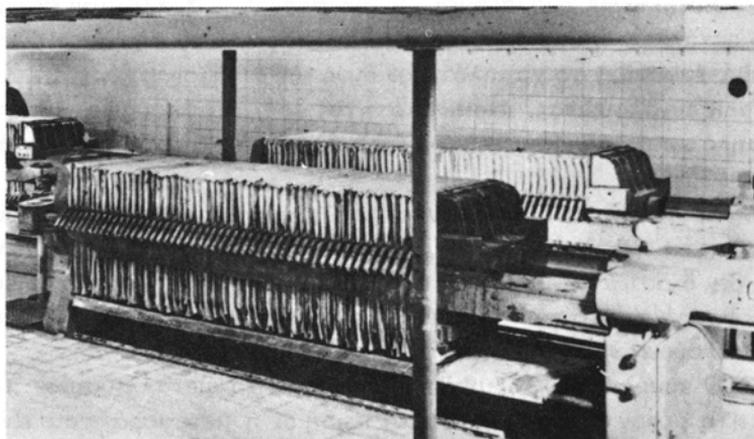
α) Παρασκευὴ καθαρᾶς ἀλούμινας.

Βασικῶς ἔχουν διαμορφωθῆ τέσσαρες μέθοδοι καθαρισμοῦ τοῦ βωξίτου καὶ παραγωγῆς ἀλούμινας: 1) Ἡ μέθοδος Bayer. 2) Ἡ τροποποιημένη μέθοδος Bayer, ἡ ὁποία καλεῖται Alcoa. 3) Ἡ μέθοδος Hall καὶ 4) ἡ μέθοδος Pedersen.

Κατωτέρω ἀναπτύσσεται ἡ μέθοδος Bayer ὡς κυριωτέρα. Κατ' αὐτὴν ὁ βωξίτης θραύεται, κονιοποιεῖται καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀναμιγνύεται μὲ πυκνὸν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου. Τὸ σύνολον φέρεται ἐντὸς αὐτοκλείστων (autoclaves), ὅπου ἐπὶ χρονικὸν διάστημα 8 ὥρων θερμαίνεται εἰς $150^\circ C$ ὑπὸ πίεσιν 5 atm περίπου. Αὐτόκλειστον, ὡς γνωστὸν, εἶναι ἕνα δοχεῖον (ἢ λέβης), τὸ ὁποῖον κλείει ἀεροστεγῶς καὶ ἀντέχει εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ πιέσεις. Ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας διαλύεται τὸ ἀργίλιον ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἀργιλικοῦ νατρίου ($Na_2Al_2O_4$), ἐνῶ ὁ σίδηρος παραμένει ὡς ἀδιάλυτον ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου [$Fe(OH)_3$] καὶ τὸ τιτάνιον ὡς ὀξειδίου τιτανίου (TiO_2). Τὸ διάλυμα μὲ τὰ ἰζήματα τῶν προσμειξεων ἀραιοῦται ὀλίγον καὶ διηθεῖται. Ἡ διήθησις γίνεται δι' εἰδικῶν διηθητικῶν πιεστηρίων (Filter Press) (σχ. 3·16 α).

Τὸ διαυγὲς πλέον διάλυμα, πού περιέχει τὸ $Na_2Al_2O_4$, ὀδηγεῖται εἰς μεγάλας δεξαμενάς, ὅπου ἀραιοῦται καὶ διὰ συγχρόνου ἑλαφρᾶς ἀναδέυσεως καὶ μικρᾶς προσθήκης ὑδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου $Al(OH)_3$ ὑδρολύεται πρὸς $Al(OH)_3$. Τὸ ὑπόστημα τοῦτο ἐξ $Al(OH)_3$ διηθεῖται πάλιν ἀπὸ διηθητικὰ πιεστήρια, πλύνεται, ξηραίνεται καὶ ἐν συνεχείᾳ θερμαίνεται εἰς περιστροφικὰς καμίνους

εις 1100°C , όπου μετατρέπεται εις όξειδιον του άργιλίου (Al_2O_3).
 Ή άνωτέρω μέθοδος είναι ή ύγρ ά μέθοδος Bayer.



Σχ. 3·16 α.
 Διηθητικόν πιεστήριον.

Κατά την τροποποιημένη ξηράν μέθοδον Bayer ή διαλυτοποίησης γίνεται διά θερμάνσεως του όρυκτου μαζί με άνθρακικόν νάτριον εις 1000°C , όποτε σχηματίζεται και πάλιν τό διαλυτόν εις ύδωρ $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$.

Ή μέθοδος Bayer έν γένει παρουσιάζει δυσχερείας εις τόν έλεγchon και ιδίως εις την διήθησιν, όπου άπαιτείται χαμηλή περιεκτικότης του βωξίτου εις πυριτικόν όξύ. Αί άλλαι μέθοδοι είναι παραλλαγαί τής μεθόδου Bayer και άνεπτύχθησαν, έπειδή έπρεπε νά χρησιμοποιηθίται βωξίτης με ύψηλότερον ποσοστόν προσμείξεων πυριτικού όξέος.

β) Ήλεκτρολύσεις τής αλούμινας.

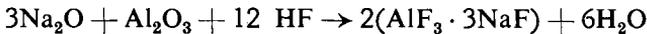
Βασικώς τό άργίλιον παράγεται δι' ήλεκτρολύσεως μείγματος τετηγμένης αλούμινας και κρυσλίθου ($\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$). Ή χρησιμοποίησης του κρυσλίθου έπιβάλλεται, διότι τό όξειδιον του άλουμινίου έχει πολύ ύψηλόν σημειον τήξεως (2050°C) και δέν είναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθί ώς ήλεκτρολύτης. Άντιθέτως τό μίγμα κρυσλίθου (σημειον τήξεως 997°C) με αλούμινα έχει σημειον

τῆξεως χαμηλότερον καί ἀπὸ τὸν κρυόλιθον, σχηματίζει δηλαδὴ εὐτηκτικὴν.

Εὐτηκτικὴν ὀνομάζομεν, ὡς γνωστόν, τὴν ἀναλογίαν ἐκείνην δύο μετάλλων ἢ δύο ἐνώσεων εἰς ἓνα κρᾶμα, ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὸ κρᾶμα ἐμφανίζει τὸ χαμηλότερον δυνατὸν σημεῖον τῆξεως. Μίγμα κρυολίθου-ἀλούμινας, περιεκτικότητος 16 % εἰς ἀλούμινα, ἔχει τὸ χαμηλότερον σημεῖον τῆξεως ἀπὸ ὅλας τὰς ἄλλας ἀναλογίας, ἦτοι 935°C.

Πρακτικῶς ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ μίγματος γίνεται μὲ περιεκτικότητα εἰς ἀλούμινα 20 %. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὁ κρυόλιθος δὲν διασπᾶται, μόνον δὲ τὸ ἀργίλιον ἀποτίθεται εἰς τὴν κάθοδον. Διὰ τοῦτο τὸ λουτρὸν ἔχει ἀνάγκην τροφοδοτήσεως μόνον ἀπὸ ἀλούμιναν.

Ὁ κρυόλιθος ὡς ὀρυκτὸν εὐρίσκεται εἰς ἐκμεταλλεύσιμον ποσότητα μόνον εἰς Γροιλλανδίαν. Ἐπειδὴ δὲ ἡ μεταφορὰ του εἶναι δαπανηρά, παρασκευάζεται συνθετικῶς διὰ τὰς ἀνάγκας τῆς βιομηχανίας ἀλουμινίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



ἢ λαμβάνεται ὡς παραπροῖον εἰς τὰ ἐργοστάσια παραγωγῆς ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

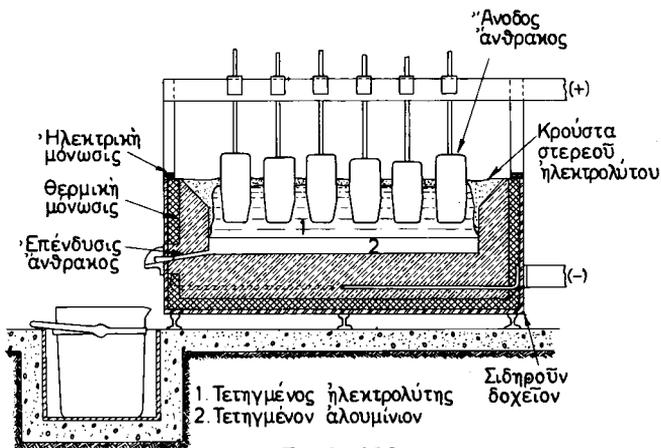


Δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως.

Τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως ἀποτελεῖται ἀπὸ χαλύβδινον δοχεῖον πάχους 50 mm, συνήθως σχήματος ὀρθογωνίου παραλληλεπιπέδου (σχ. 3 · 16β). Τὸ δοχεῖον φέρει ἐπένδυσιν ἀπὸ γραφίτην πάχους 150 mm ἢ καὶ περισσότερον.

Ἡ ἐπένδυσις γίνεται κατὰ δύο διαφορετικοὺς τρόπους: Κατὰ τὸν πρῶτον, κτίζεται τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ δοχείου μὲ τοῦβλα ἐκ κώκ. Τὰ τοῦβλα συνδέονται μεταξύ των μὲ μίγμα πίσης καὶ κόνεως κώκ. Κατὰ τὸν δεύτερον τρόπον χρησιμοποιεῖται ἓνας τύπος (καλούπι) ἐκ σιδήρου, ὁ ὁποῖος ἔχει ἐξωτερικὰς διαστάσεις, τὰς ἐπιδιωκομένας ἐσωτερικὰς διαστάσεις τοῦ δοχείου ἠλεκτρολύσεως. Ὁ τύπος τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ χαλυβδίνου δοχείου ἠλεκτρολύσεως καὶ εἰς τὸ κενὸν μεταξύ τῶν δύο πιέζεται θερμὸν μίγμα κονιοποιημένου κώκ καὶ λιθάνθρακος. Τὸ ὅλον ψήνεται εἰς

φοῦρνον εἰς 700°C καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀφαιρεῖται τὸ ἐσωτερικὸν σιδηροῦν δοχεῖον (καλούπι). Τὸ ἀρχικὸν χαλύβδινον δοχεῖον μετὰ τὴν



Σχ. 3 - 16 β.

Δοχεῖον ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἀλουμινίου.

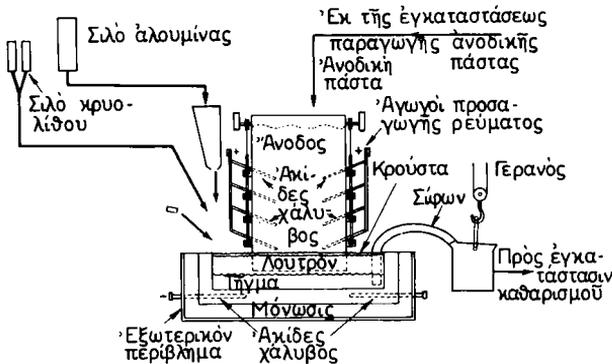
ἐπένδυσιν ἀπὸ γραφίτην ἀποτελεῖ τὴν κάθοδον τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ δοχείου. Τοῦτο ἔχει καλὴν θερμικὴν καὶ ἠλεκτρικὴν μόνωσιν. Ὡς ἄνοδοι χρησιμοποιοῦνται ράβδοι ἀπὸ ἄνθρακα, ποὺ εἶναι δυνατὸν διὰ καταλλήλου διατάξεως νὰ κατέρχωνται πρὸς τὸν πυθμένα.

Αἱ ἄνοδοι κατασκευάζονται ἀπὸ μίγμα ἄνθρακος καὶ πίσσης, τὸ ὁποῖον σχηματοποιεῖται ἐντὸς τύπων (καλούπια) διὰ πίεσεως καὶ ψήνεται εἰς θερμοκρασίαν τουλάχιστον 1000°C . Διὰ τὰς ἀνόδους χρησιμοποιεῖται κώκ πετρελαίου ἢ εἰδικὸν κώκ ἀνθρακίτου μετὰ χαμηλὴν περιεκτικότητα εἰς τέφραν. Τὸ κοινὸν κώκ περιέχει τέφραν πλουσίαν εἰς ὀξειδία σιδήρου καὶ πυριτίου, τὰ ὁποῖα μειώνουν τὴν καθαρότητα τοῦ λαμβανομένου ἀλουμινίου. Ἰδιαιτέρα προσοχὴ καταβάλλεται διὰ νὰ ἐξασφαλισθῇ ἡ καλὴ ἐπαφὴ τῶν ἀνόδων μετὰ τὰς ράβδους προσαγωγῆς ρεύματος (αἱ ὁποῖαι εἶναι συνήθως ἢ ἀπὸ χαλκὸν ἢ ἀπὸ ἀλουμίνιον ἢ ἀκόμη καὶ ἀπὸ σίδηρον). Ἡ ἐπαφὴ γίνεται τελικῶς μέσω ἀκίδων, αἱ ὁποῖαι ἐνσωματοῦνται εἰς τὰς ἀνόδους.

Εἰς τὸ σχῆμα 3 - 16 γ παρίσταται σύγχρονος τύπος δοχείου ἠλεκτρολύσεως.

Ἡ λειτουργία τοῦ κελλίου.

Διὰ νὰ ἀρχίσῃ νὰ λειτουργῇ τὸ κελλίον, θέτομεν εἰς τὸν πυθμένα τεμάχια κώκ καὶ καταβιβάζομε τὰ ἠλεκτρόδια, ὥστε νὰ ἐφάπτονται μὲ τὸ κώκ. Διοχετεύομε κατόπιν ρεῦμα μέσω τῶν ἠλε-



Σχ. 3 · 16 γ.

Σύγχρονος τύπος κελλίου ἠλεκτρολύσεως ἀλούμινας.

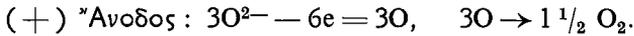
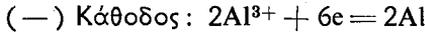
κτροδίων, ὁπότε τὸ κώκ θερμαίνεται καὶ διαπυροῦται (φαινόμενον Joule). Συγχρόνως τροφοδοτεῖται τὸ κελλίον μὲ μίγμα ἀλούμινας καὶ κρυολίθου, τοῦ ὁποίου πρέπει νὰ γίνῃ ἠλεκτρόλυσις. Τὸ μίγμα θερμαίνεται καὶ ἐν συνεχείᾳ θερμαινόμενον ἀρχίζει νὰ τήκεται. Πρῶτα τήκεται ὁ κρυολίθος, εἰς τὸν ὁποῖον διαλύεται ἡ στερεὰ ἀλούμινα καὶ τὸ σημεῖον τήξεως χαμηλώνει μέχρι τῶν 935°C [παράγρ. 3 · 16]. Τότε ἀπομακρύνονται τὰ ἠλεκτρόδια ἀπὸ τὸ κώκ καὶ τελεῖται κανονικῶς ἡ ἠλεκτρόλυσις.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως ἡ θέρμανσις τοῦ τήγματος ἐπιτυγχάνεται: 1) Μὲ τὸ φαινόμενον Joule, λόγῳ τοῦ διερχομένου ρεύματος καὶ 2) μὲ τὴν θερμότητα, ἡ ὁποία ἐκλύεται ἀπὸ τὴν καύσιν ἠλεκτροδίων τῆς ἀνόδου, τὰ ὁποῖα εἶναι ἀπὸ ἄνθρακα, μὲ τὸ ἐκλυόμενον ὀξυγόνον.

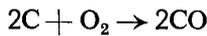
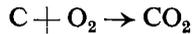
Τὸ ἀλουμίσιον λαμβάνεται εἰς κατάστασιν τήξεως λόγω τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ (σ. τήξεως 660°C) καὶ συσσωρεύεται εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου ἠλεκτρολύσεως λόγω διαφορᾶς εἰδικοῦ βάρους. Ἀπὸ τὸν πυθμένα ἐξάγεται περιοδικῶς (σχ. 3 · 16 γ).

Ο τετηγμένος ηλεκτρολύτης, δηλαδή τὸ μίγμα Al_2O_3 καὶ $AlF_3 \cdot 3NaF$, καλύπτεται ἀπὸ μίαν «κρούστα» στερεοῦ ηλεκτρολύτου, τὴν ὁποίαν διαπερνοῦν αἱ ἄνοδοι. Αἱ ἄνοδοι εὐρίσκονται εἰς ἀπόστασιν 50—100 χιλιοστών ἀπὸ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ μετάλλου.

Αἱ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι γίνονται κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν, εἶναι :



Τὸ ὀξυγόνον, ποῦ ἐκλύεται εἰς τὴν ἄνοδον, ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ἄνθρακος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



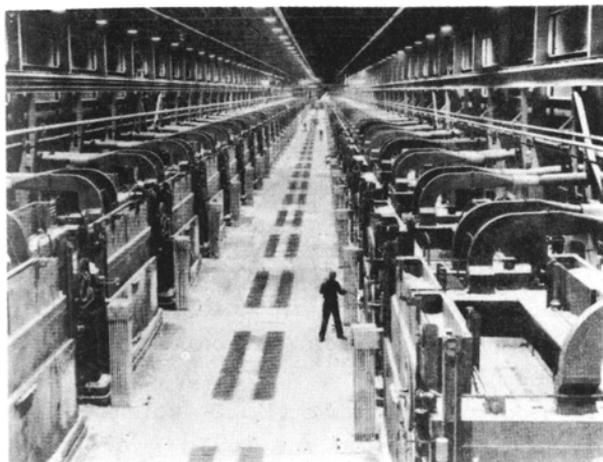
καὶ παράγονται οὕτω τὰ ἀέρια διοξειδίου καὶ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἰς ἀναλογίαν 70—90% CO_2 καὶ 30—10% CO . Κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν ἐπομένως αἱ ἄνοδοι καταναλίσκονται λόγω τῆς παραγωγῆς τῶν ἀνωτέρω ἀερίων. Δι' αὐτὸ πρέπει νὰ ἀντικαθίστανται.

Πρὸς τοῦτο αἱ ἄνοδοι κατέρχονται μὲ τὴν βοήθειαν μηχανικῆς διατάξεως μὲ ταχύτητα ἴσην πρὸς τὴν ταχύτητα καταναλώσεώς των ἐκ τῆς καύσεως. Ἐτσι ἡ ἀπόστασις μεταξὺ ἀνόδου—μετάλλου παραμένει σταθερά. Μὲ τὴν ἔκλυσιν τῶν ἀνωτέρω ἀερίων προκαλεῖται συνεχῆς ἀνάδευσις τοῦ τήγματος τοῦ ηλεκτρολύτου. Οὕτως ἡ ἀλούμινα, μὲ τὴν ὁποίαν τροφοδοτοῦμε κατὰ καιροὺς τὸ λουτρόν, κατανέμεται καὶ διαλύεται ταχέως μέσα εἰς τὸν τετηγμένον ηλεκτρολύτην. Τὸ εἰδικὸν βᾶρος τῆς ἀλούμινας εἶναι μεγαλύτερον ἀπὸ τὸ εἰδικὸν βᾶρος καὶ τοῦ τήγματος καὶ τοῦ παραγομένου ἀλουμινίου. Διὰ τοῦτο ἡ ἀλούμινα θὰ κατεκάθιζε εἰς τὸν πυθμένα, ἐὰν δὲν ἐγένετο ἡ ὡς ἄνω ἀνάδευσις καὶ ταχεῖα διάλυσις τῆς εἰς τὸ τήγμα. Τοῦτο θὰ ἐπέφερε γενικὴν ἀνωμαλίαν εἰς τὴν λειτουργίαν τοῦ κελλίου.

Ἡ προσθήκη τῆς ἀλούμινας γίνεται κατὰ ὠρισμένα διαστήματα. Μεταξὺ δύο προσθηκῶν ἡ περιεκτικότης εἰς Al_2O_3 ἐλαττοῦται μέχρι 2%. Ὄταν ἡ περιεκτικότης τοῦ ηλεκτρολύτου (τήγματος) εἰς ἀλούμινα φθάσῃ εἰς τὸ 2%, τότε παρουσιάζεται τὸ φαινόμενον τῆς ἀνόδου, κατὰ τὸ ὁποῖον ἡ τάσις εἰς τὰ ἄκρα

τοῦ κελλίου αὐξάνει ἀποτόμως ἀπὸ 6—7 V εἰς τὰ 40—60 V. Τὴν ἀπότομον αὐτὴν ἀνοδον τῆς τάσεως ἐκμεταλλεύομεθα διὰ μιᾶς προειδοποιητικῆς λυχνίας, ἡ ὁποία ἐνῶ κατὰ τὴν κανονικὴν λειτουργίαν φωτίζει ἀσθενῶς, κατὰ τὴν ἀνοδον τῆς τάσεως ἀνάπτει ζωηρῶς. Οὕτω γίνεται ἀντιληπτόν, ὅτι πρέπει νὰ προστεθῇ ἀλούμινα εἰς τὸ τῆγμα. Τότε ὑπάρχει ἐκ τῶν προτέρων ἐπὶ τῆς κρούστας τοῦ κελλίου τὸ ἀνάλογον ποσὸν ἀλουμίνιας. Θραύομε τὴν κρούσταν καὶ προσθέτομε τὸ σύνολον ἐντὸς τοῦ κελλίου, ὅπου τήκεται, καὶ οὕτω διορθοῦται ἡ περιεκτικότης τοῦ μίγματος.

Εἰς τὸ σχῆμα 3·16δ διακρίνεται ἐγκατάστασις κελλίων ἡλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἀλουμινίου, εἰς δὲ τὸ σχῆμα 3·16ε διακρίνεται ἐγκατάστασις βιομηχανίας παραγωγῆς ἀλουμινίου ἐν Ἑλλάδι.



Σχ. 3·16δ.

Κελλία ἡλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἀλουμινίου.

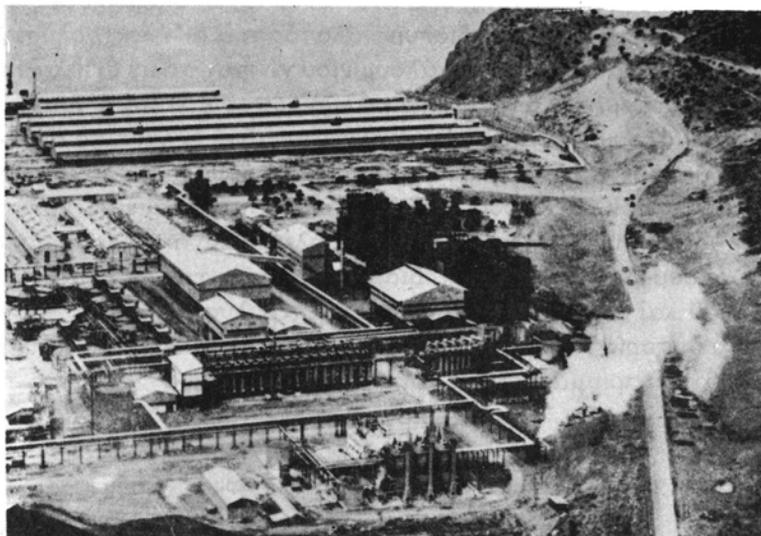
Στοιχεῖα ἡλεκτρολύσεως.

Ἐφαρμόζεται τάσις: 5,5—7 V

Θεωρητικὴ τάσις διασπάσεως: 2 V.

Τμῆμα τῆς ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας $\left(\frac{V^2}{R}\right)$ μετατρέπεται εἰς

θερμότητα καὶ συντελεῖ εἰς τὴν διατήρησιν τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς κατάστασιν τήξεως.



Σχ. 3·16 ε.

Ἐγκαταστάσεις ἑλληνικῆς βιομηχανίας παραγωγῆς ἀλουμινίου.

Πυκνότης ρεύματος καθόδου : $250\text{A}/\text{dm}^2$

Πυκνότης ρεύματος ἀνόδου : $100\text{A}/\text{dm}^2$

Ἀπόδοσις ρεύματος : 75 — 90 %

Ἀπαιτήσις εἰς ἐνέργειαν : 19 — 20 kWh/kg.

Κατανάλωσις πρώτων ὑλῶν ἀνά χιλιόγραμμα ἀλουμινίου :

0,1 kg κρυόλιθος

2 kg Al_2O_3

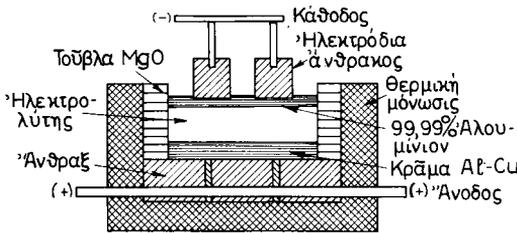
0,6 kg ὑλικὸν ἠλεκτροδίων (λόγω τῆς τελουμένης καύσεως).

Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς τοῦ ἀλουμινίου.

Κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον δι' ἠλεκτρολύσεως λαμβάνεται ἀργίλιον, τὸ ὁποῖον σπανίως ὑπερβαίνει εἰς καθαρότητα τὸ 99,7%. Δι' αὐτὸ τὸ ἀλουμίνιον καθαρίζεται ἠλεκτρολυτικῶς καὶ οὕτω λαμβάνεται καθαρὸν 99,99%. Λόγω τοῦ ὑψηλοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ἀλουμινίου, καθὼς καὶ τῆς τάσεώς του νὰ ἀντιδρᾷ εὐ-

κόλως, δέν είναι δυνατόν νά εφαρμοσθῆ μέθοδος καθαρισμοῦ του ὡς εἰς ἄλλα μέταλλα, π.χ. ἡ ἐκλεκτική ὀξειδωσις τῶν προσμείξεων. Ἐπίσης, ὡς ἤδη ἐλέχθη, δέν είναι δυνατός ὁ διαχωρισμός τοῦ ἄλουμινίου ἀπό ὕδατικόν διάλυμα ἁλατός του δι' ἠλεκτρολύσεως. Ἐπομένως ὁ καθαρισμός τοῦ ἄλουμινίου γίνεται πάλιν δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου ἁλατος. Τό κελλίον, ὅπου γίνεται ὁ διαχωρισμός τοῦ ἄλουμινίου ἀπό τὰς προσμείξεις, εἶναι ἐν γένει τό ἴδιον μέ τὰ κελλία τῆς παραγωγῆς του, ἐκτός ὅτι κάθοδοι εἶναι τό καθαρόν ἄλουμίνιον καί ἄνοδοι κρᾶμα ἀκαθάρτου ἄλουμινίου-χαλκοῦ.

Ἐπάρχουν τρεῖς κυρίως μέθοδοι ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ τοῦ ἄλουμινίου, αἱ ὁποῖαι διαφέρουν κατὰ τήν σύστασιν τοῦ λουτροῦ καί τήν θερμοκρασίαν τῆς ἠλεκτρολύσεως. Εἰς τό σχῆμα 3·16 στ παρίσταται σχηματικῶς διάταξις ἑνός κελλίου καθαρισμοῦ (ραφιναρίσματος).



Σχ. 3·16 στ.

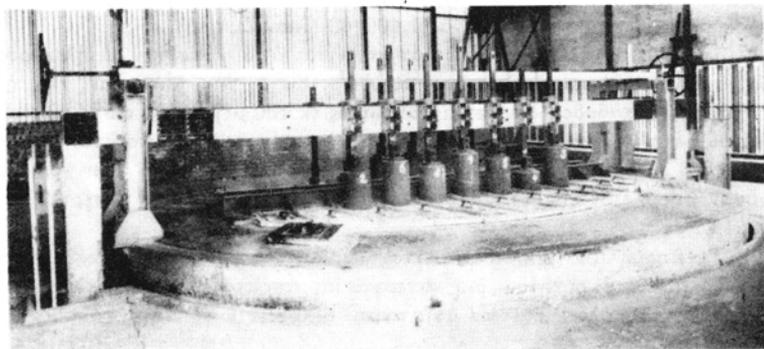
Σχηματική διάταξις κελλίου ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ ἄλουμινίου.

Ἐδῶ διακρίνομε τό δοχεῖον ἀπό γραφίτην, τό ὁποῖον ἐξωτερικῶς μονοῦται μέ τοῦβλα (μπρικέτες) μαγνησίου.

Εἰς τόν πυθμένα τοῦ δοχείου εὐρίσκεται τετηγμένον κρᾶμα ἀργιλίου-χαλκοῦ μέ περιεκτικότητα 33% εἰς χαλκόν (ἄνοδος, θετικός πόλος). Ἐπάνω ἀπό αὐτό εἶναι ὁ ἠλεκτρολύτης εἰς κατάστασιν τήξεως καί ἀποτελεῖται ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως ἀπό AlF_3 , NaF , BaF_2 , $BaCl_2$, CaF_2 .

Ἐπὶ τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐπιπλέει στρῶμα τετηγμένου ἄλουμινίου (καθαρότητος 99,99%), τό ὁποῖον ἀποτελεῖ τήν κάθοδον. Ἡ ἠλεκτρική ἐπαφή ἐπιτυγχάνεται μέσω τεμαχίων γραφίτου, τὰ ὁποῖα εἶναι ἐμβαπτισμένα μέσα εἰς τό τετηγμένον ἄλουμίνιον. Ἀπό καιροῦ εἰς καιρόν ἀπομακρύνεται τό παραχθέν καθαρόν ἀργίλιον καί ἀντικαθίσταται μέ τό πρὸς καθαρισμόν τῆγμα.

Ἡ διάταξις τῶν τριῶν τετηγμένων στρωμάτων (τὸ ἓνα ἐπὶ τοῦ ἄλλου) ὀφείλεται εἰς τὴν διαφορὰν εἰδικοῦ βάρους μεταξὺ των. Διὰ τοῦτο χρησιμοποιεῖται καὶ ὡς ἄνοδος κρᾶμα χαλκοῦ - ἄλουμινίου. Εἰς τὸ σχῆμα 3·16 ζ διακρίνεται ἐγκατάστασις ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ ἄλουμινίου 40.000 Amp.



Σχ. 3·16 ζ.

Ἐγκατάστασις ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ ἄλουμινίου 40.000 Amp.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Ἐπάρχουν πολλαὶ μέθοδοι. Δίδονται κατωτέρω στοιχεῖα διὰ τὴν μέθοδον Gadeau.

Θερμοκρασία λειτουργίας: 740°C

Τάσις: 6 — 7,5 V

Ἔντασις ρεύματος: 25.000 Amp ἀνὰ κελλίον

Πυκνότης ρεύματος: 40 Amp/dm²

Ἀπόδοσις ρεύματος: 96 — 98 %

Ἀπαίτησις εἰς ἐνέργειαν: 21 kWh/kg

Κατανάλωσις εἰς ἠλεκτρολύτην: 0,1 kg/kg καθαροῦ ἄλουμινίου

Κατανάλωσις ἠλεκτροδίων: 0,035 kg/kg

Καθαρότης παραγομένου Al: 99,99 % τουλάχιστον.

3·17 Βηρύλλιον.

Τὸ βηρύλλιον παλαιότερον παρήγετο δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένων χλωριούχων ἢ φθοριούχων ἀλάτων του. Σήμερον ἡ μέθοδος ἐγκαταλείπεται

λόγω τής ύψηλης θερμοκρασίας ηλεκτρολύσεως και τών έκλυομένων αερίων. Ἄντ' αὐτῆς χρησιμοποιεῖται πυροχημικὴ μέθοδος παραγωγῆς. Κατ' αὐτὴν ἀνάγομε τὸ φθοριούχον ἄλας τοῦ βηρυλλίου με μαγνήσιον μέσα εἰς φοῦρνον ἐπενδεδυμένον με γραφίτην εἰς 800° C. Ἡ ηλεκτρολυτικὴ μέθοδος χρησιμοποιεῖ τετηγμένον ηλεκτρολύτην, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἴσα μέρη φθοριούχου βηρυλλίου (BeF_2) καὶ ὀξυφθοριούχου βηρυλλίου $[\text{Be}(\text{OH})\text{F}]$. Εἰς τὸ μίγμα αὐτὸ προστίθεται καὶ μικρὸν ποσὸν φθοριούχου βαρίου (BaF_2). Ἡ θερμοκρασία ηλεκτρολύσεως εἶναι 1.400° C (λίαν ὑψηλή).

Τὸ δοχεῖον ηλεκτρολύσεως ἀποτελεῖται ἀπὸ γραφίτην με ηλεκτρόδια βολφραμίου, τὰ ὁποῖα ψύχονται με ὕδωρ. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ηλεκτρολύσεως ἡ κάθοδος ἐξέρχεται βαθμιαίως ἐκ τοῦ μίγματος, ὥστε τὸ παραγόμενον μέταλλον νὰ ἐπικαθῆται εἰς αὐτὴν καὶ νὰ στερεοποιῆται (παραγ. 3·18). Τὸ παραγόμενα ἀέρια κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν ἐπειδὴ περιέχουν φθοριούχον βηρύλλιον (BeF_2) καὶ φθόριον (F_2) συλλέγονται καὶ κατεργάζονται ἰδιαίτερως.

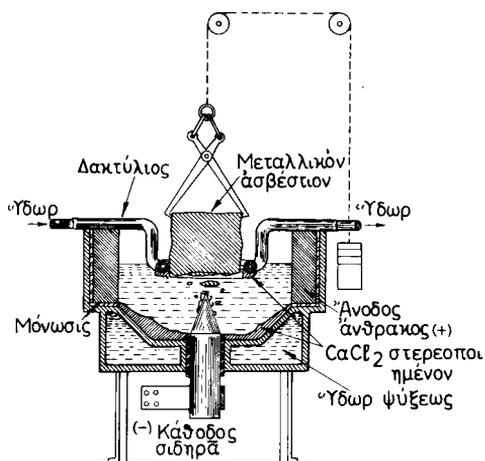
Τὰ βηρύλλιον χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς κρᾶμα με χαλκόν. Κρᾶμα χαλκοῦ καὶ 2% βηρυλλίου διὰ κατεργασίας ἀποκτᾶ μεγάλην σκληρότητα, δὲν θραύεται εὐκόλως καὶ δὲν ὑφίσταται διάβρωσιν με τὴν πάροδον τοῦ χρόνου.

3·18 Ἐσβέστιον.

Σήμερον τὸ ἄσβεστιον παράγεται δι' ἀναγωγῆς ὀξειδίου

τοῦ ἄσβεστιου με ἄλουμινιον εἰς χαμηλὰς πιέσεις καὶ ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Ἐφαρμόζεται ἀκόμη καὶ ἡ παραγωγὴ ἄσβεστιου δι' ηλεκτρολύσεως τετηγμένου χλωριούχου ἄσβεστιου (CaCl_2) εἰς 850°.

Ἐδῶ τὸ κελλίον ηλεκτρολύσεως (σχ. 3·18) ἀποτελεῖται ἀπὸ σιδηροῦν δοχεῖον ὑδροψυκτον, τοῦ ὁποῖου ἡ κάθοδος εἶναι σιδηρᾶ καὶ ἡ ἄνοδος ἀπὸ ἀνθρακα. Ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ δοχείου ὑπάρχει ἓνας δακτύλιος ψυχόμενος δι' ὑ-



Σχ. 3·18 α.

Κελλίον ηλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἄσβεστιου.

δατος. Τὸ παραγόμενον ἀσβέστιον ἀποτίθεται ἐπὶ τῆς καθόδου καὶ ἐπειδὴ τὸ εἰδικόν του βάρους εἶναι μικρότερον ἀπὸ τὸ εἰδικόν βάρους τοῦ ἠλεκτρολύτου ἀνέρχεται εἰς τὸ μεταξὺ τοῦ δακτυλίου διάστημα. Ἐκεῖ ψύχεται καὶ στερεοποιεῖται. Ἐπειτα ἀποσύρεται δι' ἀρπάγης (γάντζου) πρὸς τὰ ἔξω. Οὕτως ἀποφεύγεται ἡ ἐπαφή τοῦ ἀσβεστίου μὲ τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον ἐκλύεται εἰς τὴν ἀνοδον. Τὸ ἀποσυρόμενον ἀπὸ τὸ λουτρόν στερεὸν ἀσβέστιον συμπαρασύρει μίαν στοιβάδα (κρούσταν) στερεοποιηθέντος ἠλεκτρολύτου. Ἡ στοιβάς αὕτη καλύπτει τὸ ἀσβέστιον καὶ τὸ προστατεύει ἀπὸ τὴν ὀξειδωσιν ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Διαφορετικά, τὸ ἀσβέστιον ἀναφλέγεται παρουσία ὀξυγόνου καὶ καίεται. Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται μὲ πυκνότητα ρεύματος 80 A/dm^2 εἰς τὴν κάθοδον καὶ τάσιν 25 — 30 V. Ἡ κατανάλωσις ἠλεκτρολύτου εἶναι ἡξημένη (4 kg/kg), διότι συμπαρασύρεται καὶ ἡ κρούστα τοῦ παραγομένου ἀσβεστίου.

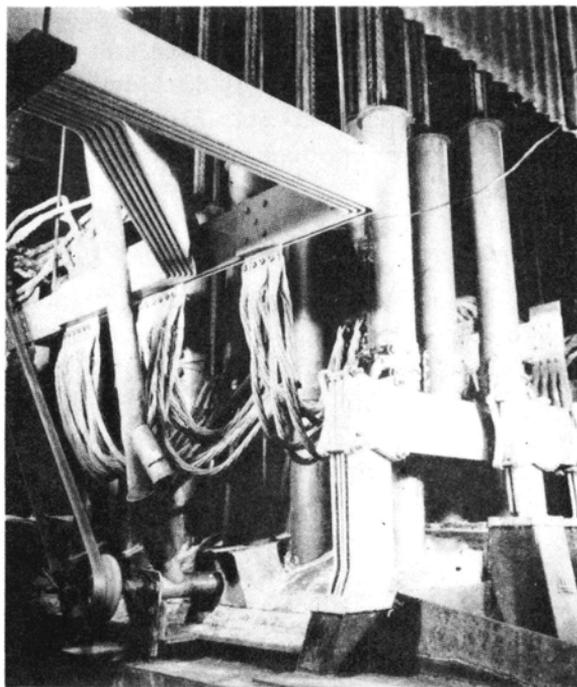
3·19 Μαγνήσιον.

Τὸ μέταλλον μαγνήσιον εἶναι γνωστὸν περισσότερον ἀπὸ 120 ἔτη. Εἰς τὰς ἀρχὰς τοῦ αἰῶνος μας ἐχρησιμοποιήθη τὸ πρῶτον εἰς τὴν βιομηχανίαν. Εἰς τὴν φύσιν εἶναι πολὺ διαδεδομένον ὑπὸ μορφήν ἐνώσεων καὶ δὲν εὐρίσκεται ὡς ἐλεύθερον μέταλλον. Τὸ μαγνήσιον ἀποτελεῖ τὰ 2,1 % τοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς καὶ εἶναι περίπου 70 φορές ἀφθονώτερον ἐπ' αὐτοῦ ἀπὸ τὸ νικέλιον καὶ 200 φορές ἀπὸ τὸν χαλκόν. Εἰς μεγάλο ποσοστὸν εὐρίσκεται ἐντὸς τοῦ θαλασσίου ὕδατος. Τὸ μαγνήσιον εἶναι τὸ πλέον χρησιμοποιούμενον μέταλλον εἰς τὴν βιομηχανίαν μετὰ τὸ ἄλουμίνιον καὶ τὸν σίδηρον.

Εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένων ἀλάτων του, κυρίως χλωριούχου μαγνησίου (MgCl_2) ἢ ἀφυδατωμένου καρναλλίτου ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$). Τὸ χλωριούχον μαγνήσιον, ἀπὸ ὅπου καὶ κυρίως λαμβάνεται, παράγεται ἀπὸ τὸ θαλάσσιον ὕδωρ (Ἀμερικὴ) ἢ ἀπὸ ἀλατωρυχεῖα (Γερμανία).

Ἡ μέθοδος ἐκ τοῦ θαλασσίου ὕδατος χρησιμοποιεῖται ἀπὸ τὴν ἀμερικανικὴν ἐταιρείαν Dow Chemical Co. Κατ' αὐτὴν τὸ θαλάσσιον ὕδωρ συγκεντρῶται εἰς δεξαμενάς, ὅπου κατ' ἀρχὰς ἐξάγεται τὸ περιεχόμενον βρώμιον. Κατόπιν τὸ ὕδωρ ἀναμιγνύεται

μὲ ἄσβεστον καὶ ὀδηγεῖται εἰς δεξαμενάς, εἰς τὰς ὁποίας καθιζάνει τὸ μαγνήσιον ὑπὸ μορφήν ὕδροξειδίου $[Mg(OH)_2]$. Ἐν συνεχείᾳ διὰ διηθήσεως διαχωρίζεται καὶ ὀδηγεῖται εἰς δοχεῖα, ὅπου διὰ 10% διαλύματος ὕδροχλωρίου, διαλύεται πρὸς χλωριούχον μαγνήσιον. Τὸ ἀραιὸν αὐτὸ διάλυμα συμπυκνοῦται εἰς τρία στάδια. Πρῶτον εἰς συμπυκνωτάς, ἐν συνεχείᾳ εἰς ξηραντήρια καὶ τέλος ὡς ἀνυδρὸν σχεδὸν χλωριούχον μαγνήσιον διοχετεύεται εἰς τὰ κελλία ηλεκτρολύσεως, ἀπὸ ὅπου καὶ λαμβάνομε μεταλλικὸν



Σχ. 3 · 19 α.

