



ΤΕΧΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΤΟΜΟΣ Β΄

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ



1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ

- 1.— *Μαθηματικά Α', Β'*
- 2.— *Φυσική*
- 3.— *Χημεία*
- 4.— *Μηχανική*
- 5.— *Μηχανονοργική Τεχνολογία Α', Β'*
- 6.— *Ηλεκτρολογία Α', Β', Γ'*
- 7.— *Ραδιοτεχνία Α', Β'*
- 8.— *Εισαγωγή στην Τεχνική τῆς Τηλεφωνίας*
- 9.— *Κινητήριοι Μηχαναὶ Α', Β'*
- 10.— *Στοιχεῖα Μηχανῶν*
- 11.— *Υλικά*
- 12.— *Γενική Λομική Α', Β', Γ'.*
- 13.— *Οἰκοδομική*
- 14.— *Υδραυλικά Ἔργα*
- 15.— *Συγκοινωνιακὰ Ἔργα*
- 16.— *Τοπογραφία*
- 17.— *Οἰκοδομικαὶ Σχεδιάσεις*
- 18.— *Σχεδιάσεις Τεχνικῶν Ἔργων*
- 19.— *Ὁργάνωσις — Διοίκησις Ἔργων*
- 20.— *Τεχνικὸν Σχέδιον*

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

Τὴν πεποίθησίν του αὐτὴν τὴν μετέτρεψεν εἰς γενναϊόφρονα πράξιν εὐεργεσίας, ὅταν ἐκληροδότησε σεβαστὸν ποσὸν διὰ τὴν σύστασιν Ἰδρύματος πὸν 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 πὸν ὥραματίσθη ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης καὶ συγχρόνως ἡ πλήρωσις μιᾶς ἀπὸ τὰς βασικώτερας ἀνάγκας τοῦ ἔθνικοῦ 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 ἀπετέλον συγχρόνως πολύτιμον βιβλιοθήκην διὰ κάθε τεχνικόν.

Τὸ ὄλον 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 διηρέθησαν εἰς δύο βασικὰς σειρὰς αἱ ὁποῖαι φέρουν ἀντιστοίχως τοὺς τίτλους :

« Βιβλιοθήκη τοῦ Τεχνίτη » καὶ « Βιβλιοθήκη τοῦ Τεχνικοῦ ».

Καὶ ἡ μὲν πρώτη περιλαμβάνει τὰ βιβλία τῶν Σχολῶν Τεχνι-

τῶν ἢ δὲ δευτέρα τὰ βιβλία τοῦ ἐπομένου κύκλου τῆς Τεχνικῆς Ἐκπαιδύσεως. Ἀμφότεραι αἱ σειραὶ θὰ ἐμπλουτισθοῦν καὶ μὲ βιβλία εὐρύτερου τεχνικοῦ ἐνδιαφέροντος χρήσιμα κατὰ τὴν ἄσκησιν τοῦ ἐπαγγέλματος.

* * *

Οἱ συγγραφεῖς καὶ ἡ Ἐπιτροπὴ Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος κατέβαλον 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 ἐκπαιδύσεως δι' ἣν προορίζεται ἐκάστη σειρά τῶν βιβλίων. Ἡ τιμὴ τῶν βιβλίων ὠρίσθη τόσον χαμηλὴ, ὥστε νὰ εἶναι προσιτὰ καὶ εἰς τοὺς πλέον 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 πραγματοποίησιν τοῦ σκοποῦ τοῦ Εὐγενίου Εὐγενίδου ἐλπίζεται νὰ εἶναι μεγάλη.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΑΙΟΥ

Ἀλέξανδρος Ι. Παπᾶς, Ὁμ. Καθηγητῆς ΕΜΠ, Πρόεδρος
Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ.-Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Ἀντιπρόεδρος
Μιχαὴλ Γ. Ἀγγελόπουλος, Τακτικὸς Καθηγητῆς ΕΜΠ
Θεόδωρος Α. Κουζέλης, Διπλ. Μηχ.-Ἡλ.-Ἐπιθ. Ἐπαγγ. Ἐκπ. Ὑπ. Παιδείας
Ἐπιστημ. Σύμβουλος, Γ. Ρουσσὸς Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ
Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος, Κ. Α. Μανάφης Δρ. Φιλ.
Γραμματεὺς, Δ. Π. Μεγαρίτης

Διατελέσαντα μέλη ἢ σύμβουλοι τῆς Ἐπιτροπῆς

Γεώργιος Κακριδῆς † (1955 - 1959) Καθηγητῆς ΕΜΠ, Ἀγγελὸς Καλογεράς † (1957 - 1970) Καθηγητῆς ΕΜΠ, Δημήτριος Νιάνιαν (1957 - 1965) Καθηγητῆς ΕΜΠ, Μιχαὴλ Σπετσιέρης (1956 - 1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960 - 1967)

Ι Δ Ρ Υ Μ Α Ε Υ Γ Ε Ν Ι Δ Ο Υ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ

ΠΑΥΛΟΥ ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Τ Ο Μ Ο Σ Β'

ΑΘΗΝΑΙ
1972



Π Ρ Ο Λ Ο Γ Ο Σ

Ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὸν Πρόλογον τοῦ πρώτου μέρους, ἡ «ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» περιλαμβάνει τὰς βασικὰς γνώσεις τοῦ συνόλου τῆς Χημείας καὶ ἀποτελεῖται ἀπὸ τρία μέρη. Τὸ πρῶτον ὑπὸ τὸν τίτλον «Εἰσαγωγὴ» πραγματεύεται τὸ γενικὸν μέρος τῆς Χημείας, τὸ δεύτερον ὑπὸ τὸν τίτλον «Ἀνόργανος» τὸ σύνολον τῶν στοιχείων καὶ τὰς ἐνώσεις των (ἔκτος ἀπὸ τὰς ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακος) καὶ τὸ τρίτον ὑπὸ τὸν τίτλον «Ὀργανικὴ» τὰς ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακος.

Εἰδικῶς ὁσον ἀφορᾷ εἰς τὸ δεύτερον μέρος, τὴν «Ἀνόργανον», εἶναι γενικῶς ἀποδεκτὸν ὅτι ὁ πλέον ἐπαγωγικὸς τρόπος ἀναπτύξεως τῶν θεμάτων τῶν σχετικῶν μὲ τὰ στοιχεῖα καὶ τὰς ἐνώσεις των εἶναι ὁ καθ' ὁμάδας, βάσει τῆς κατάταξέως αὐτῶν εἰς τὸ Περιοδικὸν Σύστημα τοῦ Mendeleeff. Πράγματι διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ εἶναι δυνατὴ ἡ ἀναφορά, δι' ἐκάστην ὁμάδα, εἰς τὰς γενικὰς μεθόδους παρασκευῆς καὶ τὰς γενικὰς ἰδιότητας τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα τὴν ἀποτελοῦν. Οὕτω καὶ ἡ ἔκτασις τῆς ὕλης περιορίζεται καὶ παρέχεται εἰς τὸν σπουδαστὴν καλυτέρα ἐποπτικὴ ἀντίληψις τῶν συγκριτικῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων καὶ τῶν ἀντιστοίχων ἐνώσεών των.

Συνήθως, βάσει τῆς ἀρχῆς αὐτῆς, προηγεῖται ἡ ἀνάπτυξις τῶν περὶ τῶν ἀμετάλλων στοιχείων καὶ ἀκολουθεῖ ἡ ἀνάπτυξις τῶν περὶ τῶν μετάλλων. Ἡ αὐστηρῶς συνεπὴς πρὸς τὴν ἀρχὴν αὐτὴν ἀνάπτυξις τῶν περὶ τῶν ἀμετάλλων στοιχείων πρέπει νὰ ἀναφέρεται κατὰ σειρὰν εἰς τὰ στοιχεῖα τῆς ἑβδόμης, ἑκτῆς, πέμπτης καὶ τετάρτης ὁμάδος, δοθέντος ὅτι κατὰ τὴν σειρὰν αὐτὴν μειοῦται ὁ ἀμέταλλος χαρακτὴρ τῶν στοιχείων. Ἡ σειρὰ αὕτη ἠκολουθήθη καὶ ἐν προκειμένῳ, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι διὰ λόγους διδακτικῆς σκοπιμότητος, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς στάθμης τοῦ βιβλίου, προτάσσεται ἀνάπτυξις τῶν περὶ τοῦ ὕδρογόνου, τοῦ ὀξυγόνου καὶ τῶν μεταξύ των ἐνώσεων. Ἡ ἀνάπτυξις ἀφ' ἑτέρου τῶν ἀφορώντων εἰς τὰ μέταλλα περιλαμβάνει κατὰ σειρὰν τὰ στοιχεῖα τῆς πρώτης καὶ δευτέρας ὁμάδος, ἐν συνεχείᾳ δὲ τὰ κυριώτερα τῶν μετάλλων τῶν ἐπομένων ὁμάδων.