Ἡλεκτρολυτικὸν κελλίον χρησιμοποιούμενον ὑπὸ τῆς Dow Chemical Co. Διακρίνονται τὰ σημεῖα ἐπαφῆς τῶν ἠλεκτροδίων μετὰ τῶν ἀγωγῶν προσαγωγῆς ρεύματος.

μαγνήσιον καθαρότητος 99,9 — 99,95 %/0. Ὡς παραπροϊὸν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν λαμβάνεται ἀέριον χλώριον (Cl_2), τὸ ὅποιον ἐκ-

λύεται εις τήν άνοδον. Το Cl_2 χρησιμοποιείται διά τήν παρασκευήν του υδροχλωρίου.

Το κελλίον άποτελείται από χυτοσιδηροϋν δοχείον (κάθοδος) και διατηρείται εις θερμοκρασίαν 700°C κατά τήν διάρκειαν τής ηλεκτρολύσεως. Ός άνοδοι χρησιμοποιούνται ράβδοι γραφίτου. Τα κελλία αυτά είναι δυνατόν να είναι συνεχούς ή διακοπτομένης λειτουργίας.

Εις το σχήμα 3·19 α φαίνεται το άνω τμήμα κελλίου διά τήν ηλεκτρόλυσιν μαγνησίου.

Στοιχεία ηλεκτρολύσεως.

Πυκνότης ρεύματος εις τήν κάθοδον: 50 — 100 A/dm²

Πυκνότης ρεύματος εις τήν άνοδον: 500 — 1000 A/dm²

Τάσις ανά κελλίον: 6 — 9 Volts

Κατανάλωσις ρεύματος: 17 — 20 kWh/kg καθαρού Mg

Άπόδοσις ρεύματος: 75 — 80 %.

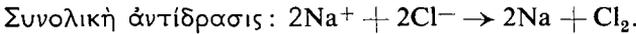
3·20 Νάτριον.

Το μεταλλικόν νάτριον άπεμονώθη το 1807 δι' ηλεκτρολύσεως τετηγμένης καυστικής σόδας (NaOH). Κατ' άρχάς παρεσκευάζετο με τον ίδιον τρόπον και βιομηχανικώς. Σήμερον όμως παρασκευάζεται δι' ηλεκτρολύσεως τετηγμένου χλωριούχου νατρίου, διότι ή προηγούμενη μέθοδος ήτο δαπανηρά. Το νάτριον έχρησιμοποιείτο εις τήν βιομηχανίαν ως αναγωγικόν διά τήν παραγωγήν του άλουμινίου. Άφ' ότου όμως το άλουμίνιον ήρχισε να παρασκευάζεται άπ' εύθείας δι' ηλεκτρολύσεως, περιωρίσθη και ή παραγωγή του νατρίου. Τώρα χρησιμοποιείται ως πρόσμειξις εις έλαφρά κράματα, εις τήν παραγωγήν του κυανιούχου νατρίου (NaCN), του όξειδίου του νατρίου, του ύπεροξειδίου του νατρίου. Έχει δε και διαφόρους άλλας χρήσεις εις τήν οργανικήν σύνθεσιν. Έπίσης λόγω τής μεγάλης του θερμικής άγωγιμότητος χρησιμοποιείται το νάτριον ως υγρόν ψύξεως κυρίως εις τους πυρηνικούς αντιδραστήρας.

Ός έλέχθη, κατά τήν ηλεκτρόλυσιν προς παρασκευήν του μεταλλικού νατρίου πρέπει ό ηλεκτρολύτης (NaCl) να είναι τετηγμένος. Εις τήν θερμοκρασίαν όμως τήξεως του ηλεκτρολύτου

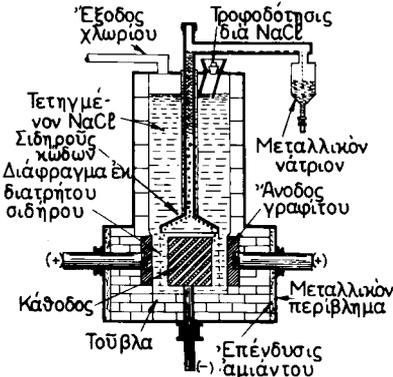
τὸ μεταλλικὸν νάτριον παρουσιάζει μεγάλην διαλυτότητα. Πρὸς ἐλάττωσιν τῆς διαλυτότητος τοῦ νατρίου ἐπεδιώχθη ταπεινώσις τῆς θερμοκρασίας τοῦ ηλεκτρολύτου, χωρὶς νὰ παύσῃ νὰ εἶναι τῆγμα. Πρὸς τοῦτο προστίθενται εἰς αὐτὸν καὶ ἄλλοι ηλεκτρολύται. Οὕτως ἡ ηλεκτρόλυσις γίνεται εἰς θερμοκρασίαν 585 — 595°C.

Κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν τοῦ NaCl γίνονται αἱ κάτωθι δράσεις:



Τὸ παραγόμενον κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν ἄεριον χλώριον πρέπει νὰ μὴ ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ μεταλλικὸν νάτριον, μὲ τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ ζωηρῶς. Δι' αὐτὸ τὰ δοχεῖα ηλεκτρολύσεως εἶναι διαρρυθμισμένα, ὥστε νὰ διαχωρίζεται πλήρως τὸ χλώριον ἀπὸ τὸ νάτριον. Οὕτω τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εὐρέως διὰ τὴν ὀργανικὴν σύνθεσιν, εἶναι τὸ δεύτερον προϊόν τῆς ηλεκτρολύσεως τοῦ τετηγμένου χλωριούχου νατρίου.

Εἰς τὴν πράξιν ἔχουν διαμορφωθῆ διάφοροι τύποι κελίων πρὸς ἐπίτευξιν τῷ διαχωρισμοῦ τῷ χλωρίου ἀπὸ τὸ νάτριον. Εἰς τὸ σχῆμα 3·20 α διακρίνεται σύγχρονος τύπος κελίου ηλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς νατρίου.



Σχ. 3·20 α.

Σύγχρονος τύπος κελίου ηλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς νατρίου.

Ἡ κάθοδος ἐδῶ (σχ. 3·20 α) εἶναι σιδηρᾶ καὶ περιβάλλεται ἀπὸ σιδηροῦν διάφραγμα, ἄνωθεν δὲ αὐτῆς εὐρίσκεται κώδων σιδηροῦς. Ὁ κώδων καταλήγει εἰς σωλῆνα ἀπαγωγῆς τοῦ νατρίου, τὸ ὁποῖον παράγεται τετηγμένον λόγω τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας καί, ὡς εἰδικῶς ἐλαφρύτερον τοῦ ηλεκτρολύτου, ἀνέρχεται καὶ λαμβάνεται ἐκ τοῦ σωλῆνος.

Ἡ ἄνοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ γραφίτην καὶ περιβάλλει τὴν κάθοδον. Τὸ κελλίον εἶναι ἀεροστε-

Π Ι Ν Α Κ 6

'Ηλεκτρολύται %	Λίθιο	Μολυβδέ- νιο **	Θόριο	Τίτανιο	Ουράνιο	Ζιρκόνιο**
K_2ZrF_6	52	—	—	—	—	30 - 35
LiCl	48	37,5	—	—	—	—
KCl	—	37,5	75	83 - 85	20	67 - 70
NaCl	—	25	25	17 - 15	—	—
K_3MoCl_6	—	—	—	—	80	—
ThCl ₄	—	—	—	—	3 - 10*	—
K_2TiF_6	—	—	—	—	900	—
$CaCl_2$	—	—	—	—	—	—
UF ₄	—	—	—	—	—	—
Θέρμοκρασία οC	400 - 420	600 - 900	790 - 800	730 - 750	—	800 - 850
'Υλικόν κατασκευής κελλίου	Δοχείον εκ πυρο- τούβλων	—	Νικέλιον δοχείου επιπεδευμένον διά γραφίτου	—	—	Χάλυψ
Ρεύμα	—	—	—	—	—	—
'Ανά κελλίον (Amp)	850 - 900	—	—	—	1800	—
Τάσις εις ακροδέκτας (V)	8 - 9	0,045 - 1,5	4 - 5	5,6 - 8	12	2,0 - 2,5
'Απόδοσις ρεύματος	85 - 90	100	75	35 - 50	75	—
* Άνοδος	—	—	—	—	—	—
'Υλικόν κατασκευής Πυκνότης ρεύματος	Γραφίτης 1,4 A/cm ²	μολυβδένιο	—	—	Γραφίτης	Γραφίτης
Κάθοδος	—	περίστρε- φομένη	μέ προστασιαν διά γραφίτου	—	—	—
'Υλικόν κατασκευής Πυκνότης ρεύματος	Χάλυψ 2,1 A/cm ²	Βολφράμιον	Χάλυψ επιπικελ. 250 - 350 A/dm ²	—	—	—
'Απαιτούμενη ενέργεια kWh/kg	40	3 - 100A/dm ²	350 - 550A/dm ²	—	—	—
Καθαρότης %	97	>99,9	—	—	99,9	98,8 - 99,9

* Είς τήγμα 20% NaCl και 80% CaCl₂ διαλύεται 3 - 10% UF₄

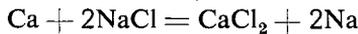
** Η ηλεκτρόλυσις γίνεται εις ατμόσφαιραν άργου.

γῶς κλειστὸν ἄνωθεν καὶ ὑπάρχει ἀπαγωγὸς σωλὴν τοῦ χλωρίου (σχ. 3 · 19 α).

Πρὸς ταπεινώσιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ NaCl χρησιμοποιεῖται χλωριούχον ἀσβέστιον (CaCl_2) εἰς ἀναλογία 58 — 59 %.

Μὲ τὴν προσθήκην τοῦ χλωριούχου ἀσβεστίου παράγεται καὶ ἀσβέστιον. Τοῦτο ἀποχωρίζεται ἀπὸ τὸ νάτριον διὰ διηθήσεως, ἐπειδὴ κρυσταλλοῦται εἰς θερμοκρασίαν 310 — 350°C, ὅπου τὸ νάτριον εὐρίσκεται εἰς κατάστασιν τήξεως.

Τὸ ἀσβέστιον διὰ τῆς ἀντιδράσεως :



μετατρέπεται εἰς χλωριούχον ἀσβέστιον καὶ χρησιμοποιεῖται πάλιν.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Τάσις 6 V

Κατανάλωσις ρεύματος: 10 kWh/kg παραγομένου νατρίου

Ἀπόδοσις ρεύματος: 78 %.

Εἰς ἓνα τύπον κελλίου μὲ διερχόμενον ρεῦμα 24.000 A παράγονται ἡμερησίως: 385 kg Na καὶ 590 kg Cl_2 .

3 · 21 Ἄλλα μέταλλα.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω παρασκευάζονται δι' ἠλεκτρολύσεως τήγματος καὶ τὰ κάτωθι μέταλλα :

Λίθιον, Μολυβδένιον, Θόριον, Τιτάνιον, Οὐράνιον, Ζιρκόνιον, Ταντάλιον καὶ Βόριον. Στοιχεῖα τῆς ἠλεκτρολυτικῆς μεθόδου παραγωγῆς των δίδονται εἰς τὸν Πίνακα 6.

Τὰ ἀνωτέρω μέταλλα λόγω τῆς καθαρότητός των χρησιμοποιοῦνται εἰς εὐρεῖαν κλίμακα εἰς τὴν βιομηχανίαν (ὅσα ἀνεφέρουμε λεπτομερῶς) ἢ εἰς μικρότερα ποσὰ (ὅσα ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα 6).

3 · 22 Ἐρωτήσεις.

1. Ποῖαι αἱ τεχνικαὶ ἐφαρμογαὶ τῆς ἠλεκτρολύσεως;
2. Πῶς γίνεται γενικῶς ὁ ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἐνὸς μετάλλου (ἀρχή);
3. Ποῖαι συνθήκαι πρέπει νὰ τηρῶνται, διὰ νὰ ἔχωμε καλὴν ἀπόδοσιν εἰς τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ;

4. Πῶς γίνεται ἡ παραγωγή μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως;
5. Πῶς λαμβάνονται ἠλεκτρολυτικῶς μεταλλικαὶ κόνεις;
6. Διὰ ποῖον λόγον καταφεύγομεν εἰς τὴν ἠλεκτρολυσιν τετηγμένων ἀλάτων πρὸς παραγωγὴν ὠρισμένων μετάλλων;
7. Ποῖα στάδια περιλαμβάνει ἡ παραγωγή καθαροῦ ἀλουμινίου;
8. Περιγράψατε ἓνα κελλίον ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἀλουμινίου.
- 9 Πῶς γίνεται ἡ ἔναρξις τῆς ἠλεκτρολύσεως ἀλουμινίου καὶ τί προσέχομε κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῆς.
10. Πῶς γίνεται ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἀλουμινίου πρὸς ἀλουμίνιον 99,99%;
11. Πῶς παράγεται βιομηχανικῶς νάτριον καὶ χλώριον;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4

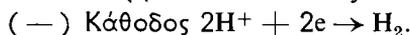
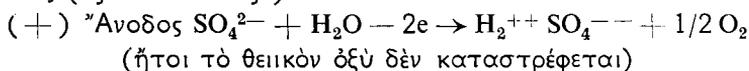
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΡΟ-Ϊ-ΟΝΤΩΝ

Ἐκτός ἀπὸ μέταλλα (Κεφ. 2 καὶ 3) παρασκευάζονται βιομηχανικῶς δι' ἠλεκτρολύσεως καὶ ἄλλα στοιχεῖα, ὡς π.χ. ἄερια (ὀξυγόνον, ὕδρογόνον, χλώριον) ἢ ἀκόμη καὶ χημικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν βιομηχανικὰ προϊόντα (π.χ. ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, ὑποχλωριώδη, χλωρικά, ὑπερχλωρικά ἄλατα, ὑπερμαγγανικὸν κάλιον κ.λπ.).

4·1 Παραγωγή ὀξυγόνου, ὕδρογόνου.

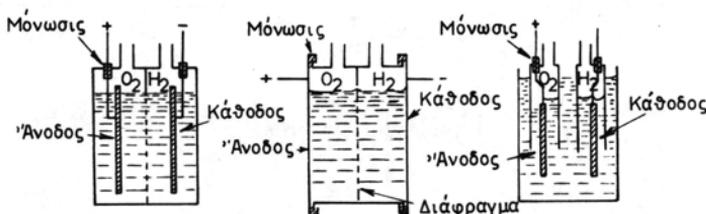
Διὰ τὴν παρασκευὴν αὐτῶν χρησιμοποιεῖται ἡ ἠλεκτρολυτικὴ μέθοδος ἰδίως, ὅταν ὑπάρχη εὐθηνὴ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ἢ ὅταν ἀπαιτῆται μεγάλη καθαρότης τῶν παραγομένων αερίων, ὅπως π.χ. κατὰ τὴν ὕδρογόνωσιν ἀκορέστων λιπῶν καὶ ἐλαίων πρὸς παραγωγὴν εὐγενῶν βρωσίμων λιπῶν (μαργαρίνες).

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν δὲν χρησιμοποιοῦμε καθαρὸν ὕδωρ ἀλλὰ ὄξινον ἢ ἀλκαλικὸν ὕδωρ. Τὸ καθαρὸν ὕδωρ ἔχει μικρὰν εἰδικὴν ἀγωγιμότητα καὶ δι' αὐτὸ κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν του θὰ κατηναλίσκετο μεγάλο ποσὸν ἐνεργείας (θερμότης Joule). Μὲ τὸ ἀλκαλικὸν ὕδωρ ἀποφεύγομε τὴν ὀξειδωσιν τῶν κελλίων, εἶναι δὲ δυνατὸν νὰ χρησιμοποιήσωμε καὶ σιδηρᾶ ἀκόμη δοχεῖα. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν π.χ. ὀξίνου διαλύματος γίνονται αἱ κάτωθι δράσεις (ὀξύ: θειικὸν ὀξύ).



Τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα δηλαδὴ μεταφέρεται μέσω τοῦ H_2SO_4 . Διάφοροι τύποι κελλίων χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν πρᾶξιν μὲ ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὸν καλλίτερον διαχωρισμὸν τοῦ ὀξυγόνου ἀπὸ τὸ ὕδρογόνον, διότι τὰ ἄερια αὐτὰ ἀποτελοῦν λίαν ἐπικίνδυνον ἐκρηκτικὸν μίγμα.

Εἰς τὸ σχῆμα 4.1 α παρίστανται διάφοροι τύποι κελίων.



Σχ. 4.1 α.

Τύποι κελίων διὰ τὴν ηλεκτρολυτικὴν παραγωγὴν υδρογόνου καὶ οξυγόνου.

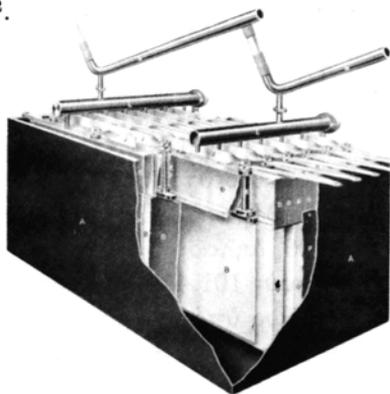
Εἰς τὸ σχῆμα 4.1 β φαίνεται τομὴ ἑνὸς κελίου παρασκευῆς υδρογόνου - οξυγόνου καὶ εἰς τὸ σχῆμα 4.1 γ ἐγκατάστασις κελίων παραγωγῆς υδρογόνου - οξυγόνου.

Στοιχεῖα ηλεκτρολύσεως.

Τάσις: 2,2 — 2,5 V Ἀπόδοσις ρεύματος: 98 — 99%
 Θερμοκρασία: 70°C Κατανάλωσις ἐνεργείας: 4 — 5 kWh/m³H₂
 Πυκνότης ρεύματος: 4 — 6 A/dm².

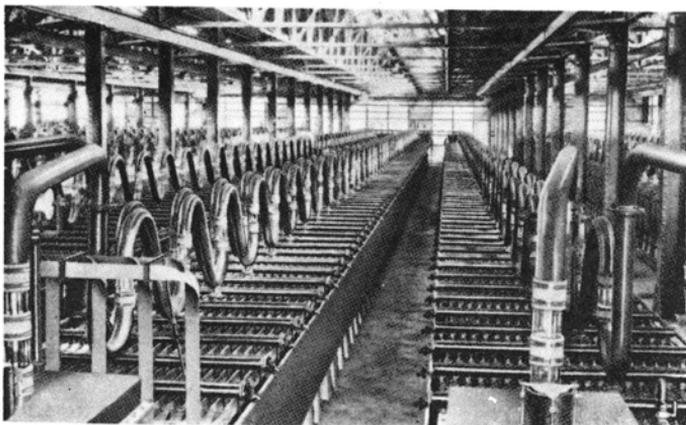
Ἐκτὸς τῶν ὡς ἄνω τρόπων ηλεκτρολύσεως, ἀνεπτύχθησαν καὶ μέθοδοι ηλεκτρολύσεως ὑπὸ πίεσιν. Οὕτω τὸ ἀέριον παράγεται ἀπ' εὐθείας πλέον ὑπὸ πίεσιν, χωρὶς νὰ μεσολαβῇ ἐνδιάμεσος ἐγκατάστασις συμπίεστοῦ. Τὰ ἀέρια, ὡς γνωστὸν, φυλάσσονται ὑπὸ πίεσιν εἰς εἰδικὰς δεξαμενὰς ἢ φιάλας λόγῳ τοῦ μεγάλου ὄγκου των. Ἐπίσης ὑπὸ ἡυξημένην πίεσιν ὁ ηλεκτρολύτης ἔχει μεγαλυτέραν ἀγωγιμότητα καὶ εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ ὑψηλότερα θερμοκρασία.

Γενικῶς μὲ τὴν ηλεκτρολύσιν ὑπὸ πίεσιν ὑπάρχει καλλιτέρα ἀπόδοσις, ἀλλὰ τὸ ἀρχικὸν κόστος τῆς ἐγκαταστάσεως εἶναι μεγαλύτερον.



Σχ. 4.1 β.

Τομὴ κελίου παρασκευῆς υδρογόνου - οξυγόνου.



Σχ. 4·1 γ.

Ἐγκατάστασις κελίων παραγωγῆς ὑδρογόνου - ὀξυγόνου.

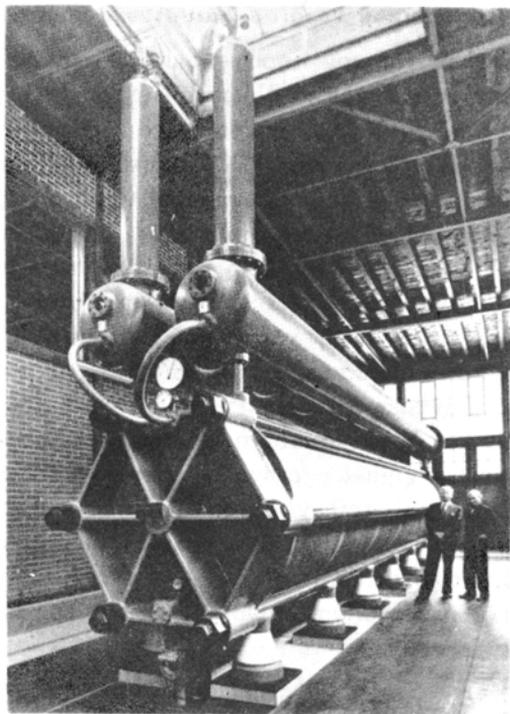
Εἰς τὸ σχῆμα 4·1 δ φαίνεται ἓνα δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως ὑπὸ πίεσιν.

Παραγωγή βαρέος ὕδατος (D_2O).

Τὸ ὑδρογόνον ἔχει ἰσότοπον στοιχεῖον τὸ δευτέριον (D_2). Τοῦτο διαφέρει ἀπὸ τὸ ὑδρογόνον κατὰ τὸ ὅτι ἔχει ἀτομικὸν βάρους 2. Τὸ δευτέριον ἐνοῦται μὲ τὸ ὀξυγόνον καὶ σχηματίζει τὸ ὀξειδίου τοῦ δευτερίου (D_2O) ἢ βαρὺ ὕδωρ. Τὸ βαρὺ ὕδωρ ἔχει ἀτομικὸν βάρους 20 ἔναντι 18 τοῦ κοινοῦ ὕδατος καὶ εἰδικὸν βάρους 1,106, δηλαδὴ βαρύτερον τοῦ ὕδατος. Ἐπίσης τὸ βαρὺ ὕδωρ ζέει εἰς τοὺς $101,4^{\circ}C$ καὶ πήγνυται εἰς τοὺς $3,8^{\circ}C$. Εἰς τὸ σὺνηθες κοινὸν ὕδωρ ὑπάρχει τὸ βαρὺ ὕδωρ εἰς ἀναλογίαν $0,02\%$, εὐρέθη δὲ ὅτι τοῦτο δὲν ἠλεκτρολύεται μὲ τὴν αὐτὴν ταχύτητα ὡς τὸ κοινὸν ὕδωρ. Ἐπομένως κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ ὕδατος τοῦτο ἐμπλουτίζεται διαρκῶς εἰς βαρὺ ὕδωρ. Ὄταν τὸ ποσοστὸν βαρέος ὕδατος γίνῃ 2 — 3%, διαχωρίζονται τὰ δύο ὑγρά καὶ ὑπάρχει ἐπόμενον στάδιον περαιτέρω συμπυκνώσεως δι' ἠλεκτρολύσεως.

Ἦς ἀρχικὸν ὕδωρ (πρώτη ὕλη) χρησιμοποιοῦνται συνήθως ἀπόνερα ἠλεκτρολύσεων ὕδατος, καθὼς καὶ ὑγρά ἠλεκτρικῶν συσσωρευτῶν, τὰ ὁποῖα, λόγω μακροχρονίων ἠλεκτρολύσεων, εἶναι ἐμπλουτισμένα εἰς βαρὺ ὕδωρ (D_2O).

Τὸ βαρὺ ὕδωρ χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τοὺς πυρηνικοὺς ἀντιδραστήρας. Ἐκεῖ τὰ παραγόμενα ταχέα νετρόνια κατὰ τὴν σχάσιν τοῦ οὐρανίου 235 διέρχονται διὰ στρώματος βαρέος ὕδατος, ὅπου ὑφίστανται ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητός των, ὥστε νὰ



Σχ. 4·1 δ.

Κελλίον ἠλεκτρολύσεως πρὸς παραγωγήν ὑδρογόνου, ὀξυγόνου ὑπὸ πίεσιν.

δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν περαιτέρω σχάσιν, δεδομένου ὅτι τὰ ταχέα νετρόνια δὲν προκαλοῦν σχάσιν τοῦ οὐρανίου.

4·2 Ήλεκτρολύσεις ύδατικῶν διαλυμάτων χλωριούχων ἀλκαλίων.

Διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως ύδατικῶν διαλυμάτων χλωριούχων ἀλκαλίων, καὶ κυρίως χλωριούχου νατρίου, παράγονται χλώριον (Cl_2) καὶ καυστικὸν νάτριον (NaOH). Ἐπίσης παράγεται ὕδρο-

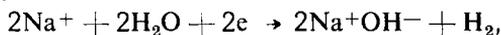
γόνον (παράγ. 4·1), ὑποχλωριῶδες νάτριον (NaOCl), χλωρικὸν νάτριον (NaClO_3), ὑπερχλωρικὸν νάτριον (NaClO_4), καθὼς καὶ διοξειδίου τοῦ χλωρίου (ClO_2). Κατωτέρω ἐξετάζεται ἡ παραγωγή τῶν προϊόντων αὐτῶν.

α. Παραγωγή καυστικοῦ νατρίου (καυστικῆς σόδας).

Τὸ καυστικὸν νάτριον παράγεται, ὡς γνωστόν, δι' ἠλεκτρολύσεως χλωριούχου νατρίου. Πρώτη ὕλη διὰ τὴν βιομηχανίαν ἠλεκτρολύσεως χλωριούχου νατρίου εἶναι χλωριούχον νάτριον ἀπὸ ἀλυκάς. Τοῦτο διαλύεται εἰς ὕδωρ, ἔπειτα δὲ διὰ προσθήκης ἀνθρακικοῦ νατρίου, καταβυθίζονται αἱ προσμείξεις ἀπὸ βάρεια μέταλλα καὶ διαχωρίζονται διὰ διηθήσεως. Τὸ διάλυμα τροφοδοτεῖ τὰ κελλῖα ἠλεκτρολύσεως. Ἐδῶ πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ βιομηχανία χλωριούχου νατρίου εἶχε μεγάλην ἐξέλιξιν. Κατ' ἀρχὰς ἦτο βιομηχανία παραγωγῆς καυστικοῦ νατρίου μὲ ὑποπροϊὸν τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον μάλιστα, ὡς μὴ χρήσιμον καὶ δηλητηριῶδες, ἐδημιούργει σημαντικὰ προβλήματα διὰ τὴν διάθεσιν ἢ ἀπορριψίν του. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ καυστικὴ σόδα παρήγετο κατὰ προτίμησιν διὰ χημικῶν μεθόδων. Ἀργότερα εὐρέθησαν πολυάριθμοι ἐφαρμογαὶ τοῦ χλωρίου μὲ ἀποτέλεσμα σήμερον νὰ ἀποτελῇ τὸ κύριον προϊόν τῆς βιομηχανίας ἠλεκτρολύσεως, τὸ δὲ καυστικὸν νάτριον νὰ πωλῆται ὡς ὑποπροϊόν.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν γίνονται αἱ ἀντιδράσεις:

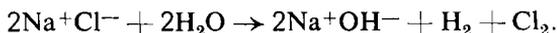
(—) Κάθοδος



μὲ ἀποτέλεσμα τὸ διάλυμα νὰ καθίσταται ἀλκαλικόν λόγω τοῦ παραγομένου καυστικοῦ νατρίου. Τὸ Na^+ δηλαδὴ παραμένει συνολικῶς εἰς τὸ διάλυμα καὶ δὲν ἀποτίθεται. Ὅπως διαπιστώνομε ἀπὸ τὴν ἀντίδρασιν, εἰς τὴν κάθοδον ἐκλύεται ὑδρογόνον. Ἐξ ἄλλου εἰς τὴν ἀνοδον:



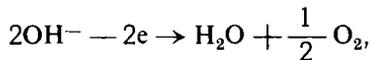
ἐπομένως ὡς συνολικὴν ἀντίδρασιν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:



Δηλαδὴ τὸ χλωριούχον νάτριον μετατρέπεται εἰς καυστικὸν νάτριον, ἐνῶ συγχρόνως παράγονται ἀέρια: ὑδρογόνον (κά-

θοδος) καὶ χλώριον (ἀνοδος). Ἡ ἀνωτέρω ἠλεκτρόλυσις τοῦ χλωριούχου νατρίου χρησιμεύει διὰ νὰ προσδιορίσωμε ποῖος εἶναι ὁ θετικὸς καὶ ποῖος ὁ ἀρνητικὸς πόλος εἰς μίαν πηγὴν. Ὁ προσδιορισμὸς γίνεται ὡς ἑξῆς :

Χρησιμοποιοῦμε χάρτην ἔμποτισμένον εἰς χλωριούχον νάτριον καὶ φαινολοφθαλεῖνην. Ὁ χάρτης ὑγραίνεται δι' ὕδατος καὶ τίθεται μεταξύ τῶν πόλων τῆς πηγῆς. Διὰ τοῦ ρεύματος γίνεται ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ χλωριούχου νατρίου. Εἰς τὴν κάθοδον παράγεται καυστικὸν νάτριον, τὸ ὁποῖον χρωματίζει τὴν φαινολοφθαλεῖνην ἐρυθράν, ὁπότε ἀναγνωρίζεται ὁ ἀρνητικὸς πόλος. Ἐκτὸς τῆς ἀνωτέρω κυρίας δράσεως, διὰ σχετικῶς ἀραιὰ διαλύματα εἶναι δυνατὸν εἰς τὴν ἀνοδον νὰ ἔχωμεν ἀποφόρτισιν ὕδροξυλίων (ιδίως παρουσία θεικῶν ἀνιόντων) κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

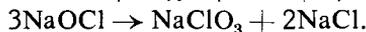


ὁπότε μαζὶ μὲ τὸ χλώριον ἐκλύεται εἰς τὴν ἀνοδον καὶ ὀξυγόνον. Τοῦτο ἀφ' ἑνὸς μὲν εἶναι εἰς βᾶρος τῆς καθαρότητος τοῦ χλωρίου, ἀφ' ἑτέρου δὲ καταστρέφει τὴν ἀνοδον διότι τὴν ὀξειδώνει πρὸς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἄρα πρέπει ὁ ἠλεκτρολύτης νὰ εἶναι ἀπηλλαγμένος ἀπὸ θεικὰ ἀνιόντα.

Ἄλλη παράπλευρος ἀντίδρασις ὀφείλεται εἰς τὴν διάλυσιν τοῦ ἐκλυομένου χλωρίου εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην καὶ εἰς τὴν ἐπίδρασιν αὐτοῦ ἐπὶ τοῦ καυστικοῦ νατρίου :



Τὸ παραγόμενον ὑποχλωριῶδες νάτριον (NaOCl) εἶναι χρῆσιμον βιομηχανικὸν προϊόν. Τοῦτο περαιτέρω καὶ ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας διασπᾶται πρὸς χλωρικὸν νάτριον :



Καὶ τὸ χλωρικὸν νάτριον ἀποτελεῖ ἐπίσης χρῆσιμον βιομηχανικὸν προϊόν.

Ἐν τούτοις εἰς μίαν βιομηχανίαν χλωρίου - καυστικοῦ νατρίου, ἡ ὁποία ἔχει καὶ ὡς προϊόντα τὰ ὑποχλωριῶδη καὶ χλωρικά, ἡ ἐπίδρασις χλωρίου ἐπὶ καυστικοῦ νατρίου γίνεται ὑπὸ ἔλεγχον, διὰ νὰ περιορίζεται ἡ ἀπώλεια ρεύματος. Ἡ μὴ ἔλεγχόμενη ἐπίδρασις τοῦ Cl_2 ἐπὶ τοῦ NaOH ἐμποδίζεται διὰ χρησιμοποίησεως διαφόρων μεθόδων καὶ κελλίων.

Γενικῶς πρέπει νὰ τηροῦνται αἱ κάτωθι συνθήκαι :

1) Ὑψηλὴ συγκέντρωσις χλωριούχου νατρίου. Ἡ μεγάλη συγκέντρωσις εὐνοεῖ τὴν ἀπόθεσιν τοῦ χλωρίου καὶ ταυτοχρόνως ἐμποδίζει τὴν διάλυσιν αὐτοῦ εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην.

2) Ὑψηλὴ θερμοκρασία, ἡ ὁποία αὐξάνει τὴν ἀγωγιμότητα, καὶ ἐλαττώνει τὴν διαλυτότητα τοῦ χλωρίου.

3) Νὰ χρησιμοποιοῦνται καθαρὰ διαλύματα.

4) Νὰ ἐμποδίζεται ἡ ὀδευσις τῶν ὑδροξυλιόντων πρὸς τὴν ἄνοδον καὶ ἡ ἀνάμιξις τῶν προϊόντων τῆς ἠλεκτρολύσεως μεταξὺ των.

Ἡ συνθήκη αὐτὴ εἶναι ἡ σπουδαιότερα καὶ ἐπιτυγχάνεται :

— Διὰ τῆς τοποθετήσεως ἐνὸς διαφράγματος μεταξὺ ἀνοδικοῦ καὶ καθοδικοῦ χώρου.

— Διὰ χρησιμοποίησεως ὡς καθόδου ὑδραργύρου (κελλίου ὑδραργύρου). Μὲ τὸν ὑδράργυρον ἐμποδίζεται ἐντελῶς ἡ δημιουργία ὑδροξυλίων.

Ὑπάρχουν ἀκόμη καὶ ἄλλαι δύο μέθοδοι : ἡ μία βασίζεται εἰς τὴν διαρκῆ κίνησιν τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐκ τῆς ἀνόδου πρὸς τὴν κάθodon, ἡ ἄλλη εἰς τὴν διαφορὰν εἰδικῶν βαρῶν τῶν ὑγρῶν τοῦ καθοδικοῦ καὶ ἀνοδικοῦ χώρου. Καμμία ἀπὸ τὰς δύο δὲν χρησιμοποιεῖται σήμερον. Χρησιμοποιεῖται συνδυασμὸς τῆς μεθόδου διαφράγματος μὲ τὴν μέθοδον τοῦ κινουμένου ἠλεκτρολύτου.

Ὡς ἄνοδοι ἐδῶ χρησιμοποιοῦνται πλάτινα (παλαιότερον), μαγνητίτης, ἄνθραξ, τιτάνιον καὶ κυρίως γραφίτης.

Ὁ γραφίτης πρέπει νὰ εἶναι συμπαγῆς καὶ διὰ τοῦτο συχνὰ ἐμποτίζεται μὲ διάφορα ὀρυκτέλαια.

Εἰς τὰ κελλία, ὅπου δὲν χρησιμοποιεῖται ὑδράργυρος, ἡ κάθodos ἀποτελεῖται ἀπὸ σίδηρον. Ὡς ἠλεκτρολυτικὰ δοχεῖα χρησιμοποιοῦνται σιδηρᾶ δοχεῖα ἐπενδεδυμένα διὰ τσιμέντου, εἰς τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ λαμβάνεται ἰδιαιτέρα πρόνοια διὰ τὴν στεγανότητα.

Τύποι κελλίων.

Κελλία μετὰ διαφράγματος.

Τὰ κελλία αὐτὰ ἐχρησιμοποιήθησαν παλαιότερον μὲ δια-

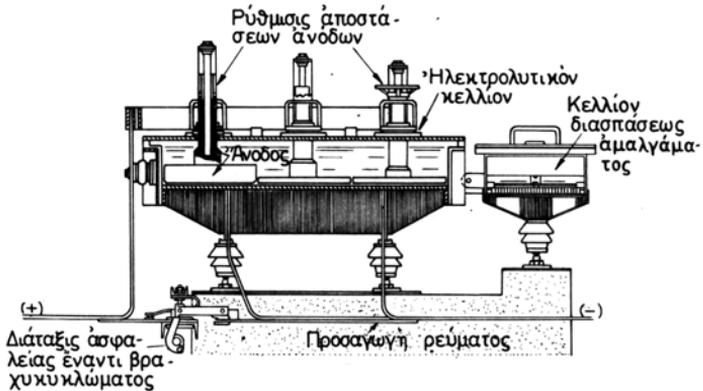
φόρους παραλλαγάς, έμφανίζουσι όμως δύο μειονεκτήματα: 1ον. Μετά άπό άρκετόν χρόνον ήλεκτρολύσεως ή συγκέντρωσις τϊν OH^- αύξάνει και ή όδευσις των πρϊς τόν άνοδικόν χϊϊρον είναι σημαντική. Έκει τϊ χλϊριον έπιδρϊ έπί τϊν OH^- . Διά τόν λόγον αύτόν ή ήλεκτρολύσις πρέπει νά διακοπϊ ή συγκέντρωσις 50 g/lit NaOH , δηλαδή εις ένα άραιόν διάλυμα και νά γίνη έξ άρχης καθαρισμός και νέα τροφοδοσία του κελλίου. 2ον. Παρουσιάζουσι μικροτέρην άπόδοσιν ρεύματος. Σήμερον εις τά κελλία με διάφραγμα έφαρμόζεται συνήθως ή μέθοδος τϊς διακινήσεως του ήλεκτρολύτου με άποτέλεσμα νά αύρωνται τά άνωτέρω μειονεκτήματα.

Κατ' άλλην μέθοδον συνδυάζεται οριζόντιον διάφραγμα με άκίνητον ήλεκτρολύτην, ένϊ τά στρώματα άνοδικου και καθοδικου ύγρου λόγω διαφορετικϊν ειδικϊν βαρϊν είναι τϊ ένα έπί του άλλου.

Κελλία ύδραργύρου.

Με τήν χρησιμοποίησιν κελλίων ύδραργύρου (σχ. 4·2 α) άποφεύγεται πλήρως ή δημιουργία ύδροϋλίων εις τόν χϊϊρον τϊς άνόδου, δηλαδή δέν παράγεται καθόλου καυστικόν νάτριον (NaOH). Τά κελλία αύτά έχουν ως κάθοδον ύδράργυρον, όπου τϊ νάτριον άποτίθεται εύκολώτερον άπό τϊ ύδρογόνον λόγω τϊς μεγάλης ύπερτάσεως του ύδρογόνου εις τόν ύδράργυρον. Τϊ άποτιθέμενον εις τήν κάθοδον (ύδράργυρος) νάτριον σχηματίζει άμέσως άμάλαμα, τϊ όποιον δέν άντιδρϊ με τϊ ύδωρ πρϊς παραγωγήν καυστικου νατρίου. *Αμάλαμα* ως γνωστόν, όνομάζεται τϊ κρϊμα ένός μετάλλου με τόν ύδράργυρον.

Κατόπιν τϊ άμάλαμα, τϊ όποιον έσχηματίσθη, όδηγείται διά φυσικϊς ροϊς εις άλλον χϊϊρον (σχ. 4·2 α, 4·2 γ), έντελϊς ιδιαιτέρον άπό τϊ κελλίον. Έκει έρχεται εις έπαφήν με θερμόν ύδωρ και παρουσία ένός καταλύτου (σίδηρος, πλάτινα, ενεργός άνθραξ) διασπϊται πρϊς καυστικόν νάτριον και ύδρογόνον και φυσικά άνακερδίζεται ό ύδράργυρος, ό όποϊος διά συνεχουσ άντλήσεως επανέρχεται εις τϊ κελλίον, διά νά χρησιμοποιηθϊ ή έκ νέου.



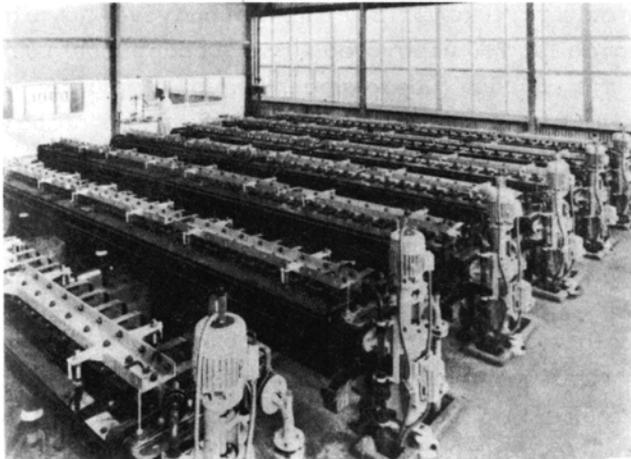
Σχ. 4 · 2 α.
Κελλίον ύδραργύρου.

Αί χημικαί αντίδρασεις είναι :

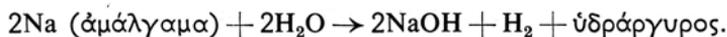
Κελλίον ήλεκτρολύσεως :



Ταυτοχρόνως δέ $\text{Na} + \text{Hg} \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})$ (άμάλγαμα).

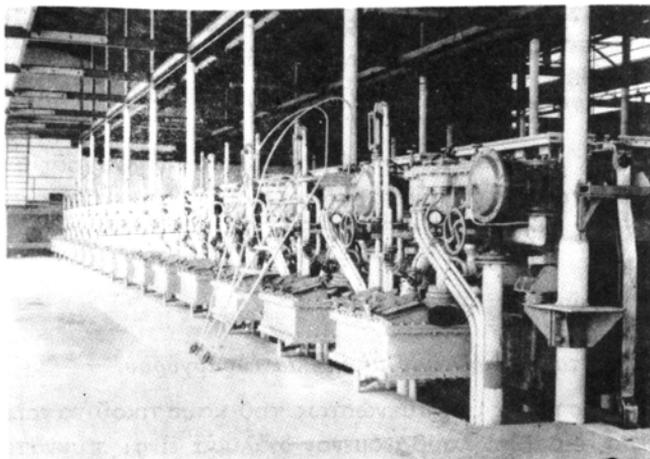


Σχ. 4 · 2 β.
Έγκατάστασις κελλίων ύδραργύρου.