Ὁ συγγραφεὺς



ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κ Ε Φ. 1 Ὑδρογόνον

Παράγρ.		Σελίς
1 - 1	Ἱστορικόν	1
1 - 2	Πρόελευσις	1
1 - 3	Παρασκευή	2
1 - 4	Ἰδιότητες	8
1 - 5	Ὑδρογόνον ἐν τῷ γενεᾷσθαι.....	10
1 - 6	Ἄτομικόν ὕδρογόνον.....	10
1 - 7	Ἰσότοπα τοῦ ὕδρογόνου	11
1 - 8	Χρήσεις	12

Κ Ε Φ. 2 Ὄξυγόνον - Ὄζον - Ὑδωρ - Ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου

2 - 1	Ὄξυγόνον	13
2 - 2	Ὄξειδια	17
2 - 3	Ὄζον	19
2 - 4	Ὑδωρ.....	22
2 - 5	Βαρὺ ὕδωρ	30
2 - 6	Ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου	30

Κ Ε Φ. 3 Ἄλογόνα - Ὑδραλογόνα

3 - 1	Γενικά περὶ τῶν ἀλογόνων.....	36
3 - 2	Γενικοὶ τρόποι παρασκευῆς τῶν ἀλογόνων	39
3 - 3	Φθόριον	40
3 - 4	Χλώριον	42
3 - 5	Βρώμιον	48
3 - 6	Ἰώδιον	51
3 - 7	Γενικά περὶ ὕδραλογόνων.....	54
3 - 8	Γενικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς τῶν ὕδραλογόνων	56
3 - 9	Γενικαὶ χημικαὶ ἰδιότητες τῶν ὕδραλογόνων	56
3 - 10	Ὑδροχλώριον	57
3 - 11	Ὄξυγονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ χλωρίου	63

Κ Ε Φ. 4 Θεῖον καὶ ἐνώσεις τοῦ θείου

4 - 1	Θεῖον	67
4 - 2	Ὑδρόθειον	73

4 - 3	Διοξειδίων του θείου	76
4 - 4	Τριοξειδίων του θείου	79
4 - 5	Θεικόν οξύ	81
4 - 6	Θειικά άλατα	88
4 - 7	*Έτερα οξυγονούχα οξέα του θείου	90

Κ Ε Φ. 5 *Αζώτων - Φωσφόρος - *Αρσενικόν - *Αντιμόνιον

5 - 1	Γενικά περί τῶν στοιχείων τῆς ομάδος του αζώτου	92
5 - 2	*Αζώτων	92
5 - 3	*Ατμοσφαιρικός ἀήρ	97
5 - 4	Κύκλος του αζώτου	101
5 - 5	Εὐγενῆ ἀέρια	102
5 - 6	Φωσφόρος	105
5 - 7	*Αρσενικόν	110
5 - 8	*Αντιμόνιον	112
5 - 9	*Αμμωνία	115
5 - 10	*Αμμωνιακά άλατα	122
5 - 11	*Οξυγονούχοι ενώσεις του αζώτου	125
5 - 12	Νιτρικόν οξύ	125
5 - 13	Νιτρικά άλατα	131
5 - 14	*Οξυγονούχοι ενώσεις του φωσφόρου	132
5 - 15	Φωσφορικόν οξύ	133
5 - 16	Φωσφορικά άλατα	133
5 - 17	Φωσφορικά λιπάσματα	134

Κ Ε Φ. 6 *Ανθραξ - Πυρίτιον

6 - 1	Γενικά περί τῶν στοιχείων τῆς τετάρτης ομάδος	136
6 - 2	*Ανθραξ	136
6 - 3	Μονοξειδίων του άνθρακος	144
6 - 4	Διοξειδίων του άνθρακος	147
6 - 5	*Ανθρακικά άλατα	152
6 - 6	Κύκλος του άνθρακος ἐν τῇ φύσει	153
6 - 7	Πυρίτιον	154
6 - 8	Διοξειδίων του πυριτίου	157
6 - 9	*Υαλος	159
6 - 10	*Οργανικά ενώσεις του πυριτίου (σίλικόνα)	161

Κ Ε Φ. 7 Βόριον καὶ ἐνώσεις του βορίου

7 - 1	Βόριον	163
7 - 2	Βορικόν οξύ	164
7 - 3	Βόραξ	165

Κ Ε Φ. 8 Γενικά περί μετάλλων και κραμάτων

8 - 1	Γενικά Ιδιότητες τών μετάλλων	167
8 - 2	Γενικά μέθοδοι εξαγωγής τών μετάλλων	168
8 - 3	Γενικά περί κραμάτων	171

Κ Ε Φ. 9 Νάτριον - Κάλιον

9 - 1	Γενικά περί τών μετάλλων τών αλκαλίων	173
9 - 2	Νάτριον	173
9 - 3	Ύδροξείδιον του νατρίου (καυστικόν νάτριον).....	174
9 - 4	Άνθρακικόν νάτριον (σόδα)	180
9 - 5	Όξινον άνθρακικόν νάτριον.....	183
9 - 6	Χλωριούχον νάτριον	183
9 - 7	Νιτρικόν νάτριον	185
9 - 8	Κάλιον	185
9 - 9	Ύδροξείδιον του καλίου (καυστικόν κάλιον).....	187
9 - 10	Άνθρακικόν κάλιον (ποτάσσα).....	188
9 - 11	Όξινον άνθρακικόν κάλιον.....	189
9 - 12	Χλωριούχον κάλιον	190
9 - 13	Χλωρικόν κάλιον	190
9 - 14	Νιτρικόν κάλιον	191

Κ Ε Φ. 10 Μαγνήσιον - Άσβέστιον

10 - 1	Γενικά περί τών μετάλλων τών αλκαλικών γαιών.....	193
10 - 2	Μαγνήσιον	194
10 - 3	Όξειδιον του μαγνησιου (μαγνησία)	197
10 - 4	Ύδροξείδιον του μαγνησιου	198
10 - 5	Άνθρακικόν μαγνήσιον	198
10 - 6	Χλωριούχον μαγνήσιον	199
10 - 7	Θεικόν μαγνήσιον	200
10 - 8	Άσβέστιον	200
10 - 9	Όξειδιον του άσβεστιου (άσβεστος)	203
10 - 10	Ύδροξείδιον του άσβεστιου (έσβεσμένη άσβεστος)	204
10 - 11	Άνθρακικόν άσβέστιον.....	205
10 - 12	Θεικόν άσβέστιον	206
10 - 13	Χλωριούχον άσβέστιον	207
10 - 14	Άνθρακασβέστιον.....	207
10 - 15	Κονιάματα	208

Κ Ε Φ. 11 Άργίλιον - Κασσίτερος - Μόλυβδος

11 - 1	Άργίλιον	212
11 - 2	Όξειδιον του άργιλιου	216

11 - 3	Θεικόν άργίλιον	217
11 - 4	Στυπτηρία	218
11 - 5	Πυριτικά άλατα του άργιλίου	218
11 - 6	Κεραμευτική	219
11 - 7	Κασσίτερος	220
11 - 8	Μόλυβδος	223
11 - 9	Ένώσεις του μολύβδου.....	226
11 - 10	Όξειδια του μολύβδου.....	226
11 - 11	Άνθρακικός μόλυβδος.....	228
11 - 12	Συσσωρευτάι μολύβδου.....	229

Κ Ε Φ. 12 Χαλκός - Άργυρος - Χρυσός

12 - 1	Γενικά	231
12 - 2	Χαλκός	231
12 - 3	Θεικός χαλκός	235
12 - 4	Άργυρος.....	236
12 - 5	Φωτογραφική.....	242
12 - 6	Χρυσός	243

Κ Ε Φ. 13 Ψευδάργυρος - Ύδραργυρος - Χρώμιον - Μαγγάνιον

13 - 1	Ψευδάργυρος	248
13 - 2	Όξειδιον του ψευδαργύρου.....	251
13 - 3	Ύδραργυρος	252
13 - 4	Ένώσεις του ύδραργύρου	254
13 - 5	Χρώμιον	255
13 - 6	Ένώσεις χρωμίου	257
13 - 7	Μαγγάνιον.....	258
13 - 8	Ένώσεις του μαγγανίου.....	260

Κ Ε Φ. 14 Σίδηρος - Κοβάλτιον - Νικέλιον - Λευκόχρυσος

14 - 1	Σίδηρος	261
14 - 2	Κοβάλτιον.....	270
14 - 3	Νικέλιον	271
14 - 4	Λευκόχρυσος	273

Κ Ε Φ. 15 Ράδιον - Ούράνιον

15 - 1	Ραδιενεργά στοιχεία	276
15 - 2	Ράδιον.....	276
15 - 3	Ούράνιον.....	277

Κ Ε Φ. 16 Ύπερουράνια στοιχεία - Άκτινίδια

Εύρετήριον	281
------------------	-----

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 1

Υ Δ Ρ Ο Γ Ο Ν Ο Ν

1 · 1 Ίστορικόν.

Τὸ ὑδρογόνον ἦτο γνωστὸν εἰς τοὺς ἀλχημιστὰς τοῦ μεσαιώ-
νος, οἱ ὅποιοι τὸ ὠνόμαζον *εὐφλεκτον ἀέρα* καὶ τὸ ἐλάμβανον διὰ
προσβολῆς τορνευμάτων σιδήρου ὑπὸ θειικοῦ ὀξέος. Ἀπεμονώθη καὶ
ἐμελετήθη βραδύτερον ὑπὸ τοῦ Cavendish (1766). Ἡ ὀνομασία του
ὕδρογονον (ἐκ τοῦ *ὕδωρ* καὶ *γεννώ*) ὀφείλεται εἰς τὸν Lavoisier (1783).