Κελλίον διασπάσεως άμαλγάματος.

Τό άμάλγαμα νατρίου, όταν περιέχει περισσότερο άπό 1,7% νάτριον, στερεοποιείται. Μέ τήν στερεοποίησιν δέν είναι δυνατή ή κυκλοφορία τοϋ άμαλγάματος πρός τόν χώρον πού γίνεται ή διάσπασίς του. Διά τοϋτο ή άναλογία εις νάτριον κρατείται εις τό 0,4%, όποτε και όδηγεΐται εις τό δοχείον διασπάσεως τοϋ άμαλγάματος. Ένα συγκρότημα κελίων ύδραργύρου φαίνεται εις τό σχήμα 4·2β.

Εις τό σχήμα 4·2γ διακρίνεται έγκατάστασις κελίων διασπάσεως τοϋ άμαλγάματος, ή όποία εύρίσκεται ακριβώς κάτω



Σχ. 4·2γ.

Έγκατάστασις κελίων διασπάσεως άμαλγάματος. Εύρίσκονται ακριβώς κάτω άπό τά κελλία ήλεκτρολύσεως.

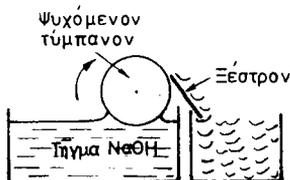
άπό τήν έγκατάστασιν ήλεκτρολύσεως. Οϋτως ή κυκλοφορία τοϋ άμαλγάματος γίνεται διά φυσικής ροής λόγω τής βαρύτητος.

Παρασκευή στερεοϋ NaOH.

Τό διάλυμα τοϋ καυστικοϋ νατρίου εξατμίζεται ύπό κενόν και, έάν προέρχεται άπό κελλία μετά διαφράγματος, άπαλλάσσεται διά διηθήσεως άπό τό διαλυμένο χλωριούχον νάτριον, τό ό-

ποϊόν αποβάλλεται κρυσταλλικόν εἰς μίαν περιεκτικότητα περίπου 480g/lit. Ἡ φάσις παραλείπεται, ἐὰν τὸ NaOH προέρχεται ἀπὸ κελλία ὑδραργύρου.

Ἡ συμπύκνωσις συνεχίζεται εἰς χυτοσιδηρὰ δοχεῖα, μέχρις ὅτου λαμβάνεται ἔνυδρον τετηγμένον καυστικὸν νάτριον. Τὸ τήγμα αὐτὸ μετὰ τὴν ψύξιν θραύεται καὶ φυλάσσεται εἰς ὕδατοστεγῆ δοχεῖα. Τὸ καυστικὸν νάτριον λαμβάνεται ἐπίσης ὑπὸ μορφήν φυλλιδίων διὰ χρησιμοποίησεως ψυχόμενου τυμπάνου, τὸ ὁποῖον περιστρεφόμενον ἐντὸς τοῦ τήγματος παρασύρει λεπτὸν τετηγμένον ὑμένα καυστικῆς σόδας. Ὁ ὕμην ἐν συνεχείᾳ στερεοποιεῖται καὶ ἀποκολλᾶται ἀπὸ τὸ τυμπανὸν μετὰ τὴν βοήθειαν ἑνὸς ξέστρου (σχ. 4·2 δ).



Σχ. 4·2 δ.

Σχηματικὴ διάταξις παραγωγῆς στερεοῦ NaOH ὑπὸ μορφήν φυλλιδίων.

Ἐπίσης δι' ἐπιστάξεως τοῦ τήγματος ἐπὶ ψυχρᾶς μεταλλικῆς πλακὸς τοῦτο λαμβάνεται εἰς κόκκους. Ὑπὸ τὴν μορφήν αὐτὴν συνήθως φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον.

Σύγκρισις τῶν δύο μεθόδων.

Πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου με κελλία ὑδραργύρου.

α) Τὰ στάδια συμπυκνώσεως τοῦ καυστικοῦ νατρίου εἶναι ὀλιγώτερα, διότι τὸ λαμβανόμενον διάλυμα εἶναι πυκνότερον.

β) Ἀποφεύγεται ὁ διαχωρισμὸς ἀπὸ τὸ χλωριοῦχον νάτριον.

γ) Ἡ ποιότης τοῦ λαμβανομένου ἀλκάλειος εἶναι καλλιτέρα καὶ κυρίως ἐλευθέρου χλωρίου (ἐν ἀντιθέσει μετὰ τὴν μέθοδον διὰ διαφράγματος).

δ) Δὲν ὑφίστανται δαπάναι λειτουργίας καὶ συντηρήσεως διαφράγματος.

Μειονεκτήματα.

α) Ὑψηλὸν κόστος ἐγκαταστάσεως, λόγω τῶν μεγάλων ποσοτήτων ὑδραργύρου.

β) Ήξοδα διά τόν καθαρισμόν καί τήν συμπλήρωσιν τῶν ἀπωλειῶν ὑδραργύρου.

γ) Μεγάλη κατανάλωσις ἐνεργείας (20 % ἐπί πλέον).

δ) Ἀνάγκη ἐπισταμένης καί συνεχοῦς παρακολουθήσεως τῆς λειτουργίας τῆς ἐγκαταστάσεως.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

<i>Κελλία διαφράγματος</i>	<i>Κελλία ὑδραργύρου</i>
Τάσις 3,5 — 4,5 V	4 — 5 V
Ἀπόδοσις ρεύματος 90 — 96 %	95 — 96 %
Κατανάλωσις ἐνεργείας 2,8 — 3,5 kWh/kg	3 — 4 kWh/kg

β. Παραγωγή ὑποχλωριῶδων καί χλωρικῶν ἀλάτων.

Ἐάν ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ χλωριούχου νατρίου γίνῃ χωρὶς διάφραγμα, τότε, ὡς ἐλέχθη [παράγρ. 4·2 (α)], παράγεται δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ καυστικοῦ νατρίου τὸ ὑποχλωριῶδες νάτριον. Ἐδῶ χρησιμοποιοῦνται κελλία, χωρὶς σημαντικὰς διαφορὰς ἀπὸ τὰ κελλία μετὰ διαφράγματος. Πρέπει ὅμως νὰ τηροῦνται αἱ κάτωθι συνθήκαι διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀπόδοσιν :

α) Τὸ διάλυμα τοῦ χλωριούχου νατρίου πρέπει νὰ εἶναι πυκνὸν (10 — 15 %), ψυχρὸν καὶ οὐδετέρας ἀντιδράσεως (pH : 7).

β) Πρέπει νὰ χρησιμοποιῆται ὑψηλὴ πυκνότης ρεύματος.

γ) Πρέπει νὰ προστίθεται χλωριούχον ἀσβέστιον, χρωμικὸν κάλιον καὶ ἄλλα πρόσθετα, διὰ νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἀναγωγὴ τοῦ παραγομένου ὑποχλωριώδους νατρίου εἰς τὴν κάθοδον.

Εἰς μεγάλας ἐγκαταστάσεις προτιμᾶται ἡ παραγωγή ὑποχλωριῶδων διὰ χημικῆς μεθόδου. Κατ' αὐτὴν ἐπιδρᾷ ἀέριον χλωρίον ἐπὶ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου. Καὶ τὰ δύο, ὡς γνωστὸν, λαμβάνονται ἠλεκτρολυτικῶς [παράγρ. 4·2 (α)]. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς λαμβάνεται καθαρώτερον καὶ πυκνότερον διάλυμα ὑποχλωριώδους νατρίου. Γενικῶς ἡ χημικὴ μέθοδος, προκειμένου περὶ μεγάλης ποσότητος, εἶναι πλέον οἰκονομικὴ ἀπὸ ὅ,τι ἡ παραγωγή δι' ἀπ' εὐθείας ἠλεκτρολύσεως.

Τὸ παραγόμενον ὑποχλωριῶδες νάτριον (Eau de Labaraque) χρησιμοποιεῖται ὡς λευκαντικὸν εἰς τὰς βιομηχανίας (π.χ. χάρ-

του) και εἰς τὴν οἰκιακὴν οἰκονομίαν («χλώριον», «χλωρίνη»). Ἡ λευκαντικὴ ιδιότης τοῦ ὑποχλωριώδους νατρίου ὀφείλεται εἰς τὴν ὀξειδωτικὴν ἰκανότητα τοῦ ἐλευθερουμένου ἀτομικοῦ ὀξυγόνου καὶ χλωρίου (ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας).

Ἄντιστοιχῶς παρασκευάζεται καὶ τὸ ὑποχλωριῶδες κάλιον (Eau de Javele) δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου καλίου.

γ. Παραγωγή χλωρικῶν καὶ ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων.

Διὰ τὴν παρασκευὴν χλωρικοῦ νατρίου ἢ ἠλεκτρόλυσις τοῦ χλωριούχου νατρίου γίνεται ὑπὸ διαφορετικὰς συνθήκας ἀπὸ ὅ,τι διὰ τὴν παρασκευὴν ὑποχλωριώδους νατρίου. Δηλαδή χρησιμοποιεῖται θερμὸν καὶ πυκνὸν διάλυμα χλωριούχου νατρίου ἐλαφρῶς ὄξινον.

Τὰ κελλία δὲν παρουσιάζουν οὐσιώδεις διαφορὰς. Τὰ ἠλεκτρόδια εὑρίσκονται εἰς μικρὰν ἀπόστασιν μεταξύ των (1 - 3 ἐκ.). Ὡς κάθοδος χρησιμοποιεῖται σίδηρος, ὡς ἀνοδος δὲ γραφίτης ἢ μαγνητίτης.

Εἰς τὰς βιομηχανίας παρασκευῆς τοῦ ὑποχλωριώδους διὰ τῆς χημικῆς ὁδοῦ, δηλαδή δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ καυστικοῦ νατρίου, ἡ παρασκευὴ τοῦ χλωρικοῦ γίνεται διὰ τῆς ἰδίας μεθόδου ὡς εἰς τὸ ὑποχλωριῶδες. Ἀπλῶς εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν λαμβάνεται τὸ χλωρικὸν νάτριον [παράγρ. 4·2 (α)]. Τὰ χλωρικά ἄλατα γενικῶς χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν γεωργίαν ὡς ζιζανιοκτόνα, εἰς τὴν κατασκευὴν πυρῶν (σπίρτα) καὶ εἰς τὰ ἐκρηκτικὰ μίγματα.

Ἡ παραγωγή τῶν ὑπερχλωρικῶν δύναται νὰ γίνῃ διὰ θερμάνσεως χλωρικῶν ἀλάτων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν π.χ. διὰ τὸ ὑπερχλωρικὸν νάτριον: $2\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaClO}_4 + \text{NaCl} + \text{O}_2$. Ἡ παραγωγή κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν δὲν συμφέρει οἰκονομικῶς. Δι' αὐτὸ τὰ ὑπερχλωρικά παράγονται ἠλεκτρολυτικῶς δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως χλωρικῶν ἀλάτων εἰς πυκνότητα ἄνω τῶν 5%. Ἡ παραγωγή ἀπ' εὐθείας ὑπερχλωρικῶν εἰς μίαν φάσιν δὲν εἶναι δυνατή, διὰ τοῦτο πρέπει πρῶτα νὰ γίνῃ ἡ παραγωγή τῶν χλωρικῶν.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν, πρὸς καλυτέραν ἀπόδοσιν τοῦ ρεύματος, πρέπει νὰ τηροῦνται αἱ ἐξῆς συνθήκαι :

α) Ὑψηλὴ τάσις 5 — 7 V.

β) Μεγάλῃ συγκέντρωσις χλωρικῶν: 650 — 750 g/lit. Τὰ χλωρικά δὲν πρέπει νὰ περιέχουν χλωρίοντα.

γ) Ὑψηλὴ πυκνότης ρεύματος: 20 — 60 A/dm².

δ) Θερμοκρασία: 30 — 40°C.

Τὰ κελλία πρέπει νὰ ἔχουν ἄνοδον ἀπὸ πλάτιναν, λόγῳ τῶν μεγάλων ὀξειδώσεων αἱ ὁποῖαι τελοῦνται εἰς τὴν ἄνοδον, ἐπειδὴ ἐκλύεται καὶ ὄζον. Ἡ ἐκκλισις τοῦ ὄζοντος ὀφείλεται εἰς τὴν μεγάλην πυκνότητα ρεύματος. Ὡς κάθοδος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ σίδηρος. Ἡ κατανάλωσις ἐνεργείας εἶναι 2,6 — 4 kWh/kg ὑπερχλωρικοῦ.

δ. Παραγωγή χλωρίου καὶ προϊόντων αὐτοῦ (ὕδροχλώριον, χλωράσβεστος).

Χλώριον.

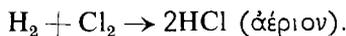
Τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον παράγεται κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ χλωριούχου νατρίου [παράγρ. 4 · 2 (α)], δύναται διὰ συμπίεσεως καὶ ἐλαφρᾶς ψύξεως νὰ ὑγροποιηθῆ. Τσῦτο ἐπιτρέπεται, ἐφ' ὅσον ἡ περιεκτικότης τοῦ χλωρίου εἰς ὑδρογόνον εἶναι μικροτέρα ἀπὸ 2^ο%. Ἄλλως, ὑπάρχει κίνδυνος ἐκρήξεως, ὁ ὁποῖος ἀποφεύγεται μὲ τὸν σχολαστικὸν ἔλεγχον τῶν συνθηκῶν ἠλεκτρολύσεως.

Τὸ ξηρὸν χλώριον δύναται νὰ φυλαχθῆ ἐντὸς σιδηρῶν φιαλῶν ὑπὸ πίεσιν. Τὸ χρησιμοποιοῦν κυρίως εἰς τὴν βιομηχανίαν πλαστικῶν, παρασκευὴν χλωραμινῶν καὶ χλωρίωσιν τοῦ ὕδατος.

Ὑδροχλώριον.

Τὸ ὑδρογόνον τὸ παραγόμενον καὶ κατὰ τὰς δύο μεθόδους, δηλαδὴ διαφράγματος καὶ ὑδραργύρου κατὰ τὴν ἐπίδρασιν Na ἐπὶ ὕδατος, ὀδηγεῖται εἰς εἰδικούς « καυστήρας »* ἀπὸ χαλαζίαν ὅπου « καίεται » μὲ ἀέριον χλώριον (Cl₂) πρὸς σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου κατὰ τὴν ἐξῆς ἀντίδρασιν :

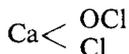
* Ἡ ἔνωσις τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὸ χλώριον εἶναι ἰσχυρῶς ἐξώθερος ἀντίδρασις, καλεῖται δὲ καὶ αὐτὴ καῦσις, ὅπως ἀκριβῶς καὶ ἡ ἔνωσις τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὸ ὀξυγόνον πρὸς ὕδωρ. Ὁ καυστὴρ εἶναι ὁμοιος μὲ τὸν καυστήρα ὀξυυδρικής φλογός, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι εἶναι κατεσκευασμένος ἀπὸ χαλαζίαν, διὰ νὰ μὴ προσβάλλεται ἐκ τοῦ Cl₂ καὶ τοῦ HCl.



Έν συνεχεία τὸ ὑδροχλώριον εἴτε δ.αλύεται εἰς ὕδωρ καὶ πωλεῖται ὡς ὑδροχλωρικὸν ὄξύ, εἴτε ὡς ἀέριον συμπιέζεται ἐντὸς φιαλῶν καὶ πωλεῖται ὡς ἀέριον.

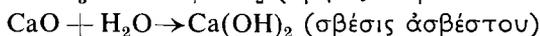
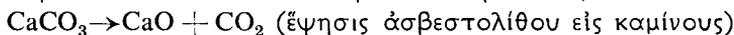
Χλωράσβεστος.

Ἡ χλωράσβεστος εἶναι μῖγμα χλωριούχου ἀσβεστίου καὶ ὑποχλωριώδους ἀσβεστίου καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν τύπον :

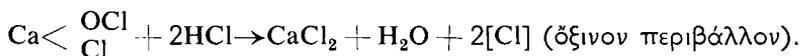
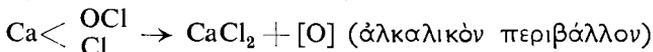


Περιέχει ἐπίσης καὶ ὑδροξείδιον τοῦ ἀσβεστίου. Ἡ παραγωγή τῆς χλωρασβέστου γίνεται κατὰ χημικὸν τρόπον δι' ἐπιδράσεως αερίου χλωρίου ἐπὶ ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου (ἐσβεσμένη ἄσβεστος).

Ἡ ἐσβεσμένη ἄσβεστος λαμβάνεται δι' ἐψησεως εἰς ἀσβεστοκαμίνοὺς ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου (ἀσβεστόπετρα) καὶ ἐν συνεχείᾳ δι' ἐπιδράσεως ὕδατος. Αἱ ἀντιδράσεις παρασκευῆς εἶναι :



Ἡ λευκαντική ιδιότης τῆς χλωρασβέστου (ὀξειδωτικοῦ μέσου) ὀφείλεται : α) εἰς τὸ χαλαρῶς συγκρατούμενον χλώριον, τὸ ὁποῖον ἐκλύεται εἰς ἀτομικὴν μορφήν εἰς ὄξινον περιβάλλον καὶ β) εἰς τὴν δυνατότητα ἐκλύσεως ἀτομικοῦ ὀξυγόνου εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον κατὰ τὰς ἀντιδράσεις :



4.3 Παραγωγή ὑπεροξειδίων.

Ἐπεροξειδία καλοῦνται αἱ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνουν τὴν ὁμάδα — O — O —, δηλαδὴ δύο ἄτομα ὀξυγόνου ἐνούμενα μεταξύ των δι' ἄπλοῦ δεσμοῦ. Ἡ ὁμάς αὕτῃ εἶναι ἀσταθῆς καὶ διασπᾶται εὐκόλως ἀποδίδουσα ἀτομικὸν ὀξυγόνον, εἰς τὸ ὁποῖον

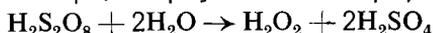
οφείλεται ή λευκαντική, οξειδωτική και άπολυμαντική ιδιότης τῶν ὑπεροξειδίων. Κατωτέρω ἐξετάζεται μόνον τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ ὑδρογόνου ὡς σπουδαιότερον.

Ἵπεροξείδιον τοῦ ὑδρογόνου.

Τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ ὑδρογόνου (H_2O_2) παρασκευάζεται κυρίως δι' ἠλεκτρολύσεως τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἢ ὀξίνων ἀλάτων του. Ἐὰν ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ θειικοῦ ὀξέος γίνῃ με ὑψηλὴν πυκνότητα ρεύματος εἰς μετρίως πυκνὰ διαλύματα, τότε εἰς τὴν ἄνοδον παραγεται ὑπερθεικὸν ὀξύ κατὰ τὴν δρᾶσιν:



Τὸ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ εἰς ὄξινον περιβάλλον, τῇ ἐπιδράσει ὕδατος ἐν θερμῷ, ὑδρολύεται πρὸς ὑπεροξείδιον τοῦ ὑδρογόνου:



Ἡ ἀπόδοσις ὅμως ἐδῶ εἰς ὑπεροξείδιον τοῦ ὑδρογόνου εἶναι μικρὰ καὶ δι' αὐτὸ προτιμᾶται ἡ ἠλεκτρόλυσις ὀξίνων θειικῶν ἀλάτων καὶ κυρίως ὀξίνου θειικοῦ ἄμμωνίου.

Ἡ πυκνότης ρεύματος ἠλεκτρολύσεως εἶναι 100-200Amp/dm² με ἠλεκτρόδια πλατίνης.

Τὸ οὕτω παραγόμενον ὑπεροξείδιον τοῦ ὑδρογόνου ἔχει περιεκτικότητα 30% καὶ φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον με τὸ ὄνομα Peroxol. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἔντονον οξειδωτικὸν μέσον.

Ἵδατικὸν διάλυμα περιεκτικότητος 20% εἰς ὑπεροξείδιον τοῦ ὑδρογόνου ἀποτελεῖ τὸ « ὀξυγονοῦχον ὕδωρ » (ὀξυζενέ) καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς ἀπολυμαντικὸν εἰς τὴν ἰατρικὴν.

Κατ' ἄλλην μέθοδον παραγωγῆς χρησιμοποιεῖται κάθοδος ἐκ χρυσοῦ καί, ἐνῶ τελεῖται ἡ ἠλεκτρόλυσις, διοχετεύεται καὶ ὀξυγόνον. Εἰς τὸ σχηματιζόμενον ὑπεροξείδιον προστίθεται βόρας καὶ γίνεται ἀντίδρασις με σχηματισμὸν ὑπερβορικών ἀλάτων (Perborat), τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὡς λευκαντικὰ ὑφασμάτων καὶ ὑφανσίμων ὑλῶν (Persil).

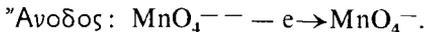
4.4 Παραγωγή υπερμαγγανικού καλίου.

Τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον παράγεται δι' ἀνοδικῆς οξειδώσεως τοῦ μαγγανικοῦ καλίου (K_2MnO_4). Μαγγανικὸν κάλιον λαμβάνομε διὰ χημικῆς ὁδοῦ ὡς ἐξῆς: Τὸ ὀρυκτὸν τοῦ μαγγανίου

MnO₂ (Πυρολουσίτης) τήκεται με καυστικόν κάλιον, ἐνῶ συγχρό-
νως διαβιβάζομεν ἀέρα καὶ γίνεται ἡ κάτωθι ἀντίδρασις:



Παλαιότερον ἢ περαιτέρω ὀξειδωσις πρὸς ὑπερμαγγανικὸν
κάλιον ἐγένετο διὰ διαβιβάσεως εἴτε χλωρίου εἴτε διοξειδίου τοῦ
ἄνθρακος με ἀποτέλεσμα μεγάλην ἀπώλειαν καυστικοῦ καλίου.
Σήμερον ἀποφεύγεται τοῦτο πλήρως με τὴν ἠλεκτροχημικὴν μέ-
θοδον ὀξειδώσεως κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ἡ ἄνοδος δύναται νὰ εἶναι σιδηρᾶ. Ὁ ἠλεκτρολύτης εἶναι
ἐλαφρῶς ἀλκαλικὸν διάλυμα μαγγανικοῦ καλίου κεκορεσμένον.
Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτρολύσεως ψύχεται ὁ ἠλεκτρολύτης καὶ
τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον λαμβάνεται διὰ κρυσταλλώσεως.

Τὸ καυστικὸν κάλιον, τὸ ὁποῖον παράγεται κατὰ τὴν ἠλε-
κτρόλυσιν εἰς τὴν κάθοδον ($2\text{K}^+ + 2e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$)
δὲν χάνεται, ὡς εἰς τὴν χημικὴν μέθοδον, ἀλλὰ συμπυκνοῦται
καὶ χρησιμοποιοεῖται ἐκ νέου.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Τάσις ἠλεκτρολύσεως: 3 V

Πυκνότης ρεύματος ἀνόδου: 9 A/dm²

Πυκνότης ρεύματος καθόδου: 90 A/dm²

Ἀπόδοσις ρεύματος: 70 %

Κατανάλωσις ἐνεργείας: 0,7 kWh/kg ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

Τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντισηπτι-
κὸν εἰς τὴν ἰατρικὴν.

4·5 Ἐρωτήσεις.

1. Ἀναφέρατε παραδείγματα βιομηχανικῶν προϊόντων πα-
ραγομένων ἠλεκτρολυτικῶς.

2. Τί εἶναι τὸ βαρὺ ὕδωρ καὶ πῶς παρασκευάζεται;

3. Ποῖα προϊόντα δύναται νὰ ληφθοῦν κατὰ τὴν ἠλεκτρό-
λυσιν ὕδατικοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου;

4. Πῶς παρασκευάζεται ἡ καυστικὴ σόδα δι' ἠλεκτρολύσεως;

5. Σύγκρισις τῶν δύο ἠλεκτρολυτικῶν μεθόδων παραγωγῆς
καυστικοῦ νατρίου (καυστικῆς σόδας).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5

ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Διὰ τὴν κατεργασίαν τῶν μετάλλων ἡ ἠλεκτρόλυσις ἔχει μεγάλην σημασίαν. Οὕτω χρησιμοποιεῖται :

α) Εἰς τὴν ἐπικάλυψιν ἀντικειμένων διὰ μεταλλικοῦ ἐπιθέματος (γαλβανισμὸς—γαλβανοστεγία—ἐπιμετάλλωσις) πρὸς προστασίαν ἐκ τῆς ὀξειδώσεως ἢ διὰ διακοσμητικούς λόγους.

β) Εἰς τὴν ἐπικάλυψιν ἀντικειμένων διὰ μὴ μεταλλικοῦ ἐπιθέματος (ὀξειδίου) πρὸς προστασίαν ἐκ τῆς διαβρώσεως (π.χ. προστασία τοῦ ἀλουμινίου δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως).

γ) Εἰς τὴν βιομηχανίαν δίσκων γραμμοφώνου, διὰ τὴν παραγωγήν μεταλλικῶν ἀντικειμένων εἰδικῆς χρήσεως, π.χ. ὀφιοειδεῖς σωλῆνες, μῆτραι (καλούπια). Ἡ μέθοδος αὕτη κατεργασίας τῶν μετάλλων καλεῖται *Γαλβανοπλαστική*.

δ) Εἰς τὴν ἀπολίπανσιν, καθαρισμὸν καὶ λείανσιν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν.

5·1 Ἐπιμεταλώσεις (γαλβανοστεγία).

Ἡ γαλβανοστεγία χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐπικάλυψιν μεταλλικοῦ ἢ μὴ ἀντικειμένου δι' ἑνὸς μεταλλικοῦ ἐπιθέματος. Οὕτω τὸ ἀντικείμενον προστατεύεται ἀπὸ τὴν διάβρωσιν ἢ λαμβάνει τὴν ἐπιθυμητὴν ἐμφάνισιν (διακοσμητικοὶ λόγοι) ἢ ἀποκτᾷ μίαν ὀρισμένην ιδιότητα εἰς τὴν ἐπιφάνειάν του.

Καθαρισμὸς καθόδου.

Τὸ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικείμενον τίθεται ὡς κάθοδος. Ἐὰν εἶναι μεταλλικὸν ἀντικείμενον, ἡ ἐπιφάνειά του πρέπει νὰ εἶναι τελειῶς καθαρά. Νὰ μὴ ὑπάρχουν δηλαδή ἐπ' αὐτῆς λίπη, σκωρίαί κ.λπ. Δι' αὐτό, πρὶν γίνῃ ἡ ἠλεκτρόλυσις, καθαρίζομεν ἐπιμελῶς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου. Ἡ φάσις αὕτη τοῦ καθαρισμοῦ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀντικειμένου

είναι έξ ἴσου σημαντική μέ τήν έπομένην φάσιν τής ηλεκτρολυτικής έπιμεταλλώσεως, ήτοι τήν κυρίαν φάσιν. Ο καθαρισμός δύναται νά γίνη είτε : α) διά φυσικῶν, χημικῶν καί μηχανικῶν μέσων, καί είτε β) ηλεκτρολυτικῶς (παράγρ. 5 · 16).

Εἰς τήν 1ην περίπτωσιν ὁ καθαρισμός συνίσταται εἰς τήν ἀπομάκρυνσιν μέ διαλυτικά μέσα (άσετόνη, τετραχλωράνθραξ) τῶν λιπῶν καί ἐλαίων. Ἐάν τὸ μέταλλον ἔχη ὑποστῆ ὀξειδωσιν, τότε χρησιμοποιοῦνται διά τήν χημικήν διάλυσιν τῶν ὀξειδίων τής ἐπιφανείας του ἀλκαλικά διαλυτικά μέσα ἢ ὀξέα (συνήθως θεικόν ὀξύ ἢ ὕδροχλωρίον). Τά ὀξέα καί τά ἀλκαλικά διαλυτικά μέσα προκαλοῦν περαιτέρω διάλυσιν τοῦ μετάλλου, δι' αὐτὸ δέ χρησιμοποιοῦνται ἐν μίγματι μέ προσθέτους ὀργανικάς οὐσίας. Οὕτως ἐπιτυγχάνεται ἡ διάλυσις τῶν ὀξειδίων, ἀλλά τὸ μέταλλον προστατεύεται.

Ἐπειδή ὁ ἀνωτέρω καθαρισμός περιλαμβάνει πολλὰ στάδια μέ διάφορα ἀντιδραστήρια, μεσολαβοῦν πρὶν ἀπὸ κάθε στάδιον πλύσεις τῶν ἀντικειμένων μέ ὕδωρ. Οὕτως ἀποφεύγεται ἡ ρύπανσις τοῦ ἐνὸς ἀντιδραστηρίου μέ τὸ ἄλλον.

Προετοιμασία μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων.

Ἡ ἐπιμετάλλωσις μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων (π.χ. ἀντικείμενα ἐκ γύψου, ξύλου, πλαστικῶν, ὑάλου κ.λπ.) γίνεται ὡς ἑξῆς : Κατ' ἀρχὰς στεγανοποιοῦνται τὰ ἀντικείμενα δι' ἐμβαπτίσεως εἰς κηρὸν ἢ ἐπικαλύψεως μέ χρῶμα. Ἐπειτα γίνεται ἀγωγὸς ἢ ἐπιφάνειά των. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται μέ τοὺς ἑξῆς τρόπους : Κατανέμομεν ἐπὶ τής ἐπιφανείας κόνιν γραφίτου ἢ ἀποθέτομεν ἐπ' αὐτῆς χημικὸν στρῶμα ἀργύρου (ὡς ἀκριβῶς γίνεται εἰς τήν κατασκευὴν καθρεπτῶν δι' ἀναγωγῆς). Εἶναι δυνατὸν ἀκόμη νά ἐπικαλύψωμε τήν ἐπιφάνειαν διὰ μεταλλικῆς κόνεως ἢ νά θέσωμεν ἐπ' αὐτῆς μέταλλον δι' ἐξαχύσεως ὑπὸ κενόν. Ἐπίσης ἡ ἐπιφάνεια γίνεται ἀγωγὸς καί διά κοινῆς βαφῆς μέ χρῶμα, τὸ ὁποῖον περιέχει μεγάλην ἀναλογίαν μεταλλικῆς κόνεως (ἀγώγιμον χρῶμα).

Ἄνοδοι.

Ὡς ἄνοδοι κατὰ τήν ηλεκτρόλυσιν χρησιμοποιοῦνται συνήθως τὰ ἴδια μέταλλα, τὰ ὁποῖα θέλομε νά ἀποθέσωμεν ἐπὶ τοῦ

πρός έπιμετάλλωσιν άντικειμένον. Σύμφωνα με τόν νόμον του Faraday (τύπος 14) άποτίθεται τόσον ποσόν έκ του μετάλλου εις τήν κάθοδον, όσον διαλύεται έκ τής άνόδου· έπομένως θεωρητικώς ή περιεκτικότης του λουτρού εις ίόντα του προς άπόθεσιν μετάλλου δέν μεταβάλλεται.

Ή άνοδος πρέπει νά είναι, κατά τόν δυνατόν, άπηλλαγμένη άπό προσμείξεις. Έπίσης έχει σημασίαν ό τρόπος κατεργασίας τής άνόδου, δηλαδή έάν είναι χυτή, έξηλασμένη ή σφυρηλατημένη.

Ή ήλεκτρική άντίσταση του κελλίου πρέπει νά είναι κατά τόν δυνατόν μικρά. Δι' αυτό τά ήλεκτρόδια τοποθετούνται όσον τόν δυνατόν πλησιέστερα μεταξύ των· επί πλέον δέ προστίθενται εις τόν λουτρόν, πλήν του διαλυομένου άλατος με ίόντα του προς άπόθεσιν μετάλλου, και άλλαι ούσιαι διά τήν αύξησιν τής άγωγιμότητος του διαλύματος.

Ή απόθεσις μετάλλου.

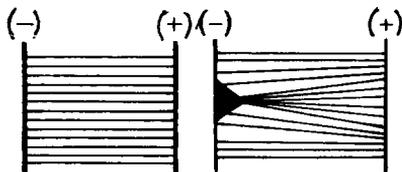
Έδώ έχει σημασίαν ή απόθεσις του μετάλλου επί του άντικειμένου νά είναι όμοιόμορφος και όμαλή. Έάν τόν προς έπιμετάλλωσιν άντικείμενον έχει όμαλήν έπιφάνειαν, τότε τόν έπίθεμα είναι όμαλόν και κανονικόν.

Πράγματι έάν εις μίαν ήλεκτρόλυσιν ή άνοδος και ή κάθοδος με τάς ίδίαις διαστάσεις εύρίσκονται ή μία άπέναντι τής άλλης, τότε αι δυναμικαι γραμμαί διασχίζουν τόν ήλεκτρολύτην εύθυγράμμως (σχ. 5.1 α)

(παράγ. 1.12) και ή απόθεσις είναι κανονική.

Έστω όμως ότι επί τής άνόδου, δηλαδή του προς έπιμετάλλωσιν άντικειμένου, ύπάρχει μία άκμή (σχ. 5.1 β). Τότε ή άκμή έλκει έπάνω της τάς πλησίον διερχομένας δυναμικας γραμμάς, διότι εύρίσκεται έγγύτερον προς τήν κάθοδον άπό ό,τι ή υπόλοιπος άνοδος.

Ούτως έχομε μεγαλυτέραν πυκνότητα ρεύματος εις τόν ση-



Σχ. 5.1 α.

Πορεία δυναμικών γραμμών, όταν αι έπιφάνειαι είναι όμαλαι.

Σχ. 5.1 β.

Πορεία δυναμικών γραμμών, όταν ύπάρχει άκμή επί τής άνόδου.

μείον αὐτὸ καὶ περισσοτέραν, δηλαδὴ μὴ κανονικὴν, ἀπόθεσιν ἐκ τοῦ μετάλλου, σύμφωνα καὶ μὲ τὸν τύπον τοῦ Faraday (τύπος 14). Πρὸς ἀντιμετώπισιν τοῦ φαινομένου, προστίθενται οὐσαὶ μεγαλομοριακαί, αἱ ὁποῖαι ροφοῦνται ἐκλεκτικῶς ἐπὶ τῶν τυχόν ἀκμῶν καὶ τὰς καλύπτουν, ὥστε αἱ ἄκραι τῶν ἀκμῶν νὰ θεωρῶνται ὡς μονωμένοι καὶ νὰ μὴ ἔλκουν τὰς δυναμικὰς γραμμάς. Οὕτως αἱ δυναμικαὶ γραμμαὶ κατανέμονται ὡς εἰς τὸ σχῆμα 5·1 α καὶ δὲν συγκεντρῶνται, ἀλλὰ σκεδάζονται (σκορπίζονται) γύρω ἀπὸ τὰς ἀκμὰς ὡς ἐὰν δὲν ὑπῆρχον ἀκμαί. Αἱ οὐσαὶ αὐταί, αἱ ὁποῖαι συντελοῦν εἰς τὴν σκέδασιν (σκορπίσισμα) τῶν δυναμικῶν γραμμῶν, λέγομεν ὅτι ἔχουν *σκεδαστικὴν ἰκανότητα*. Οὕτω τὰ ἀλκαλικά καὶ τὰ κυανιοῦχα λουτρά κατέχουν μεγαλυτέραν σκεδαστικὴν ἰκανότητα ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα ὄξινα λουτρά καὶ δημιουργοῦν συγχρόνως ἐπιθέματα μὲ πλεον λεπτοὺς κόκκους. Διὰ νὰ ἐνισχυθῇ εἰς ὠρισμένα σημεῖα τὸ πάχος τοῦ μετάλλου, χρησιμοποιοῦμε μικρὰς πυκνότητος ρεύματος καὶ βοηθητικὰς ἀνόδους. Διὰ νὰ ἔχωμεν ἀντιθέτως ἐλάττωσιν τοῦ πάχους τοῦ ἀποτιθεμένου μετάλλου εἰς τὰ ἐπιθυμητὰ σημεῖα, τοποθετοῦμε διαφράγματα ἀπὸ πλαστικὸν ἢ ἄλλο μονωτικὸν ὑλικὸν ἢ βοηθητικὰς καθόδους, αἱ ὁποῖαι ἀπομακρύνουν ἓνα μέρος ἀπὸ τὰς δυναμικὰς γραμμάς. Ἐπίσης συχνότατα εἶναι δυνατόν μικρὰ ποσότης ἀκαθαρσιῶν νὰ προκαλέσῃ διάφορα ἐλαττώματα εἰς τὸ ἐπιθέμα, π.χ. ἐκλυσιν ὕδρογόνου, χρωσιν, σχηματισμὸν πόρων κ.ἄ. Τέλος ὠρισμένοι ὀργανικαὶ ἢ ἀνόργανοι οὐσαὶ προστίθενται εἰς τὸ διάλυμα διὰ νὰ δημιουργηθῇ ἐπιθέμα σιλπνόν, σκληρὸν καὶ συμπαγές.

Γενικῶς σπουδαιοτάτην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἐπιθέματος, ἄρα καὶ τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου ἔχουν:

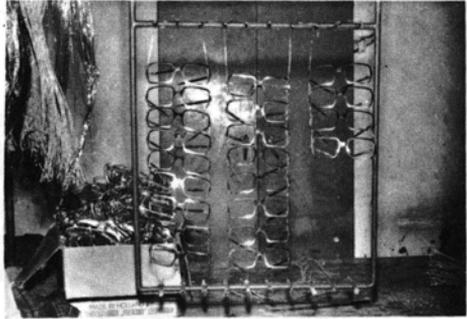
- 1ον) Ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ διάρκεια τῆς ἠλεκτρολύσεως.
- 2ον) Ἡ πυκνότης ρεύματος.
- 3ον) Ἡ προκατεργασία τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου καὶ τέλος
- 4ον) ἡ σύστασις τοῦ λουτροῦ ἠλεκτρολύσεως.

Συσκευαί. Δοχεῖα.

Τὸ μέγεθος τῶν δοχείων ἐπιμεταλλώσεως εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὰς διαστάσεις τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου. Τὰ

δοχεία κατασκευάζονται από διάφορα υλικά. Έντὸς αὐτῶν ἀναρτῶνται (σχ. 5·1 γ) περισσότερα τοῦ ἑνὸς ἀντικείμενα πρὸς ἐπιμετάλλωσιν.

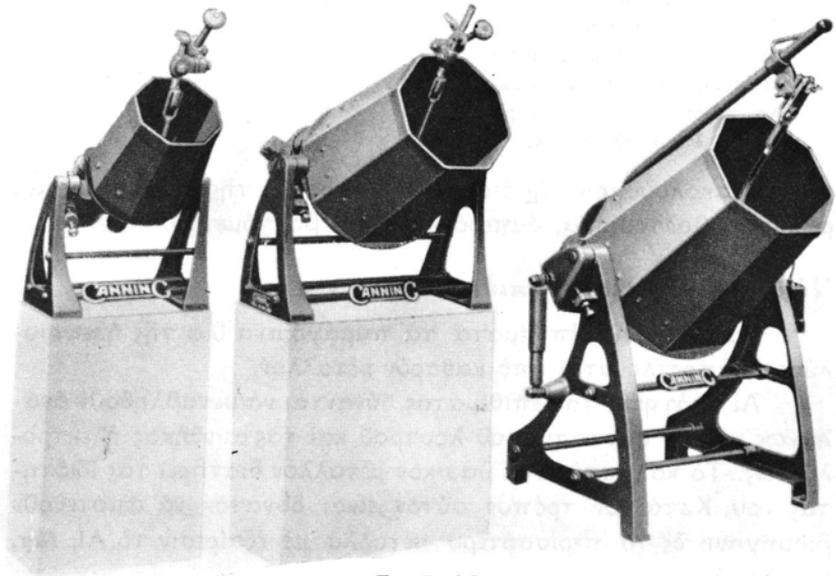
Διὰ τὴν συνήθη περίπτωση ἐπιμεταλλώσεως μικρῶν ἀντικειμένων, π.χ. κοχλιῶν (βίδες), λοβῶν (χερούλια) κ.λπ. χρησιμοποιοῦνται περιστρεφόμενοι κάδοι (σχ. 5·1 δ καὶ 5·1 ε), ὅπου κάθοδος εἶναι ὄλον τὸ δοχεῖον μαζί με τὰ ἀντικείμενα.



Σχ. 5·1 γ.

Τρόπος ἀναρτήσεως μικροαντικειμένων πρὸς ἐπιμετάλλωσιν (ὀματοῦαλίω).

Εἰς τὸ σχῆμα 5·1 ε ὁ περιστρεφόμενος κάδος μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἐπιμεταλλώσεως ἀνατρέπεται καὶ τὰ ἐπιμεταλλωθέντα ἀντικείμενα συλλέγον-



Σχ. 5·1 δ.

Περὶστρεφόμενοι κάδοι ἐπιμεταλλώσεως μικροαντικειμένων.