1 · 2 Προέλευσις.

Τὸ ὑδρογόνον φαίνεται ὅτι εἶναι τὸ περισσότερον διαδεδομέ-
νον εἰς τὸ σύμπαν στοιχεῖον. Ἡ φασματοσκοπικὴ ἀνάλυσις τοῦ
φωτός, τοῦ ἐκπεμπομένου ὑπὸ τῶν ἀστέρων, δεικνύει ὅτι οἱ περισ-
σότεροι ἐξ αὐτῶν ἀποτελοῦνται κυρίως ἀπὸ ὑδρογόνου. Οὕτω τὰ
90% τῆς μάζης τοῦ ἡλίου εἶναι ὑδρογόνου.

Εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τῆς γῆς τὸ ὑδρογόνον σχηματίζεται κυρίως
κατὰ τὴν διάσπασιν ὀργανικῶν οὐσιῶν (ὡς π.χ. ἡ κυτταρίνη, ἡ
άλβουμίνη) ὑπὸ βακτηρίων. Ἀπαντᾷ εἰς τὰ ἀέρια τῶν ἠφαιστείων
καὶ εἰς σημαντικώτερα ποσὰ ἐλευθεροῦται κατὰ διαφόρους βιομη-
χανικὰς ἀντιδράσεις ὡς ἡ θερμικὴ διάσπασις τῶν ἀνθράκων. Ὅπως-
δήποτε ὁμως ἡ παρουσία τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τῆς γῆς
εἶναι περιωρισμένη. Ἡ ἔλξις τῆς γῆς (πολὺ μικροτέρα τῶν ἀστέρων
καὶ τῶν μεγαλυτέρων πλανητῶν) εἶναι μικρὰ διὰ τὰ συγκρατῆ ἑλα-
φρὰ μόρια ὡς τὸ ὑδρογόνου. Οὕτως ἡ ἀναλογία αὐτοῦ εἰς τὴν ἀτμό-
σφαιραν εἶναι ἴση πρὸς $1 : 10^6$.

Εἰς τὸν στερεὸν φλοιὸν τῆς γῆς τὸ ὑδρογόνου εἶναι τὸ τρίτον
κατὰ σειρὰν στοιχεῖον εἰς συχνότητα ἀτόμων. Οὕτως εἰς τὰ 1000
ἄτομα τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς τὰ 530 εἶναι ἄτομα ὀξυγόνου,
τὰ 160 πυριτίου, τὰ 150 ὑδρογόνου καὶ τὰ ὑπόλοιπα 160 διαφό-
ρων ἄλλων στοιχείων.

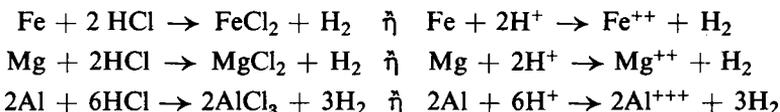
Κατὰ βάρους τὸ ὑδρογόνου ἀντιπροσωπεύει τὰ 0,88% τοῦ
στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς.

Ἡνωμένον τὸ ὑδρογόνο ἀπαντᾷ εὐρέως ὑπὸ τὴν μορφήν ὕδατος (τοῦ ὁποίου ἀποτελεῖ τὰ 11,2% κατὰ βάρους), ὑδρογονανθράκων καὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἐκ τῶν ὁποίων συνίστανται τὰ ζῶα καὶ τὰ φυτά. Τὸ ἀνθρώπινον σῶμα ἀποτελεῖται κατὰ 10% κατὰ βάρους ἐξ ὑδρογόνου.

1.3 Παρασκευή.

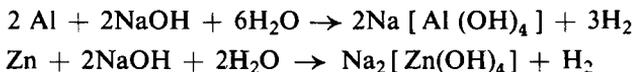
Γενικά. Πλείσται ὅσαι ἀντιδράσεις παρέχουν ὑδρογόνο. Αἱ κυριώτεραι ἐξ αὐτῶν εἶναι αἱ κατωτέρω:

α) Ἐπίδρασις ὀξέων ἐπὶ μετᾶλλων ἠλεκτροθετικωτέρων τοῦ ὑδρογόνου, ὡς ὁ *Fe*, τὸ *Mg*, τὸ *Al*:



Ἐὰν βεβαίως τὸ ὄξύ εἶναι ὀξειδωτικόν, τότε δὲν σχηματίζεται ὑδρογόνο, καθ' ὅσον τοῦτο ὀξειδοῦται πρὸς ὕδωρ.

β) Ἐπίδρασις διαλυμάτων καυστικῶν ἀλκαλίων ἐπὶ ὀρισμένων μετᾶλλων, ὡς τὸ *Al*, ὁ *Zn*:

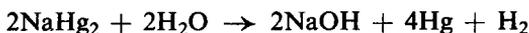


γ) Ἐπίδρασις μετᾶλλων ἐπὶ τοῦ ὕδατος.

Τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων καὶ ἀλκαλικῶν γαιῶν διασποῦν ἐν ψυχρῷ τὸ ὕδωρ. Ζωηρότερον ἀντιδρῶν τὰ ἠλεκτροθετικώτερα ἐξ αὐτῶν:

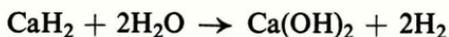


Ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις εἶναι λίαν ζωηρά, καθίσταται δὲ ἠπιωτέρα διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἀντὶ μεταλλικοῦ νατρίου ἀμαλγάματος αὐτοῦ (NaHg_2):



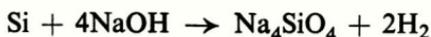
δ) Ἐπίδρασις ὕδατος ἐπὶ ὑδρογονούχων ἐνώσεων μετᾶλλων, ὡς τὸ *NaH* καὶ *CaH₂*:





Το CaH_2 ἐχρησιμοποιεῖτο παλαιότερον ὑπὸ τὸ ὄνομα *ὕδρολιθος* διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὑδρογόνου.

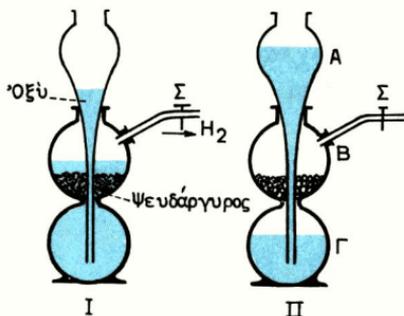
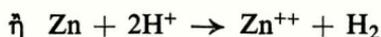
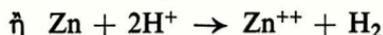
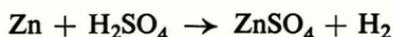
ε) *Ἐπίδρασις καυστικῶν ἀλκαλίων ἐπὶ πυριτίου:*



Ἄντι τοῦ Si δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ σιδηροπυρίτιον. Μίγμα δὲ σιδηροπυριτίου καὶ νατρασβέστου $[\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH}]$ ὑπὸ τὸ ὄνομα *ὕδρογενίτης* ἐχρησιμοποιήθη κατὰ τὸν πρῶτον παγκόσμιον πόλεμον διὰ τὴν παρασκευὴν ὑδρογόνου.

Ἐργαστηριακῶς τὸ ὑδρογόνον, ὡσάκις παρίσταται ἀνάγκη, παρασκευάζεται κατὰ τοὺς ἀκολούθους δύο τρόπους:

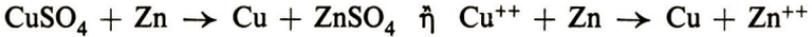
α) Διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἀραιοῦ θειικοῦ ἢ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ ψευδαργύρου, χρησιμοποιουμένης τῆς συσκευῆς Kipp (σχ. 1·3 α):



Σχ. 1·3 α.
Συσκευή Kipp.

Ἡ συσκευή Kipp ἀποτελεῖται ἀπὸ τρεῖς σφαίρας A, B, Γ, αἱ ὁποῖαι εἶναι τοποθετημέναι ἢ μία ἄνωθεν τῆς ἄλλης. Ἐξ αὐτῶν ἡ ἄνωτέρα A καὶ ἡ μεσαία B συγκοινωνοῦν μετὰ τῆς κατωτέρας Γ, χωρὶς ὅμως νὰ συγκοινωνοῦν μεταξύ των. Εἰς τὴν μεσαίαν σφαῖραν τοποθετεῖται τὸ μέταλλον, ἐκ δὲ τῆς ἄνωτέρας προστίθεται τὸ διάλυμα τοῦ ὀξέος. Τοῦτο πληροῖ τὴν κατωτέραν σφαῖραν καὶ ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ μέταλλον, ποῦ εὐρίσκεται εἰς τὴν μεσαίαν σφαῖραν, ὅποτε σχηματίζεται ὑδρογόνον. Ἡ ἀπαγωγή τοῦ ὑδρογόνου γίνεται διὰ στρόφιγγος Σ, προσηρμοσμένης εἰς τὴν μεσαίαν σφαῖραν. Ἐὰν κλείσωμεν τὴν στρόφιγγα, τὸ ἀναπτυσσόμενον ὑδρογόνον πιέζει τὸ διάλυμα τοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον κατερχόμενον ἐκ τῆς μεσαίας σφαίρας παύει νὰ ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ μετάλλου καὶ διακόπτεται οὕτως ἡ λειτουργία τῆς συσκευῆς.