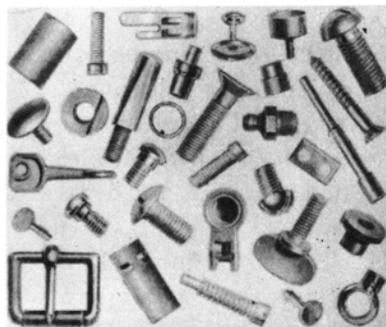
ται εἰς δοχεῖον καὶ πλύνονται ἐπιμελῶς. Εἰς τὸ σχῆμα 5·1 στ ἐμφαίνεται ἡ ποικιλία τῶν πρὸς ἐπιμετάλλωσιν μικροαντικειμένων.

Ὡς πηγαὶ ρεύματος χρησιμοποιοῦνται γεννήτριαι συνεχοῦς ρεύματος ἢ ξηροὶ ἀνορθωταί. Ἐπὶ πλέον χρησιμοποιοῦνται διὰ



Σχ. 5·1 ε.

Πέρασ τῆς ἐπιμεταλλώσεως, ἀνατροπὴ τοῦ κάδου πρὸς συλλογὴν τῶν μικροαντικειμένων καὶ ἄμεσον ἐπιμελῆ πλύσιν ἀπὸ τὰ ὑγρά τῆς ἐπιμεταλλώσεως.



Σχ. 5·1 στ.

Ποικιλία ἐπιμεταλλουμένων μικροαντικειμένων.

τὴν παρακολούθησιν τῆς ἐπιμεταλλώσεως καὶ τῆς καταναλώσεως ρεύματος βολτόμετρα, ἀμπερόμετρα καὶ βαττόμετρα.

Ἰδιότητες μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων.

Τὰ μεταλλικὰ ἐπιθέματα τὰ παραγόμενα διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως ἀποτελοῦνται ἀπὸ καθαρὸν μέταλλον.

Αἱ ἰδιότητες τοῦ ἐπιθέματος δύνανται νὰ μεταβληθοῦν ἀναλόγως μὲ τὴν σύστασιν τοῦ λουτροῦ καὶ τὰς συνθήκας ἠλεκτρολύσεως. Τὸ καλυπτόμενον βασικὸν μέταλλον διατηρεῖ τὰς ἰδιότητάς του. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν εἶναι δυνατόν νὰ ἀποτεθοῦν βιομηχανικῶς τὰ περισσότερα μέταλλα μὲ ἐξαιρέσιν τὸ ΑΙ, Μg, Ca, Na, K.

Ἡ ἐπιμετάλλωσις δι' ἠλεκτρολύσεως (γαλβανοστεγία) πα-

ρουσιάζει τὰ ἐξῆς πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν ἄλλων μεθόδων ἐπιμεταλλώσεως (ἐκ τήγατος ἢ δι' ἐκτοξεύσεως):

1) Μικρὰς ἀπωλείας μετάλλου.

2) Καλὴν καὶ ὁμοιογενῆ πρόσφυσιν ἐπὶ τοῦ καλυπτομένου μετάλλου.

3) Δυνατότητα τμηματικῆς ἐπικαλύψεως ἐνὸς ἀντικειμένου.

Μειονεκτήματα εἶναι:

Ὁ σχετικῶς μεγάλος χρόνος ἠλεκτρολύσεως, τὸ περιωρισμένον πάχος ἀποθέσεως, καθὼς καὶ ἡ ἀπαιτούμενη καθαρότης τῆς πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἐπιφανείας.

5.2 Ύπολογισμός του πάχους επιθέματος.

Εἰς τὴν γαλβανοστεγίαν τὸ ἐπίθεμα (μέταλλον ἢ ὀξειδίου) πρέπει νὰ ἔχη ἓνα ἐλάχιστον ἐπιτρεπόμενον πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ προστασία τοῦ μετάλλου. Τὸ πάχος αὐτὸ δύναται εἶτε νὰ ὑπολογισθῇ εἶτε καὶ νὰ μετρηθῇ ἀπ' εὐθείας.

Ὁ ὑπολογισμὸς γίνεται δι' οἰονδήποτε χρονικὸν διάστημα t μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς ἐπιμεταλλώσεως μετὰ τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ τύπου τοῦ Faraday (παράγρ. 1·20 τύπος 14), ὅπου δίδεται τὸ βάρος τοῦ ἀποτεθέντος μετάλλου B συναρτήσῃ τοῦ ποσοῦ τοῦ διεληθόντος ρεύματος καὶ τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ἀποτεθέντος μετάλλου:

$$B = \frac{MQ}{nF} = \frac{MIt}{nF} = \frac{M \cdot i \cdot S \cdot t}{nF} \quad (15)$$

Ἐπειδὴ εἶναι γνωστὸν τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ μετάλλου, εὐρίσκεται ἀπὸ αὐτὸ ὁ ὄγκος τοῦ ἀποτεθέντος μετάλλου διὰ τοῦ τύπου (13) $B = V \cdot \epsilon$, ὅπου V ὁ ὄγκος τοῦ μετάλλου καὶ ϵ τὸ εἰδικὸν βάρος. Λύομεν ὡς πρὸς V καὶ ἔχομε:

$$V = \frac{B}{\epsilon} \quad (16)$$

Ἐὰν ἡ ἐπικαλυπτομένη ἐπιφάνεια εἶναι S , τότε τὸ πάχος εὐρίσκεται ἀπὸ τὴν σχέσιν:

$$V = S \cdot h \quad \eta \quad (17)$$

$$h = \frac{V}{S} = \frac{B}{\epsilon \cdot S} \quad (18)$$

ὅπου h εἶναι τὸ πάχος τοῦ ἀποτιθέμενου μετάλλου. Τὴν ἐπιφάνειαν εὐρί-

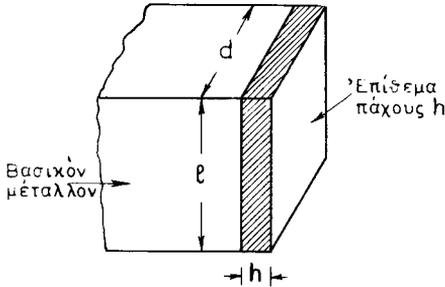
σκομεν ἀπὸ τὰς διαστάσεις τοῦ ἐπικαλυπτομένου ἀντικειμένου. Ἐὰν τοῦτο εἶναι πλάξ μήκους l καὶ πλάτους d , τότε εἶναι :

$$S = l \cdot d \quad (19)$$

(βλέπε σχῆμα 5·2 α).

Παράδειγμα :

1ον) Ἐνα ἀντικείμενον ἐπιφανείας 70 cm^2 ἐπιμεταλλώνεται μὲ χαλκὸν



Σχ. 5·2 α.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ πάχους ἠλεκτρολυτικοῦ ἐπιθέματος.

ἐπὶ ὠρισμένον χρονικὸν διάστημα. Μετὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ζυγίζεται καὶ εὐρίσκεται βαρύτερον κατὰ $12,46 \text{ g}$. Πόσον εἶναι τὸ πάχος τοῦ ἀποτεθέντος χαλκοῦ ; (Εἰδικὸν βᾶρος χαλκοῦ $8,9 \text{ gr cm}^3$).

Ἐνταῦθα δίδεται ἡ ἐπιφάνεια καὶ τὸ βᾶρος τοῦ ἀποτεθέντος μετάλλου, ἤτοι τὸ πάχος δίδεται διὰ συνδυασμοῦ τῶν τύπων 16 καὶ 18 :

$$h = \frac{V}{S} = \frac{B}{\epsilon \cdot S} = \frac{12,46}{8,9 \times 70} = 0,02 \text{ cm}, \text{ δηλαδή } 200 \mu \text{ (τὸ } \mu \text{ σημαίνει μικρὰ* καὶ εἶναι } 1 \text{ cm} = 10 \text{ mm καὶ } 1 \mu = 0,001 \text{ mm, δηλ. } 1 \text{ cm} = 10000 \mu \text{). Ἐπειδὴ τὸ πάχος τοῦ ἀποτιθεμένου μετάλλου εἶναι μικρόν, τὸ ἐκφράζομεν εἰς μικρὰ (ὑποδιαιρέσεις τοῦ χιλιοστοῦ).}$$

2ον) Πόσον εἶναι τὸ πάχος τοῦ ἀποτιθεμένου ἀργύρου κατὰ τὴν ἐπαργύρωσιν μιᾶς πλακὸς διαστάσεων : μήκους 15 cm καὶ πλάτους 10 cm μετὰ 24 h . Πυκνότης ρεύματος $0,3 \text{ A/dm}^2$, ἀπόδοσις ρεύματος 90% . Ἀτομικὸν βᾶρος ἀργύρου $107,88$, εἰδικὸν βᾶρος ἀργύρου $10,5 \text{ gr/cm}^3$.

Τὸ βᾶρος τοῦ ἀποτιθεμένου ἀργύρου B θὰ εἶναι, σύμφωνα μὲ τὸν τύπον 14:

$$B = \frac{M \cdot I \cdot t}{nF} \nu.$$

Ἐδῶ, ὡς γνωστόν, I εἶναι ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς Amp , t ὁ χρόνος εἰς sec , n : σθένος = 1, $F = 96500 \text{ Cb}$, M τὸ μοριακὸν βᾶρος, ν συντελεστὴς ἀποδόσεως. Ἡ ἔντασις I εἶναι ἴση : $I = i \cdot S$, ὅπου i ἡ πυκνότης ρεύματος καὶ S ἡ ἐπιφάνεια, ἤτοι :

$$S = 10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} = 150 \text{ cm}^2 = 1,5 \text{ dm}^2 \text{ καὶ } I = 0,3 \times 1,5 = 0,45 \text{ A}$$

* Ἀντίστοιχες ὑποδιαίρεισις τοῦ μικροῦ εἶναι εἰς τὸ ἀγγλοσαξωνικὸν σύστημα τὰ mils, τὰ ὅποια εἶναι χιλιοστὰ τῆς ἴντσας.

Μία ἴντσα εἶναι, ὡς γνωστόν, $2,54 \text{ cm}$.

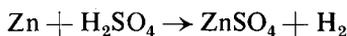
$$\acute{\alpha}\rho\alpha \text{ B} = \frac{107,88 \times 0,45 \times 2 \times 3600 \times 0,9}{96500} = 3,26 \text{ g}$$

$$\text{καί έπομένως τὸ πάχος } h \text{ εἶναι } h = \frac{\text{B τύπος}}{\epsilon \cdot S} = \frac{3,26}{10,5 \times 150} = 0,0021 \text{ cm,}$$

ἄρα $h = 21 \mu$.

5.3 Ήλεκτρολυτική απόθεσις ψευδαργύρου (έπιψευδαργύρωσις).

Μέ τήν έπιψευδαργύρωσιν προστατεύεται κυρίως ἕνα ἀντικείμενον ἀπὸ τήν διάβρωσιν. Αὐτὴ γίνεται καί διὰ μὴ ἠλεκτρολυτικῆς μεθόδου, δηλαδή τὸ ἔλασμα πρὸς έπιμετάλλωσιν (συνήθως σίδηρος) διέρχεται μέσα ἀπὸ τήγμα ψευδαργύρου. Αἱ δύο μέθοδοι χρησιμοποιοῦνται σήμερον ἕξ ἴσου. Κατὰ τήν ἠλεκτρολυτικὴν μέθοδον χρησιμοποιοῦνται εἴτε ὄξινα λουτρὰ εἴτε ἀλκαλικά (κυανιοῦχα). Τὰ ὄξινα λουτρὰ εἶναι εὐαίσθητα ἔναντι προσμίξεων ἀπὸ ἄρσενικόν, σίδηρον, κάδμιον, μόλυβδον, χαλκὸν ἢ κασσίτερον. Ἐπίσης αὐτὰ δίδουν ἐπίθεμα χονδρόκοκκον, ἔχουν ὅμως καλλιτέραν ἀπόδοσιν ρεύματος καί λειτουργοῦν εἰς μεγαλυτέρας πυκνότητος ρεύματος. Εἰς τὰ ὄξινα λουτρὰ, τὰ ὁποῖα συνήθως περιέχουν θεικὸν ψευδάργυρον καί θεικὸν ὄξύ, ἡ ἄνοδος ἐκ ψευδαργύρου δὲν διαλύεται μόνον λόγῳ τοῦ διερχομένου ρεύματος (κατὰ τὸν νόμον τοῦ Faraday), ἀλλὰ καί χημικῶς κατὰ τήν ἀντίδρασιν:



μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἐλαττοῦται ἡ περιεκτικότης εἰς θεικὸν ὄξύ ἀπὸ ἔκλυσιν ὕδρογόνου. Ἐπομένως ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν προστίθεται εἰς τὸ λουτρὸν θεικὸν ὄξύ. Τὸ pH τοῦ διαλύματος κυμαίνεσθαι μεταξὺ 3,5 καί 4,5. Εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται ἐπίσης θεικὸν ἀμμώνιον ἢ θεικὸν νάτριον πρὸς αὐξησιν τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ λουτροῦ, καθὼς καί βορικὸν ὄξύ.

Ἡ σύστασις ἑνὸς ὄξινου λουτροῦ εἶναι εἰς g ἀνὰ lit:

Θεικὸς ψευδάργυρος (κρυσταλλικὸς) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400 — 500
Θεικὸν ἄργίλιον	25
Χλωριοῦχον νάτριον	10
Θεικὸν νάτριον (κρυσταλλικὸν)	30
Δεξτρίνη	ἴχνη
Πυκνότης ρεύματος	7 — 10 A/dm ²
Θερμοκρασία	30 — 35°C.

Ἐπίσης καὶ ὄξινον λουτρόν διαφορετικῆς συστάσεως, ἢ ὅποια εἰς g/lit εἶναι :

Θεικὸς ψευδάργυρος ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	360
Χλωριοῦχον ἀμμώνιον	30
Ὄξεικόν νάτριον (CH_3COONa)	15
Γλυκόζη	120
Πυκνότης ρεύματος	1,5 — 3 A/dm ²
Τάσις εἰς κελλίον	6 V
Θερμοκρασία	20 — 30°C.

Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης καὶ τὸ ἀλκαλικὸν λουτρόν, τὸ ὁποῖον ἔχει μικροτέραν ἀπόδοσιν ρεύματος ἀπὸ ὅ,τι τὸ ὄξινον, ἀλλὰ μεγαλυτέραν ἰκανότητα σκεδάσεως καὶ δίδει στιλπνότερα ἐπιθέματα.

Τὸ ἀλκαλικὸν λουτρόν περιέχει εἰς g/lit :

Κυανιοῦχον ψευδάργυρον	60
Κυανιοῦχον νάτριον	52,5
Καυστικὸν νάτριον	15
Ἀνθρακικὸν νάτριον	30
Φθοριοῦχον νάτριον	7,5
Δεξτρόζη	7,5
Ἀραβικὸν κόμμα	1,1
Πυκνότης ρεύματος	4 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	40 — 50°C.

5 · 4 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις καδμίου (ἐπικαδμίωσις).

Τὸ κάδμιον συμπεριφέρεται χημικῶς ὡς ὁ ψευδάργυρος, ἐν τούτοις εἶναι ἀνθεκτικώτερον εἰς τὴν διάβρωσιν καὶ ἀποτίθεται εὐκολώτερον. Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται εἰς ὄξινα λουτρά ὡς εἰς τὸν ψευδάργυρον, κυρίως ὅμως ἡ ἐπικαδμίωσις γίνεται ἀπὸ ἀλκαλικά λουτρά. Ἡ ἐπικαδμίωσις γίνεται συνήθως εἰς μικρὰ ἀντικείμενα, εἶδη κιγκαλερίας καὶ ἰδίως εἰς κοχλίας (βίδες). Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται μεταλλικὸν κάδμιον. Διὰ τὴν πλήρη χρησιμοποίησιν τοῦ μετάλλου καὶ τὴν εὐχερῆ ἀντικατάστασιν τῶν ἀνόδων χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ διατάξεις (σχ. 5 · 4 α), ὅπου τὸ κάδμιον το-

ποθετεῖται ἐντὸς σπείρας ἐκ μὴ προσβαλλομένου μετάλλου ὑπὸ μορφὴν σφαιρῶν.

Ἡ σύστασις ἐνὸς ἀλκαλικοῦ λουτροῦ εἶναι εἰς g/lit :

Ὁξειδίου καδμίου	30
Κυανιοῦχον νάτριον	100
Πυκνότης ρεύματος	0,5 — 5 A/dm ²
Τάσις	4 — 6 V
Θερμοκρασία (περιβάλλοντος)	25°C.

Διὰ τὴν παρασκευὴν στυλινῶν ἐπιθεμάτων προστίθενται εἰς τὸ λουτρόν εἰς μικρὰν ποσότητα ἀραβικὸν κόμμι, καζεΐνη ἢ ἄλλαι μεγαλομοριακαὶ ὀργανικαὶ οὐσίαι, καθὼς καὶ μικραὶ ποσότητες νικελίου.

5.5 Ήλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χαλκοῦ (ἐπιχάλκωσις).

Ἡ ἐπιχάλκωσις εἶναι ἡ παλαιότερα γαλβανικὴ μέθοδος καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα καὶ σήμερον. Τὰ χάλκινα ἐπιθέματα χρησιμεύουν εἰς τὴν ἠλεκτροτεχνίαν, διὰ διακοσμητικούς σκοπούς καὶ κυρίως ὡς ὑποστρώματα διὰ περαιτέρω ἐπιμετάλλωσιν μὲ χρῶμιον, νικέλιον ἢ ἄργυρον. Ἐπίσης εὐρύτατα χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν γαλβανοπλαστικὴν (παράγρ. 5·15). Διὰ τὴν ἐπιχάλκωσιν χρησιμοποιοῦνται ὄξινα καὶ ἀλκαλικά λουτρά κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν. Εἰς τὰ ὄξινα λουτρά εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν μεγάλαι πυκνότητες ρεύματος (ταχεῖα ἀπόθεσις). Ὁ σίδηρος ὅπως καὶ ἄλλα πρὸς ἐπικάλυψιν μέταλλα, λόγω τῆς θέσεώς των εἰς τὴν ἠλεκτροδιακτὴν σειρὰν τῶν μετάλλων (Πίναξ 1), ἐκτοπίζει αὐθορμήτως μόλις ἐμβαπτισθῆ εἰς διάλυμα ἰόντων χαλκοῦ, τὸν χαλκόν. Οὕτως ὁ χαλκὸς ἀποτίθεται μὲ μεγάλην ταχύτητα καὶ ἄνευ ἐλέγχου μὲ ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν κακῆς ἀποθέσεως.

Τοῦτο δὲν συμβαίνει εἰς τὰ ἀλκαλικά λου-



Σχ. 5·4 α.

Εἰδικὴ ἄνοδος διὰ τὴν ἐπικαθίωσιν. Διακρίνεται ἡ σπείρα ἀπὸ μὴ προσβαλλόμενον μέταλλον, ἐντὸς τῆς ὁποίας τοποθετοῦνται σφαῖραι ἀπὸ καδμίου.

τρά, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται, ὅταν ἐπιδιώκεται καλή ἀπόθεσις χαλκοῦ. Ὅταν θέλωμε ταχεῖαν ἀπόθεσιν, ἀλλὰ μεγάλου πάχους, τότε προκαλοῦμε τήν ἀπόθεσιν λεπτοῦ στρώματος χαλκοῦ ἀπό κυανιοῦχον (ἀλκαλικόν λουτρόν) καὶ συνεχίζομεν εἰς ὄξινόν λουτρόν, ὅποτε τώρα, λόγω τῆς ὑπάρξεως τοῦ λεπτοῦ στρώματος χαλκοῦ, δὲν δύναται ὁ σίδηρος νὰ ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν μὲ τὰ ἰόντα χαλκοῦ τοῦ διαλύματος καὶ ἡ ἐπιχάλκωσις γίνεται ὁμαλῶς.

Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται καθαρὸς χαλκός.

Περιεκτικότης λουτροῦν ἐπιχαλκώσεως εἰς g/lit :

α') Ὡξινον λουτρόν.

Ἐνυδρος θεικὸς χαλκός (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	150 — 240
Θεικὸν ὄξύ	45 — 100
Φαινόλη	1
Πυκνότης ρεύματος	2 — 20 A/dm ²
(αἱ μεγάλαι πυκνότητες ἀπαιτοῦν ἀνάδευσιν)	
Τάσις	0,7 — 2 V
Θερμοκρασία	25°C.

Δι' ἐπιθέματα σκληρὰ καὶ λεῖα, πλὴν τῆς φαινόλης, εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ζελατῖναι, καζεΐνη, δεξτρόζη, οὐρία, κρεζόλη κ.λπ.

β') Ἀλκαλικόν λουτρόν (σύστασις εἰς g/lit).

Κυανιοῦχος χαλκός (μονοσθενής) CuCN	22,5
Κυανιοῦχον νάτριον NaCN	30,0
Ἄνθρακικόν νάτριον	10
Θερμοκρασία	30 — 40°C
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,5 A/dm ²
Τάσις	6 V.

Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται καὶ τὸ κάτωθι λουτρόν ἀλκαλικῆς συστάσεως, εἰς τὸ ὁποῖον προστίθεται τὸ ἅλας τῆς Rochelle, ποὺ βοηθεῖ διὰ νὰ διευκολυνθῇ ἡ ἀνοδικὴ διάλυσις τοῦ καθαροῦ χαλκοῦ. Ἡ σύστασις τοῦ λουτροῦ τούτου εἶναι εἰς g/lit :

Κυανιοῦχος χαλκός CuCN	26
Κυανιοῦχον νάτριον	35

Άνθρακικόν νάτριον	30
Άλας Rochelle	45
Καυστικόν νάτριον έως ότου τὸ pH λάβῃ τιμὴν :	12,6
Θερμοκρασία	50 — 80°C
Πυκνότης ρεύματος διὰ στυλπνὴν ἐπιχάλκωσιν	2 — 6 A/dm ² .

Παραγωγή κρυστάτων χαλκοῦ καὶ ἄλλων μετάλλων.

Υπὸ ὠρισμένης συνθήκας εἶναι δυνατὸν νὰ ἀποτεθοῦν δύο συγχρόνως μέταλλα, νὰ παραχθῆ δηλαδὴ κρᾶμα. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ παράγεται βιομηχανικῶς ὁ ὀρείχαλκος, ὁ ὁποῖος εἶναι κρᾶμα χαλκοῦ — ψευδαργύρου.

Διὰ τὴν συναπόθεσιν πρέπει κατ' ἀρχὴν τὰ δυναμικὰ ἀποθέσεως τῶν δύο μετάλλων νὰ εἶναι περίπου τὰ ἴδια.

Εἰς τὴν περίπτωσιν χαλκοῦ — ψευδαργύρου, ὡς βλέπομεν ἀπὸ τὸν Πίνακα 1, τὸ κανονικὸν δυναμικὸν ἀποθέσεως τοῦ ψευδαργύρου εἶναι — 0,76 V, ἐνῶ τοῦ χαλκοῦ εἶναι + 0,35. Ἐκ τούτων φαίνεται ὅτι εἶναι ἀδύνατος ἡ συναπόθεσις ἀπὸ κανονικὰ διαλύματα τῶν δύο ἀλάτων λόγω τῆς μεγάλης διαφορᾶς τοῦ δυναμικοῦ ἀποθέσεως. Δι' αὐτὸ χρησιμοποιοῦμε κυανιοῦχα λουτρά διπλῶν κυανιοῦχων ἀλάτων μὲ κυανιοῦχον κάλιον. Διὰ προσθήκης ποσότητος κυανιοῦχου καλίου τὸ δυναμικὸν τοῦ χαλκοῦ ἐλαττοῦται ταχύτερον ἀπὸ τὸ δυναμικὸν τοῦ ψευδαργύρου μὲ ἀποτέλεσμα τελικῶς νὰ ἔχωμε σχεδὸν ἐξίσωσιν τῶν δύο δυναμικῶν. Εἰς τὸν Πίνακα 7 βλέπομε τὴν μεταβολὴν τῶν δυναμικῶν τῶν δύο μετάλλων μὲ τὴν μεταβολὴν τοῦ βάρους τοῦ προστιθεμένου ἐν περισσειᾷ κυανιοῦχου καλίου.

Π Ι Ν Α Κ Ε 7

Δυναμικὰ χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου εἰς κυανιοῦχον λουτρόν.

Μέταλλον	Συγκέντρωσις KCN ἀνά lit ἠλεκτρολύτου, περιέχοντος 0,1 M κυανιοῦχου ἄλατος χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου		
Προσθήκη :	0,2 mol KCN	0,4 mol KCN	1 mol KCN
Χαλκὸς	— 0,033 V	— 1,182 V	— 1,231
Ψευδάργυρος	— 0,611 V	— 0,964 V	— 1,396

Βλέπομεν ὅτι εἰς τὴν τελευταίαν στήλην τὰ δυναμικὰ εἶναι σχεδὸν τὰ ἴδια.

Διὰ τὴν ἐλέγχωμε τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὸ λουτρὸν ἠλεκτρολύσεως, χρησιμοποιοῦμε χωριστὰς ἀνόδους χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου μὲ διαφορετικὰς ἐπιφανείας.

Ἡ σύστασις δύο διαφορετικῶν λουτρῶν ἐπιτορειακώσεως εἰς g/lit εἶναι :

Κοινὸν λουτρόν.

Κυανιοῦχος ψευδάργυρος	7,5
Κυανιοῦχος χαλκός	24,5
Κυανιοῦχον νάτριον	37,5
᾽Οξινον θειῶδες νάτριον	0,12
᾽Οξινον ἀνθρακικὸν νάτριον	7,5
Χλωριοῦχον ἀμμώνιον	3,75
Καυστικὸν κάλιον	0,45
Ἄρσενικικὸν νάτριον ($\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)	0,075
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,5 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	27°C.

Θερμὸν λουτρόν.

Κυανιοῦχος χαλκός	27
Κυανιοῦχος ψευδάργυρος	9
Κυανιοῦχον νάτριον	54
Ἄνθρακικὸν νάτριον	30
Πυκνότης ρεύματος	0,2 — 0,4 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	40 — 50°C.

Δι' ἀναλόγων μεθόδων εἶναι δυνατὴ ἡ συναπόθεσις χαλκοῦ - νικελίου, ὡς καὶ ἄλλων μετάλλων, π.χ. κασσιτέρου - μολύβδου, νικελίου - κοβαλτίου, καδμίου - ἀργύρου, καθὼς καὶ ἡ παραγωγή κραμάτων χρυσοχοΐας (χρυσοῦ - χαλκοῦ κ.λπ.).

5 · 6 Ἐλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χρωμίου (ἐπιχρωμίωσις).

Ἡ ἐπιχρωμίωσις χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα διὰ διακοσμη-

τικούς σκοπούς κυρίως όμως δια τήν προστασίαν έκ τής διαβρώσεως, διότι τὸ χρώμιον ἔχει ηὔξημένην ἀντοχήν. Τὸ ἐπίθεμα χρωμίου εἶναι πορῶδες καὶ δὲν χρησιμοποιεῖται μόνον του διὰ τήν προστασίαν π.χ. τοῦ σιδήρου ἢ χάλυβος. Σημειωτέον δὲ ὅτι ἐπίθεμα μόνον ἀπὸ χρώμιον ἐπὶ ὀρειχάλκου ἐπιταχύνει τήν διάβρωσιν. Δι' αὐτὸ πάντοτε μεταξὺ χρωμίου καὶ τοῦ πρὸς προστασίαν μετάλλου ἀποτίθεται πρῶτα χαλκὸς καὶ ἐν συνεχείᾳ νικέλιον, ὁπότε τὸ μέταλλον ἔχει τρεῖς φοράς μεγαλυτέραν ἀντοχήν εἰς τήν διάβρωσιν ἀπὸ ὅ,τι μὲ μόνον χαλκὸν καὶ νικέλιον.

Κατὰ τήν ἠλεκτρόλυσιν ἡ κάθοδος συνδέεται μὲ τοὺς ἀγωγούς ρεύματος, πρὶν νὰ ἐμβαπτισθῆ εἰς τὸ λουτρόν. Μὲ τήν ἐμβάπτισιν ἀποκαθίσταται τὸ ρεῦμα, κλείει δηλαδὴ τὸ κύκλωμα. Αὐτὸ γίνεται, διότι τὸ λουτρόν εἶναι ὄξινον ἀπὸ θεικὸν καὶ χρωμικὸν ὄξύ καὶ προσβάλλει ἐντόνως καὶ ταχέως τήν κάθοδον.

Ἐδοκιμάσθησαν λουτρά διαφόρων συστάσεων διὰ τήν ἐπιχρωμίωσιν καὶ εὔρεθη τελικῶς ὅτι τὰ καταλληλότερα εἶναι ὅσα ἔχουν χρωμικὸν ὄξύ καὶ θεικὸν ὄξύ μόνον, καὶ μάλιστα εἰς ἀναλογίας:

$$\frac{\text{Βάρος CrO}_3}{\text{Βάρος SO}_4} = 200.$$

Ἡ ἀναλογία αὐτὴ δύναται νὰ μειωθῆ μέχρι 100. Μείωσις κάτω τοῦ 100 εἶναι ἀσύμφορος.

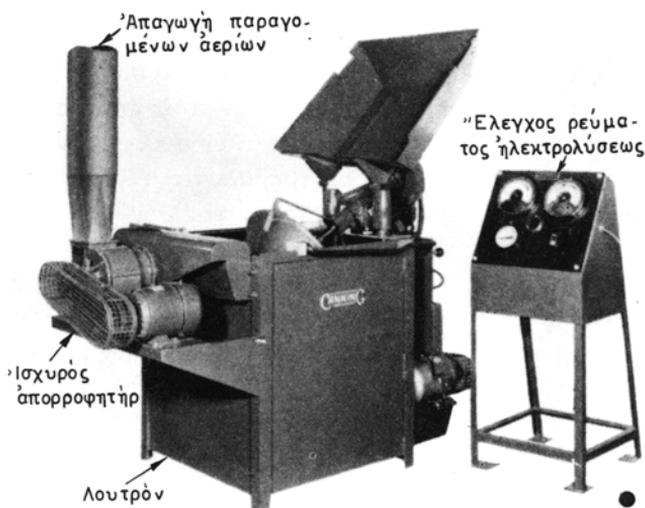
Ὡς ἀνοδος χρησιμοποιεῖται συνήθως μόλυβδος. Τὸ ἀπαιτούμενον πρὸς ἀπόθεσιν χρώμιον λαμβάνεται ἀπὸ τὸ χρωμικὸν ὄξύ. Πρὸς τοῦτο κατὰ τήν ἠλεκτρόλυσιν συμπληρώνομε τὸ λουτρόν διὰ προσθήκης χρωμικοῦ ὄξεος.

Ἐπίσης κατὰ τήν ἠλεκτρόλυσιν ἐκλύεται εἰς τήν κάθοδον καὶ ὑδρογόνον εἰς μεγάλο ποσοστὸν μὲ ἀποτέλεσμα ἢ ἀπόδοσις τοῦ ρεύματος νὰ εἶναι κάτω τῶν 20%. Πρὸς ἀπαγωγὴν τοῦ παραγομένου ὑδρογόνου εἰς τήν κάθοδον χρησιμοποιεῖται ἰσχυρὸς ἀπορροφητῆς (σχ. 5·6 α).

Ἡ σύστασις ἑνὸς λουτροῦ ἐπιχρωμίωσεως εἶναι εἰς g/lit:

Χρωμικὸν ὄξύ (εἰς CrO ₃)	250 — 300
Θεικὸν ὄξύ (εἰς SO ₄)	1
Πυκνότης ρεύματος	10 — 25 A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	40 — 55°C.

Δι' ειδικούς σκοπούς, π.χ. εις τούς άξονας αυτοκινήτων, γίνεται ή «σκληρά έπιχρωμίωσις», δηλαδή λαμβάνεται έπίθεμα χρω-



Σχ. 5 · 6 α.

Κελλίον έπιχρωμίσεως μετά απορροφητοῦ πρὸς άπαγωγήν τοῦ ὕδρογόνου.

μίου συμπαγές κατ' εύθειαν έπί τοῦ σιδήρου, χωρίς νά μεσολαμβάνουν ένδιαμέσως στρώματα χαλκοῦ - νικελίου. Διά νά έπιτύχωμε τήν σκληράν έπιχρωμίωσιν, χρησιμοποιοῦμε ρεῦμα μεγάλης πυκνότητος.

5 · 7 Ἡλεκτρολυτικὴ απόθεσις νικελίου (έπινικέλωσις).

Ἡ έπινικέλωσις χρησιμοποιεῖται εύρύτατα καί εις τήν γαλβανοστεγίαν καί εις τήν γαλβανοπλαστικήν (παράγρ. 5 · 15).

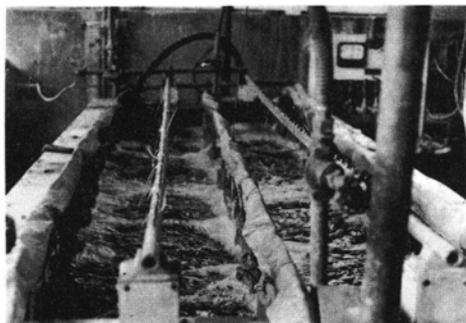
Εἰς τήν γαλβανοστεγίαν ή έπινικέλωσις δημιουργεῖ προστατευτικόν στρώμα, τὸ ὁποῖον έν συνεχείᾳ συνήθως έπιχρωμιούται.

Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται εις τήν κατασκευήν τυπογραφικῶν κλισέ καί κυρίως μητρῶν (καλούπια) διὰ δίσκους γραμμοφώνου. Τὸ λουτρόν έπινικελώσεως πρέπει νά εἶναι καθάρων, χωρίς βαρέα μέταλλα καί νά ἔχη pH μικρότερον άπό 3. Ἐπειδή τὰ ἄλατα τοῦ νικελίου (π.χ. θεικὸν νικέλιον) ἔχουν μικράν άγωγιμότητα,

προστίθενται εις τὸ λουτρὸν καὶ ἄλλα ἄλατα, διὰ νὰ αὐξηθῆ ἡ ἀγωγιμότης.

Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται νικέλιον, τὸ ὁποῖον διαλύεται ταχύτατα εις τὸ λουτρὸν, ὅταν τὸ pH εἶναι κάτω ἀπὸ 3. Ἔτσι αὐξάνει ἡ περιεκτικότης τοῦ λουτροῦ εις νικέλιον, τὸ ὁποῖον ὁμως ἀποτίθεται ταχύτατα εις τὴν κάθοδον ὑπὸ μορφήν στιγμάτων. Διὰ τοῦτο τοποθετοῦνται βοηθητικαὶ ἄνοδοι μολύβδου, ὅποτε ἔχομεν ὁμαλὴν ἀπόθεσιν. Ὅταν χρησιμοποιῶνται πολὺ καθαραὶ ἄνοδοι ἐκ Ni, τοῦτο καθίσταται παθητικὸν εις τὸ θεϊκὸν ὄξύ.

Πρὸς ἀντιμετώπισιν τῆς παθητικότητος προστίθεται εις τὸ λουτρὸν χλωριοῦχον ἀμμώνιον ἢ χρησιμοποιοῦνται ἄνοδοι μὲ προσμείξεις σιδήρου ἀπὸ 3—8%. Αἱ ἄνοδοι συνήθως περιβάλλονται ἀπὸ ὕφασμα, ὥστε ὅσα τεμάχια νικελίου (ψήγματα) ἀποκοποῦν, νὰ συλλέγονται καὶ νὰ μὴ καθίζανουσιν εις τὸν πυθμένα. Ἐπὶ παλαιῶν ἐπινικελω-



Σχ. 5·7α.

Λουτρὸν ἐπινικέλωσεως ἐν λειτουργίᾳ. Διακρίνεται ἡ ἀθρόα ἐκλυσις φουσαλλίδων.

μένων ἀντικειμένων εἶναι δύσκολον νὰ ἀποτεθῆ ἐκ νέου καλῶς συγκρατούμενον νέον στρώμα. Δι' αὐτὸ καθαρίζονται πρῶτα τὰ ἀντικείμενα ἀπὸ τὸ παλαιὸν ἐπίθεμα. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται λουτρά (σχ. 5·7α) μὲ τὰς κάτωθι συστάσεις εις g ἀνὰ lit.

α) Θεϊκὸν ἀμμωνιονικέλιον ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	105
Χλωριοῦχον ἀμμώνιον (NH_4Cl)	15
Βορικὸν ὄξύ (H_3BO_3)	15
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,6A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	20 — 30° C.

β) Θεϊκὸν νικέλιον ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	105
Χλωριοῦχον ἀμμώνιον (NH_4Cl)	15
Χλωριοῦχον νικέλιον ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	15

Βορικόν ὄξύ (H_3BO_3)	15
Πυκνότης ρεύματος	0,5 — 2Amp/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	20 — 30° C.

γ) Χλωριούχον νικέλιον ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	225
Βορικόν ὄξύ	28
pH	0,9 — 1,1
Πυκνότης ρεύματος	6 — 10A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	40 — 60° C.

δ) Λουτρόν τοῦ Watt	
Θεικόν νικέλιον ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)	240
Χλωριούχον νικέλιον ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	45
Βορικόν ὄξύ	30
Πυκνότης ρεύματος	2 — 5A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	50 — 60° C
pH	1,5 — 3 ἢ 4,5 — 6.

(Τὸ ἀνωτέρω λουτρόν χρησιμοποιεῖται καὶ δι' ἐπίθεσιν « στίλβοντος » νικελίου μὲ προσθήκην τρισουλφονομένης ναφθαλίνης).

Λουτρόν δι' ἐπίθεσιν « μέλανος » νικελίου.

ε) Θεικόν ἀμμώνιον ($(NH_4)_2SO_4$)	35
Θεικόν νικέλιον ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)	75
Θειοκυανιοῦχον ἀμμώνιον (NH_4CNS)	14
Θεικὸς ψευδάργυρος ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	28
pH	5,0 — 6,2
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,6A/dm ²
Τάσις	1 — 3 V
Θερμοκρασία	20 — 30° C.

Τέλος ἀναφέρεται καὶ τὸ λουτρόν ἐπινικελώσεως ψευδαργύρου :

Θεικόν νικέλιον ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)	70
Χλωριούχον ἀμμώνιον (NH_4Cl)	15
Θεικόν νάτριον ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)	160
Βορικόν ὄξύ (H_3BO_3)	15
Πυκνότης ρεύματος	1,5 — 3A/dm ²
Θερμοκρασία	20 — 30° C.

Εἰς τὸ σχῆμα 5·7β διακρίνεται ἐγκατάστασις ἑλληνικοῦ ἐργοστασίου δι' ἐπινικέλωσιν.

Πρόκειται (σχ. 5·7β) περί πλήρως αὐτομάτου συσκευῆς, ἢ ὁποῖα λειτουργεῖ βάσει καθωρισμένου προγράμματος. Ἐμπροσθεν ἀριστερὰ διακρίνεται ἡ συσκευὴ προγραμματισμοῦ. Ὁ προγραμματισμὸς ἐπιτυγχάνεται δι' εἰσαγωγῆς εἰδικῆς διατρήτου



Σχ. 5·7β.

Ἐγκατάστασις ἑλληνικοῦ ἐργοστασίου δι' ἐπιμεταλλώσεως.

καρτέλλας εἰς ὠρισμένην θυρίδα τοῦ μηχανήματος. Κατόπιν τίθεται εἰς κίνησιν ἡ μηχανὴ καὶ τὰ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικείμενα ἐμβαπτίζονται διαδοχικῶς ἐντὸς τῶν δισφόρων λουτρῶν καὶ ἐπὶ τὸν ἀναγκαιοῦντα χρόνον μέχρι πέρατος τῆς ἠλεκτρολύσεως (πλύσεις κ.λπ.), ἢ ὁποῖα γίνεται τελείως αὐτομάτως.

5·8 Ήλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις ἀργύρου (ἐπαργύρωσις).

Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις ἀργύρου γίνεται ἀπὸ κυανιοῦχα λουτρὰ (σύμπλοκα ἄλατα), δεδομένου ὅτι ἀπὸ ἀπλᾶ ἄλατα ἡ ἀπόθεσις εἶναι χονδροκοκκώδης. Ἐπὶ πλέον ὁ ἀργυρὸς λόγῳ τῆς θέσεώς του εἰς τὴν ἠλεκτροδιακὴν σειρὰν τῶν μετάλλων ἀποτίθεται ἀύθρομῆτως ἐπὶ τῶν ἐπαργυρουμένων μετάλλων, τὰ ὁποῖα τὸν ἐκτοπίζουν ἀπὸ τὸ διάλυμα. Τὰ χρησιμοποιούμενα ἄλατα εἶναι $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ἢ $\text{NaAg}(\text{CN})_2$. Τό πρῶτον προτιμᾶται, διότι ἔχει καλυτέραν ἀγωγιμότητα. Αἱ ἄνοδοι εἶναι ἐλάσματα καθαροῦ ἀργύρου 99,9%.

Τά χρησιμοποιούμενα λουτρά έχουν σύστασιν εις g/lit :

A' Λουτράν	Πρώτου λεπτού ἐπιθέματος ἐπί χάλυβος	Δευτέρου ἐπιθέμα- τος ἐπί χάλυβος ἢ ἐπί Ni, Ag
Κυανιοῦχος ἄργυρος (AgCN)	1,5	6,5
Κυανιοῦχον κάλιον (KCN)	68	68
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,4A/dm ²	0,3 — 0,4A/dm ²
Θερμοκρασία	25° C	25° C

B' Λουτράν	Λευκῆς ἐπαργυρώσεως	Στιλπνῆς ἐπαργυρώσεως
Κυανιοῦχος ἄργυρος (AgCN)	35	0
Χλωριοῦχος ἄργυρος (AgCl)	0	39
Κυανιοῦχον κάλιον	37	70
Ἄνθρακικόν κάλιον	38	38
Πυκνότης ρεύματος	0,5	0,5 — 1A/dm ²
Θερμοκρασία	24° — 32° C	24° — 32° C.

Διὰ νά λάβωμε στιλπνά ἐπιθέματα προστίθεται εις τὸ λουτρόν διθει-
άνθραξ (CS₂) ἢ ὑποθειῶδες νάτριον.

Τέλος ἀναφέρεται καί τὸ λουτρόν αὐθορμήτου ἐπαργυρώσεως δι' ἀπλῆς
ἐμβαπτίσεως μὲ σύστασιν εις g/lit :

Κυανιοῦχος ἄργυρος (AgCN)	45
Κυανιοῦχον νάτριον (NaCN)	13
Καυστικόν κάλιον (KOH)	26
Θερμοκρασία	70° C.

5.9 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χρυσοῦ καὶ λευκοχρῶσου.

Ὁ χρυσὸς ἀποτίθεται ἐκ διαλυμάτων κυανιοῦχων ἀλάτων
μὲ ἀνόδους ἀπὸ χρυσόν. Ὑπὸ καλᾶς συνθήκας λειτουργίας ἡ ἀ-
πόδοσις ρεύματος φθάνει τὸ 100 0/0.

Ἐνα λουτρόν ἐπιχρυσώσεως περιλαμβάνει ἀνά λίτρον :

Κυανιοῦχον νάτριον (NaCN)	45
Χρυσοκυανιοῦχον νάτριον (NaAu(CN) ₂)	5,6

Ἔχει δέ :

Πυκνότητα ρεύματος	0,1 — 1 A/dm ²
Θερμοκρασίαν	60 — 82° C.

Ὑπάρχει καὶ λουτρόν ἀπ' εὐθείας ἐπιχρυσώσεως (ἀνευ ρεύματος), δι'
αὐθορμήτου ἀποθέσεως τοῦ χρυσοῦ : Τοῦτο περιέχει ἀνά λίτρον (g/lit) :

Χρυσὸς	2,1	} Τὸ διάλυμα πρέπει νά βράσῃ ἐπ' ἄρ- κετὰς ὥρας, προτοῦ χρησιμοποιηθῇ.
Ἄνθρακικόν νάτριον (Na ₂ CO ₃)	45	
Κυανιοῦχον νάτριον (NaCN)	30	
Θερμοκρασία	80° C	

Έπίσης λαμβάνονται άπ' εύθείας δι' ήλεκτρολυτικής άποθέσεως κράματα χρυσοϋ με διάφορα μέταλλα συνήθως 14 καρατίων (58% περίπου εις χρυσόν). Άναλόγως με τὸ μέταλλον, πού προσμίγνυται, ἔχομε καί διαφορετικόν χρώμα εις τὸ επίθεμα.

Οὕτως ὁ πράσινος χρυσός (κράμα Ag, Au) λαμβάνεται ἐκ λουτροϋ εις gr/lit :

Μεταλλικός χρυσός (ὡς χλωριούχος)	2,1
Μεταλλικός ἄργυρος (ὡς χλωριούχος)	0,1
Κυανιοϋχον νάτριον (NaCN)	30.

Ὁ ἔρυθρός χρυσός (κράμα χαλκοϋ - χρυσοϋ) λαμβάνεται διὰ προσθήκης κυανιοϋχου χαλκοϋ ἢ ὀξεικοϋ χαλκοϋ. Ὁ λευκός χρυσός λαμβάνεται διὰ προσθήκης κυανιοϋχου νικελίου εις τὸ λουτρόν, εἶναι δὲ διαφορετικὸς ἀπὸ τὴν πλάτιναν, ἢ ὁποία ὀνομάζεται χημικῶς λευκόχρυσος, καί δὲν πρέπει νὰ συγχέεται με αὐτήν.

Ἡ ἐπιπλατίνωσις (ἀπόθεσις πλατίνης ἢ λευκόχρυσου) γίνεται ἀπὸ λουτρόν φωσφορικοϋ ἄλατος ἢ διαμινονιτρωδολενοχρϋσον. Ὡς ἄνοδοι χρησιμοποιοῦνται πλάτινα ἢ ἄνθραξ ἀμφοτέρα μὴ διαλυόμενα εις τὸ λουτρόν, τοῦ ὁποίου ἢ σύστασις διατηρεῖται σταθερά διὰ προσθήκης ἀπὸ καιροϋ εις καιρὸν ἀλάτων πλατίνης. Ἡ ἀπόθεσις ἐκ τοῦ διαλύματος φωσφορικοϋ ἄλατος εἶναι πολὺ μικρά.

Ἐνα λουτρόν ἐπιπλατινώσεως περιέχει εις g/lit :

Πλάτινα ὑπὸ μορφὴν διαμινοδιητρωδοάλατος $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$	10
Νιτρικὸν ἄμμωνιον (NH_4NO_3)	100
Νιτρῶδες νάτριον ($NaNO_2$)	10
Πυκνότης ρεύματος	0,1 A/dm ²
Τάσις	4,5 V
Θερμοκρασία	90° — 95°.

5 · 10 Άλλα μέταλλα.

Δίδεται κατωτέρω ἡ σύστασις τῶν λουτρῶν διὰ τὰς πλέον εύχρηστους ἐπιμεταλλώσεις εις g/lit :

α' Ἀντιμόνιον (διὰ διακοσμητικὸς σκοπούς).

	Ἄλκαλικόν	Ὅξιον
Θειοϋχον ἀντιμόνιον (Sb_2S_3)	60	0
Χλωριοϋχον ἀντιμόνιον ($SbCl_3$)	0	30

Άνθρακικόν νάτριον	45	0
Υδροχλωρικόν όξύ	0	90
Πυκνότης ρεύματος	—	2,3 A/dm ²
Τάσις	1 — 2 V	1 — 2 V
Θερμοκρασία	85° C	50° C
Άνοδοι	Χάλυψ	Χάλυψ ή νικέλιον

β' Άρσενικόν (διά διακοσμητικούς σκοπούς) :

	Άλκαλικόν (μέλαν επίθεμα)	Όξιον
Όξειδιον άρσενικού (As ₂ O ₃)	75	7,5
Καυστικόν νάτριον	28,5	0
Κυανιούχον νάτριον	3,7	0
Θειικός σίδηρος (διδύναμος FeSO ₄ ·7H ₂ O)	0	7,5
Θειικός χαλκός (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	0	7,5
Τάσις	2 — 3 V	1 — 2 V
Θερμοκρασία	18° C	38° C
Άνοδος	Σίδηρος ή άνθραξ ή νικέλιον	Χάλυψ ή άνθραξ ή νικέλιον

γ' Βολφράμιον (ειδική προστασία όργάνων έργαστηρίου) :

Χρησιμοποιείται κεκορεσμένον διάλυμα άνθρακικού νατρίου εις τούς 100° C, εις τό όποιον προστίθεται όξειδιον βολφραμίου (WO₃), μέχρις ότου κρυσταλλωθή βαναδικόν νάτριον NaWO₄.

Πυκνότης ρεύματος 8 — 43 A/dm².

Θερμοκρασία ύψηλή (όσον ύψηλοτέρα ή θερμοκρασία, τόσον τό επίθεμα ει-
ναι στιλπνότερον). Τό έπιμεταλλωθέν αντικείμενον πρέπει νά έξαχθή ταχέως
άπό τό διάλυμα ηλεκτρολύσεως καί νά πλυθή καλώς.

Ένα άλλο λουτρόν χρησιμοποιούμενον διά τό βολφράμιον περιέχει
(εις g/lit) :

Καυστικόν νάτριον (NaOH)	60
Βολφραμικόν νάτριον (NaWO ₄)	38
Δεξτρόζη	60

δ' Ίνδιον (διά διακοσμητικούς σκοπούς) :

	Όξιον λουτρόν
Θεικόν Ίνδιον [In ₂ (SO ₄) ₃]	42
Θεικόν Νάτριον [Na ₂ SO ₄]	10
pH (H ₂ SO ₄)	2 — 2,7
Πυκνότης ρεύματος	0,5 — 5 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	20° — 60° C
Άνοδος	Ίνδιον ή Λευκόχρυσος.

ε' Κασσίτερος (πρός προστασίαν) :

	Άλκαλικόν	Όξιον
Κασσιτερικόν νάτριον (Na ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O)	90	0

Καυστικό νάτριο (NaOH)	7,5	0
Όξεικό νάτριο (NaCH ₃ COO)	15	0
Perydrol (διάλυμα H ₂ O ₂)	0,5	0
Θειικός κασσίτερος (SnSO ₄)	0	54
Θειικό όξύ (H ₂ SO ₄)	0	100
Σουλφονομένη κρεζόλη	0	100
β-ναφθόλη	0	1
Ζελατίνη	0	2
Πυκνότης ρεύματος	1 — 3 A/dm ²	1 — 4 A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V	6 — 12 V
Θερμοκρασία	60 — 80° C	20° — 30° C
*Ανοδος	Κασσίτερος καθαρός	Κασσίτερος καθαρός

*Επικασσιτέρωσις δύναται νά γίνη και δι' άπ' εύθειας έμβαπτίσεως του άντικειμένου εις τήγμα κασσιτέρου, ό όποίος τήκεται εις χαμηλήν θερμοκρασίαν (232° C). Η μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως εις σύρματα και εις οικιακά σκεύη.

στ' Κοβάλτιον (Προστασία - μικρά βιομηχανική εφαρμογή. Πλεονέκτημα: άποτίθεται με μεγάλην πυκνότητα ρεύματος):

Θειικό κοβάλτιον (CoSO ₄)	278
η (CoSO ₄ · 7H ₂ O)	504
Χλωριούχον νάτριο (NaCl)	17
Βορικό όξύ (H ₃ BO ₃)	45
Πυκνότης ρεύματος	3,5 — 18 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	25° C
*Ανοδος	Κοβάλτιον (96 — 98 %/ο).

ζ' Μόλυβδος (Προστασία - μικρά βιομηχανική εφαρμογή).

Χρησιμοποιείται κυρίως εις την έπιμολύβδωσιν του έσωτερικού άεριοφυλακίων.

Σουλφamidικός μόλυβδος [Pb(SO ₃ NH ₂) ₂]	350
Πρόσθετα	10
pH	1,5 — 2,5
Πυκνότης ρεύματος	1 — 6 A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	20 — 40° C
*Ανοδος	Μόλυβδος

η' Παλλάδιον.

*Εάν εις τό λουτρόν πλατίνης άντικατασταθί τό άλας τής πλατίνης άπό τό άλας του παλλαδίου, τότε υπό τās αútās συνθήκας γίνεται ή έπιμετάλλωσις διά παλλαδίου.

θ' Ρόδιον.

Τούτο ως μεταλλικόν επίθεμα δημιουργεί έξαιρετικόν ύλικόν άνακλάσεως του φωτός και χρησιμοποιείται εύρέως :

Θεικόν όξύ	35
Ρόδιον (μέταλλον)	2
(Έπειδή είναι δύσκολον να παραχθούν διαλύματα σταθεράς συστάσεως έξ άλατος ροδίου, τó διάλυμα ηλεκτρολύσεως αγοράζεται έτοιμον).	
Πυκνότης ρεύματος	1 — 8 A/dm ²
Τάσις	2,5 — 5 V
Θερμοκρασία	40° — 50° C
*Ανοδοι	Πλάτινα.

Έπίσης από όξινα λουτρά γίνονται έπισιδηρώσεις και έπιμαγανώσεις δι' ειδικάς περιπτώσεις.

Τέλος πρέπει να άναφερθῆ ότι ή έπιμετάλλωσις έπί του άλουμινίου είναι δυσκολωτέρα από ό,τι εις άλλα μέταλλα, διότι άπαιτείται λεπτομερής και προσεκτικός καθαρισμός αυτού. Έπί πλέον πρέπει ή έπιφάνεια του άλουμινίου να γίνη τραχεία.

Τούτο έπιτυγχάνεται δι' έπιδράσεως διαλύματος, τó όποιον περιέχει εις g/lit :

Άνθρακικόν νάτριον (Na ₂ CO ₃)	15
Φωσφορικόν τρινάτριον (Na ₃ PO ₄)	15
Θερμοκρασία	80° — 90° C

ή δι' άλλου διαλύματος τó όποιον περιέχει εις g/lit :

Χλωριούχον νικέλιον (NiCl ₂ · 6H ₂ O)	270
Υδροχλωρικόν όξύ (1,18)	200ml
Θερμοκρασία	32°

Κατόπιν γίνεται έπινικέλωσις με τὰ γνωστά λουτρά και έν συνεχεία έπιμετάλλωσις με οίονδήποτε μέταλλον.

Διά τήν έπιψευδαργύρωσιν χρησιμοποιείται πρώτον έπί 10min λουτρόν, που περιέχει :

Κυανιούχον ψευδάργυρον Zn(CN) ₂	30
Κυανιούχον νάτριον (NaCN)	30
Άμμωνίαν (NH ₄ OH)	30
Πεπτόνην	0,9
*Έχει δέ πυκνότητα ρεύματος	0,1 — 0,5A/dm ² .

Έν συνεχεία χρησιμοποιείται οίονδήποτε άλλο λουτρόν διά τήν έπιψευδαργύρωσιν ή διά τήν άπόθεσιν άλλου μετάλλου.

5 · 11 Έπικάλυψις άντικειμένων διά μη μεταλλικου έπιθέματος. Προστασία δι' άνοδικής όξειδώσεως.

Εις ώρισμένας περιπτώσεις, που θέλομε να προστατεύσωμεν ένα μέταλλον, δημιουργούμε εις τήν έπιφάνειάν του ένα όξειδιόν

του. Τò οξειδίου προστατεύει τò μέταλλον άπό τήν οξειδωσιν λόγω τής δομής και τής σταθερότητός του, χωρίς νά χρειάζεται ή κάλυψις του μετάλλου με άλλο μέταλλον (έπιμετάλλωσις). Η δημιουργία του οξειδίου γίνεται ήλεκτρολυτικώς δια τής « άνοδικής οξειδώσεως », δηλαδή δια συνδέσεως του μετάλλου με τόν θετικόν πόλον (άνοδος), όπου γίνεται οξειδωσις. Αί συνθήκαι τής ήλεκτρολύσεως καθώς και ή σύστασις του μετάλλου προσδίδουν εις τò οξειδίου ώρισμένας έπιθυμητάς ιδιότητας, όπως π.χ. νά είναι συμπαγές και νά προστατεύη τò κάτωθεν αυτού μέταλλον ή νά άποκτᾶ ένα ώρισμένον χρώμα δια διακοσμητικούς σκοπούς. Τò χρώμα δύναται νά προσδοθῆ και δια βαφής του σχηματισθέντος οξειδίου, ενώ τò μέταλλον δέν βάφεται. Η προστασία δι' οξειδίου δέν είναι δυνατόν νά γίνη δι' όλα τὰ μέταλλα, διότι τὰ οξειδία των δέν έχουν τὰς ώς άνω ιδιότητας, όπως π.χ. ο σίδηρος. Κυρίως χρησιμοποιείται έπί αλουμινίου και των κραμάτων του, έπί μαγνησίου και έπί χαλκού (ένδιαμέσως).

5·12 Άνοδική οξειδωσις αλουμινίου (Μέθοδος Eloxal).

Ός έλέχθη, οξειδία αλουμινίου δημιουργούνται άνοδικώς έπί αλουμινίου κυρίως δια προστασίαν εκ τής διαβρώσεως, δι' ήλεκτρικήν μόνωσιν και δια διακοσμητικούς σκοπούς, διότι τὰ οξειδία αυτά δύνανται νά βαφοῦν.

Αί ιδιότητες του παρασκευαζομένου οξειδίου (χρώμα έπιθέματος), έξαρτώνται άπό τήν σύστασιν του μετάλλου ή του κράματος, τήν σύστασιν του ήλεκτρολύτου και τὰς συνθήκαις ήλεκτρολύσεως.

Όττω τò χρώμα του έπιθέματος δυνατόν νά είναι έπί καθαρού αλουμινίου λευκόν, και όταν τò αλουμίνιον έχη και πυρίτιον άπό φαιόν (γκρίζο) έως φαιόν προς καφέ. Επίσης είναι πρασινωπόν, όταν έχωμε κράμα χαλκού - αλουμινίου.

Τὰ χρησιμοποιούμενα λουτρά ήλεκτρολύσεως είναι ποικίλα και περιέχουν άμμωνίαν, θειούχον άμμώνιον, βορικόν οξύ, θεικόν οξύ, χρωμικόν οξύ. Εις τήν βιομηχανίαν χρησιμοποιούνται κυρίως λουτρά θειικού ή χρωμικού οξέος δι' αλουμίνιον καθαρόν ή δια κράματα αυτού. Κατά τήν ήλεκτρόλυσιν δια λουτροῦ θειικού οξέος παρασκευάζονται άναλόγως προς τήν πυκνότητα ρεύματος και

πρός τόν χρόνον ηλεκτρολύσεως δύο διαφορετικά όξειδια τοϋ άλουμινίου, τó γ_1 καί τó γ_2 . Τó πρῶτον άπό αυτά είναι διαφανές καί τó δεύτερον άδιαφανές (μάτ). Τά λουτρά καί αί συνθήκαι ηλεκτρολύσεως διά τά δύο όξέα (θειικόν καί χρωμικόν) δίδονται εις τόν κατωτέρω Πίνακα 8.

Π Ι Ν Α Κ Ε 8

Συνθήκαι ηλεκτρολύσεως διά τήν παραγωγήν τών όξειδίων τοϋ άλουμινίου.

Λουτρών	Θειικόν όξύ		Χρωμικόν όξύ
	γ_1	γ_2	Όξειδια άλουμινίου
Έιδος παραγομένου όξειδίου			Όξειδια άλουμινίου
Άνοδος	άλουμίνιον ή κρᾶμα τούτου	άλουμίνιον ή κρᾶμα τούτου	Άλουμίνιον ή κρᾶμα τούτου
Κάθοδος	μόλυβδος	μόλυβδος	μόλυβδος
Ήλεκτρολύτης	θειικόν όξύ 15 %	θειικόν όξύ 15 %	Χρωμικόν όξύ (CrO_3) 3 %
Θερμοκρασία	25° C	25° C	40° C
Πυκνότης ρεύματος άνόδου	1,5 A/dm ²	3,5 A/dm ²	0,2 — 0,4 A/dm ²
Τάσις	10 — 20 V	10 — 20 V	0 — 40 V
Χρόνος ηλεκτρολύσεως	30 min	70 min	60 min

Εις τó χρωμικόν όξύ αναλόγως μέ τήν έφαρμοζομένην τάσιν γίνεται ή όξείδωσις καί εις διαφορετικούς χρόνους.

Μετά τήν άνοδικήν όξείδωσιν τó άλουμίνιον πλύνεται καλῶς πρῶτον μέ ύδωρ, έπειτα μέ καυστικόν νάτριον ή άμμωνίαν καί τέλος πάλιν μέ ύδωρ. Μετά τήν πλύσιν τó άλουμίνιον ξηραίνεται καί, έάν περαιτέρω διά διακοσμητικούς σκοπούς (προφίλ άλουμινίου) πρέπει νά βαφῆ, τότε έμβραπτίζεται εις ύδατικόν διάλυμα ειδικών χρωμάτων. Μετά ύφίσταται κατεργασίαν διά βρασμού ή διά προσθήκης ειδικών ουσιών, διά νά καταστή άδρανές.

Οϋτω τó χρώμα δύναται νά διατηρηθῆ έπί τοϋ άλουμινίου άμετάβλητον.

5·13 Ἀνοδική ὀξειδωσις μαγνησίου.

Διὰ τὸ μαγνήσιον καὶ τὰ κράματα αὐτοῦ ἰσχύουν ὅσα διὰ τὸ ἄλουμινιον, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἐδῶ ἡ ὀξειδωσις γίνεται εἰς ἀλκαλικά λουτρά ἀπὸ καυστικὸν νάτριον. Εἰς τὸ λουτρὸν εἶναι δυνατὸν νὰ προστεθοῦν ἄλατα κυρίως φθοριούχου νατρίου.

5·14 Ἀνοδική ὀξειδωσις χαλκοῦ.

Γίνεται ἀπὸ ἀλκαλικὸν λουτρὸν κυρίως ἐπὶ συρμάτων χαλκοῦ, διὰ νὰ δημιουργηθῇ τὸ μέλαν ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ (CuO), τὸ ὁποῖον εἶναι μονωτικόν. Τοῦτο συντελεῖ καὶ εἰς τὴν καλλιτέραν πρόσφυσιν τῆς μονώσεως ἐκ πλαστικοῦ ἐπὶ τοῦ χαλκίνου σύρματος. (π.χ. εἰς μετασχηματιστάς). Τὰ στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως εἶναι :

Πυκνότης καυστικοῦ Νατρίου	18 — 40 %
Θερμοκρασία	80 — 105° C
Τάσις	1,5 — 2 V
Χρόνος	5 — 10 min.

5·15 Γαλβανοπλαστική.

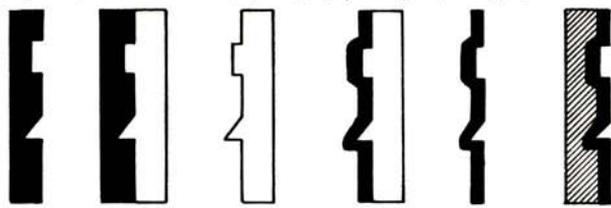
Ἡλεκτρολυτικῶς εἶναι ἐπίσης δυνατὸν νὰ παραχθοῦν ἀντίγραφα ἀντικειμένων ἢ τμημάτων μηχανῶν. Ἡ παραγωγή αὐτῶν κατ' ἄλλον τρόπον θὰ ἦτο οἰκονομικῶς ἀσύμφορος.

Ἡ μέθοδος αὕτη καλεῖται γαλβανοπλαστική. Κατ' αὕτην παράγεται ἐκ τοῦ προτύπου ἀντικειμένου ἓνα «ἀρνητικόν» (δηλαδή, ὅπου τὸ κανονικὸν ἀντικείμενον ἔχει ἐξόγκωμα, τὸ ἀρνητικὸν ἔχει κοίλωμα κ.ο.κ.) ἀπὸ κηρίον, γουταπέρκαν ἢ γύψον. Τὸ ἀρνητικὸν γίνεται ἀγωγὸν δι' ἐπαλείψεως μὲ γραφίτην, κατόπιν δὲ ἀποτίθεται ἐπ' αὐτοῦ μέταλλον, συνήθως χαλκός. Τὸ ἀποτεθὲν στρώμα τοῦ μετάλλου ἀποχωρίζεται ἀπὸ τὸ ἀρνητικὸν καὶ ἀποτελεῖ πλέον τὸ θετικὸν ἔκτυπον (σχ. 5·15 α).

Τὸ ἔκτυπον πληροῦται ἐκ τῆς ὀπισθίας ὄψεως δι' εὐτήκτου μετάλλου, συνήθως μολύβδου ἢ κράματος μολύβδου - ἀντιμονίου ἢ μολύβδου - κασσιτέρου, καὶ οὕτω παράγεται τὸ ἀντίγραφον μίαν φορὰν (σχ. 5·15 α καὶ 5·15 β).

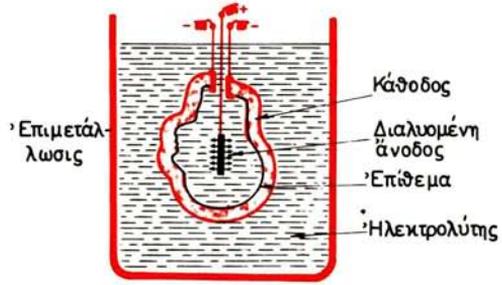
Διὰ περισσότερα τοῦ ἐνὸς ἀντίγραφα κατασκευάζεται δι'

ἀπ' εὐθείας ἐπιμεταλλώσεως μία μῆτρα ἀρνητική, ἢ ὁποῖα κατόπιν



Σχ. 5 · 15 α.

Διαδοχικαὶ φάσεις παραγωγῆς ἐνὸς ἀντιτύπου κατὰ τὴν γαλβανοπλαστικήν.



Σχ. 5 · 15 β.

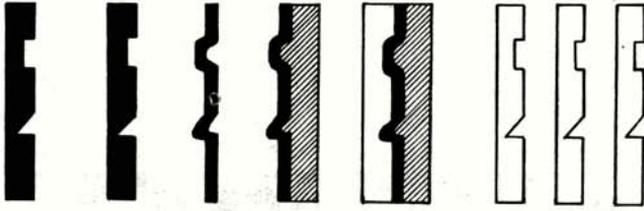
Διαδοχικαὶ φάσεις παραγωγῆς προτομῆς κατὰ τὴν μέθοδον τῆς γαλβανοπλαστικῆς.

ἀποχωρίζεται καὶ προσαρτᾶται εἰς πιεστικὸν μηχανήμα (πρέσσαν).

Εἰς τὸ μηχανήμα πιέζομεν ἐπὶ τῆς μῆτρας πλαστικὸν ἢ μαλακὸν μέταλλον καὶ οὕτω λαμβάνομε μέγα ἀριθμὸν ἀντιγράφων (σχ. 5 · 15 γ).

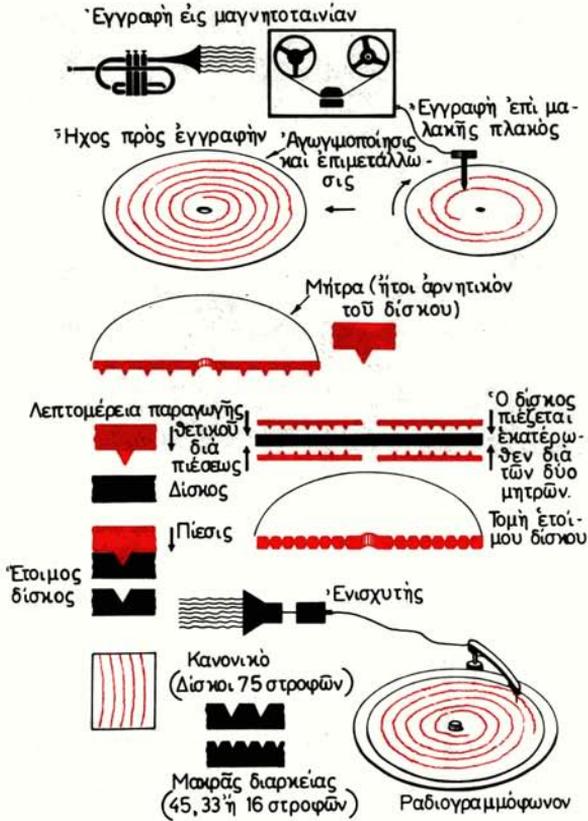
Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ παρασκευάζονται, ὡς γνωστὸν, οἱ δίσκοι γραμμοφώνου (σχ. 5 · 14 δ). Εἰς τὸ σχῆμα 5 · 15 ε, διακρίνεται ἐγκατάστασις παραγωγῆς δίσκων εἰληθνηκὸν ἐργοστάσιον.

Ἄκόμη καὶ μὴ μέταλλα εἶναι δυνατόν νὰ ἀποτεθοῦν καὶ νὰ λάβουν τὰ ἐπιθυμητὰ σχήματα δι' ἐπιδράσεως ἠλεκτρικοῦ ρεύματος.



Σχ. 5 · 15 γ.

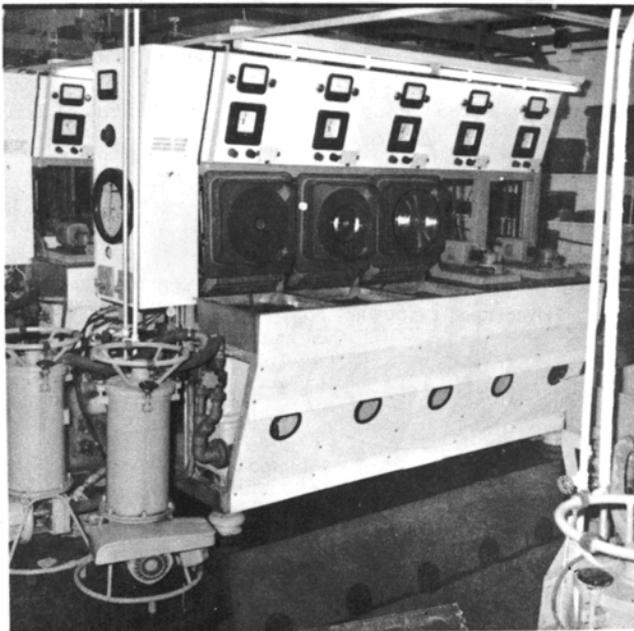
Κατασκευή άρνητικής μήτρας προς παραγωγή πολυαριθμών αντιγράφων.
Διαδοχικοί φάσεις



Σχ. 5 · 15 δ.

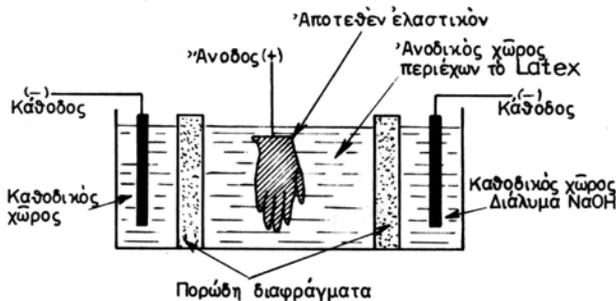
Παραγωγή δίσκων γραμμοφώνου.

Ούτω προκειμένου νά παραχθοῦν λεπτά ἀντικείμενα ἀπὸ ἔλαστικὸν (π.χ. γάντια χειρουργικῆς), τοποθετεῖται ἡ μήτρα ἐκ μετάλλου (π.χ. ἐκ ψευδαργύρου ἢ γαλβανισμένου σιδήρου) ἐντὸς λουτροῦ, πού περιέχει κολλοειδῆς διάλυμα ἔλαστικοῦ (Latex) (σχ. 5·15 στ). Ἐπιτετα ἐφαρμόζεται τάσις καὶ τὰ μόρια τοῦ ἔλαστι-



Σχ. 5·15 ε.

Αὐτόματος συσκευή 5 θέσεων πρὸς ηλεκτρολυτικὴν ἐπιμετάλλωσιν διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς μήτρας τοῦ δίσκου γραμοφώνου εις ἑλληνικὸν ἐργοστάσιον.



Σχ. 5·15 στ.

Λουτρὸν ηλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ειδῶν ἐξ ἔλαστικοῦ.

κοϋ, τὰ όποια φέρουν άρνητικόν φορτίον, όδεύουν πρὸς τήν άνοδον, όπου καί άποτίθενται (κροκιδούνται). Έν συνεχεία άποχωρίζεται τὸ άπό έλαστικόν περικάλυμμα τῆς μήτρας.

5·16 Ήλεκτρολυτικός καθαρισμός, άπολίπανσις, λείανσις μεταλλικῶν έπιφανειῶν.

Καθαρισμός καλεῖται, κατὰ τήν κατεργασίαν τῶν μετάλλων, ἡ άπαλλαγή τῆς έπιφανείας των άπό τὰ προϊόντα διαβρώσεως (κυρίως όξειδια). Ό καθαρισμός γίνεται μέ χημικάς οϋσίας, δηλαδή άραιά όξέα (συνήθως) ἢ καυστικά άλκάλια ἢ κοινά διαλυτικά μέσα. Κατὰ τήν άπαλλαγήν, ἡ όποία γίνεται πολλές φορές καί τῇ βοήθειά ἡλεκτρικοϋ ρεύματος, δέν πρέπει νά προσβληθῆ τὸ κυρίως μέταλλον.

Τὸ πρὸς καθαρισμόν άντικείμενον τίθεται ὡς άνοδος ἢ ὡς κάθοδος, ἢ συνηθέστερον καί τὰ δύο έκ περιτροπῆς, δι' άλλαγῆς τῆς φορᾶς τοϋ ρεύματος. Κατὰ τήν διάρκειαν τῆς ἡλεκτρολύσεως τὸ έκλυόμενον άέριον έπιφέρει μηχανικήν άπομάκρυνσιν τοϋ όξειδίου συγχρόνως μέ τήν χημικήν καί ἡλεκτροχημικήν διάλυσιν αϋτοϋ.

Ή άπολίπανσις, ὡς γνωστόν, γίνεται μέ ὕδατικά διαλύματα άνοργάνων οϋσιῶν, ὡς π.χ. σόδας, ὕδρϋαλου, τρινάλ, κ.λπ. Ή ὕδρϋαλος ὡς γνωστόν, εἶναι διάλυμα πυριτικοϋ νατρίου ἢ καλίου (Na_2SiO_3). Έάν χρησιμοποιηθῆ καί ἡλεκτρικόν ρεύμα, ἡ άπολίπανσις έπιταχύνεται.

Ή λείανσις έπιτυγχάνεται διὰ χρησιμοποίησεως διαλυμάτων ίσχυροτέρων καί πυκνοτέρων όξέων. Τὸ πρὸς λείανσιν άντικείμενον τίθεται ὡς άνοδος καί γίνεται ἡλεκτρόλυσις μέ πολϋ ὕψηλήν πυκνότητα ρεύματος. Λόγω τῆς ὕψηλης πυκνότητος ρεύματος, αἱ τυχόν ὕπάρχουσαι άνωμαλίες τῆς έπιφανείας (παράγρ. 5·1 σχ. 5·1β) διαλύονται ταχύτερον καί αϋτή γίνεται λεία. Εἰς τὰ λουτρά τῆς ἡλεκτρολυτικῆς λείανσεως προστίθενται έπίσης καί διάφοροι οϋσίαι, π.χ. γλυκόκολλα, γλυκερίνη, άλκοόλη, φωσφορικόν όξύ διὰ τόν έλεγχον τῆς λείανσεως. Οϋτω γίνεται διάλυσις τῶν κορυφῶν καί άνωμαλιῶν καί άποφεύγεται ἡ γενική προσβολή τοϋ μετάλλου.

Ἡ μέθοδος χρησιμοποιεῖται κυρίως εις τήν μεταλλογραφίαν, διὰ τήν παρασκευήν μεταλλογραφικῶν παρασκευασμάτων, καθῶς καὶ κατασκευήν λείων ἐπιφανειῶν ἀνακλάσεως, προβολῆς κ.λπ.

Κατωτέρω (Πίναξ 9) δίδονται συστάσεις λουτροῦ καὶ συν-

Π Ι Ν Α Ξ 9

Λουτρά ηλεκτρολυτικῆς λειάνσεως σιδήρου ἢ νικελίου καὶ ἁλουμινίου

Σίδηρος ἢ Νικέλιον		Ἄλουμινιον καὶ κράματα	
Φωσφορικὸν ὄξύ (85 %)	60 ml	15 ml	—
Θειικὸν ὄξύ (d = 1,84)	20 ml	70 ml	—
Τριφωσφορικὸν νάτριον	—	1 ml	5 g
Ἄνθρακικὸν νάτριον	—	—	15 g
Ὑδωρ	40 ml	14 ml	80 g
Θερμοκρασία °C	80	75 — 85	70 — 90
Πυκνότης ρεύματος (ἀνόδου)	80—100 A/dm ²	3 — 5 A/dm ²	10 A/dm ²
Διάρκεια εις min	10	2 — 10	1 — 10

θῆκαι ηλεκτρολύσεως διὰ τήν ηλεκτρολυτικὴν λείανσιν σιδήρου καὶ ἁλουμινίου.

5.17 Ἐρωτήσεις.

1. Ἀναφέρατε ἐφαρμογὰς τῆς ηλεκτρολύσεως εις τήν κατεργασίαν τῶν μετάλλων.

2. Τί καλεῖται γαλβανοστεγία;

3. Πῶς γίνεται ἄγωγὸν ἓνα μὴ μεταλλικὸν ἀντικείμενον;

4. Τί εἶδους ἄνοδοι χρησιμοποιοῦνται κατὰ τὰς ἐπιμεταλλώσεις;

5. Ποία ἡ ἐπίδρασις τῆς συστάσεως τοῦ λουτροῦ ἐπιμεταλλώσεως ἐπὶ τῆς μορφῆς τοῦ ἀποτιθεμένου μετάλλου;

6. Ποῖα τὰ πλεονεκτήματα τῆς ἐπιμεταλλώσεως δι' ἠλεκτρολυτικῆς ὁδοῦ ἔναντι τῶν ἄλλων μεθόδων;

7. Ποῖος ὁ λόγος χρησιμοποίησεως ἀλκαλικῶν λουτρῶν κατὰ τήν ἐπιχάλκωσιν;

8. Ποία συνθήκη πρέπει νὰ τηρηθῆ διὰ τήν συναπόθεσιν

δύο μετάλλων; Πώς επιτυγχάνεται ή συναπόθεση εις τήν περιπτώσιν χαλκοῦ καί ψευδαργύρου.

9. Εἰς ποίας περιπτώσεις χρησιμοποιοῦνται ὀξειδια τῶν μετάλλων ὡς προστατευτικά ἐπιθέματα;

10. Τί καλεῖται γαλβανοπλαστική; — Ἐφαρμογαί διὰ παραδειγμάτων.

11. Πώς ἐπιτυγχάνεται ἠλεκτρολυτικός καθαρισμός καί ἡ ἠλεκτρολυτική λείανσις τῶν μετάλλων;

5·18 Ἄσκησης.

1. Σιδηρᾶ πλάξ διαστάσεων 8×10 cm τίθεται ἐντός λουτροῦ ἐπινικελώσεως καί ἐκατέρωθεν αὐτῆς 2 ἄνοδοι ἐκ νικελίου. Ἐπὶ πόσον χρόνον πρέπει νὰ διαρκέσῃ ἡ ἐπιμετάλλωσις, ὥστε νὰ δημιουργηθῇ στρῶμα νικελίου πάχους 300 μ. (Πυκνότης ρεύματος 0,9 A/dm², ἀπόδοσις ρεύματος 94%, εἰδικὸν βάρος νικελίου 8,9 gr/cm³).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

6 · 1 Γενικά.

Ἡ παραγωγή ἠλεκτρικοῦ ρεύματος εἰς τὸ ἐργαστήριον ἐπετεύχθη ἀρχικῶς ἀπὸ τὰς ἐκκενώσεις ἠλεκτροστατικῶν μηχανῶν, αἱ ὁποῖαι ὅμως ἀπέδιδαν ἐλάχιστον ρεῦμα. Ρεῦμα εἰς ἰσότητα ἐπαρκῆ διὰ πειράματα ἠλεκτροχημείας παρήχθη κατ' ἀρχὰς ἀπὸ τὰ ἠλεκτρικὰ ἢ γαλβανικὰ στοιχεῖα (στῆλαι). Ἡ ἀνακάλυψις τῶν ἠλεκτροδυναμικῶν μηχανῶν ἐμείωσε τὴν σπουδαιότητα τῶν ἠλεκτρικῶν στοιχείων, χωρὶς ὅμως καὶ νὰ τὰ ἐκτοπίσῃ τελείως, λόγω τῶν εἰδικῶν ἐφαρμογῶν των. Σήμερον τὰ ἠλεκτρικὰ στοιχεῖα χρησιμοποιοῦνται εὐρύτατα ὡς πηγαὶ σταθερᾶς τάσεως (κανονικὰ στοιχεῖα) εἰς φορητὰς ἠλεκτρικὰς συσκευὰς (φαναράκια τσέπης, ραδιόφωνα, τηλέφωνα, μαγνητόφωνα κ.λπ.).

Πρῶτος ὁ Ἴταλὸς Volta περὶ τὸ 1800 κατεσκεύασεν ἠλεκτρικὸν στοιχεῖον. Τοῦτο ἀπετελεῖτο ἀπὸ δίσκους χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου τοποθετημένους ὁ ἓνας ἐπὶ τοῦ ἄλλου.

Κάθε ζευγὸς δίσκων ἐχωρίζετο μὲ χάρτην ἐμποτισμένον εἰς χλωριούχον νάτριον, τὸ ὁποῖον ἦτο ὁ ἠλεκτρολύτης. Ἡ ὅλη κατασκευὴ ἀπετέλει μίαν στήλην καὶ διὰ τοῦτο ἡ ὀνομασία παρέμεινε, μέχρι σήμερον διὰ σύνολον στοιχείων χρησιμοποιουμένων πρὸς παραγωγήν ρεύματος.

Τὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα, ὡς γνωστὸν (παράγ. 1 · 7), ἀποτελοῦνται ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα καὶ ἡ ὀλικὴ τάσις των ($E_{oλ}$) ὑπολογίζεται σύμφωνα μὲ τὸν τύπον τοῦ Nernst (τύπος 1), ὁ ὁποῖος εἰς τὴν γενικὴν μορφήν του ἔχει ὡς ἑξῆς:

$$\begin{aligned}
 E_{oλ} &= E_{o^+} + 2,3 \frac{RT_1}{n_1F} \log C_+ - \left[E_{o^-} + 2,3 \frac{RT_2}{n_2F} \log C_- \right] = \\
 &= E_{o^+} - E_{o^-} + \frac{2,3 RT_1}{n_1F} \log C_+ - \frac{2,3 RT_2}{n_2F} \log C_-. \quad (20)
 \end{aligned}$$

Ἐκ τοῦ τύπου (20) εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ὁ ἀριθμὸς

καί ἡ ποικιλία τῶν στοιχείων, τὰ ὅποια εἶναι δυνατὸν νὰ κατασκευασθοῦν, δηλαδὴ τὸ $E_{ολ}$ νὰ μὴ εἶναι μηδέν.