Ἐναντί τῆς συσκευῆς Kipp εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῆ καὶ ἡ εἰκονιζομένη εἰς τὸ σχῆμα 1·3 β, ἡ ὁποία εἶναι ἀπλουστερά. Ἐπειδὴ ὁ καθαρὸς ψευδάργυρος προσβάλλεται βραδέως ὑπὸ τῶν ἀραιῶν ὀξέων συνιστᾶται ἡ προσθήκη ὀλίγου διαλύματος θειικοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ διάλυμα τοῦ ὀξέος, ὅποτε κατὰ τὴν ἐπαφήν αὐτοῦ μετὰ τοῦ ψευδαργύρου λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις :



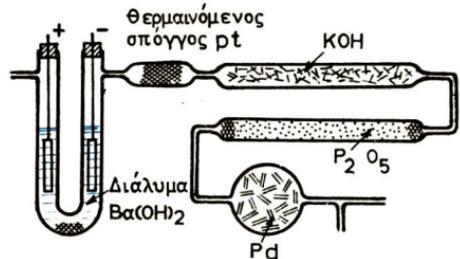
κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ χαλκὸς ἀποτίθεται ἐπὶ τοῦ ψευδαργύρου καὶ σχηματίζεται στοιχεῖον $\text{Cu} - \text{Zn}^-$, τὸ ὁποῖον διαλύεται εὐκόλως εἰς τὸ ἀραιὸν ὄξύ. Τὸ λαμβανόμενον κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον ὕδρογόνον εἶναι μᾶλλον ἀκάθαρτον, καθ' ὅσον περιέχει ἴχνη ὑγρασίας, ἀρσίνης (AsH_3), ὕδρογονανθράκων καθὼς καὶ ὀξίνους ἀκαθαρσίας, ὡς τὸ ὕδροχλωρίον (ἐὰν ἐχρησιμοποιήθῃ διάλυμα ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος) ἢ SO_2 καὶ H_2S συνεπεία περιορισμένης ἀναγωγῆς τοῦ θειικοῦ ὀξέος.

Ἐκ τῶν ἀκαθαρσιῶν αὐτῶν τὸ ὕδρογόνον δύναται νὰ καθαρισθῆ, ἐὰν διαβιβασθῆ :



Σχ. 1·3 β.

Παρασκευὴ ὕδρογόνου δι' ἐπιδράσεως ἀραιοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ ψευδαργύρου.



Σχ. 1·3 γ.

Ἡλεκτρολυτικὴ παρασκευὴ καθαροῦ ὕδρογόνου.

i) Μέσω ἰσχυρῶς ἀλκαλικοῦ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ὀξίνων προσμίξεων καὶ τῶν ὕδρογονανθράκων.

ii) Ὑπεράνω ἐρυθροπυρουμένου χαλκοῦ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀρσίνης καὶ τῶν ἰχνῶν ὀξυγόνου.

iii) Ὑπεράνω χλωριούχου ἀσβεστίου ἢ πεντοξειδίου τοῦ φωσφοῦ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ὑγρασίας.

β) Δι' ηλεκτρολύσεως του ὕδατος.

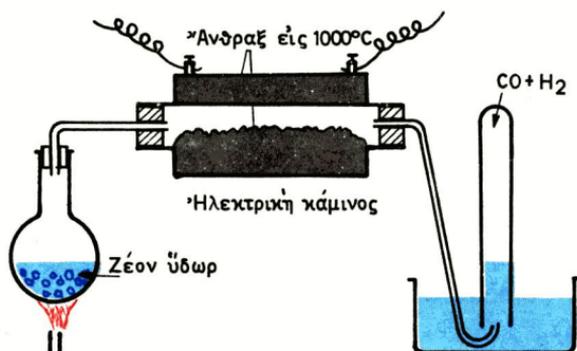
Συνήθως ηλεκτρολύεται ἀραιὸν διάλυμα θειικοῦ ὀξέος, καυστικοῦ νατρίου ἢ ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου μετὰ τὴν χρησιμοποίησιν ἠλεκτροδίων ἐκ σιδήρου ἢ νικελίου (σχ. 1 · 3 γ). Τὸ εἰς τὴν κάθοδον λαμβανόμενον ὑδρογόνον ἀπαλλάσσεται τῶν μικρῶν ποσοτήτων ὀξυγόνου ποῦ περιέχει, ἐὰν διαβίβασθῇ μέσω θερμαινομένου σπόγγου λευκοχρύσου, ὅποτε τὸ ὀξυγόνον μετατρέπεται εἰς ὕδωρ, τὸ ὁποῖον ἀπομακρύνεται κατὰ τὴν διαβίβασιν ἐν συνεχείᾳ τοῦ ὑδρογόνου μέσω σωλῆνων, ποῦ περιέχουν στερεὸν καυστικὸν κάλιον καὶ πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου. Τελικῶς τὸ λαμβανόμενον καθαρὸν ὑδρογόνον δύναται νὰ ἀπορροφηθῇ ὑπὸ παλλαδίου.

Βιομηχανικῶς τὸ ὑδρογόνον παρασκευάζεται κυρίως ἐκ τοῦ ὕδατος καὶ ἐκ τῶν ὑδρογονανθράκων κατὰ τὰς ἀκολουθοῦσας μεθόδους:

α) Διὰ τῆς διαβίβασεως ὑδρατμῶν ὑπεράνω διαπύρων ἀνθράκων (σχ. 1 · 3 δ):



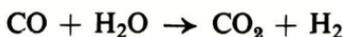
Τὸ μίγμα $\text{CO} + \text{H}_2$ διαβιβάζεται μαζὶ μετὰ ὑδρατμούς εἰς 400°C μέσω καταλλήλου καταλύτου (ὡς π.χ. ὀξειδίου σιδήρου μετὰ ὀξειδίου



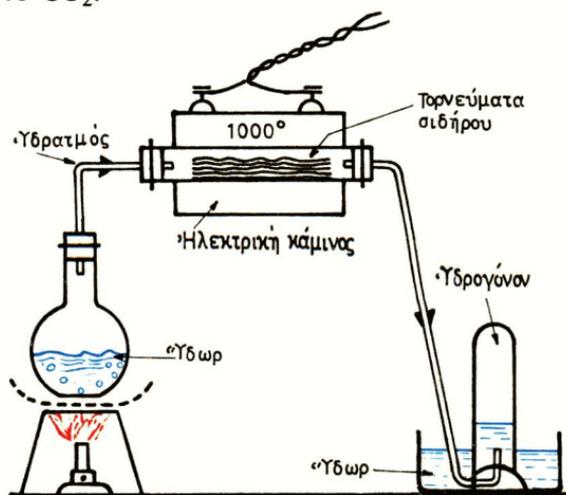
Σχ. 1 · 3 δ.

Ἀναγωγή τῶν ὑδρατμῶν ὑπὸ διαπύρων ἀνθράκων.

τοῦ ἀργιλίου), ὅποτε τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ὀξειδουῖται πρὸς διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος:



Δι' έκπλύσεως του μίγματος $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ με ὕδωρ ὑπὸ πίεσιν ἀπομακρύνεται τὸ CO_2 .



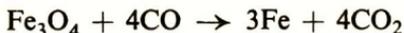
Σχ. 1·3 ε.

Ἀναγωγή τῶν ὑδρατμῶν ὑπὸ μεταλλικοῦ σιδήρου.

β) Διὰ τῆς διαβιβάσεως ὑδρατμῶν διὰ μεταλλικοῦ σιδήρου εἰς 650 ἕως 800° C (σχ. 1·3 ε):

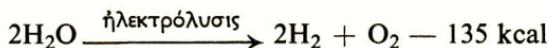


Τὸ σχηματιζόμενον μαγνητικὸν ὀξείδιον σιδήρου (Fe_3O_4) ἀνάγεται ὑπὸ ὑδραερίου ($\text{CO} + \text{H}_2$) πρὸς μεταλλικὸν σίδηρον, ὃ ὁποῖος καὶ χρησιμοποιεῖται ἐκ νέου:

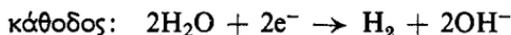
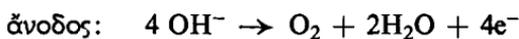


γ) Διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως τοῦ ὕδατος.

Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς λαμβάνεται τὸ πλεόν καθαρὸν ὑδρογόνον (99,9%):



Εἰς τὴν πρᾶξιν ἠλεκτρολύεται διάλυμα βάσεως εἰς ἠλεκτρολυτικὰ στοιχεῖα σχεδιασμένα κατὰ τρόπον, ὥστε νὰ χωρίζεται ἡ ἄνοδος ἀπὸ τὴν κάθοδον. Αἱ λαμβάνουσαι χώραν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:



Σημαντικά ποσά υδρογόνου λαμβάνονται επίσης ηλεκτρολυτικῶς ὡς παραπροϊόντα κατὰ τὴν παρασκευὴν χλωρίου καὶ καυστικοῦ νατρίου δι' ἠλεκτρολύσεως ὕδατικοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου.