Βάσει τῶν ἄνωτέρω.

1) Ἐὰν ἔχωμεν ἔμβαπτίσει ἠλεκτρόδια ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου ($E_o^+ = E_o^-$) καὶ εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα μὲ τὰς ἰδίας συγκεντρώσεις ($C^- = C^+$, $n_1 = n_2$), τότε καὶ μόνον ἐμφανίζεται δυναμικόν:

α) Ὅταν ὑπάρχη διαφορὰ θερμοκρασίας εἰς τὰ δύο ἠλεκτρόδια ($T_1 \neq T_2$).

β) Ὅταν τὰ δύο ἠλεκτρόδια διαφέρουν μεταξύ των λόγω δευτερευουσῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων, π.χ. διαφορετικὴ κρυσταλλικὴ δομή. Ἡ περίπτωσις ὅμως αὐτὴ δὲν θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἐδῶ, διότι εἶναι μικρᾶς σημασίας εἰς τὴν πρᾶξιν.

2) Ἐπίσης δυναμικόν ἐμφανίζεται, ὅταν χρησιμοποιήσωμε διαφορετικοὺς ἠλεκτρολύτας ($n_1 \neq n_2$) ἢ διαφορετικὰς συγκεντρώσεις ($C_+ \neq C_-$).

3) Τέλος δυναμικόν ἐμφανίζεται, διὰ χρησιμοποίησεως διαφορετικῶν ἠλεκτροδίων ($E_o^+ \neq E_o^-$) ἔμβαπτισμένων εἰς τὸν ἴδιον ἢ εἰς διαφορετικὸν ἠλεκτρολύτην ἢ εἰς διαφόρου συγκεντρώσεως ἠλεκτρολύτην.

Ὡς ἤδη ἐλέχθη (παράγρ. 1 · 7) ὁ ἀρνητικὸς πόλος τοῦ στοιχείου εἶναι τὸ μέταλλον μὲ τὸ πλεόν ἀρνητικόν δυναμικόν καὶ ἐκεῖ διαλύεται μέταλλον πρὸς τὸν ἠλεκτρολύτην.

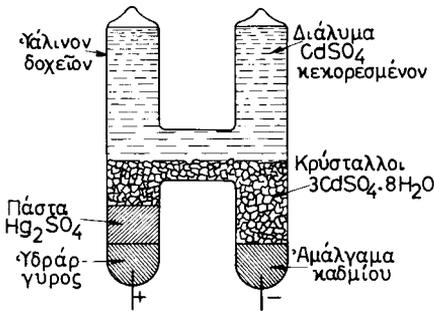
Ἀντιθέτως εἰς τὸν θετικὸν πόλον ἀποτίθεται μέταλλον. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν συμβαίνουν ἀκριβῶς τὰ ἀντίθετα, διότι τὸ μέταλλον ἀποτίθεται εἰς τὸν ἀρνητικὸν πόλον. Ἐπομένως τὰ στοιχεῖα εἶναι κελλία, εἰς τὰ ὅποια συνήθως διὰ μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως (σπανιώτερον φυσικῆς), παράγεται ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια, ἐνῶ εἰς ἓνα κελλίον ἠλεκτρολύσεως καταναλίσκεται ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια, τῆς ὁποίας ἡ πηγὴ εἶναι ἐκτὸς τοῦ συστήματος καὶ οὕτω γίνεται μία χημικὴ ἀντίδρασις.

Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ μετὰ τὸ πέρασ τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως ἔχουν ἐξαντληθῆ καὶ συνήθως ἀπορρίπτονται. Δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐκ νέου, διότι δὲν ἀντιστρέφεται ἡ δρᾶσις διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἐὰν ἀντικατασταθοῦν αἱ καταναλωθεῖσαι χημικαὶ οὐσίαι, δύναται τὸ στοιχεῖον νὰ λειτουργήσῃ ἐκ νέου, τοῦτο ὅμως εἶναι οἰκονομικῶς ἀσύμφορον καὶ δὲν γίνεται. Κατω-

τέρω περιγράφονται τὰ κυριώτερα γαλβανικά στοιχεία, πού χρησιμοποιούνται εἰς τὴν πράξιν.

6·2 Κανονικά στοιχεία. Στοιχεία Weston και Clark.

Τὰ κανονικά στοιχεία εἶναι γαλβανικά στοιχεία, πού χρησιμοποιούνται εἰς τὸ ἐργαστήριον πρὸς παροχὴν σταθερᾶς τάσεως



Σχ. 6·2 α.

Κανονικὸν στοιχείον Weston.

σχεδὸν ἀνεξαρτήτου τῆς θερμοκρασίας. Ἀκριβῶς δὲ ἐπειδὴ παρέχουν σταθερὰν τάσιν, ὠνομάσθησαν κανονικά. Αὐτὰ χρησιμοποιούνται κυρίως διὰ τὴν βαθμολόγησιν βολτομέτρων. Ἐνα κανονικὸν στοιχείον εἶναι τὸ στοιχείον Weston (σχ. 6·2 α).

Ὁ ἀρνητικὸς πόλος τοῦ στοιχείου αὐτοῦ εἶναι ἀμάλαμα καδμίου περιεκτικότητος εἰς κάδμιον 2,5%, τὸ

ὁποῖον ἐμβαπτίζεται εἰς διάλυμα κεκορεσμένου θειικοῦ καδμίου. Ὁ θετικὸς πόλος εἶναι ὑδράργυρος κεκαλυμμένος μεθκεικὸν μονοσθενῆ ὑδράργυρον [Hg_2SO_4 (λευκὴ πάστα)]. Τὸ στοιχείον εἶναι κλειστὸν ἀεροστεγῶς, διὰ νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἐξάτμισις τοῦ διαλύματος.

Ἡ τάσις του εἰς τοὺς 20° C εἶναι $E_{20} = 1,0183$ Volts, ἡ δὲ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας, ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, ἀσήμαντος.

Διὰ μετρήσεις ἀκριβεῖας ἡ τάσις του συναρτῆσει τῆς θερμοκρασίας δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου : $E_t = E_{20} - 0,0000406 (t - 20)$, ὅπου E_t : ἡ τάσις τοῦ στοιχείου εἰς θερμοκρασίαν t καὶ $E_{20} = 1,0183$ V.

Πλὴν τοῦ στοιχείου Weston χρησιμοποιεῖται καὶ τὸ στοιχείον Clark, τὸ ὁποῖον διαφέρει ἀπὸ τὸ προηγούμενον, διότι ἐδῶ ἀντὶ ἀμαλάματος καδμίου, ὑπάρχει ἀμάλαμα ψευδαργύρου. Ὡς ἠλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται κεκορεσμένος θεικὸς ψευδαργύρος.

Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου αὐτοῦ εἶναι :

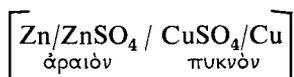
$$E_{020} = 1,4325 \text{ Volts.}$$

Καὶ εἰς τὰ δύο στοιχεῖα πρέπει νὰ ἀποφεύγεται ἡ παρατεταμένη χρῆσις ὡς καὶ ἡ ἀπόληψις ἰσχυρᾶς ἐντάσεως ρεύματος. Δι' αὐτὸ ἡ ἐξωτερικὴ ἀντίστασις τοῦ κυκλώματος, πρὸς τὸ ὁποῖον συνδέονται, πρέπει νὰ εἶναι τουλάχιστον 20.000 Ohm.

6·3 Ύγρὰ στοιχεῖα (Daniell, Leclanché).

Τὰ ὑγρὰ στοιχεῖα εἶναι γαλβανικὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα τὸ πρῶτον κατασκευάσθησαν πρὸς παραγωγὴν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος· εἶναι δὲ διαφόρων τύπων καὶ φέρουν τὴν ὀνομασίαν τοῦ ἐφευρέτου, π.χ. στοιχείου Daniell, Leclanché κ.λπ.

Σήμερον ὑπάρχουν ἀκόμη ἐν χρήσει διάφορα ὑγρὰ στοιχεῖα, ὡς τὸ ἤδη ἀναφερθὲν στοιχείον Daniell. Τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ ψευδάργυρον ὡς ἀρνητικὸν πόλον, ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα θειικοῦ ψευδαργύρου καὶ χαλκὸν ὡς θετικὸν πόλον, ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ :



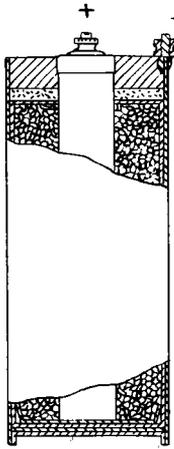
Οἱ δύο ἠλεκτρολύται χωρίζονται διὰ πορώδους διαφράγματος. Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου εἶναι μετὰξὺ 1,12 — 1,18 V. Τὸ στοιχεῖον σπανίως χρησιμοποιεῖται σήμερον.

Τὸ στοιχεῖον Leclanché φέρει ψευδάργυρον ὡς ἀρνητικὸν πόλον ἐντὸς διαλύματος 20% χλωριούχου ἀμμωνίου. Ὡς θετικὸς πόλος χρησιμοποιεῖται ἄνθραξ εὐρισκόμενος ἐντὸς πορώδους δοχείου, περιβαλλόμενος ἀπὸ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου ἀναμειγμένον μὲ ἄνθρακα δι' αὔξησιν τῆς ἀγωγιμότητος. Τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου χρησιμεύει ὡς ἀποπολωτῆς (παράγρ. 1·16). Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου ἀνέρχεται εἰς 1,5 Volts, ἀλλὰ δύναται νὰ κατέλθῃ εἰς τὸ 1 V, ὅταν ἔχωμεν ἰσχυρὸν ρεῦμα. Μία παραλλαγή τοῦ στοιχείου αὐτοῦ εἶναι τὸ στοιχεῖον Fery, τὸ ὁποῖον διαφέρει μόνον ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον ἄνθρακος. Τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ δοχεῖον ἐκ πορώδους ἄνθρακος. Ὡς ἀποπολωτῆς χρησιμοποιεῖται τὸ ὀξυγόνον τῆς ἀτμοσφαιρας, τὸ ὁποῖον ροφεῖται ἀπὸ τὸν πορώδη ἄνθρακα καὶ δρᾷ ὀξειδωτικῶς. Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου εἶναι 1,2 Volts. Τὸ στοιχεῖον τοῦτο παλαιότερον ἐχρησιμοποιεῖτο εὐρύτατα εἰς τὴν χώραν μας διὰ τὴν τηλεφωνίαν.

6·4 Ξηρά στοιχεία.

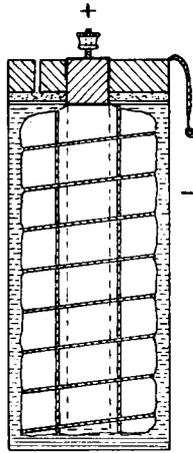
Τὰ ξηρά στοιχεία (στήλες) είναι και αυτά γαλβανικά στοιχεία, που χρησιμοποιούνται εύρυτατα ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἀνωτέρω ὑγρά στοιχεία.

Συνήθως είναι στοιχεία Leclanché με τὴν διαφοράν ὅτι ἐδῶ ὁ ἠλεκτρολύτης δὲν ἔχει ὑγρὰν μορφήν, ἀλλὰ ἔχει ἀπορροφηθῆ εἰς ἀδρανῆς ὑλικόν, π.χ. πριονίδια (σχ. 6·4 α), ἢ ἔχει τὴν μορφήν πηκτῆς (ζελέ).



Σχ. 6·4 α.

Τομή ξηροῦ στοιχείου Leclanché. Ὁ ἠλεκτρολύτης ἔχει ἀπορροφηθῆ εἰς πριονίδια.



Σχ. 6·4 β.

Τομή ξηροῦ στοιχείου Leclanché. Διακρίνεται ἡ γάζα συγκρατήσεως τοῦ μίγματος.

Τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως εἶναι ἀπὸ ψευδάργυρον και ἀποτελεῖ τὸν ἀρνητικὸν πόλον τοῦ στοιχείου. Ὡς θετικὸς πόλος χρησιμοποιεῖται ράβδος ἐξ ἀνθρακος, ἢ ὁποία ἐξέχει εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ στοιχείου καλυμμένα με τεμάχιον ὀρειχάλκου. Ὁ ἀνθραξ περιβάλλεται ἀπὸ μίγμα πυρολουσίτου (ὀρυκτὸν MnO_2) - γραφίτου (διὰ τὴν ἀγωγιμοποίησην). Τὸ μίγμα, ἀναμει-

μειγμένον με ἠλεκτρολύτην χλωριούχον ἀμμώνιον, τοποθετεῖται ἐντὸς γάζης διὰ νὰ συγκρατῆται (σχ. 6·4 β). Τὸ διάστημα μεταξὺ τῆς γάζης και τοῦ δοχείου ψευδαργύρου πληροῦται με χλωριούχον ἀμμώνιον, τὸ ὁποῖον ἔχει ἀπορροφηθῆ ἀπὸ πριονίδια. Τὸ ἄνω μέρος τοῦ στοιχείου καλύπτεται διὰ πίσεως, διὰ νὰ ὑπάρχη στεγανότης. Ἐπίσης συνήθως τὸ στοιχεῖον περιβάλλεται και δι' ἄλλου μεταλλικοῦ δοχείου, ὥστε, εἰς περίπτωσιν καταστροφῆς τοῦ ἐσωτερικοῦ δοχείου, νὰ μὴ χυθῆ ἔξω ὁ ἠλεκτρολύτης. Τὰ ὡς ἄνω στοιχεία με δεύτερον προστατευτικὸν δοχεῖον καλοῦνται στοιχεία Leakproof. Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου τοῦ Leclanché εἶναι 1,5 Volts. Ἐὰν δύο ἢ περισσότερα στοιχεία αὐτοῦ

του είδους τοποθετηθούν εν σειρά, και τὸ σύνολον περιβληθῆ ὑπὸ καλύμματος, προκύπτουν αἱ λεγόμενα « μπαταρία », πού κυκλοφοροῦν εἰς τὸ ἔμπόριον μὲ τάσιν ἕνα πολλαπλάσιον τοῦ 1,5 Volt. Αἱ μπαταρία αὐταὶ μικροῦ ὄγκου διὰ μεγάλο Voltage ὁμοιάζουν κατὰ τὸν τρόπον κατασκευῆς πρὸς τὰ παλαιὰ στοιχεῖα τοῦ Volta, ὅπου τίθενται ἐναλλάξ τὰ στοιχεῖα ὑπὸ μορφήν πλακιδίων. Χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ φορητὰ ραδιόφωνα, ἠλεκτρικὰ ὄργανα μετρήσεων, στρατιωτικούς ἀσυρμάτους, φορητοὺς πομπὺς κ.ἄ.

Εἰς τὸν Πίνακα 10 δίδονται αἱ διαστάσεις καὶ ἡ ἔμπορικὴ σήμανσις διαφόρων στοιχείων κυλινδρικοῦ σχήματος.

Π Ι Ν Α Κ Ε 1 0

**Διαστάσεις καὶ ἔμπορικὴ σήμανσις γαλβανικῶν στοιχείων
κυλινδρικοῦ σχήματος**

Σήμανσις	Διάμετρος		Ύψος		Ἐλαχίστη τάσις εἰς Volts
	Ἴντσαι	Χιλιοστά	Ἴντσαι	Χιλιοστά	
AAA	1/2	13	1	25	—
AA	1/2	13	1 7/8	48	—
A	5/8	16	1 7/8	48	1,47
B	3/4	19	2 1/8	54	1,48
C	15/16	24	1 13/16	46	1,49
CD	1	25	3 3/8	86	—
D	1 1/14	32	2 1/4	57	1,50
E	1 1/4	32	2 7/8	73	1,50
F	1 1/4	32	3 7/16	87	1,50
G	1 1/4	32	4	102	—
6	2 1/2	63	6	152	1,50

Ἐκτὸς τοῦ ἀνωτέρω, ὑπάρχουν καὶ ἄλλα ξηρὰ στοιχεῖα μικροτέρας σπουδαιότητος.

Ἐκτὸς τοῦ ἀνωτέρω, ὑπάρχουν καὶ ἄλλα ξηρὰ στοιχεῖα μικροτέρας σπουδαιότητος.

6·5 Λοιπά γαλβανικά στοιχεία υπό εξέλιξιν.

Διά παραλλαγής τῶν ἠλεκτροδίων, καθὼς καὶ τῶν ἠλεκτρολυτῶν, προκύπτουν διάφορα στοιχεῖα μὲ πλεονεκτήματα ἀλλὰ καὶ μειονεκτήματα ἔναντι τῶν ἀνωτέρω.

Κάθε ἓνα ἀπὸ αὐτὰ παρουσιάζει εἰδικὰς ιδιότητες, δηλαδὴ σταθερὰν τάσιν, μικρὰν ἐσωτερικὴν ἀντίστασιν (δυνατότης ἀπολήψεως ἰσχυρῶν ἐντάσεων ρεύματος), μικρὸν ὄγκον καὶ βάρους διὰ τὴν αὐτὴν ποσότητα παρεχομένης ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας κ.ο.κ.

Ἄπὸ αὐτὰ ἀναφέρομε τὰ κάτωθι ὑπὸ ἐξέλιξιν στοιχεῖα :

Τὸ στοιχεῖον Nica $Zn / 20\% NaOH / \text{ἀήρ ἄνθραξ} \cdot \text{H.E.}\Delta. 1,4 \text{ Volt.}$

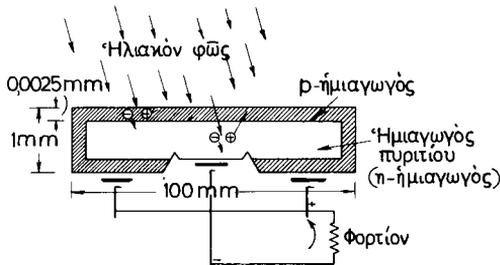
Τὸ στοιχεῖον Cupron $Zn \text{ ἀμάλαμα} / 25\% NaOH / CuO / Cu^+ \cdot \text{H.E.}\Delta. 1,1 \text{ Volt.}$

Τὸ στοιχεῖον ἀλουμινίου $Al / K_2CrO_4 + AlCl_3 / MnO_2 / \text{Ἄνθραξ}.$

Τὸ στοιχεῖον μαγνησίου $Mg / (NH_4)_2CrO_4 + NH_4Br 20\% / MnO_2 - \text{Ἄνθραξ}.$

Τὸ στοιχεῖον ὑδραργύρου $Zn / Zn(OH)_2 \text{ στερεὸν} / KOH / HgO - Hg.$

Γίνονται ἐπίσης προσπάθειαι ἐκμεταλλεύσεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας πρὸς παραγωγὴν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Πρὸς τοῦτο κατασκευάζονται τὰ λεγόμενα ἡλιακὰ στοιχεῖα (σχ. 6·5 α).



Σχ. 6·5 α.

Ἄρχη, ἐπὶ τῆς ὁποίας βασίζεται ἡ κατασκευὴ ἡλιακῶν στοιχείων.

Ἡ ἡλιακὴ ἐνέργεια, ποὺ προσπίπτει εἰς αὐτὰ, μετατρέπεται ἀπ' εὐθείας εἰς ἠλεκτρικὴν (ιδιότητες p, n ἡμιαγωγῶν, τρανζίστορς). Ἐπίσης διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν χρησιμοποιοῦνται κατάλληλα στοιχεῖα πρὸς μετατροπὴν τῆς ἐνεργείας ραδιοϊσοτόπων εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν.

Ἐναφέρεται καί ἡ κατηγορία τῶν «στοιχείων καυσίμων», εἰς τὰ ὁποῖα ἡ θερμότης καύσεως τοῦ ἄνθρακος ἢ ἄλλου καυσίμου μετατρέπεται ἀπ' εὐθείας εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Ἐποφύγεται ἔτσι ἐνδιαμέσως ἡ μετατροπὴ τῆς θερμικῆς ἐνεργείας εἰς μηχανικὴν, ὅπως γίνεται συνήθως. Μὲ τὰ στοιχεῖα καυσίμων ἐπιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμὸς ἀποδόσεως. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ παρουσιάζουν εἰσέτι δυσκολίαν κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν καὶ εἶναι ὑπὸ ἐξέλιξιν. Ἐπιτυχέστερον ἐδοκιμάσθη στοιχεῖον καύσεως ὕδρογόνου - ὀξυγόνου μὲ θεωρητικὴν τάσιν 1,25 V, τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποιήθη εἰς τοὺς ἐπὶ νηδρωμένους τεχνητοὺς δορυφόρους. Τέλος ἀναφέρεται καί ἡ προσπάθεια κατασκευῆς στοιχείου μὲ ἠλεκτρολύτας θαλάσσιον καὶ πόσιμον ὕδωρ, οἱ ὁποῖοι διαχωρίζονται μὲ ἰονεναλλακτικὰς μεμβράνας. Εἰς ὅμοιον στοιχεῖον ἀποδίδεται ἡ ἰκανότης ὠρισμένων ἰχθύων νὰ παράγουν ἠλεκτρικὸν ρεῦμα τάσεως τῆς τάξεως 100 — 200 V καὶ νὰ προκαλοῦν ἠλεκτρικὰς ἐκκενώσεις πρὸς ἄμυνάν των.

6·6 Συσσωρευταί.

Τὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα, πού ἀνεφέραμεν ἕως τώρα, παρουσιάζουν δύο μειονεκτήματα : 1) Παρέχουν μικρὸν σχετικῶς ποσὸν ἠλεκτρισμοῦ καὶ 2ον) μετὰ τὴν ἐξάντλησίν των δὲν συμφέρει νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐκ νέου, διότι θὰ πρέπει νὰ ἀνοιχθοῦν καὶ νὰ ἀντικατασταθοῦν αἱ καταναλωθεῖσαι χημικαὶ οὐσίαι.

Δι' αὐτὸ προσεπάθησαν νὰ κατασκευάσουν γαλβανικὸν στοιχεῖον, τὸ ὁποῖον μετὰ τὴν ἐξάντλησίν του (ἐκφόρτισις) νὰ δύναται διὰ τῆς παροχῆς ἐκ τῶν ἐξω ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας (φόρτισις) νὰ ἐπανέρχεται εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ὀνομάζονται *συσσωρευταί*. Οἱ συσσωρευταί δύνανται νὰ συνδεθοῦν ἐν σειρᾷ ἢ ἐν παραλλήλῳ, διὰ τὴν παροχὴν ὑψηλότερας τάσεως ἢ περισσοτέρου ποσοῦ ρεύματος ἀντιστοίχως. Ὁ πρῶτος πρακτικῶς χρησιμοποιήσιμος συσσωρευτῆς κατασκευάσθη ὑπὸ τοῦ Planté περὶ τὸ 1859. Εἶναι ὁ κατόπιν συσσωρευτῆς μολύβδου.

Κατὰ τὴν φόρτισιν τοῦ συσσωρευτοῦ γίνεται ἐντὸς αὐτοῦ μία χημικὴ ἀντίδρασις καὶ ἡ παρεχομένη ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ἀποθηκεύεται ὑπὸ μορφήν χημικῆς ἐνεργείας. Κατὰ τὴν ἐκφόρτισιν δι'

άλλης χημικής αντίδρασης ή άνωτέρω χημική ενέργεια μετατρέπεται εις ήλεκτρικήν.

Ό συσσωρευτής χαρακτηρίζεται από την απόδοσιν ρεύματος, ή όποία ίσοϋται μέ :

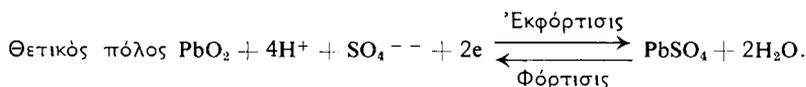
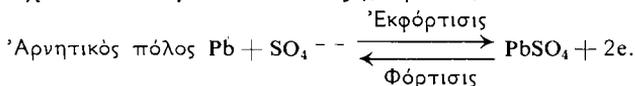
$$\text{Απόδοσις ρεύματος} = \frac{\text{Ποσόν ρεύματος έκφορτίσεως}}{\text{Ποσόν ρεύματος φορτίσεως}} \cdot 100 (\% / \text{o}) \quad (20)$$

καί από τò ποσόν ρεύματος, τò όποϊον δύναται νά χορηγήση συνολικώς, μέχρις ότου έκφορτισθῆ. Τò ποσόν αυτό μετρεΐται εις Άμπερώρια (Ah).

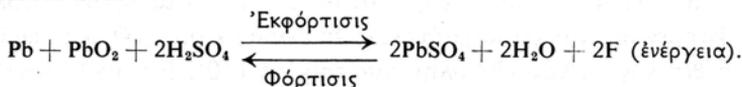
Επίσης έχει σημασίαν ή τάσις τοϋ συσσωρευτοϋ κατά την φόρτισιν καί έκφόρτισιν, καθώς καί ή έντασις τοϋ ρεύματος φορτίσεως καί έκφορτίσεως. Έδῶ τονίζεται ότι μεγάλαί έντάσεις φορτίσεως ή έκφορτίσεως όδηγοϋν εις ταχεϊαν καταστροφήν τοϋ συσσωρευτοϋ, δηλαδή εις άδυναμίαν νά χρησιμοποιηθῆ πάλιν. Σήμερον εις την πράξιν έχουν έξελιχθῆ δύο τύποι συσσωρευτῶν : Ό άνωτέρω συσσωρευτής Planté ή συσσωρευτής μολύβδου ή όξινος συσσωρευτής, διότι ώς ήλεκτρολύτης χρησιμοποιεΐται θεικόν όξύ, καί ό συσσωρευτής Edison ή συσσωρευτής νικελίου, σιδήρου ή άλκαλικός συσσωρευτής, έπειδή ό ήλεκτρολύτης του είναι καυστική σόδα (NaOH). Κατωτέρω έξετάζομε τούς δύο αυτούς τύπους συσσωρευτῶν.

Συσσωρευτής μολύβδου.

Ό συσσωρευτής μολύβδου, όταν είναι φορτισμένος καί λειτουργή ώς στοιχείον, άποτελεΐται από δύο πλάκας μολύβδου, έκ τῶν όποίων ή μία είναι καλυμμένη μέ στρώμα διοξειδίου τοϋ μολύβδου (PbO₂) (θετικός πόλος) καί ή άλλη μέ σπογγώδη μόλυβδον (άρνητικός πόλος). Καί αΐ δύο είναι έμβαπτισμένα έντός διαλύματος, τò όποϊον περιέχει θεικόν όξύ 20 — 30 % (ήλεκτρολύτης). Πρόκειται δηλαδή περί τοϋ στοιχείου Pb/H₂SO₄/PbO₂. Είς τò δοχείον αυτό γίνονται αΐ έξῆς δράσεις :



*Αρα ή συνολική δρᾶσις κατά τήν ἐκφόρτισιν ή φόρτισιν τοῦ συσσωρευτοῦ εἶναι :



*Η τάσις τοῦ συσσωρευτοῦ ἀνέρχεται περίπου εἰς 2 Volts. Οὕτω κατά τήν ἐκφόρτισιν ἑνός συσσωρευτοῦ μολύβδου καταναλίσκεται θεικόν ὀξύ καί σχηματίζεται θειικός μόλυβδος καί ὕδωρ. Ἐντιστρόφως κατά τήν φόρτισιν παράγεται θεικόν ὀξύ, μόλυβδος καί διοξειδίου τοῦ μολύβδου. Δι' αὐτό ἀπό τόν ἔλεγχον τῆς πυκνότητος τοῦ ὀξέος δυνάμεθα νά διαπιστώσωμε τήν κατάστασιν φορτίσεως τοῦ συσσωρευτοῦ.

Πρακτικῶς ή τάσις ἑνός συσσωρευτοῦ μολύβδου δίδεται ἀπό τόν τύπον :

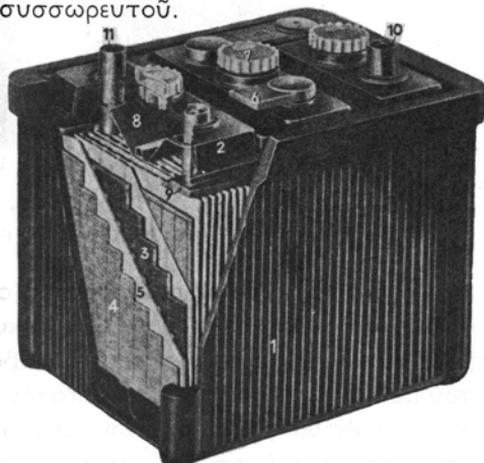
$$\text{H.E.Δ.} = 0,84 + \text{πυκνότης τοῦ ὀξέος}, \quad (21)$$

ὅπου H.E.Δ. ή H.E.Δ. τοῦ συσσωρευτοῦ.

*Ἐνα στοιχεῖον τοῦ ἀνωτέρω συσσωρευτοῦ κατασκευάζεται ἀπό θετικᾶς (PbO_2) καί ἀρνητικᾶς (Pb) πλάκας ἐναλλάξ, τοποθετημένας καί συνδεδεμένας ἐν παραλλήλῳ. Συνήθως εἰς τόν συσσωρευτήν συνδέονται περισσότερα στοιχεῖα ἐν σειρᾷ διὰ τήν παροχήν τῆς ἐπιθυμητῆς τάσεως (σχ. 6·6 α).

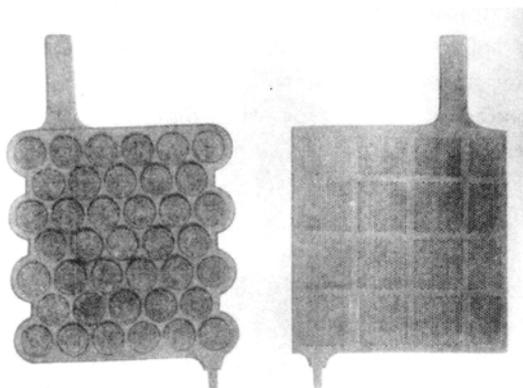
*Ἐνταῦθα (σχ. 6·6 α) παρατηροῦμε τρία στοιχεῖα συνδεδεμένα ἐν σειρᾷ, δηλαδή ὁ συσσωρευτής παρέχει τάσιν $2 \times 3 = 6 \text{ V}$.

Εἰς αὐτόν διακρίνεται τὸ ἔξωτερικόν δοχεῖον (1) (ἐκ πλαστικοῦ), πού περιέχει τὰ τρία στοιχεῖα (2), μία ἀπό τὰς ἀρνητικᾶς (4) καί μία ἀπό τὰς θετικᾶς (3) πλάκας, αἱ ὁποῖαι χωρίζονται ἀπό πορῶδες ὑλικόν (5), διὰ τήν ἀποφυγὴν βραχυκυκλωμάτων. Αἱ ἀρνητικαὶ πλάκες συνδέονται μεταξύ των καί με τόν ἀκροδέ-



Σχ. 6·6 α.
Συσσωρευτής μολύβδου.

κτην (11), αί δέ θετικάί με τόν άκροδέκτην (9), ό όποίος μέσω ένός έλάσματος μολύβδου (6) συνδέεται με τόν άρνητικόν πόλον τοῦ έπομένου στοιχείου (σύνδεσις έν σειρά) κ.ο.κ. Τέλος διακρίνεται ό θετικός πόλος τῆς όλης συστοιχίας (10). Είς κάθε δοχείον ύπάρχουν άνοίγματα (8), άπό όπου δύναται νά παρατηρηθῆ ἡ στάθμη τοῦ ἠλεκτρολύτου. Τά άνοίγματα φράσσονται διά διατρήτων πωμάτων. Διά τήν αύξησιν τῆς χωρητικότητος τῶν συσσωρευτῶν χρησιμοποιοῦνται διάφοροι τύποι πλακῶν (σχ. 6·6β).



Σχ 6·6β.

Δύο είδη πλακῶν έκ τῶν χρησιμοποιουμένων είς τούς συσσωρευτάς.

Οί τύποι τῶν πλακῶν, οί όποιοί είκονίζονται είς τό σχῆμα 6·6β, φέρουν κυψέλας, έντός δέ τῶν κυψελῶν τοποθετοῦνται ύπό μορφήν πάστας ό σπογγώδης μολύβδος (Pb) καί τό διοξειδίον τοῦ μολύβδου (PbO₂). Ἐπό τό ποσόν τῶν δύο αὐτῶν οὐσιῶν, ἄρα άπό τόν αριθμόν τῶν πλακῶν, αί όποίαι καθορίζουν τόν χῶρον όπου τοποθετοῦνται αί οὐσίαι, ἔξαρτάται ἡ χωρητικότης τοῦ συσσωρευτοῦ, τό όλικόν δηλαδή ποσόν τοῦ ρεύματος, τό όποίον δύναται νά χορηγήσῃ άπό τῆς έναρξεως μέχρι τῆς έκφορτίσεως του.

Φόρτισις τοῦ συσσωρευτοῦ.

Κατά τήν φόρτισιν ένός συσσωρευτοῦ άπομακρύνονται τά πώματα άπό τά δοχεία καί συνδέεται ό θετικός πόλος τῆς πηγῆς με τόν θετικόν πόλον τοῦ συσσωρευτοῦ καί ό άρνητικός πόλος τῆς πηγῆς με τόν άρνητικόν πόλον τοῦ συσσωρευτοῦ.

Ἡ φόρτισις δύναται νὰ γίνῃ εἴτε διὰ παροχῆς ρεύματος ὑπὸ σταθερὰν ἑξωτερικὴν τάσιν περίπου 3 V ἀνὰ κελλίον, εἴτε διὰ παροχῆς ρεύματος σταθερᾶς ἐντάσεως. Τὸ ρεῦμα τοῦτο δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίνει εἰς A τὸ 0,1 ἕως 0,2 τῆς χωρητικότητος τοῦ συσσωρευτοῦ εἰς Ἀμπερώρια. Δηλαδή ἕνας συσσωρευτῆς 100 Ah φορτίζεται μὲ ρεῦμα ἐντάσεως 10 — 20 A. Ἡ φόρτισις συνεχίζεται, μέχρις ὅτου ἡ τάσις φθάσῃ τὰ 2,3 V, ὅποτε ἀρχίζει συγχρόνως ἀθρόα ἔκλυσις φυσαλλίδων (ἠλεκτρόλυσις ὕδατος). Ἡ ὡς ἄνω τάσις 2 V τοῦ συσσωρευτοῦ παραμένει σχεδὸν σταθερά, μέχρι τῆς ἐκφορτίσεώς του. Πρὸς τὸ τέλος τῆς ἐκφορτίσεως ἡ τάσις πίπτει εἰς τὸ 1,75 V, ὅποτε ὁ συσσωρευτῆς πρέπει νὰ φορτισθῇ ἐκ νέου, ἄλλως ἢ τάσις πίπτει ἀποτόμως εἰς τὸ μηδέν.

Ἐδῶ πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἕνας φορτισμένος συσσωρευτῆς, ὁ ὁποῖος παραμένει ἀχρησιμοποίητος, χάνει περίπου 1% τοῦ φορτίου του καθημερινῶς. Ὡς ἐκ τούτου, ὅταν πρόκειται νὰ ἀποθηκευθοῦν ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα οἱ συσσωρευταί, φορτίζονται καλῶς, ἐν συνεχείᾳ δὲ ἀφαιρεῖται ὁ ἠλεκτρολύτης καὶ φυλάσσεται χωριστὰ εἰς δοχεῖον. Τέλος πλύνονται αἱ πλάκες τοῦ συσσωρευτοῦ δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ξηραίνονται. Διὰ νὰ τεθῇ εἰς λειτουργίαν, ἀρκεῖ εἰς τὸν ξηρὸν συσσωρευτὴν νὰ προστεθῇ ὁ ἠλεκτρολύτης.

Βλάβαι εἰς τοὺς συσσωρευτὰς μολύβδου.

Οἱ συσσωρευταί μολύβδου ἐμφανίζουν συχνὰ διαφόρους βλάβας, αἱ ὁποῖαι συνήθως ὀφείλονται εἰς κακὴν συντήρησιν ἢ κακὴν χρῆσιν.

Αἱ συνθηέστεραι βλάβαι εἶναι :

1) *Θεικώσεις.*

Κατ' αὐτὴν ἔχομε σχηματισμὸν ἐπὶ τῶν πλακῶν χονδρῶν κόκκων θειικοῦ μολύβδου εἰς μεγάλην ποσότητα. Ἐπειδὴ ὁ θεικὸς μολύβδος λαμβάνει αὐτὴν τὴν μορφήν, δὲν δύναται νὰ ὀξειδωθῇ εἰς PbO_2 ἢ νὰ ἀναχθῇ εἰς Pb, λόγω τοῦ ὅτι δὲν διαλύεται εὐκόλως, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττωσιν τῆς χωρητικότητος τοῦ συσσωρευτοῦ. Διὰ νὰ διορθωθῇ ἡ βλάβη, ἐκκενοῦται ὁ συσσωρευ-

τῆς ἀπὸ τὸ θειικὸν ὄξύ καὶ πληροῦται μὲ ὕδωρ. Οὕτω παραμένει ἐπὶ μίαν ὥραν περίπου καὶ ἐν συνεχείᾳ φορτίζεται, μέχρις ὅτου ἡ τάσις καὶ ἡ πυκνότης τοῦ ἠλεκτρολύτου παραμένουν σταθεραί. Ἐν συνεχείᾳ ἐκκενοῦμε τὸν ἠλεκτρολύτην καὶ τὸν ἀντικαθιστοῦμε μὲ ἄλλον (θειικὸν ὄξύ) κανονικῆς πυκνότητος. Ἡ διόρθωσις αὕτῃ δὲν ἐπιτυγχάνει πάντοτε.

Ἡ θειίκωσις ἐμφανίζεται, ὅταν ὁ συσσωρευτῆς παραμείνῃ ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα μερικῶς ἢ ὀλικῶς ἀφόρτιστος. Ἐπίσης μερικὴ θειίκωσις τοῦ ἀνωτέρου μέρους τῶν πλακῶν ἐμφανίζεται, ὅταν ἡ στάθμη τοῦ ἠλεκτρολύτου δὲν τηρῆται ὑπεράνω τῆς ἄνω ἐπιφανείας τῶν πλακῶν.

2) Διόγκωσις τῶν πλακῶν.

Ἐμφανίζεται μετὰ μίαν ὑπερφόρτισιν ἢ ἀντιθέτως μετὰ μίαν παρατεταμένην ἐκφόρτισιν. Ἐπίσης δύναται νὰ ἐμφανισθῇ μετὰ ἀπὸ πολλαπλᾶς φορτίσεις (παρατεταμένη χρησιμοποίησις). Ἐδῶ αἱ πλάκες παραμορφοῦνται καὶ αὐξάνουν εἰς ὄγκον, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἔλθουν εἰς ἐπαφὴν μεταξὺ των ἢ ἀκόμη καὶ νὰ θραύσουν τὸ δοχεῖον τοῦ συσσωρευτοῦ.

3) Ἀποκόλλησις τῶν ἐνεργῶν οὐσιῶν (Pb , PbO_2).

Ἡ βλάβη αὕτῃ προκαλεῖται, ὅταν παραταθῇ ἐπὶ μακρὸν ἢ φόρτισις, ὅποτε ὑπάρχει ἀθρόα ἐκκλισις φυσολλίδων, αἱ ὁποῖαι ἀποκολλοῦν τὰς οὐσίας. Ἐπομένως πρέπει οἱ συσσωρευταὶ νὰ φορτίζωνται πολὺ προσεκτικὰ, ἐπὶ πλέον δὲ νὰ χρησιμοποιῆται ὑαλοβάμβαξ μεταξὺ τῶν πλακῶν ὡς διαχωριστικὴ ὕλη, ὁ ὁποῖος καὶ συγκρατεῖ μηχανικῶς τὰς οὐσίας.

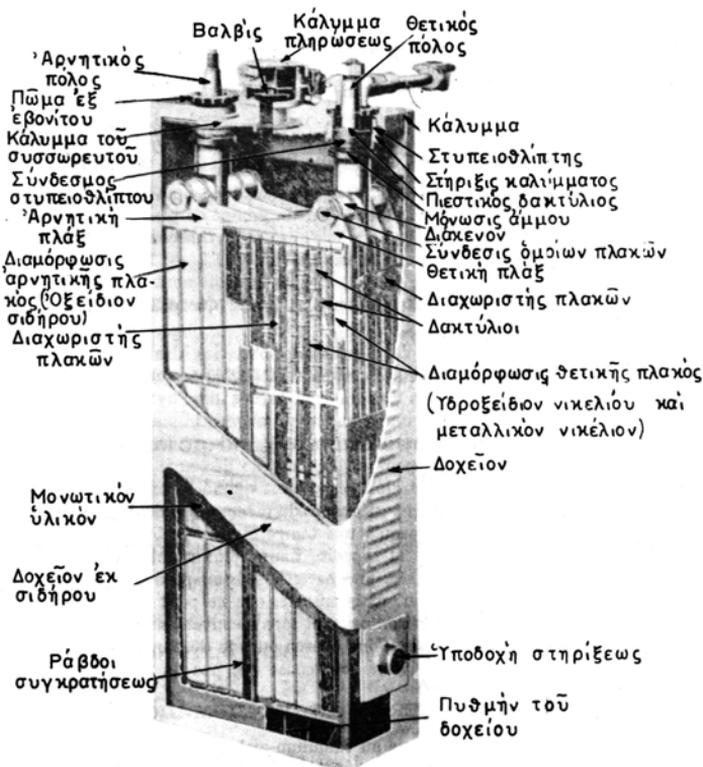
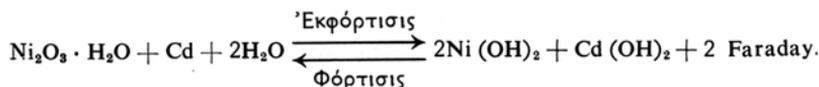
4) Πήξις τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Εἰς ἀφορτίστους συσσωρευτὰς πῆζει ὁ ἠλεκτρολύτης εἰς θερμοκρασίαν περίπου — 8°C.

Αὐτὸ δὲν συμβαίνει εἰς φορτισμένον συσσωρευτήν, ὅπου ἡ πυκνότης τοῦ ἠλεκτρολύτου εἶναι 1,28, διότι τὸ σημεῖον πήξεως εἶναι τότε — 70°C. Ὡς ἐκ τούτου, κατὰ τὸν χειμῶνα, ἀπαιτεῖται ὁ συσσωρευτῆς νὰ παραμείνῃ φορτισμένος.

Συσσωρευτής νικελίου.

Ο συσσωρευτής νικελίου (άλλως συσσωρευτής Edison ή αλκαλικός συσσωρευτής) περιέχει ένα σύστημα, το οποίο αποτελείται: α) από νικέλιον λεπτῶς διαμερισμένον καὶ ὀξειδιον τοῦ νικελίου, β) καυστικὸν κάλιον 21 % μὲ προσθήκην μικρᾶς ποσότητος ὕδροξειδίου τοῦ λιθίου καὶ γ) λεπτῶς διαμερισμένον σίδηρον ἢ κάδμιον (σχ. 6·6 γ). Ἡ συνολικὴ ἀντίδρασις φορτίσεως — ἐκφορτίσεως εἶναι:



Σχ. 6·6 γ.
Συσσωρευτὴς νικελίου.

Ἡ τάσις τοῦ συσσωρευτοῦ νικελίου εἶναι 1,30 V, ἐνῶ, ὅταν χρησιμοποιηῖται σίδηρος ἀντὶ καδμίου, εἶναι 1,35 V. Ἡ τάσις φορτίσεως εἶναι : 1,6 — 1,8 V, ἡ δὲ ἀπόδοσις ρεύματος ἀνέρχεται περίπου εἰς 72%.

6·7 Ἐφαρμογαὶ καὶ πλεονεκτήματα τῶν διαφορῶν τύπων συσσωρευτῶν.

Οἱ ὀξινοὶ συσσωρευταὶ ἔχουν τὸ πλεονέκτημα ὅτι παρουσιάζουν ὑψηλοτέραν τάσιν ἀπὸ ὅ,τι οἱ ἀλκαλικοὶ συσσωρευταὶ (2 Volt ἔναντι 1,30), καθὼς ἐπίσης καὶ μεγαλυτέραν ἀπόδοσιν ρεύματος (90% ἔναντι 72%).

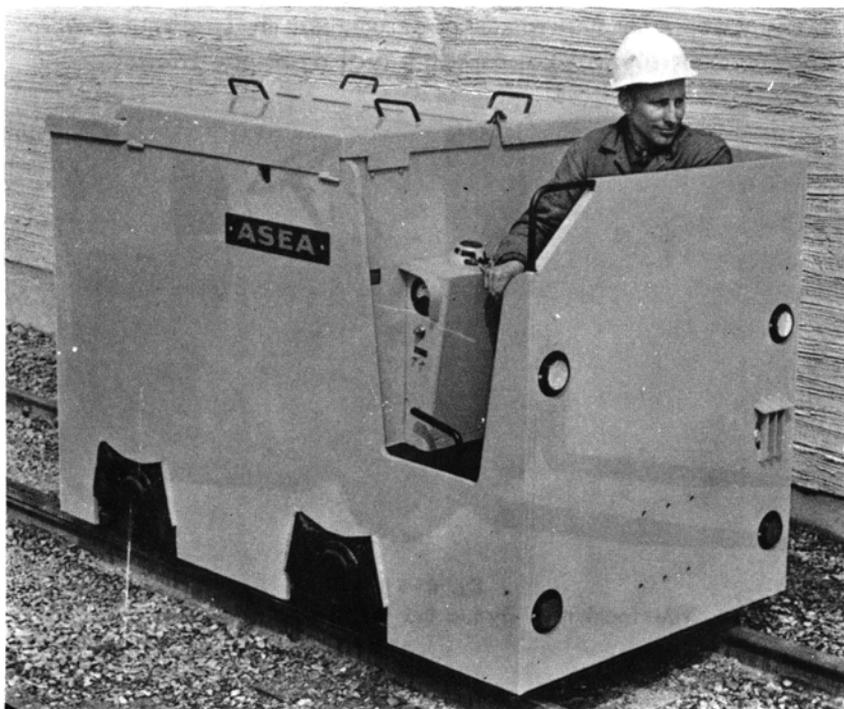
Κύριον μειονέκτημα εἶναι τὸ μεγαλύτερον βᾶρος καὶ ἡ εὐαισθησία των, ὅταν τὸ διάλυμα τοῦ ἠλεκτρολύτου περιέχη προσμίξεις ἰδίως βαρέων μετάλλων.

Οἱ ἀλκαλικοὶ συσσωρευταὶ πλεονεκτοῦν ἐπίσης, ἐπειδὴ εἶναι σταθερώτεροι ἔναντι ἀποτόμων κρούσεων, ἀπαιτοῦν μικροτέραν ἐπιβλεψιν, δηλαδὴ δὲν παθαίνουν τίποτε καὶ ἂν ἀκόμη ἀφεθοῦν ἀφόρτιστοι ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα, καὶ ἔχουν μεγαλύτερον χρόνον ζωῆς.

Εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἀλκαλικῶν ἀνήκει ἐπίσης ὁ συσσωρευτῆς ἀργύρου - ψευδαργύρου, ὁ ὁποῖος ἔχει τὰ πλεονεκτήματα : μικρὸν βᾶρος καὶ ἰκανότητα παροχῆς ρεύματος μεγάλης ἐντάσεως.

Καὶ οἱ δύο τύποι συσσωρευτῶν χρησιμοποιοῦνται εὐρύτατα, λ.χ. εἰς τὰ αὐτοκίνητα, διὰ τὴν παροχὴν ρεύματος, διὰ τὴν ἐκκίνησιν καὶ τὸν φωτισμόν. Γενικῶς διὰ τὸν φωτισμόν παντὸς εἶδους μέσων μεταφορᾶς (ἀεροπλάνα, σιδηροδρομικὰ ὀχήματα κ.λπ.), καθὼς καὶ διὰ τὴν ἐκκίνησιν παντὸς εἶδους κινητῶν ἐσωτερικῆς καύσεως ὡς καὶ ἀεριοστροβίλων. Ἐπίσης χρησιμοποιοῦνται εἰς ἠλεκτροκίνητα ὀχήματα μικρᾶς ἀκτίνοσ δράσεως διὰ τὴν μεταφορὰν ἐμπορευμάτων ἢ ὑλικῶν ἐντὸς σιδηροδρομικῶν σταθμῶν (σχ. 6·7 α, 6·7 β καὶ 6·7 γ).

Εἰς πολλὰ ὄρυχεῖα, ὅπου εἶναι ἐπικίνδυνον νὰ ὑπάρχη 3ος ἀγωγὸς διὰ τὴν παροχὴν ἠλεκτρικῆς τάσεως, χρησιμοποιοῦνται ἠλεκτροκίνητα ὀχήματα ἐπὶ σιδηροτροχῶν. Προσέτι τὰ ὑποβρύ-



Σχ. 6·7 α.

Ήλεκτροκίνητον ὄχημα ὄρυχειού.

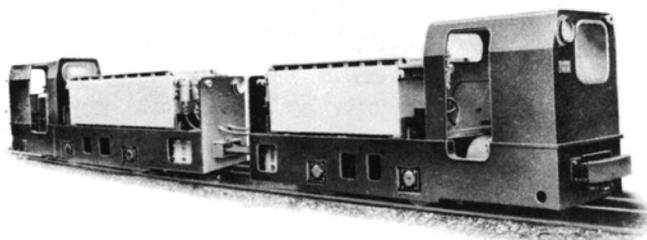
για χρησιμοποιοῦν ἀποκλειστικῶς συσσωρευτὰς διὰ τὴν κίνησιν των ὑπὸ τὸ ὕδωρ. Οἱ συσσωρευταὶ αὐτοὶ φορτίζονται μέσω μηχανῶν ἐσωτερικῆς καύσεως, ὅταν τὸ σκάφος πλῆθι ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Ἄλλη σπουδαιοτάτη ἐφαρμογὴ τῶν συσσωρευτῶν εἶναι ἐκεῖ ὅπου ἀπαιτεῖται συνεχῆς παροχὴ ἡλεκτρικῆς τάσεως, ἀκόμη καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν βλάβης τοῦ κεντρικοῦ δικτύου. Π.χ. εἰς τὴν σηματοδότησιν τῶν σιδηροδρομικῶν συρμῶν, εἰς τὰ τηλεφωνικὰ κέντρα, φωτισμοὺς χειρουργείων καὶ μεγάλων δημοσίων κτηρίων, ἐργοστασίων κ.λπ. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς παραλλήλως μὲ τὸ τροφοδοτικὸν δίκτυον τοῦ ρεύματος πόλεως ὑπάρχει καὶ δίκτυον τροφοδοτούμενον ὑπὸ συσσωρευτῶν, τὸ ὁποῖον τίθεται αὐτομάτως εἰς λειτουργίαν, μόλις διακοπῇ τὸ ρεῦμα τῆς πόλεως. Τέλος οἱ συσσωρευταὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν τροφο-

δότησιν φορητῶν ἠλεκτρικῶν συσκευῶν καὶ εἰς ἐπιστημονικὰ ἐργαστήρια ὡς εὐθηναὶ καὶ ἀπλάϊ πηγαὶ σταθερᾶς τάσεως.



Σχ. 6·7β.

Ἡλεκτροκίνητον ὄχημα διὰ τὴν ἀνύψωσιν βαρῶν.



Σχ. 6·7γ.

Δίδυμος βαρεῖα ἠλεκτράμαξα μεταλλείου βάρους 24 ton καὶ ἐλκτικῆς δυνάμεως 4,5 ton.

6·8 Ἐρωτήσεις.

1. Ποῖαι αἱ διαφοραὶ μεταξύ γαλβανικοῦ στοιχείου καὶ κελίου ἠλεκτρολύσεως;
2. Τί εἶναι κανονικὰ στοιχεῖα;
3. Περιγράψατε ἓνα ξηρὸν στοιχεῖον (Leclanché).
4. Εἰς τί διαφέρει ἓνα ἀπλοῦν στοιχεῖον ἀπὸ ἓνα συσσωρευτήν;

5. Πόσα εἶδη συσσωρευτῶν χρησιμοποιοῦνται σήμερον;
6. Ποῖαι αἱ δράσεις κατὰ τὴν φόρτισιν καὶ ἐκφόρτισιν συσσωρευτοῦ μολύβδου;
7. Ποῖαι αἱ συνήθεις βλάβαι τῶν συσσωρευτῶν καὶ πῶς προλαμβάνονται ἢ ἐπανορθοῦνται;
8. Ποῖαι αἱ χρήσεις τῶν συσσωρευτῶν;
9. Ποῖα τὰ πλεονεκτήματα καὶ μειονεκτήματα τῶν διαφόρων τύπων συσσωρευτῶν;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7

Δ Ι Α Β Ρ Ω Σ Ι Σ

7·1 Γενικά.

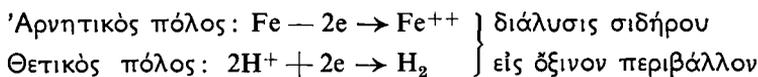
Ὑπὸ τὸν ὄρον «διάβρωση» δὲν ἐννοοῦμε μόνον τὴν σκωρίασιν τοῦ σιδήρου, ἀλλὰ καὶ τὴν γενικὴν αἰτίαν φθορᾶς καὶ καταστροφῆς τῶν περισσοτέρων βιομηχανικῶν καὶ φυσικῶν ὑλικῶν. Αἱ καταβαλλόμεναι προσπάθειαι ὁμως στρέφονται εἰς τὴν προστασίαν κυρίως τοῦ σιδήρου ἐκ τῆς διαβρώσεως, ἐπειδὴ εἶναι τὸ πλέον διαδεδομένον ὑλικὸν κατασκευῆς.

Ὑπελογίσθη ὅτι εἰς τὰς Ἑνωμένας Πολιτείας αἱ ζημίαι λόγῳ τῆς διαβρώσεως ἀνέρχονται εἰς 5,5 δισεκ. δολλάρια ἐτησίως. Αἱ δαπάναι αὐξάνονται μὲ τὴν ἐκβιομηχανοποίησιν μιᾶς χώρας. Εἰς τὰς ζημίας τῆς διαβρώσεως δὲν περιλαμβάνεται μόνον ἡ ἀξία τοῦ μετάλλου, τὸ ὅποιον χάνεται ὡς σκωρία, ἀλλὰ πολλὰς φορές καὶ ἡ δαπάνη ἀντικαταστάσεως ὀλοκλήρων τμημάτων ἐγκαταστάσεων λόγῳ μερικῆς ἢ ὀλικῆς βλάβης.

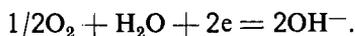
7·2 Ἡλεκτροχημικὴ θεωρία τῆς διαβρώσεως.

Ὡς γνωστὸν (παράγρ. 1·5), κάθε μέταλλον τείνει νὰ δώσῃ ἰόντα εἰς ὕδατικὸν διάλυμα καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐπὶ τοῦ μετάλλου ἐλευθερώνονται ἀντίστοιχα ἠλεκτρόνια. Δημιουργεῖται ἐπομένως ἓνα ἠλεκτρικὸν κύκλωμα καὶ ἡ διάβρωση προχωρεῖ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν παρουσία ὑγρασίας. Τὸ φαινόμενον δηλαδὴ τῆς διαβρώσεως τελεῖται ὄχι χημικῶς ἀλλὰ ἠλεκτροχημικῶς.

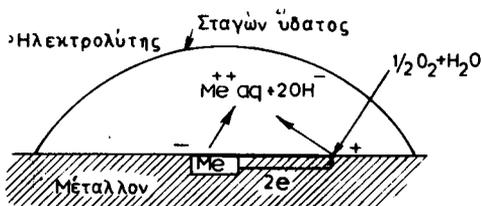
Χαρακτηριστικὸν διὰ τὴν ἠλεκτροχημικὴν διάβρωσιν εἶναι ἡ μεταφορὰ ἠλεκτρικῶν φορτίων (ἰόντα, ἠλεκτρόνια) μέσω τῆς διεπιφανείας μετάλλου/μέσου καὶ ἡ ὡς ἐκ τούτου παραγωγὴ ἠλεκτρικῶν ρευμάτων καὶ δυναμικῶν. Τὸ σημεῖον διαλύσεως τοῦ μετάλλου (τοπικῶς) δὲν συμπίπτει μὲ τὸ σημεῖον καταναλώσεως τῶν παραγομένων ἠλεκτρονίων, διότι ὑπάρχει σαφὴς ἀπόστασις ἔστω καὶ μερικῶν ἀτόμων ἐκεῖ ὅπου γίνονται τὰ δύο φαινόμενα. Δημιουργοῦνται δηλαδὴ δύο τοπικὰ ἡμιστοιχεῖα καὶ διὰ τὸν σίδηρον λ.χ. γίνονται αἱ ἑξῆς δράσεις:



ἢ παρουσία ὀξυγόνου

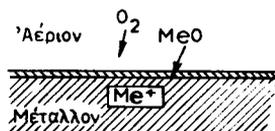


Εἰς τὸ σχῆμα 7·2 α φαίνεται ἡ ὅλη δρᾶσις κατὰ τὴν διά-



Σχ. 7·2 α.

Παράδειγμα διαβρώσεως μετάλλου εἰς τὸν ἀέρα παρουσία ὑγρασίας.



Σχ. 7·2 β.

Παράδειγμα διαβρώσεως μετάλλου εἰς τὸν ἀέρα ἄνευ ὑγρασίας.

βρωσιν μετάλλου ἀπὸ διάλυμα, ποῦ περιέχει ὀξυγόνου. Ἐδῶ τὸ ρεῦμα ἠλεκτρονίων κινεῖται ἐντὸς τοῦ μετάλλου καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ κύκλωμα κλείει διὰ κινήσεως τῶν ἰόντων ἐκτὸς τοῦ μετάλλου, ἡ ὁποία γίνεται εἰς διαλύματα ἢ εἰς περιπτώσεις παρουσίας ὑγρασίας. Διάβρωσις δυνατὸν νὰ γίνῃ καὶ ἄνευ ὑγρασίας εἰς θερμαινόμενα τμήματα μετάλλων (σχ. 7·2 β) δι' ἀπλῆς χημικῆς ὁδοῦ, ὅπου μέσω τῆς ἀντιδράσεως $\text{Me} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}$ σχηματίζεται ὀξείδιον τοῦ μετάλλου.

Οὕτως ἡ ὀξειδωσις π.χ. τοῦ σιδήρου γίνεται ὡς ἑξῆς: Διὰ τῆς ἐπιδράσεως ὀξυγόνου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ σιδήρου δημιουργεῖται τὸ ὀξείδιον τοῦ σιδήρου εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ μετάλλου. Ἐν συνεχείᾳ ἰόντα τοῦ σιδήρου ὀδεύουν πρὸ τὰ ἔξω, μέσω τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τοῦ ὀξειδίου, ὅπου συναντοῦν τὸ O_2 καὶ δημιουργοῦν περαιτέρω ὀξείδιον (σχ. 7·2 β). Οὕτω τελικῶς μία ράβδος μετὰ τὴν ὀξειδωσίαν τῆς ἔχει μεγαλύτερον πάχος ἀπὸ τὸ ἀρχικόν.

7·3 Προστασία εκ τῆς διαβρώσεως διὰ βαφῆς καὶ διὰ μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων.

Διὰ νὰ μὴ ὑποστῆ διάβρωσιν ἓνα ὑλικόν, δὲν πρέπει νὰ γίνῃ ἡ ἀντίδρασις τῆς διαβρώσεως. Ἐν γένει διὰ νὰ ἀντιμετωπίσουν τὴν διάβρωσιν καλύπτουν τὴν εὐαίσθητον ἐπιφάνειαν μὲ προστατευτικὸν στρώμα. Τοῦτο γίνεται εἴτε διὰ βαφῆς τῆς ἐπιφανείας εἴτε δι' ἀποθέσεως μεταλλικοῦ ἐπιθέματος.

Ἡ βαφή συνίσταται εἰς τὴν κάλυψιν τοῦ ὑλικοῦ διὰ χρωμάτων, τὰ ὁποῖα ἔχουν μεγάλην ἠλεκτρικὴν ἀντίστασιν καὶ καλυπτικὴν ἰκανότητα, ὥστε νὰ δημιουργοῦν στρώμα ὁμοίομορφον καὶ συμπαγές. Ἐὰν ἀφθεοῦν ὅπαι εἰς τὸ καλυπτικὸν στρώμα, ἐπιτρέπουν τὴν διάβρωσιν, ἡ ὁποία ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα νὰ καταστραφῇ ἡ συνεκτικότης χρώματος - μετάλλου. Τελικῶς ἀποφλοιούται ἀπὸ τὸ χρῶμα τὸ μέταλλον.

Διὰ τὴν προστατευτικὴν βαφὴν χρησιμοποιοῦνται τὰ διάφορα ἐλαιοχρώματα καὶ κυρίως τὸ μίνιον (Pb_3O_4) (ἐπιτεταρτοξείδιον τοῦ μολύβδου). Τοῦτο πολλάκις διὰ διακοσμητικούς λόγους καλύπτεται μὲ ἄλλα ἐλαιοχρώματα.

Τὰ μεταλλικὰ ἐπιθέματα ἀποτίθενται εἴτε ἠλεκτρολυτικῶς (γαλβανοστεγία) (παράγρ. 5·1) εἴτε δι' ἄλλων μεθόδων καὶ εἶναι ἢ εὐγενέστερα τοῦ προστατευομένου μετάλλου ἢ ἀγενέστερα ἀλλὰ παθητικὰ (π.χ. Cr). Ἐφ' ὅσον εἶναι εὐγενέστερα τοῦ προστατευομένου μετάλλου, πρέπει νὰ εἶναι συμπαγῆ, ὥστε νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἐπικοινωνία τοῦ μετάλλου μὲ τὸ διαβρωτικὸν περιβάλλον (ἐπιχάλκωσις, ἐπιχρύσωσις). Εἰς τὰ παθητικὰ μεταλλικὰ ἐπιθέματα ἀνήκει τὸ χρῶμιον, εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὁποίου σχηματίζεται τὸ συμπαγές ὀξειδιον τοῦ χρωμίου. Τοῦτο ἐμποδίζει τὴν περαιτέρω προσβολὴν τοῦ μετάλλου ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον. Ἐὰν τὸ ἐπίθεμα ἐν γένει καταστραφῇ τοπικῶς (γδάρσιμος) καὶ τὸ μέταλλον ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ διαβρωτικὸν περιβάλλον, τότε δημιουργεῖται στοιχεῖον, τοῦ ὁποίου ἀρνητικὸς πόλος εἶναι τὸ προστατευόμενον μέταλλον, ἐφ' ὅσον εἶναι ἀγενέστερον ἀπὸ τὸ ἐπίθεμα. Οὕτως ἡ διάβρωσις τοῦ μετάλλου ἐπιταχύνεται καὶ ἀντὶ προστασίας ἔχομε καταστροφὴν. Εἶναι ὅμως δυνατὸν, ὡς γνωστόν, τὸ μεταλλικὸν ἐπίθεμα νὰ εἶναι ἀγενέστερον ἀπὸ τὸ μέταλλον, π.χ. ἐπιψευδαργύρωσις τοῦ σιδήρου (τενεκές). Ἐδῶ, ἂν τὸ

έπιθεμα δέν είναι συμπαγές ή άν καταστραφή τοπικῶς, δημιουργείται στοιχείον μέ θετικόν πόλον τὸ βασικόν μέταλλον. Οὕτω καταστρέφεται τὸ έπιθεμα έκ ψευδαργύρου καί προστατεύεται ὁ σίδηρος. Θυσιάζεται δηλαδή τὸ έπιθεμα πρὸς σωτηρίαν τοῦ προστατευομένου μετάλλου.

7·4 Καθοδική προστασία.

Ὡς γνωστόν, κατὰ τήν διάβρωσιν ένὸς μετάλλου δημιουργείται τοπικόν γαλβανικόν στοιχείον (παράγρ. 7·2). Εἰς τήν περιοχήν τοῦ άρνητικοῦ πόλου τοῦ στοιχείου έχομε διάλυσιν, πρὸς άποφυγήν τῆς ὁποίας συνδέομεν άγωγιμὸς τὸ στοιχείον αὐτὸ μέ άλλον στοιχείον άγενέστερον (πλέον ήλεκτροαρνητικόν). Τότε, τὸ πρὸς προστασίαν μέταλλον εἰς τὸ νέον σχηματιζόμενον στοιχείον εἶναι κάθοδος, δηλαδή θετικός πόλος τοῦ στοιχείου (ὅπου δηλαδή δέν γίνεται διάλυσις) (παράγρ. 1·7). Ἐφ' έτέρου, τὸ άγενέστερον μέταλλον διαλύεται μέ τήν πάροδον τοῦ χρόνου (θυσιαζόμενον ήλεκτρόδιον) καί δι' αὐτὸ πρέπει νά άντικαθίσταται άπό καιροῦ εἰς καιρόν. Λαμβάνεται πρόνοια ή άντικατάστασις του νά εἶναι εύχερής. Ἡ μέθοδος αὐτή χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τήν προστασίαν λεβήτων, θερμοσιφώνων καί πλοίων. Ὡς θυσιαζόμενα υλικά χρησιμοποιοῦνται μαγνήσιον καί κράματα τούτου, ψευδάργυρος ή κράματα άλουμινίου.

Ὅμοια άποτελέσματα έχομε μέ μίαν βοηθητικήν άνοδον άπό εύγενές καί μή ὀξειδούμενον υλικόν (γραφίτης, πλάτινα, έπιπλατινωμένον τιτάνιον). Τὸ πρὸς προστασίαν μέταλλον συνδέεται μέ τὸν άρνητικόν πόλον μιᾶς πηγῆς συνεχοῦς ρεύματος, τοῦ ὁποίου ή τάσις εἶναι ίκανή νά άποτρέπη τήν ὀξειδωσιν. Ἡ έν λόγω τάσις πρέπει νά εἶναι τουλάχιστον ίση καί αντίθετος πρὸς τήν τάσιν διαβρώσεως τοῦ μετάλλου. Τάσις δέ διαβρώσεως εἶναι ή τάσις, πού άναπτύσσεται μεταξύ μετάλλου — διαβρωτικοῦ περιβάλλοντος, ὅταν τὸ μέταλλον διαβιβρώσκεται άπροστατέυτον. Μέ τήν εφαρμογήν αὐτήν τῆς άντιθέτου τάσεως γίνεται εἰς τὸ μέταλλον άναγωγή καί έπομένως προστασία. Ἡ άπαιτουμένη τάσις τῆς πηγῆς δέν ύπερβαίνει συνήθως τὰ 10 Volts. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς προστατεύονται κυρίως άγωγοί πετρελαίου (Pipe Lines) ύπόγειοι ή ύποθαλάσσιοι καί γενικῶς άγωγοί μεγάλου μήκους.

7·5 Διάβρωση εκ παρασιτικών ρευμάτων.

Είναι δυνατόν, ιδίως εις εγκαταστάσεις εντός τῶν πόλεων, νὰ παρουσιασθοῦν διαβρώσεις « ἀπὸ τὰ παρασιτικά ρεύματα », π.χ. εις μίαν ἐγκατάστασιν ἠλεκτρικοῦ τροχιοδρόμου (τράμ) ἢ σιδηροδρόμου (σχ. 7·5 α),

Ἡ ἐπιστροφή τοῦ ρεύματος γίνεται ἐδῶ (σχ. 7·5 α) διὰ τῆς σιδηροτροχιᾶς, ἡ ὁποία δὲν εἶναι μονωμένη ὡς πρὸ τὸ ἔδαφος.



Σχ. 7·5 α.

Διάβρωση λόγω παρασιτικῶν ρευμάτων.

Δυνατόν παραλλήλως πρὸς τὴν σιδηροτροχιάν νὰ ὑπάρχη ἄλλος μεταλλικὸς ἄγωγός (π.χ. ὕδατος) καὶ ἡ σιδηροτροχιὰ νὰ παρουσιάσῃ διακοπὴν εἰς κάποιον σημεῖον. Τότε τὸ ρεῦμα διὰ τοῦ ὑγροῦ ἐδάφους ὁδεύει εὐκολώτερον μέσω τοῦ μεταλλικοῦ ἄγωγου καὶ ἔτσι ὁ ἄγωγός διαβιβρώσκειται τοπικῶς ἐντονώτερον. Προστασία γίνεται δι' ἐπιμελοῦς συνδέσεως τῶν σιδηροτροχιῶν καὶ ἠλεκτρικῆς μονώσεως τῶν ἄγωγῶν.

Ἐπίσης παρασιτικά ρεύματα δημιουργοῦνται καὶ εἰς τὸν σιδηροῦν ὄπλισμόν τῶν κτηρίων ἀπὸ ὠπλισμένον σκυρόδεμα (béton armé) καὶ ὀφείλονται εἰς τὴν ἠλεκτρικὴν ἐγκατάστασιν τοῦ κτηρίου.

7·6 Ἐρωτήσεις.

1. Τί καλεῖται διάβρωση;
2. Ἀναφέρατε τρόπους προστασίας ἐκ τῆς διαβρώσεως.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8

Η Λ Ε Κ Τ Ρ Ο Θ Ε Ρ Μ Ι Α

8 · 1 Γενικά.

Ἡ ἠλεκτροθερμία ἐξετάζει τὴν παραγωγὴν βιομηχανικῶν προϊόντων μὲ ἔμμεσον χρησιμοποίησιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Τοῦτο χρησιμεύει μόνον ὡς πηγὴ τῆς θερμότητος, ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται διὰ νὰ τελεσθῇ μία χημικὴ ἀντίδρασις.

Ἡ μετατροπὴ τοῦ ρεύματος εἰς θερμότητα γίνεται ἐντὸς καταλλήλου φούρνου ἢ καμίνου (φαινόμενον Joule). Εἶναι ὁ καλούμενος *ἠλεκτρικὸς φούρνος*. Τὸν πρῶτον πρακτικῶς χρησιμοποιήσιμον ἠλεκτρικὸν φούρνον κατασκεύασε τὸ ἔτος 1876 ὁ W. Siemens. Σχετικῶς δοκιμαί εἶχαν γίνεи πολὺ ἐνωρίτερον. Ἦδη τὸ 1800 ὁ Davy ἐχρησιμοποίησε τὸ τόξον ἀνθρακος, ἐνῶ τὸ 1839 ὁ Hare παρεσκεύασε ἀσβέστιον, ἀνθρακασβέστιον καὶ γραφίτην τῇ βοήθειᾳ ἠλεκτρικοῦ φούρνου. Ἡ κατασκευὴ ἠλεκτρικῶν φούρνων δὲν ἦτο δυνατὸν νὰ πραγματοποιηθῇ ἐνωρίτερον λόγῳ μὴ ὑπάρξεως ἐπαρκοῦς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας. Τὸ πρόβλημα ἐλύθη μὲ τὴν κατασκευὴν τῆς δυναμοηλεκτρικῆς μηχανῆς.

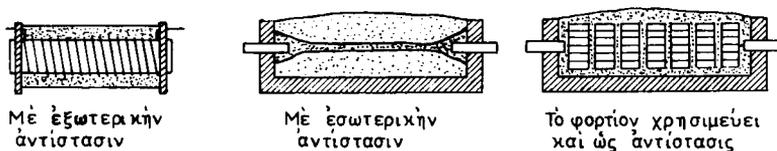
Ἡ θέρμανσις τοῦ φούρνου δι' ἠλεκτρικοῦ ρεύματος παρουσιάζει σαφῆ πλεονεκτήματα ἐναντι τῆς ἀντιστοίχου διὰ καύσεως, διότι διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἔχομεν : α) Παραγωγὴν θερμότητος εἰς τὸ σημεῖον ἀκριβῶς πού αὐτὴ ἀπαιτεῖται, β) εὐκολωτέραν ρύθμισιν θερμοκρασίας, γ) ἀπουσίαν προϊόντων καύσεως. Δι' αὐτὸ φούρνος μὲ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα χρησιμοποιεῖται ἐκεῖ, ὅπου ἀπαιτεῖται ὑψηλοτέρα θερμοκρασία, π.χ. παραγωγή ἀνθρακασβεστίου (CaC_2), ἀνθρακοπυριτίου (SiC), γραφίτου, καθὼς καὶ εἰς ὠρισμένας μεταλλουργίας. Ἐπίσης εἰς τὴν κατασκευὴν ἐμαγέ, εἰς τὴν δευτέραν ἔψησιν πορσελάνης μετὰ τὴν διακόσμησιν κ.λπ. Κατωτέρω περιγράφονται οἱ κυριώτεροι τύποι τῶν ἐν χρήσει ἠλεκτρικῶν φούρνων (καμίνων).

8 · 2 Τύποι ἠλεκτρικῶν καμίνων.

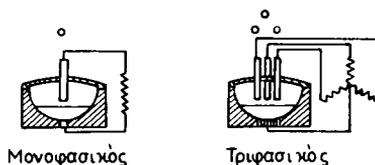
Αἱ χρησιμοποιούμεναι κάμινοι κατατάσσονται εἰς τρεῖς μεγάλας κατηγορίας :

- α) Καμίνοους δι' ἀντιστάσεως.
 β) Καμίνοους δι' ἠλεκτρικοῦ τόξου.
 γ) Ἐπαγωγικὰς καμίνοους.

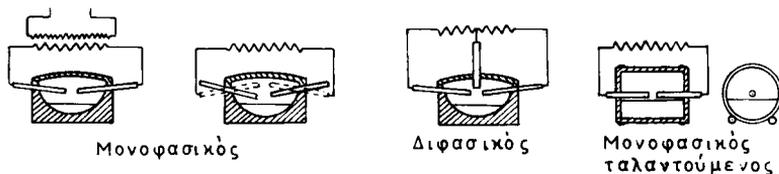
Εἰς τὸν Πίνακα 11 παρέχονται αἱ διάφοροι παραλλαγὰὶ διὰ κάθε κατηγορίαν. Εἰς τὰ σχήματα 8·2α, 8·2β, 8·2γ καὶ 8·2δ, διακρίνονται διάφοροι τύποι καμίνων.



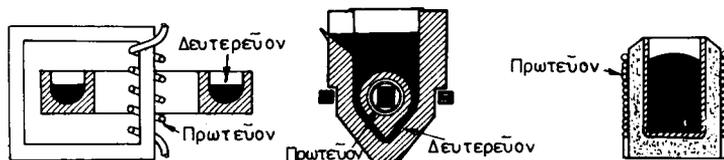
Σχ. 8·2α.
Κάμινοι δι' ἀντιστάσεως.



Σχ. 8·2β.
Κάμινοι ἀμέσου τόξου.



Σχ. 8·2γ.
Κάμινοι ἐμμέσου τόξου.



Σχ. 8·2δ.
Κάμινοι ἐπαγωγικοί.

Π Ι Ν Α Κ Σ 11

Τύποι ηλεκτρικών καμίνων

I. Κάμινι αντιστάσεως :

A. Ή προς θέρμανσιν ουσία χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντίστασις.

1. Στερεὰ σώματα (ὡς ἀντιστάσεις)

α) μεταλλικαὶ ράβδοι,

β) ἄνθραξ ἢ γραφίτης (κάμινι διὰ παραγωγὴν ἠλεκτροδίων γραφίτου).

2. Ὑγρά (ὡς ἀντιστάσεις)

α) ὕδωρ (παραγωγὴ ἀτμοῦ)

β) τετηγμένοι ἠλεκτρολύται (παράγρ. 3·15).

B. Βοηθητικὰ στοιχεῖα ὡς ἀντιστάσεις.

1. Μεταλλικὰ σύρματα (κράματα χρωμονικελίνης ἢ μολυβδένιον ἢ πλάτινα)

2. Χυταὶ μεταλλικαὶ ἀντιστάσεις

3. Μὴ μεταλλικαὶ ἀντιστάσεις

α) ἀντιστάσεις ἄνθρακοπυριτίου (SiC)

β) ἀντιστάσεις ἄνθρακος.

II. Κάμινι δι' ἠλεκτρικοῦ τόξου :

A. Ἀμέσου τόξου.

1. Μεταξὺ οὐσίας πρὸς θέρμανσιν καὶ ἠλεκτροδίου

B. Ἐμμέσου τόξου.

1. Μεταξὺ δύο ἢ περισσοτέρων ἠλεκτροδίων κειμένων ἀπέναντι

2. Μεταξὺ δύο ἢ περισσοτέρων ἠλεκτροδίων τοποθετημένων μεταξὺ των ὑπὸ γωνίαν.

III. Ἐπαγωγικοὶ κάμινι :

A. Χαμηλῆς συχνότητος.

B. Ὑψηλῆς συχνότητος.

Εἰς τὸ σχῆμα 8·2 ε διακρίνεται μία ἔπαγωγική κάμινος ἐν λειτουργίᾳ.



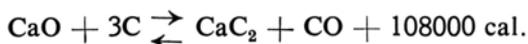
Σχ. 8·2 ε.

Ἐπαγωγική κάμινος ἐν λειτουργίᾳ.

Θέρμανσιν ρεῦμα παράγεται ἔπαγωγικῶς. Κατωτέρω ξετάζονται τὰ κυριώτερα βιομηχανικά προϊόντα, πού παράγονται διὰ θερμάνσεως με ἥλεκτρικὸν ρεῦμα.

8·3 Παραγωγή ἀνθρακασβεστίου.

Τὸ ἀνθρακασβέστιον (CaC_2) παρασκευάζεται εἰς ἥλεκτρικὸν φούρνον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Πρόκειται δηλαδή δι' ἀντίδρασιν ἐνθόθερμον (πού γίνεται ὑπὸ ἀπορρόφησιν θερμότητος). Ἡ θερμότης, ἡ ὁποία ἐκλύεται εἰς μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν, παρίσταται σύμφωνα με τὴν σύμβασιν με μείον (—). Αὐτὸ διότι θεωρεῖται ὡς ἀπώλεια τοῦ συστήματος, τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ. Ἀντιθέτως ἡ ἀπορροφουμένη θερμότης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν θεωρεῖται κέρδος τοῦ συστήματος τῆς ἀντιδράσεως καὶ σημειώνεται με (+), ὅπως εἰς τὸ παράδειγμα

του άνθρακασβεστίου. Η αντίδρασις είναι άμφίδρομος και εις χαμηλάς θερμοκρασίας γίνεται προς τὰ άριστερά, δηλαδή διασπάται τὸ άνθρακασβέστιον. Εις ύψηλάς θερμοκρασίας ή ταχύτης, με τήν όποίαν διασπάται τὸ άνθρακασβέστιον, είναι μικρότερα από τήν ταχύτητα, κατά τήν όποίαν σχηματίζεται, και έπομένως τελικῶς τοῦτο παράγεται εις 1475°C.

Πρώται ύλαι.

Πρώται ύλαι διὰ τήν παρασκευήν του άνθρακασβεστίου, ώς φαίνεται και έκ τής αντιδράσεως, είναι ή άσβεστος και ό άνθραξ. Η άσβεστος (όξειδιον άσβεστίου) παράγεται διὰ πυρώσεως άνθρακικοῦ άσβεστίου εις άσβεστοκαμίλους. Τὸ χρησιμοποιούμενον άνθρακικόν άσβέστιον πρέπει νά περιέχη τουλάχιστον 97% CaCO_3 . Εις τήν παραγομένην άσβεστον έκτός από άνθρακικόν άσβέστιον έπιτρέπεται νά περιέχεται όξειδιον του μαγνησίου (MgO) μέχρις 1%. Η παρουσία του MgO καθιστᾶ τὸ τελικόν προϊόν παχύρρευστον και δυσχεραίνει τὸ τελευταίον στάδιον παραγωγής. Όμοίως τὸ όξειδιον του άργιλίου καθιστᾶ τὸ τελικόν προϊόν παχύρρευστον, άλλ' εις μικρότερον βαθμόν. Η παρουσία όξειδίου του πυριτίου αντιθέτως καθιστᾶ τὸ προϊόν εύτηκτον και οὔτω διευκολύνει τήν ροήν του έκ του φούρνου. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ύπάρχει εις τὸ μίγμα περίσσεια (1,25%) όξειδίου του πυριτίου.

Είδη χρησιμοποιουμένου άνθρακος είναι : ό λιθάνθραξ, ό άνθρακίτης, τὸ κώκ λιθάνθρακος ή πετρελαίου και ό ξυλάνθραξ. Η τέφρα, πού περιέχει ό χρησιμοποιούμενος άνθραξ, δέν πρέπει νά υπερβαίνει τὸ 12%, εις πολλὰς δέ περιπτώσεις τὸ 8%. Γενικῶς ὅσον ὀλιγότερον τέφρα περιέχει ό άνθραξ, τόσο καλυτέρας ποιότητος είναι τὸ παραγόμενον άνθρακασβέστιον. Εις τήν αντίδρασιν λαμβάνει μέρος κατά ένα ποσοστὸν και ό άνθραξ τῶν ήλεκτροδίων.

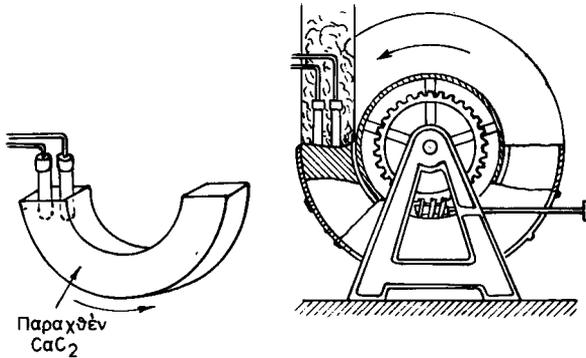
Τύποι χρησιμοποιουμένων φούρνων.

Κατ' άρχὰς έχρησιμοποιήθη φούρνος άσυνεχοῦς λειτουργίας από σιδηροῦν δοχεῖον έπενδεδυμένον με άνθρακα.

Έντὸς αὐτοῦ αναρτᾶται τὸ ένα ήλεκτρόδιον από άνθρακα, πού άποτελεῖ τὸν ένα πόλον. Ό άλλος είναι ὀλόκληρον τὸ δο-

χειών. Τὸ δοχεῖον πληροῦται μὲ μίγμα ἀσβέστου καὶ ἄνθρακος, διοχετεύεται ρεῦμα καὶ γίνεται ἡ ἀντίδρασις. Μετὰ τὸ πέρασ αὐτῆς ἀπομακρύνεται τὸ ἀπὸ ἄνθρακα ἠλεκτρόδιον, ἐνῶ τὸ μίγμα ἀφοῦ ἀφεθῆ πρὸς ψύξιν, ἐξάγεται ὡς στερεὸν προϊόν ἀπὸ τὸ δοχεῖον.

Εἰς τὸ σχῆμα 8·3α διακρίνεται τύπος φούρνου συνεχοῦς παραγωγῆς ἀνθρακασβεστίου, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀπὸ βρα-



Σχ. 8·3α.