δ) Ἐκ τοῦ ἀκαθάρτου πετρελαίου.

Δι' ἰσχυρᾶς θερμάνσεως τοῦ ἀκαθάρτου πετρελαίου ἀπουσία ἀέρος λαμβάνεται μίγμα ἀερίων περιέχον 50% ὑδρογόνου, ἐνῶ παραμένει ὑπόλειμμα κώκ. Διὰ ψύξεως ὑγροποιοῦνται τὰ ἄλλα ἀέρια καὶ παραμένει τὸ ὑδρογόνον.

ε) Ἐκ τῶν φυσικῶν ἀερίων.

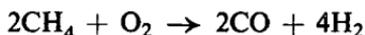
Τὰ φυσικὰ ἀέρια ἀποτελοῦνται κυρίως ἀπὸ μεθάνιον, ἐκ τοῦ ὁποίου εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθῇ ὑδρογόνον κατὰ τοὺς ἀκολουθοῦσους τρόπους :

i) Διὰ θερμάνσεως εἰς 1000° C ἀπουσία ἀέρος :



ὁπότε ὡς ὑπόλειμμα παραμένει μέλαν τοῦ ἀνθρακος.

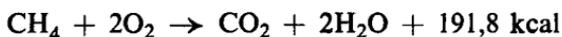
ii) Διὰ καταλυτικῆς ὀξειδώσεως δι' ὀξυγόνου παρουσία νικελίου :



iii) Διὰ καταλυτικῆς ὀξειδώσεως δι' ὕδρατμῶν παρουσία νικελίου εἰς 1100° C :



Ἡ ὑπὸ τῆς ἀντιδράσεως ἀπορροφουμένη θερμότης δύναται νὰ προσφερθῇ ἢ δι' ἐξωτερικῆς θερμάνσεως ἢ δι' ἐσωτερικῆς καύσεως. Εἰς τὴν πρᾶξιν προτιμᾶται ἡ δευτέρα περίπτωσις. Πρὸς τοῦτο διαβιβάζεται ποσότης ἀέρος ἢ ὀξυγόνου, ὁπότε μέρος τοῦ μεθανίου καίεται πρὸς διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ἐλευθεροῦται θερμότης :



Συνεπῶς ἡ ὀλικὴ ἀντίδρασις τῆς μετατροπῆς θὰ εἶναι :



Τὸ σχηματιζόμενον μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ὀξειδοῦται κατα-

λυτικῶς δι' ὑδρατμῶν, ὡς καὶ προηγουμένως, πρὸς διοξειδίου, τὸ ὁποῖον ἀπομακρύνεται κατόπιν ἐκπλύσεως δι' ὕδατος ὑπὸ πίεσιν.

1 · 4 Ἰδιότητες.

α) *Φυσικαί.* Τὸ ὑδρογόνον εἶναι ἀέριον ἄχρουν, ἄοσμον, ἀγευστον, ἐλαφρότερον ὄλων τῶν στοιχείων καὶ τὸ πλέον δυσκόλως, μετὰ τὸ ἥλιον, ὑγροποιούμενον.

Ὑπὸ ἀτμοσφαιρικήν πίεσιν ὑγροποιεῖται εἰς -253°C καὶ στερεοποιεῖται εἰς -259°C . Εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ (2% περίπου κατ' ὄγκον εἰς 8°C). Ἡ πυκνότης του εἶναι 14,5 φορές μικρότερα τῆς πυκνότητος τοῦ ἀέρος. Λόγω τῆς μεγάλης ἐλαφρότητός του τὸ ὑδρογόνον εἶναι λίαν διαπιδυτικόν.

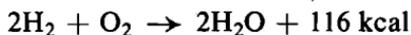
Τὸ μόριον τοῦ ὑδρογόνου (H_2) εἶναι λίαν σταθερόν. Πρὸς διάσπασίν του ἀπαιτοῦνται 103 kcal/mol. Ἔνεκα τούτου τὸ ὑδρογόνον εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν δὲν εἶναι δραστικόν.

Εἰς τὰς ἐνώσεις του μετὰ τῶν ἀμετάλλων στοιχείων ἔχει ἀριθμὸν ὀξειδώσεως + 1 (π.χ. NH_3 , H_2S , HCl), ἐνῶ εἰς τὰς ἐνώσεις του μετὰ τῶν μετάλλων ἔχει ἀριθμὸν ὀξειδώσεως - 1 (π.χ. NaH , CaH_2).

Τὸ ὑδρογόνον ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ διαλύεται εἰς τὰ στερεὰ μέταλλα. Οὕτω τὸ παλλάδιον (Pd) ὑπὸ συνήθη θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν διαλύει ὄγκον ὑδρογόνου 900 φορές μεγαλύτερον τοῦ ἰδικοῦ του.

Τὸ σύνθηες διατομικὸν ὑδρογόνον ἀποτελεῖται ἐκ μίγματος δύο ἀλλοτροπικῶν ἐν ἰσορροπία μορφῶν τοῦ ὀρθο-ὑδρογόνου καὶ τοῦ πάρα-ὑδρογόνου. Ἡ ἀναλογία τῶν δύο μορφῶν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι 75% ὀρθο- καὶ 25% πάρα-. Εἰς τὸ μόριον τοῦ ὀρθο-ὑδρογόνου οἱ πυρῆνες ἀμφοτέρων τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου ἔχουν spin τῆς αὐτῆς φορᾶς, ἐνῶ εἰς τὸ μόριον τοῦ πάρα-ὑδρογόνου τὸ spin τῶν πυρῆνων τῶν ἀτόμων εἶναι ἀντιθέτου φορᾶς. Εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας αὐξάνεται ἡ ἀναλογία τοῦ πάρα-ὑδρογόνου.

β) *Χημικαί.* Ὅλα τὰ ἀμέταλλα στοιχεῖα πλὴν τῶν εὐγενῶν ἀερίων σχηματίζουν μετὰ τὸ ὑδρογόνον ἀερίουσ ἢ πτητικὰς ὑδρογονούχους ἐνώσεις. Οὕτω τὸ ὑδρογόνον καίεται εἰς τὸν ἀέρα εἰς τοὺς 580°C περίπου καὶ σχηματίζει ὕδωρ (σχ. 1 · 4 α):



Μίγμα δύο ὄγκων ὑδρογόνου καὶ ἐνὸς ὄγκου ὀξυγόνου ἀνα-

φλεγόμενον έκρήγνυται, διὰ τοῦτο δὲ καλεῖται *κροτοῦν ἄεριον*. Ἡ κατάλληλος καῦσις τοῦ μίγματος αὐτοῦ παρέχει φλόγα, τῆς ὁποίας ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται μέχρι 2800° C καὶ καλεῖται *ὀξυδρική φλόξ*. Ἀνάλογος ἔκρηξις λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ἀνάφλεξιν οἴουδῆποτε μίγματος $H_2 + O_2$ περιέχοντος ἀπὸ 8 ἕως 84% ὑδρογόνου.

Τὸ ὑδρογόνον καίεται ἐπίσης εἰς τὸ χλώριον, μὲ τὸ ὁποῖον σχηματίζει ἔκρηκτικὰ μίγματα. Μὲ τὸ φθόριον ἐνοῦται μετ' ἔκρηξως ἀκόμη καὶ εἰς θερμοκρασίαν $-250^\circ C$, σχηματίζον ὑδροφθόριον.

Τὸ ὑδρογόνον ἐνοῦται ἐπίσης ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ βρωμίου, θείου, ἰωδίου, σεληνίου, τελλουρίου ἀλλὰ εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας. Ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας καὶ μετὰ τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος τοῦ ἀζώτου.

Τὸ ὑδρογόνον ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τῶν πλείον ἠλεκτροθετικῶν μετάλλων (ἀλκαλίων καὶ ἀλκαλικῶν γαιῶν πλὴν τοῦ βηρυλίου καὶ μαγνησίου) πρὸς ὑδρογονούχους ἐνώσεις τύπου ἄλατος, εἰς τὰς ὁποίας τὸ ὑδρογόνον ἀποτελεῖ τὸ ἀνιόν (π.χ. $Li^+ H^-$).

Αἱ ὑδρογονοῦχοι αὐταὶ ἐνώσεις τῶν μετάλλων παρουσιάζουν σειρὰν χαρακτηριστικῶν ἰδιοτήτων, ὡς ἡ διάσπασις των ὑπὸ τοῦ ὕδατος, ὁπότε σχηματίζεται ὑδρογόνον, ὁ σχηματισμὸς μυρμηκικῶν ἀλάτων τῇ ἐπιδράσει διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, νιτριδίων τῇ ἐπιδράσει ἀζώτου κ.ἄ.