Φούρνος συνεχοῦς παραγωγῆς ἀνθρακασβεστίου.

δέως περιστρεφόμενον τύμπανον. Ἀπὸ τὸ ἓνα ἄκρον τοῦ τυμπάνου, ὅπου ὑπάρχουν καὶ τὰ ἠλεκτρόδια, γίνεται ἡ τροφοδοσία εἰς πρῶτας ὕλας, ἀπὸ δὲ τὸ ἄλλο ἄκρον ἐξέρχεται τὸ προϊόν ψυχόμενον εἰς χελώνας. Σήμερον διὰ παρασκευὴν μεγάλων ποσοτήτων χρησιμοποιοῦνται φούρνοι συνεχοῦς παραγωγῆς τετηγμένου ἀνθρακασβεστίου, τὸ ὁποῖον διὰ καταλλήλου ὁπῆς ἐκρέει ἐκτὸς τοῦ φούρνου καὶ παραλαμβάνεται συνεχῶς ἐντὸς δοχείων πρὸς ψύξιν.

Εἰς τὸ σχῆμα 8·3β φαίνεται τομὴ ἐνὸς φούρνου αὐτοῦ τοῦ εἴδους.

Ὁ φούρνος τροφοδοτεῖται συνεχῶς ἀνὰ 5 ἕως 10 λεπτά.

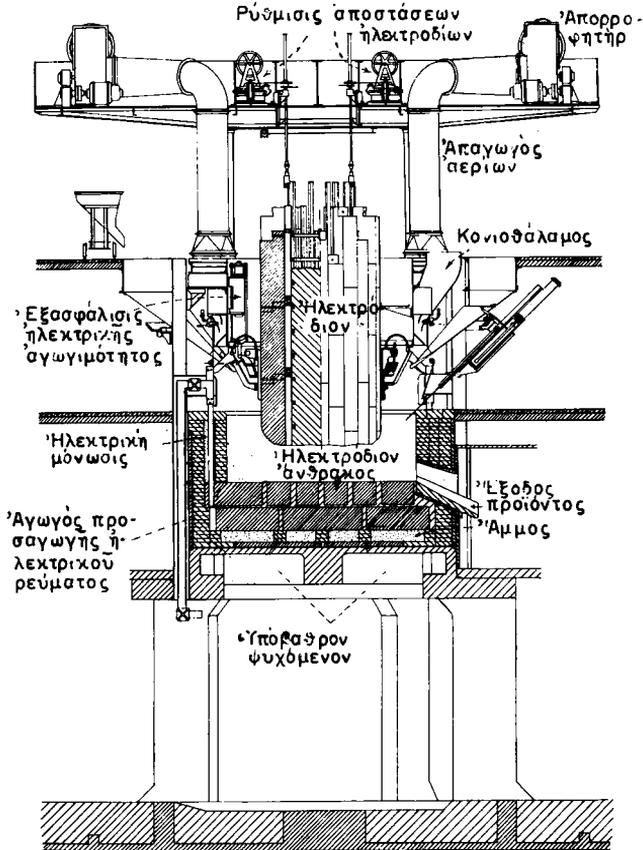
Διὰ τὴν παρασκευὴν ἐνὸς τόννου ἀνθρακασβεστίου περιεκτικότητος 85%, ἀπαιτοῦνται περὶ τὰ 980 kg ἀσβέστου (ὄξειδίου ἀσβεστίου), 650 kg κώκ, 50 kg ἠλεκτροδίων καὶ 3300 kWh.

Ἡ σύστασις τοῦ τελικοῦ προϊόντος εἶναι :

85% ἀνθρακασβέστιον, ἄσβεστος (ὄξειδιον ἀσβεστίου) 8,2%,

άνθραξ 2,1%, οξείδιον μαγνησίου 0,5%, θείον 0,3%, οξείδιον πυριτίου 3,2%, οξείδιον άλουμινίου και οξείδιον σιδήρου 0,2%.

Τό άνθρακασβέστιον χρησιμοποιείται εις τήν βιομηχανίαν παρασκευής άκετυλενίου (άσετυλίνης), είναι δηλαδή πρώτη ύλη



Σχ. 8 · 3 β.

Τομή καμίνου μεγάλης χωρητικότητας διά συνεχή παραγωγή άνθρακασβεστίου.

διά πλείστας συνθετικάς χημικάς βιομηχανίας (συνθετικόν καυσούκ, πλαστικά και άλλα προϊόντα).

8.4 Παραγωγή κυαναμίδης τοῦ άσβεστίου.

Ἡ κυαναμίδα τοῦ άσβεστίου (CaCN_2) παρασκευάζεται δι'

έπιδράσεως άζώτου έπί άνθρακασβεστίου εις ύψηλήν θερμοκρασίαν κατά τήν αντίδρασιν :



Ή αντίδρασις είναι έξώθερμος, δηλαδή κατ' αύτήν εκλύεται θερμότης. Διά τοϋτο θερμαίνομε μόνον κατά τήν εκκίνησιν τής αντίδράσεως, ή όποία συνεχίζεται με τήν χρησιμοποίησιν τής εκλυομένης θερμότητος. Ή καταλληλοτέρα θερμοκρασία διά τήν αντίδρασιν είναι 1000°C, ένω εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας (1300°C) διασπάται ή κυαναμίδη πρòς CaC₂ και N₂. Ή παραγομένη κυαναμίδη περιέχει 70 — 80% CaCN₂ 18% CaO (άσβεστον), 12% άνθρακα και διαφόρους άλλας προσμείξεις.

Ή κυαναμίδη παρασκευάζεται έντòς δοχείου άπό χάλυβα, όπου τοποθετείται τò άνθρακασβέστιον. Εις τò κέντρον τοϋ δοχείου ύπάρχει ήλεκτρόδιον άπό άνθρακα. Άπό όπάς, αί όποίαι εύρίσκονται εις τὰς πλευράς τοϋ δοχείου, διοχετεύεται τò άζωτον. Διά τοϋ ήλεκτροδίου διοχετεύεται ήλεκτρικόν ρεύμα, μέχρις ότου ή θερμοκρασία φθάση 1000°C. Τότε άρχίζει ή αντίδρασις και τò ρεύμα διακόπτεται. Ή αντίδρασις, ώς έλέχθη, συνεχίζεται μόνη της άπό τήν εκλυομένην θερμότητα. Ή όλη διαδικασία διαρκεί 24 h, όπότε τò μίγμα αφήνεται πρòς ψύξιν και έν συνεχεία εκκενοϋται ό φοϋρνος. Διά νέαν παραγωγήν ό φοϋρνος πληροϋται εκ νέου. Ή παραγωγή οϋτως είναι άσυνεχής ή δε μέθοδος αύτή όνομάζεται *άσυνεχής*. Εις τò σχήμα 8·4 α φαίνεται έγκατάστασις φούρνων παρασκευής άσβεστοκυαναμιδης.

Έκτòς άπό τήν άσυνεχή μέθοδον είναι έν χρήσει και μία συνεχής μέθοδος άζωτώσεως τοϋ άνθρακασβεστίου. Έδω ό φοϋρνος είναι κατακόρυφος και διηρημένος εις όριζόντια πατώματα (μορφής πύργου). Ή πρώτη ύλη, δηλαδή τò άνθρακασβέστιον, διά μηχανικής διατάξεως κατέρχεται άπό τò ένα πάτωμα πρòς τò άλλο, ένω τò άζωτον διοχετεύεται άπό τήν βάση τοϋ πύργου. Εις τò άνωτερον σημείον τοϋ φούρνου σχηματίζεται ήλεκτρικόν τόξον, πού παρέχει τήν άπαιτουμένην θερμότητα διά τήν έναρξιν τής αντιδράσεως. Ή θερμοκρασία κατά τήν αντίδρασιν διατηρείται εις τούς 950°C. Ή κυαναμίδη κατά τήν μέθοδον αύτήν παράγεται εις τεμάχια διαμέτρου περίπου 18 cm. Άκολουθεί θραϋσις και κοινορτοποίησις τών τεμαχίων. Τò ίδιον γίνεται και εις τήν

άσυνεχῆ μέθοδον, ὅπου ἡ κυαναμίδα παράγεται εἰς μεγαλύτερα τεμάχια.

Ἐπειδὴ τὸ προϊόν περιέχει ἀνθρακασβέστιον, πού δὲν ἔχει ἀντιδράσει (CaC_2), καθὼς καὶ ἄσβεστον (CaO), τὸ κατεργαζόμεθα



Σχ. 8 · 4 α.

Ἐγκατάστασις φούρνων παραγωγῆς ἄσβεστοκυαναμίδης.

μὲ περίπου 6 — 7 % ὕδωρ, ὅποτε τὸ ἀνθρακασβέστιον διασπᾶται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



καὶ τὸ παραγόμενον ἀκετυλένιον ἀπομακρύνεται.

Ἀπὸ τὴν ἄσβεστοκυαναμίδην παρασκευάζονται πλεῖστα ὄσα χρησιμώτατα προϊόντα, ὅπως π.χ. ἀμμωνία (NH_3) :



Σήμερον ἡ παραγωγή ἀμμωνίας γίνεται δι' ἀπ' εὐθείας ἀντιδράσεως ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου καταλυτικῶς. Ἐπίσης παρασκευάζονται οὐρία, κυανιοῦχα ἄλατα, λιπάσματα, ἔντομοκτόνα. Πολλὰ παράγωγα αὐτοῦ τοῦ εἴδους εἶναι πρῶται ὕλαι διὰ συνθετικά προϊόντα, ὡς π.χ. ρητῖναι, πλαστικά, κ.λπ. Ἡ ἄσβεστοκυαναμίδα χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς λίπασμα ὄχι ὁμως εἰς ἄσβεστοῦχα ἐδάφη, διότι παράγεται πολὺ ἀνθρακικὸν ἄσβεστιον κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ λιπάσματος (ἐπίδρασις ὕδατος).

8·5 Παρασκευή άνθρακοπυριτίου (SiC) και άλλων προϊόντων.

Το άνθρακοπυρίτιον (SiC) είναι γνωστότερον με την έμπορικήν του όνομασίαν (Carbogundum). Παράγεται ταυτοχρόνως με άλλα προϊόντα κατά την άναγωγήν όξειδίου τοϋ πυριτίου (SiO₂) υπό άνθρακος εις πολύ ύψηλάς θερμοκρασίας. Ή όλική άντίδρασις είναι :



Ή θέρμανσις γίνεται εις φούρνους με άντιστάσεις, αί δε πρώται ύλαι είναι : χαλαζιακή άμμος, ή όποία περιέχει άνω τοϋ 98 % διοξειδιον τοϋ πυριτίου, και άνθραξ χαμηλής περιεκτικότητος εις θείον και τέφραν. Καταλληλοτέρα μορφή άνθρακος είναι ό άνθρακίτης, τό κώκ και τό κώκ πετρελαίου. Το θείον άποφεύγεται, διότι παράγεται διοξειδιον τοϋ θείου, τό όποιον είναι διαβρωτικόν δια τούς φούρνους, ένώ, εάν ή τέφρα περιέχη όξειδια σιδήρου και άλουμινίου, έπέρχεται διάσπασις τοϋ παραγομένου SiC.

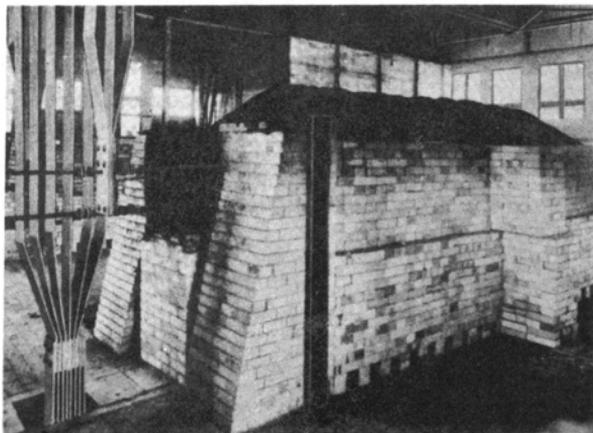
Μία τυπική σύστασις άρχικής φορτώσεως τοϋ φούρνου είναι : χαλαζιακή άμμος 544 kg, κώκ 351 kg, πριονίδια 70 kg (διά νά αύξάνεται τό πορῶδες τοϋ μίγματος και νά διευκολύνεται ή έξοδος τοϋ μονοξειδίου τοϋ άνθρακος) και άλας 35 kg. Το άλας τίθεται δια την μετατροπήν τών άνεπιθυμητών όξειδιων τών μετάλλων (σιδήρου και άλουμινίου) εις χλωριοϋχα άλατα, τά όποία εις την θερμοκρασίαν, όπου τελείται ή άντίδρασις (περί τούς 2000°C) είναι πτητικά και άπομακρύνονται.

Εις τό σχήμα 8·5 α διακρίνονται φούρνοι παραγωγής SiC έτοιμοι πρὸς λειτουργίαν.

Ή κατανάλωσις ένεργείας άνέρχεται εις περίπου 8 kWh ανά χιλιόγραμμον παραγομένου προϊόντος.

Τό παραγόμενον προϊόν κατεργάζεται με ζέον θεικόν όξύ και έν συνεχεία με καυστικήν σόδαν πρὸς άπομάκρυνσιν τοϋ γραφίτου, πυριτίου, σιδήρου άλουμινίου και τοϋ πυριτιοσιδήρου. Έν συνεχεία ταξινομεΐται δια κοσκινίσεως εις κλάσματα κόκκων διαφόρων μεγεθών και πωλείται ή ως κόνις ή χρησιμοποιεΐται δια την κατασκευήν λειαντικῶν μέσων, π.χ. τροχῶν λειάνσεως, σμυριδοχαρτων, σμυριδοπάνων (άντι τῆς σμύριδος, ή όποία έχρησιμοποιεΐτο παλαιότερον), διότι λόγω τῆς σκληρότητός του έχει άρίστας λειαντικὰς ίκανότητας.

Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν θερμαντικῶν στοιχείων ἠλεκτρικῶν φούρνων, ἀφοῦ προηγουμένως ὑποστῇ θερμικὴν κατεργασίαν, ὅποτε τὸ προϊόν ἀνακρυσταλλοῦται καὶ δίδει ὑλικὸν μὲ ἀρίστης ἰδιότητος διὰ τὴν χρησιμοποίησίν



Σχ. 8 · 5 α.

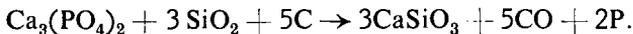
Φούρνοι παραγωγῆς άνθρακοπυριτίου ἔτοιμοι πρὸς λειτουργίαν.

του εἰς ἠλεκτρικοὺς φούρνους ἀντιστάσεων ὡς ἀντίστασις μὲ τὴν ἐμπορικὴν ὀνομασίαν Silit. Κατὰ παρόμοιον τρόπον μὲ τὸ άνθρακοπυρίτιον παράγεται τὸ άνθρακοβόριον (B_4C) εἰς θερμοκρασίας 2500 — 2600°C μὲ πρῶτας ὑλὰς ἀνυδρον ὀξειδίου τοῦ βορίου καὶ κῶκ ὑψηλῆς καθαρότητος. Τὸ παραγόμενον άνθρακοβόριον ἔχει μεγαλυτέραν σκληρότητα ἀπὸ ὃ,τι τὸ άνθρακοπυρίτιον καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς λειαντικόν, προσέτι χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὠρολογοποιίαν, ἀντὶ τῶν ρουβινίων.

Τέλος ὑπάρχει ἡ δυνατότης παραγωγῆς καὶ ἄλλων προϊόντων ὑπὸ μορφήν τηγμάτων. Οὕτω τετηγμένη ἀλούμινα, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται καὶ αὐτὴ ὡς λειαντικόν ἀντὶ τοῦ φυσικοῦ κορουνδίου μὲ βελτιωμένας ἰδιότητας, τετηγμένος χαλαζίας, μίγμα ὀξειδίου ἀργιλίου - ὀξειδίου πυριτίου διὰ κατασκευὴν πυριμάχων τούβλων, καὶ τέλος ἀναφέρεται καὶ ἡ παραγωγή γραφίτου ἀπὸ άνθρακα, ἡ ὁποία τελεῖται εἰς ἠλεκτρικὰς καμίνους.

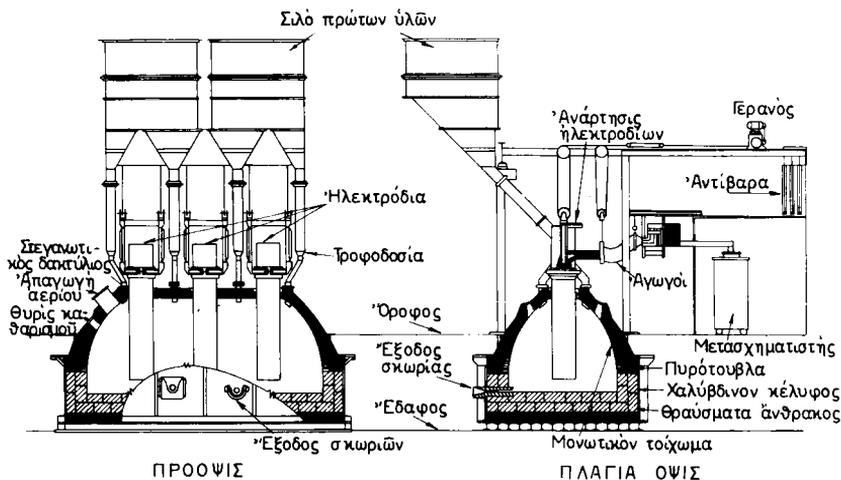
8·6 Παραγωγή φωσφόρου και φωσφορικού ὀξέος.

Ὁ φωσφόρος παρασκευάζεται εἰς μεγάλην ποσότητα διὰ θερμάνσεως εἰς ἤλεκτρικούς φούρνους μίγματος, τὸ ὁποῖον περιέχει ὄρυκτον φωσφορικὸν ἀσβέστιον $[Ca_3(PO_4)_2]$ εἴτε καθαρὸν εἴτε μὲ προσμείξεις, διοξειδίου τοῦ πυριτίου καὶ ἄνθρακα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Οἱ χρησιμοποιούμενοι ἤλεκτρικοί φούρνοι εἶναι ἤλεκτρικὸς τόξου ἐκ χάλυβος (σχ. 8·6 α).

Ὁ παραγόμενος φωσφόρος εἰς τὴν θερμοκρασίαν λειτουργίας 1400°C ἀποστάζει καὶ συλλέγεται κάτω ἀπὸ τὸ ὕδωρ, δὲν πρέπει



Σχ. 8·6 α.

ἤλεκτρικὸς φούρνος ἐκ χάλυβος διὰ τὴν παραγωγὴν φωσφόρου καὶ φωσφορικοῦ ὀξέος.

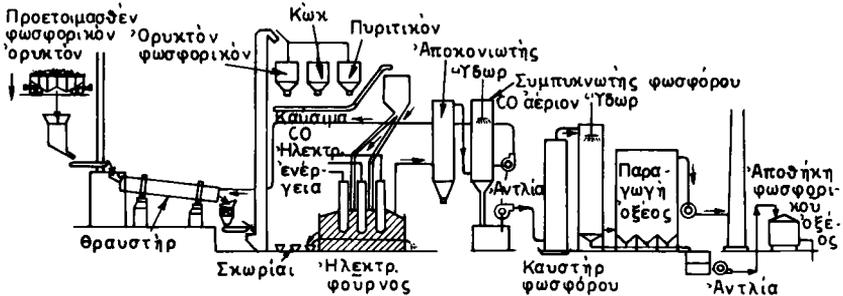
ὁμως νὰ ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν μὲ τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα, διότι ἀναφλέγεται καὶ καίεται. Τὸ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ποῦ παράγεται ταυτοχρόνως, ἀπομακρύνεται ὡς ἀέριον.

Διὰ τὴν παραγωγὴν φωσφορικοῦ ὀξέος τὸ μίγμα μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος — φωσφόρου ἐκ τοῦ φούρνου ἀναγωγῆς ἀπαλλάσσεται πρῶτα ἀπὸ τὰς κόνει, ποῦ τυχὸν συμπαρασύρει. Ἐπειτα ἀναμιγνύεται μὲ ἀέρα εἰς καυστήρα καὶ ὁ φωσφόρος καίει-

ται πρὸς πεντοξειδίον τοῦ φωσφόρου (P_2O_5) καὶ τὸ μονοξειδίον τοῦ ἄνθρακος πρὸς διοξειδίον. Ἐν συνεχείᾳ εἰς ἄλλον χῶρον διὰ καταλωνισμού ὕδατος παρασκευάζεται φωσφορικὸν ὄξύ ἐπιθυμητῆς πυκνότητος. Ἡ ὅλη διάταξις παρασκευῆς φωσφορικοῦ ὄξέος παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 8·6β.

Μία πλήρης φόρτωσις τοῦ φούρνου περιέχει :

Φωσφορικὸν ὄρυκτον ($35,6\% P_2O_5$)	1800 kg
Πυριτικὸν ὄξύ	580 kg
Κῶκ	340 kg
Ἐνέργεια ἀνά τόννον φωσφορικοῦ ὄξέος 85%	3460 kWh
ἢ ἀνά κιλὸν παραγομένου P_2O_5 .	5 kWh



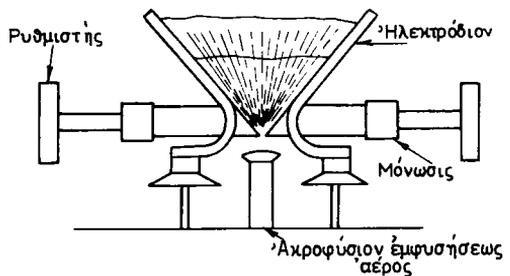
Σχ. 8·6β.

Διάταξις παραγωγῆς φωσφορικοῦ ὄξέος.

8·7 Παραγωγή νιτρικού οξέος.

Πρὸς παραγωγήν νιτρικοῦ ὄξέος ἐχρησιμοποιεῖτο παλαιότερον τὸ ἠλεκτρικὸν τόξον διὰ τὴν δέσμευσιν τοῦ ἀζώτου τῆς ἀτμοσφαιράς πρὸς ὀξειδία τοῦ ἀζώτου.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν διοχετεύεται ρεῦμα ἀέρος ἐντὸς καταλλήλως διαμορφωμένου ἠλεκτρικοῦ τόξου (σχ. 8·7α), ὅποτε εἰς τὴν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν τοῦ τόξου $1000^{\circ}C$ παράγεται $2-3\%$ NO . Τὸ μί-



Σχ. 8·7α.

ἠλεκτρικὸν τόξον παραγωγῆς νιτρικοῦ ὄξέος.

γμα πρέπει νά ψυχθῆ ταχέως διὰ νά μὴ διασπασθῆ καὶ τῆ ἐπιδράσει ὀξυγόνου δίδει περαιτέρω NO_2 . Τοῦτο διὰ καταγωνισμού ὕδατος δίδει νιτρικὸν ὀξύ καὶ NO , τὸ ὁποῖον ἀνακυκλοῦται.

Κατὰ τὴν μέθοδον παραγωγῆς νιτρικοῦ ὀξέος δι' ἠλεκτρικοῦ τόξου καταναλίσκεται τεραστία ποσότης ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας (67.000 kWh ἀνὰ τόννον δεσμευομένου ἀζώτου).

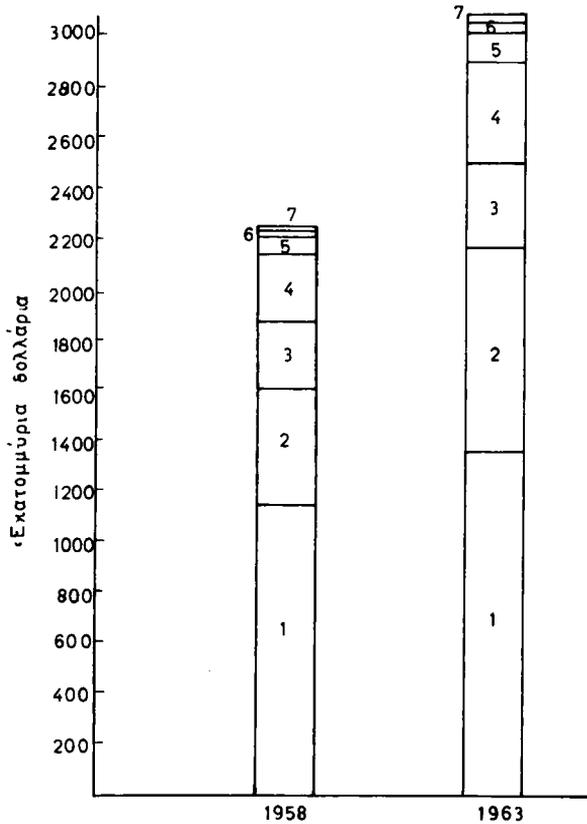
Ἡ μέθοδος δι' ἠλεκτρικοῦ τόξου ἐφαρμόζεται σήμερον εἰς Νορβηγίαν κυρίως, ὅπου ὑπάρχει εὐθηνὴ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια. Γενικῶς τὸ νιτρικὸν ὀξύ παράγεται ἤδη μὲ χημικὰς καταλυτικὰς μεθόδους, δηλαδὴ διὰ καύσεως ἀμμωνίας, ἢ ὁποῖα παράγεται συνθετικῶς δι' ἀπ' εὐθείας ἐνώσεως ἀζώτου καὶ ὕδρογόνου καταλυτικῶς.

8·8 Ἐρωτήσεις.

1. Τί εἶναι « ἠλεκτροθερμία » ;
2. Πλεονεκτήματα χρησιμοποίησεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος πρὸς θέρμανσιν.
3. Ποῖαι κατηγορίαι ἠλεκτρικῶν καμίνων χρησιμοποιοῦνται σήμερον ;
4. Ἀναφέρατε συντόμως πῶς παρασκευάζεται τὸ ἀνθρακασβέστιον.
5. Ποῖος τύπος καμίνου χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ἀνθρακασβεστίου καὶ ποῖαι αἱ χρήσεις αὐτοῦ ;
6. Πῶς παρασκευάζεται ἡ κυαναμίδη τοῦ ἀσβεστίου (συντόμως) ;
7. Χρήσεις τῆς κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου.
8. Πῶς παρασκευάζεται τὸ ἀνθρακοπυρίτιον καὶ ποῦ χρησιμοποιεῖται ;
9. Πῶς παρασκευάζεται ὁ φωσφόρος καὶ τὸ φωσφορικὸν ὀξύ ἠλεκτροθερμικῶς ;

Εἰς τὸ ἐπόμενον διάγραμμα δίδεται ἡ σύνθεσις τῆς ἠλεκτροχημικῆς βιομηχανίας εἰς τὰς Η.Π.Α. εἰς ἑκατομμύρια δολλάρια διὰ τὰ ἔτη 1958 καὶ 1963. Διὰ τοῦ διαγράμματος διαπιστοῦται ἡ αὔξησις τῆς βιομηχανίας τὰ πέντε ἔτη μεταξὺ 1958 — 1963, ὡς ἐπίσης καὶ ἡ κατανομή κατὰ σειρὰν σπουδαιότητος. Οὕτως ἔχομεν :

Σύνθεσις τῆς ἠλεκτροχημικῆς βιομηχανίας
τῶν Η.Π.Α εἰς ἑκατ.δολλάρια



1. Ἐλεκτρολυτικὴ παραγωγή καὶ καθαρισμὸς, μετάλλων.
2. Ἐπιμεταλλώσεις.
3. Ἐλεκτροχημικὴ σύνθεσις.
4. Συσσωρευταί, στοιχεῖα καὶ πυκνωταί.
5. Πρόληψις διαβρώσεως.
6. Διατάξεις μετρήσεως καὶ ρυθμίσεως.
7. Κατεργασία ὕδατος.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

(Οἱ ἀριθμοὶ ἀναφέρονται εἰς σελίδας τοῦ βιβλίου).

- Ἀγωγιμότης 30
ἀγωγιμότητος μέτρησης 33
ἀγωγοὶ 1ου εἴδους 2
ἀγωγοὶ 2ου εἴδους 2
ἀγωγῶν καὶ ἠλεκτροδίων σύνδεσις 10
ἀλούμινας ἠλεκτρόλυσις 77
ἀλούμινας καθαρᾶς παρασκευῆ 75
ἀλουμινίου ἀνοδικὴ ὀξειδῶσις 135
ἀλουμινίου ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς 83
ἀλουμινίου ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς κελλίου 84
ἀμάλαμα 101
ἀμαλάματος δοχεῖα διασπάσεως 103
ἀμπερόριον Ah 41
ἀνθρακασβέστιον - παραγωγὴ 170
ἀνθρακαβόριον - παραγωγὴ 177
ἀνθρακοπυρίτιον - παραγωγὴ 176
ἀνὸν 11
ἀνοδικὴ ὀξειδῶσις ἀλουμινίου 135
ἀνοδικὴ ὀξειδῶσις χαλκοῦ 137
ἀνοδικὸς χῶρος 12
ἀνοδος 12
ἀπόδοσις ρεύματος συσσωρευτοῦ 152
ἀπόθεσις μετάλλου ὁμοιόμορφος 113
ἀποκόλλησις ἐνεργῶν οὐσιῶν συσσωρευτοῦ 156
ἀπολίπανσις 141
ἀργιλίου (ἀλουμινίου) παραγωγὴ δι' ἠλεκτρολύσεως 75
ἀργύρου ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς 59
ἀριθμοὶ μεταφορᾶς 28
ἀσβέστιον, παραγωγὴ 86
Βαρῆος ὕδατος ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ 96
βαττόμετρον 52
βηρύλλιον, παραγωγὴ 85
Γαλβανικὰ στοιχεῖα ὑπὸ ἐξέλιξιν 150
γαλβανικὸν στοιχεῖον 13, 17, 144
γαλβανοπλαστικὴ 111, 137
γαλβανοστεγία 111
Διαβρώσεως ἠλεκτροχημικὴ θεωρία 161
διαβρώσεως ἐκ, προστασία 164
διάβρωσις γενικὰ 161
διάβρωσις ἐκ παρασιτικῶν ρευμάτων 166
διαλυτότης δυσδιαλύτων ἀλάτων 35
διατάξεις ἀνευ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων, πλεονεκτήματα 9
διατάξεις ἀνευ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων, μειονεκτήματα 10
διατάξεις μετὰ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων, πλεονεκτήματα 10
διατάξεις μετὰ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων, μειονεκτήματα 10
διαφράγματα 5
διάγνωσις πλακῶν συσσωρευτοῦ 156
διπολικὴ σύνδεσις ἠλεκτροδίων 58
δίσκων γραμμοφώνου παραγωγὴ 139
δοχεῖα διασπάσεως ἀμαλάματος 103
δοχεῖα ἐπιμεταλλώσεως 114
δοχείου ἠλεκτρολύσεως ἀλούμινας 80
δυναμικὰ κανονικῶν ἡμιστοιχείων 21
δυναμικὸν ἡμιστοιχεῖον 12
Εἰδῶν ἐξ ἐλαστικοῦ, παραγωγὴ 140
ἐκτύπων παραγωγὴ 137
ἐπαργύρωσις 129
ἐπικαδμῖωσις 120
ἐπιλευκοχρύσωσις 130
ἐπιμεταλλώσεσις γενικὰ 111
ἐπιμεταλλώσεσις λοιπαὶ 131
ἐπινικέλωσις 126
ἐπιχάλκωσις 17, 121
ἐπιχρύσωσις 130
ἐπιχρωμίωσις 124
ἐπιψευδαργύρωσις 119

- εφαρμογαί τῆς ηλεκτρολύσεως εἰς
 τὴν κατεργασίαν μετάλλων γε-
 νικὰ 111
- Ἡλεκτρικὴ ἀπόδοσις ρεύματος 43
 ἡλεκτρικὴ φόρτισις διαλύματος 13
 ἡλεκτρικὴ φόρτισις μετάλλου 13
 ἡλεκτρικῶν καμίνων τύποι 167
 ἡλεκτρόδια γραφίτου καὶ ἀνθρα-
 κος 6
 ἡλεκτρόδια ὕδρογόνου, κυνιδρόνης,
 ἀντιμονίου 25
 ἡλεκτροδιακὴ σειρά τῶν ἀμετάλ-
 λων 16
 ἡλεκτροδιακὴ σειρά τῶν μετάλλων
 15
 ἡλεκτροδιακὴ σειρά τῶν στοιχείων
 14
 ἡλεκτροδιαλυτικὴ τάσις 13
 ἡλεκτρόδιον ἀερίου 13
 ἡλεκτρόδιον ὕδατος 25
 ἡλεκτρόδιων διάταξις, στερέωσις,
 συνδεσμολογία 8
 ἡλεκτροδίων ὑλικὸν κατασκευῆς 5
 ἡλεκτροδίων σχῆμα 7
 ἡλεκτροθερμία, γενικὰ 167
 ἡλεκτρολύσεως δοχεῖα 3
 ἡλεκτρολύσεως ἐργαστηριακαὶ ἐ-
 φαρμογαί 48
 ἡλεκτρολύσεως πορεία γενικὰ 11
 ἡλεκτρόλυσις, γενικὰ 3
 ἡλεκτρόλυσις ἀλούμινας 77
 ἡλεκτρόλυσις τήγματος πρὸς πα-
 ραγωγὴν μετάλλων 73
 ἡλεκτρόλυσις ὕδατικῶν διαλυμάτων
 χλωριούχων ἀλκαλίων 97
 ἡλεκτρολύται 2
 ἡλεκτρολυτικὴ διάστασις 11
 ἡλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ ἀερίων
 καὶ βιομηχανικῶν προϊόντων 94
 ἡλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ κόνεως
 χαλκοῦ 72
 ἡλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ μεταλ-
 λικῶν κόνεων 70
 ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἀργύ-
 ρου 59
 ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἀλου-
 μινίου 83
 ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μετάλ-
 λων 55 - 63
 ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μολύ-
 βδου καὶ ἐτέρων μετάλλων 63
 ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς νικε-
 λίου 62
- ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χαλκοῦ
 56
 ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χρυσοῦ
 60
 ἡλεκτρολυτικὸς σύνδεσμος 18
 ἡλεκτρολύτου ἀνάδουσις 5
 ἡλεκτρομεταλλουργία 55
 ἡλεκτροχημείας σκοπὸς 1
 ἡλεκτροχημικαὶ μέθοδοι ἀναλύσεως
 52
 ἡλεκτροχημικὴ ἀπόδοσις ρεύματος
 43
 ἡλεκτροχημικὸν δυναμικὸν 12
 ἡλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον 42
 ἡλιακὰ στοιχεῖα 150
 ἡμιστοιχεῖον 12
 ἡμιστοιχεῖον ἀργύρου - χλωριού-
 χου ἀργύρου 21
 ἡμιστοιχεῖον καλομέλανος 21
 ἡμιστοιχεῖον χαλκοῦ - θειικοῦ χαλ-
 κοῦ 22
 ἡμιστοιχεῖου δυναμικὸν 12
- Θεϊκῶσις συσσωρευτῶν μολύβδου
 155
- Ἴοντα 11
 ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης 32
 ἰσοδύναμος εἰς ἀπειρον ἀραιώσιν
 ἀγωγιμότης 32
- Καδμίου παραγωγὴ δι' ἡλεκτρολύ-
 σεως 67
 κόνεων μεταλλικῶν ἡλεκτρολυτικὴ
 παραγωγὴ 70
 καθαρισμὸς ἡλεκτρολυτικὸς 141
 καθοδικὴ προστασία 165
 κάθοδος 12
 καθόδου καθαρισμὸς δι' ἐπιμετάλ-
 λωσιν 111
 κάμινοι ἡλεκτρικοὶ δι' ἀντιστάσεως
 169, 170
 κάμινοι ἐπαγωγικοὶ 169, 170
 κάμινοι δι' ἡλεκτρικοῦ τόξου 169,
 170
- κανονικὰ ἡμιστοιχεῖα 20
 κανονικὰ στοιχεῖα 146
 κανονικὸν δυναμικὸν 14
 κατιὸν 11
 καυστικοῦ νατρίου (καυστικῆς σό-
 δας) ἡλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ
 98

καυστικού νατρίου στερεοῦ παρα-
γωγῆ 103
κελλία μετὰ διαφράγματος πρὸς
παραγωγὴν καυστικού νατρίου
100
κελλία ὑδραργύρου πρὸς παραγω-
γὴν καυστικού νατρίου 101
κουλόμετρα 48
κουλόμετρον ἀργύρου 50
κουλόμετρον ὑδραργύρου 51
κουλόμετρον χαλκοῦ 49
κουλόμπ (coulomb) 41
κραμάτων παραγωγὴ διὰ συναπο-
θέσεως 123
κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου παρα-
γωγῆ 173

Λειτουργία δοχείου ἠλεκτρολύσεως
ἀλουμίνας 80
λείανσις μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν ἠ-
λεκτρολυτικῶς 141

Μαγνήσιον, παραγωγὴ 87
μέθοδος Eloxal 135
μέθοδος Ruggendorf μετρήσεως τά-
σεως στοιχείου 23
μεταλλικῶν κόνεων ἠλεκτρολυτικὴ
παραγωγὴ 70
μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων ιδιότητες
116
μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως τή-
γματος παραγωγὴ 92
μετάλλων παραγωγὴ δι' ἠλεκτρο-
λύσεως 64
μέτρησις ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ
48
μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων προε-
τοιμασία δι' ἐπιμετάλλωσιν 112
μολύβδου ἠλεκτρολυτικός καθαρι-
σμός 63
μονὰς ποσοῦ ρεύματος 41
μοριακὴ ἀγωγιμότης 32

Νάτριον, παραγωγὴ 89
νικελίου ἠλεκτρολυτικός καθαρι-
σμός 62
νικελίου συσσωρευτῆς 157
νιτρικοῦ ὀξέος παραγωγὴ 179
νόμοι τοῦ Faraday 40

Ζηρὰ στοιχεῖα 148

Ὁξυγόνου ἠλεκτρολυτικὴ παρα-
γωγὴ 94

ὄργανα μετρήσεως τοῦ ποσοῦ τοῦ
ρεύματος 52

Παθητικότητα 36
πῆξις ἠλεκτρολύτου συσσωρευτοῦ
156
παραγωγὴ μετάλλων δι' ἠλεκτρο-
λύσεως τήγματος 73
πλεοεκτῆματα διατάξεων ἀνευ βο-
ηθητικῶν ἠλεκτροδίων 9
πλεοεκτῆματα διατάξεων μετὰ
βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων 9
πολαρογράφημα 52
πολαρογράφοι 52
πόλωσις 37
ποσοτικοὶ νόμοι τῆς ἠλεκτρολύ-
σεως 40
προσδιορισμὸς ἀρνητικοῦ πόλου
πηγῆς 99
προστασία δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως
134
πυκνότης ρεύματος 40

PH 25

PH μέτρον (πεχάμετρον) 26

Σκεδαστικὴ ἱκανότης 114
στοιχεῖα Weston καὶ Clark 146
στοιχείων 13
στοιχείου Leakproof 148
στοιχείου ψευδαργύρου χαλκοῦ 18
σύγκρισις μεθόδων παραγωγῆς
καυστικού νατρίου 104
σύνδεσις ἠλεκτροδίων καὶ ἀγωγῶν
10

συσσωρευταὶ γενικὰ 151
συσσωρευτῆς μολύβδου 152
συσσωρευτῆς νικελίου 157
συσσωρευτοῦ μολύβδου βλάβαι 155
συσσωρευτοῦ φέρτισις 154
συσσωρευτῶν ἐφαρμογαὶ καὶ σύγ-
κρισις 158

Τάσις διασπάσεως 38
τάσις ἡμιστοιχείου 12
τάσις λουτροῦ 37
τήγματος ἠλεκτρόλυσις πρὸς πα-
ραγωγὴν μετάλλων 73
τύπος Coulomb 12
τύπος τοῦ Nernst 14

Ἵγρὰ στοιχεῖα (Daniell, Leclan-
ché) 147

- ύδρογόνου ηλεκτρολυτική παρα-
 γωγή 94
 ύδροχλωρίου παραγωγή 107
 ύπερμαγγανικοῦ καλίου παραγω-
 γή 109
 ύπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου πα-
 ραγωγή 108
 ύπεροξειδίων παραγωγή 108
 ὑπέρτασις 37
 ὑπολογισμὸς πάχους ἐπιθέματος
 117
 ὑποχλωριωδῶν καὶ χλωρικῶν ἀλά-
 των παραγωγή 105
- Φόρτισις συσσωρευτοῦ 154
 φούρνων τύποι διὰ παραγωγὴν
 ἀνθρακασβεστίου 172
- φωσφόρου καὶ φωσφορικοῦ ὀξέος
 παραγωγή 178
- Χαλκοῦ ηλεκτρολυτικὴ παραγωγή
 64
 χαλκοῦ ηλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς
 56
 χαλκοῦ κόνεως ηλεκτρολυτικὴ πα-
 ραγωγή 72
 χλωρασβέστου παραγωγή 107
 χλωρίου παραγωγή 107
 χρυσοῦ ηλεκτρολυτικὸς καθαρι-
 σμὸς 56
- Ψευδαργύρου παραγωγή δι' ἠλε-
 κτρολύσεως 66

COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΕΚΤΥΠΩΣΙΣ - ΒΙΒΛΙΟΔΕΣΙΑ: ΓΡΑΦΙΚΑΙ ΤΕΧΝΑΙ "ΑΣΠΙΩΤΗ - ΕΛΚΑ" Α. Ε.