Μετὰ πλείστων ἐκ τῶν ὀλιγώτερον ἠλεκτροθετικῶν μετάλλων τὸ ὑδρογόνον σχηματίζει ἀερίους ὁμοιοπολικὰς ὑδρογονούχους ἐνώσεις ὡς π.χ. τοῦ κασιτέρου, ἀντιμονίου, βισμούθιου (SnH_4 , SbH_3 , BiH_3).

Τὰ ὀξειδια πλείστων μετάλλων ὡς τοῦ χαλκοῦ, μολύβδου, κασιτέρου θερμαινόμενα εἰς ρεῦμα ὑδρογόνου ἀνάγονται πρὸς μέταλλα :



Ἡ ἀναγωγή πάντως αὐτὴ δὲν ἐπιτυγχάνεται εἰς τὰ ὀξειδια τῶν ἠλεκτροθετικωτέρων τοῦ ὑδρογόνου μετάλλων ὡς π.χ. τὰ τῶν ἀλκαλίων, ἀλκαλικῶν γαιῶν, τοῦ ψευδαργύρου, τοῦ ἀργιλίου κ.ἄ.

Ὁρισμέναι ἐνώσεις ἀνάγονται ὑπὸ τοῦ ἀερίου ὑδρογόνου ἀκόμη



Σχ. 1 4.
Σχηματισμὸς ὕδατος ἐκ τῆς καύσεως ὑδρογόνου.

καί ὑπὸ συνήθη θερμοκρασίαν, ὡς π.χ. τὸ δισθενὲς χλωριοῦχον παλλάδιον (PdCl_2), εἰς ὕδατικά διαλύματα καὶ ὁ νιτρικὸς ἄργυρος εἰς μικρότερον βαθμὸν. Σημαντικὸς ἀριθμὸς ἐνώσεων ἀνάγεται ἢ ὑδρογονοῦται ὑπὸ μοριακοῦ ὑδρογόνου παρουσία καταλυτῶν (ὡς τὸ Pd, Ni, Pt) ἀκόμη καὶ εἰς συνήθεις θερμοκρασίας.

Ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ καταλυτικὴ προσθήκη ὑδρογόνου εἰς ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακας καὶ ἄλλας ὀργανικὰς ἐνώσεις.

1 · 5 Ύδρογόνον ἐν τῷ γεννᾶσθαι.

Εἰς πλείστας περιπτώσεις ὑδρογόνον κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς παρασκευῆς του ἀπὸ μίαν ἐξωθερμικὴν ἀντίδρασιν, εἶναι ἰκανὸν νὰ πραγματοποιῆ ἀναγωγικὰς ἀντιδράσεις, τὰς ὁποίας δὲν δύναται νὰ προκαλέσῃ τὸ ἀέριον ὑδρογόνον.

Ἡ ηὔξημένη αὐτῆ ἀναγωγικὴ ἰκανότης ἀπεδόθη ἀρχικῶς εἰς εἰδικὴν μορφήν ὑδρογόνου, ἡ ὁποία καὶ σήμερον ἀκόμη ὀνομάζεται *ὑδρογόνον ἐν τῷ γεννᾶσθαι*.

Οὕτω π.χ. ὄξινον διάλυμα τρισθενοῦς θειικοῦ σιδήρου (Fe^{3+}) δὲν ἀνάγεται κατὰ τὴν διαβίβασιν μέσω αὐτοῦ ἀερίου ὑδρογόνου, ἐνῶ ἀνάγεται ταχέως πρὸς δισθενῆ σίδηρον (Fe^{2+}) ὑπὸ τοῦ ὑδρογόνου τοῦ σχηματιζομένου διὰ προσθήκης εἰς τὸ ὄξινον διάλυμα μεταλλικοῦ ψευδαργύρου.

Ἡ ηὔξημένη ἀναγωγικὴ δύναμις τοῦ ὑδρογόνου ἐν τῷ γεννᾶσθαι ἀποδίδεται εἰς τὴν ἐνέργειαν τῆς ἐξωθερμικῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία τὸ παράγει.

Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἐξηγεῖται ἡ διαφορετικὴ ἀναγωγικὴ δύναμις τοῦ ὑδρογόνου ἐν τῷ γεννᾶσθαι, τὸ ὁποῖον προέρχεται ἐκ διαφόρων ἀντιδράσεων.

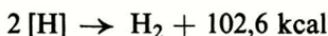
1 · 6 Ἀτομικὸν ὑδρογόνον.

Κατὰ τὸν σχηματισμὸν βολταϊκοῦ τόξου μεταξύ ἠλεκτροδίων ἐκ βολφραμίου εἰς ρεῦμα ὑδρογόνου ὑπὸ χαμηλὴν πίεσιν, λαμβάνει χώραν ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας τῶν 2000°C ἡ ἀντίδρασις:



ἡ ὁποία καθίσταται πλήρης εἰς 5000°C . Τὸ σχηματιζόμενον ἀτομικὸν

υδρογόνο H είναι λίαν βραχύβιον, ή δὲ συνένωσις του πρὸς μοριακὸν υδρογόνο λίαν ἐξώθετος:



Λόγω ἀκριβῶς τοῦ μεγάλου ποσοῦ τῆς ἐλευθερουμένης θερμότητος εἶναι δυνατὴ, διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως καταλλήλου συσκευῆς, ἡ πραγματοποίησις φλογὸς ἀτομικοῦ υδρογόνου, τῆς ὁποίας ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται εἰς $3500^{\circ} C$ περίπου καὶ ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν τήξιν καὶ κοπήν δυστήκτων μετάλλων.

1.7 Ίσότοπα τοῦ υδρογόνου.

Τὸ φυσικὸν υδρογόνο ἀποτελεῖται ἐκ τριῶν ἰσοτόπων, τὸ πρῶτον (1H), τὸ δευτέριον (2H ἢ D) καὶ τὸ τρίτιον (3H ἢ T).

Ὁ πυρὴν τοῦ πρωτίου ἀποτελεῖται ἐξ ἑνὸς πρωτονίου, ὁ πυρὴν τοῦ δευτερίου ἐξ ἑνὸς πρωτονίου καὶ ἑνὸς νετρονίου, ὁ δὲ πυρὴν τοῦ τρίτιου ἐξ ἑνὸς πρωτονίου καὶ δύο νετρονίων (σχ. 1.7).



Σχ. 1.7.

Ίσότοπα τοῦ υδρογόνου.

Ἡ ἀναλογία τοῦ δευτερίου εἰς τὸ σύννηθες υδρογόνο εἶναι 1:5000, ἐνῶ τοῦ τρίτιου 1:10¹⁷.

Τὸ δευτέριον ἀνεκαλύφθη ὑπὸ τῶν Urey - Murphy - Brickwidge (1931), οἱ ὁποῖοι καὶ τὸ παρεσκεύασαν δι' ἐξατμίσεως μεγάλων ποσοτήτων ὑγροῦ υδρογόνου, ὅποτε ἐξατμίζεται ταχύτερον τὸ 1H ὡς ἐλαφρότερον, παραμένει δὲ τὸ δευτέριον.

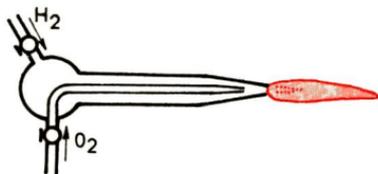
Ἄργότερον ὁ Lewis παρεσκεύασε τὸ δευτέριον δι' ἠλεκτρολύσεως μεγάλων ποσοτήτων ὕδατος, ὅποτε κατ' ἀρχὰς ἠλεκτρολύονται τὰ μόρια τοῦ συνήθους ὕδατος, τὸ δὲ παραμένον ὕδωρ ἐμπλουτίζεται εἰς δευτέριον.

Ὁ ἀποχωρισμὸς τοῦ τρίτιου ἐπετεύχθη ὑπὸ τῶν Selwood - Taylor - Lozier καὶ Bleakmey (1935) ἐπίσης δι' ἠλεκτρολύσεως μεγάλων ποσοτήτων ὕδατος.

Σήμερον τὸ τρίτιον παρασκευάζεται διὰ διαφόρων πυρηνικῶν ἀντιδράσεων. Τὸ τρίτιον εἶναι ραδιενεργὸν διασπώμενον πρὸς ἥλιον καὶ ἀκτινοβολίαν β. Λόγω δὲ τῆς ιδιότητός του αὐτῆς εὕρσκει ἐφαρμογὰς τόσον τὸ ἴδιον ὅσον καὶ αἱ ἐνώσεις του εἰς τὴν ἔρευναν καὶ τὴν βιομηχανίαν.

1 · 8 Χρήσεις.

Τὸ ὕδρογόνον χρησιμοποιεῖται κατὰ μεγάλα ποσὰ εἰς τὴν βιομηχανίαν διὰ τὴν σύνθεσιν τοῦ ὕδροχλωρίου, τῆς ἀμμωνίας, διὰ



Σχ. 1 · 8.

Συσκευή καύσεως ὕδρογόνου (ὄξυυδρική φλόξ).

τὴν ὕδρογόνωσιν ἀκορέστων ὕδρογονανθράκων, τὴν ὕδρογόνωσιν ἀκορέστων ἐλαίων πρὸς κεκορεσμένα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν βιομηχανίαν τῆς μαργαρίνης. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν ἀναγωγὴν διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ τὴν σύνθεσιν διαφόρων ἄλλων ὡς ἡ μεθυλική

ἀλκοόλη καὶ οἱ ὀργανικοὶ διαλύται. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ὕδραερίου ὡς καύσιμον καθὼς ἐπίσης διὰ τὴν ὄξυυδρικήν φλόγα (σχ. 1 · 8) καὶ τὴν φλόγα τοῦ ἀτομικοῦ ὕδρογόνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

ΟΞΥΓΟΝΟΝ - ΟΖΟΝ - ΥΔΩΡ - ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΝ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

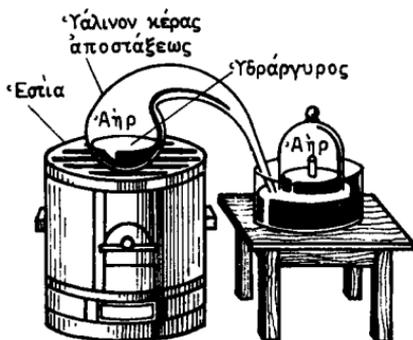
2 · 1 'Οξυγόνο (Ο).

Ίστορικόν. 'Ανεκαλύφθη και έμελετήθη υπό του Scheele (μεταξύ 1771 και 1773), ό όποϊος τό παρεσκεύασε διά θερμάνσεως όξειδίου του ύδραργύρου, διά θερμάνσεως πυρολουσίτου και θειικοῦ όξέος, νίτρου και άλλων σωμάτων, τό ώνόμασε δέ *ζωϊκόν άέρα*. Ταυτοχρόνως προς τόν Scheele τό παρεσκεύασε και ό Priestley (1774).

'Η όνομασία του όφείλεται εις τόν Lavoisier, ό όποϊος έμελέτησεν αυτό συστηματικώς και ιδίως τά φαινόμενα τής καύσεως (σχ. 2 · 1 α).

Προέλευσις. Είναι τό περισσότερο διαδεδομένο εις τήν φύσιν στοιχείον. 'Ελεύθερον άποτελεϊ τά 23,2% κατά βάρος και 21% κατ' όγκον του ξηροῦ άτμοσφαιρικοῦ άέρος. 'Ηνωμένο άποτελεϊ τά 88,8% κατά βάρος του ύδατος, υπό μορφήν δέ διαφόρων ένώσεων άποτελεϊ τά 46,7% κατά βάρος του στερεοῦ φλοιοῦ τής γής.

Παρασκευή. α) *'Εργαστηριακός.* Λαμβάνεται κυρίως διά θερμάνσεως διαφόρων όξειδίων ή όξυγονούχων άλάτων, συνηθέστερον δέ διά θερμάνσεως χλωρικοῦ καλίου, τό όποϊον εις 370° C τήκεται διασπώμενον προς χλωριούχον και ύπερχλωρικόν κάλιον :



Σχ. 2 · 1 α.

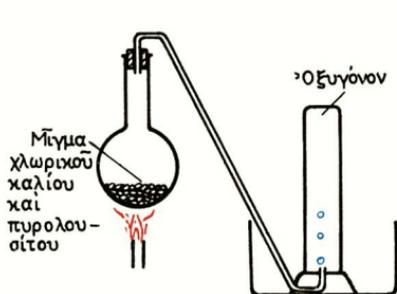
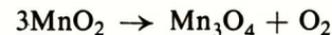
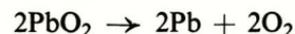
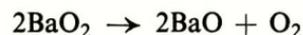
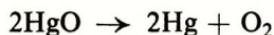
Πειραματική διάταξις χρησιμοποιηθείσα υπό του Lavoisier διά τήν μελέτην των φαινομένων τής καύσεως.

Διά περαιτέρω θερμάνσεωσ δὲ ἄνω τῶν 400° C διασπᾶται πρὸς ὄξυγόηοη καὶ χλωριοῦχοη κάλιοη :



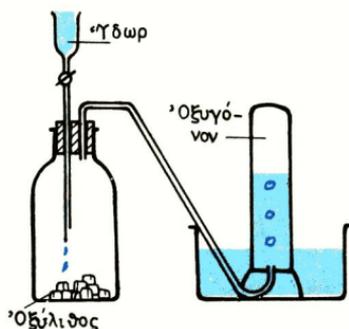
Παρουσία μικρῶν ποσοτήτων πυρολουσίτου (MnO₂) ἢ μέλανοσ τοῦ λευκοχρῦσοσ ἢ ἄνωτέρω διάσπασισ τοῦ χλωρικοῦ καλίοη πρὸς ὄξυγόηοη λαμβάνει χῶραη εἰσ 270° C. Τοιοιτοτρόπωσ εἰσ τὸ ἔργαστήριοη τὸ ὄξυγόηοη παρασκευάζεται διά θερμάνσεωσ μίγματοσ τριοῶν μερῶν χλωρικοῦ καλίοη καὶ ἑνὸσ μέρουσ πυρολουσίτου (σχ. 2 · 1 β).

Ὡσ ἀνεφέρθη, τὸ ὄξυγόηοη λαμβάνεται διά θερμάνσεωσ διαφόρων ὄξειδίοη, ὡσ π.χ.



Σχ. 2 · 1 β.

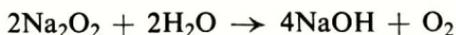
Παρασκευὴ ὄξυγόηοη διά θερμάνσεωσ μίγματοσ χλωρικοῦ καλίοη καὶ πυρολουσίτου.



Σχ. 2 · 1 γ.

Παρασκευὴ ὄξυγόηοη δι' ἐπιδράσεωσ ὕδατοσ ἐπὶ ὄξυλίθοσ.

Τὸ ὄξυγόηοη λαμβάνεται ἐπίσῃσ δι' ἐπιδράσεωσ ὕδατοσ ἐπὶ ἕπεροξειδίοη τοῦ νατριοῦ (σχ. 2 · 1 γ) :



Ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις ἐπιταχύνεται μὲ ὠρισμένα μεταλλικὰ ἄλατα, ὡς τὸ θεικὸν νικέλιον (NiSO_4), ὁ θεικὸς χαλκὸς (CuSO_4) κ.ἄ. Διὰ τὸ λόγον αὐτὸν τὸ Na_2O_2 ἐχρησιμοποιεῖτο παλαιότερον διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὀξυγόνου ἐν μίγματι μὲ ὀλίγον θεικὸν νικέλιον ἢ θεικὸν χαλκὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα *ὀξύλιθος*.

Καθαρὸν ὀξυγόνο δύναται νὰ ληφθῆ διὰ θερμάνσεως ὑπερμαγγανικοῦ καλίου εἰς 240°C :



Όξυγόνο εἰς ἀκριβῶς ὑπολογιζομένης ποσότητος δύναται νὰ ληφθῆ διὰ προσθήκης σταγόνων διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου εἰς ὀξινισθὲν διάλυμα ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου:



Εὐκόλος, τέλος, ἐργαστηριακὴ μέθοδος παρασκευῆς ὀξυγόνου εἶναι ἡ ἐπίδρασις διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἐπὶ χλωρασβέστου μὲ τὴν χρησιμοποίησιν τῆς συσκευῆς Kipp (βλ. σχ. 1.3 α):



β) *Βιομηχανικῶς*. Τὸ ὀξυγόνο παρασκευάζεται κατὰ μεγάλα ποσὰ δι' ὑγροποιήσεως τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, ἀφοῦ προηγουμένως ἀπομακρυνθῆ ἔξ αὐτοῦ ἡ ὑγρασία καὶ τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος. Δι' ἐξατμίσεως δὲ τοῦ ὑγροῦ ἀέρος ἀποστάζει κατ' ἀρχὰς τὸ ἄζωτον (σ.ζ. $-195,8^\circ \text{C}$), παραμένει δὲ τὸ ὑγρὸν ὀξυγόνο (σ.ζ. $-182,96^\circ \text{C}$) καθαρότητος 99%.

Βιομηχανικῶς τὸ ὀξυγόνο λαμβάνεται ἐπίσης ἐκ τοῦ ὕδατος δι' ἠλεκτρολύσεως. Συνήθως ἠλεκτρολύεται διάλυμα NaOH 10–25% μὲ ἠλεκτρόδια ἀπὸ σίδηρον διαχωριζόμενα διὰ διαφράγματος ἐξ ἀμιάντου.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ ὀξυγόνο εἶναι ἀέριον ἀχρουν, ἄοσμον καὶ ἄγευστον. Ὑγροποιεῖται εἰς $182,96^\circ \text{C}$ πρὸς ὑγρὸν ἀνοικτοῦ κυανοῦ χρώματος καὶ στερεοποιεῖται εἰς -218°C πρὸς στερεὸν κυανοῦ χρώματος. Τόσον τὸ ὑγρὸν ὅσον καὶ τὸ στερεὸν ὀξυγόνο εἶναι ἰσχυρῶς παραμαγνητικά. Ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας 1 l ἀερίου ὀξυγόνου ζυγίζει 1,429 g.

'Η διαλυτότης του εις τὸ ὕδωρ εἶναι μεγαλυτέρα ἀπὸ τοῦ ἀζώτου. Ἐνεκα τούτου ὁ ἐν διαλύσει εἰς τὸ ὕδωρ ἀήρ περιέχει 34% κατ' ὄγκον ὀξυγόνου ἔναντι τοῦ 21% τῆς ἀτμοσφαιρας.

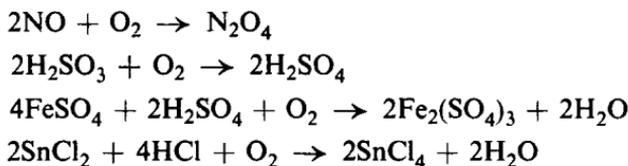
β) *Χημικαί.* Εἶναι δραστικὸν στοιχεῖον. Ἐνοῦται ἀμέσως ἢ ἐμμέσως μὲ ὅλα τὰ στοιχεῖα πλὴν τῶν εὐγενῶν ἀερίων.

Μὲ ἐξαιρέσιν τὰ ἄλογόνα καὶ τὰ εὐγενῆ μέταλλα, τὰ ὀξειδία τῶν στοιχείων δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν δι' ἀπ' εὐθείας ἐνώσεως τοῦ στοιχείου μετὰ τοῦ ὀξυγόνου.

Οὕτω τὰ ἀλκάλια, τὸ μαγνήσιον, ὁ φωσφόρος, τὸ θεῖον καίονται θερμαινόμενα εἰς τὸν ἀέρα ἢ τὸ ὀξυγόνο :



Διάφοροι ἐνώσεις ὡς τὸ μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου, τὸ θειῶδες ὀξύ, τὰ ἄλατα τοῦ δισθενοῦς σιδήρου καὶ δισθενοῦς κασσιτέρου, ὀξειδοῦνται ἐν ψυχρῷ ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου ἢ τοῦ ἀέρος :



Γενικῶς τὰ διάφορα σώματα διὰ νὰ καοῦν εἰς τὸν ἀέρα ἢ τὸ ὀξυγόνο πρέπει νὰ θερμανθοῦν προηγουμένως μέχρις ὠρισμένης δι' ἕκαστον σῶμα θερμοκρασίας, ἢ ὅποια ὀνομάζεται *θερμοκρασία ἀναφλέξεως* τοῦ σώματος.

Μὲ διάφορα ἀναφλέξιμα ἀέρια τὸ ὀξυγόνο δημιουργεῖ ὑπὸ ὠρισμένης ἀναλογίας ἐκρηκτικὰ μίγματα.

Τέλος τὸ ἀτομικὸν ὀξυγόνο, τὸ ὅποῖον δημιουργεῖται διὰ σχηματισμοῦ ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων εἰς ἀτμόσφαιραν ὀξυγόνου ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν εἶναι λίαν ἐνεργὸν καὶ ὀξειδώνει τὸ ὕδρογόνο, τὸ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὴν ἀμμωνίαν, τὸ ὑδροχλωρίον καὶ πλείστας ὀργανικὰς οὐσίας ἐν ψυχρῷ.

Χρήσεις. Τὸ ὀξυγόνο χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν χαλυβουργίαν πρὸς ὀξειδωσιν τῶν προσμίξεων τοῦ σιδήρου (πυρίτιον, φωσφόρος, ἀνθραξ). Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὀξυδρικήν φλόγα καὶ

τήν φλόγα του άκετυλενίου. Χρησιμοποιείται εις τὰ νοσοκομεία δι' άναπνοάς εις ώρισμένας παθήσεις ώς ή πνευμονία.

Εις τὸ έμπόριον τὸ όξυγόγον φέρεται έντὸς χαλυβδίνων φιαλῶν ύπὸ πίεσιν 150 άτμοσφαιρῶν.

2.2 Όξειδια.

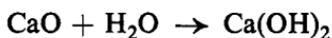
Γενικά. Όξειδια γενικῶς καλοῦνται αἱ ένώσεις τῶν στοιχείων μετὰ τοῦ όξυγόγου. Άναλόγως τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς των διακρίνονται εις βασικά, όξινα, έπαμφοτερίζοντα καὶ οὐδέτερα όξειδια; άναλόγως δὲ τῆς στοιχειομετρικῆς συστάσεώς των εις κανονικά όξειδια, ύπεροξειδια, σύνθετα ή μικτὰ όξειδια καὶ ύποξειδια.

Βασικά όξειδια ονομάζονται τὰ όξειδια, τὰ όποια άντιδρῶντα μετὰ τῶν όξέων παρέχουν άλατα.

Κατὰ κανόνα βασικά είναι τὰ όξειδια τῶν μετάλλων, ώς π.χ. τὸ CuO :



Τὰ όξειδια τῶν άλκαλίων καὶ άλκαλικῶν γαιῶν άντιδρῶν μετὰ τοῦ ὕδατος παρέχοντα ὕδροξειδια διαλυτά, τὰ όποια είναι βάσεις, π.χ.



Όξινα όξειδια ονομάζονται τὰ όξειδια, τὰ όποια άντιδρῶν μετὰ τῶν βάσεων καὶ παρέχουν άλατα. Κατὰ κανόνα όξινα είναι τὰ όξειδια τῶν άμετάλλων.

Πλείστα έξ αὐτῶν άντιδρῶν καὶ με τὸ ὕδωρ παρέχοντα όξέα, π.χ.

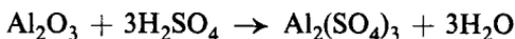


Όξινα είναι επίσης καὶ τὰ άνωτέρου σθένους όξειδια τῶν μετάλλων, ώς π.χ. τὸ τριοξειδιον τοῦ χρωμίου:



Έπαμφοτερίζοντα όξειδια ονομάζονται τὰ όξειδια, τὰ όποια συμπεριφέρονται ταυτοχρόνως καὶ ώς όξινα καὶ ώς βασικά όξει-

δια. Ήπί παραδείγματι τὸ ὀξειδιον του ἄργιλιου ἀντιδρᾷ τὸσον μετὰ τῶν ὀξέων ὅσον καὶ μετὰ τῶν βάσεων παρέχον ἄλατα:



Ήπιαμφοτερίζοντα εἶναι ἐπίσης τὰ ὀξειδια ZnO , SnO , PbO , Sb_4O_6 κ.ἄ.

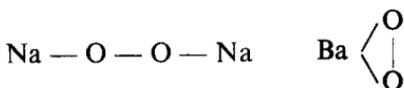
Οὐδέτερα ὀξειδια ὀνομάζονται τὰ ὀξειδια, τὰ ὁποῖα δὲν σχηματίζον ἄλατα οὔτε με τὰς βάσεις οὔτε με τὰ ὀξέα, δὲν ἔχουν δηλαδὴ οὔτε ὀξίνους οὔτε βασικὰς ιδιότητας. Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ἀνήκουν τὰ CO , N_2O , NO κ.ἄ.

Ήπεροξειδια χαρακτηρίζονται μόνον τὰ ὀξειδια, τὰ ὁποῖα διὰ προσθήκης ἀραιοῦ ὀξέος παρέχουν ἕπεροξειδιον του υδρογόνου, π.χ.



Τὰ διοξειδια PbO_2 καὶ MnO_2 δὲν εἶναι ἕπεροξειδια, διότι δὲν παρέχουν H_2O_2 .

Ή διαφορὰ μετὰξυ τῶν ἕπεροξειδίων καὶ τῶν προαναφερθέντων διοξειδίων ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι εἰς τὰ ἕπεροξειδια τὰ ἄτομα του ὀξυγόνου εἶναι ἠνωμένα μετὰξυ των ὑπὸ τὴν μορφήν του ἰόντος $\text{O} - \text{O}$, ἐνῶ εἰς τὰ διοξειδια τὰ ἄτομα αὐτὰ εἶναι κεχωρισμένως ἠνωμένα μετὰ του στοιχείου, π.χ.

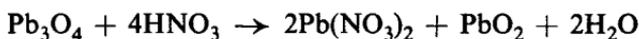


Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ ἕπεροξειδια, καὶ τὰ διοξειδια διὰ θερμάνσεως παρέχουν ὀξυγόνον.

Σύνθετα ὀξειδια ὀνομάζονται ὀξειδια δυνάμενα νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἔνωσις δύο ἀπλῶν ὀξειδίων του ἰδίου στοιχείου.

Οὔτω τὸ μίνιον (Pb_3O_4) δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἔνωσις του λιθαργύρου (PbO) καὶ του διοξειδίου του μολύβδου (PbO_2) ὑπὸ ἀναλογίαν 2:1 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$), καθ' ὅσον δι' ἀντιδράσεως μετ' ἀραιοῦ

νιτρικού όξέος παρέχει άφ' ένός μέν διάλυμα νιτρικού μολύβδου, άφ' έτέρου δέ άποβάλλεται διοξειδίου (PbO₂):



Κατά τρόπον άνάλογον τό μαγνητικόν όξειδίου του σιδήρου (Fe₃O₄) δύναται νά θεωρηθή ώς ένωση του μονοξειδίου και τριοξειδίου του σιδήρου υπό άναλογίαν 1:1 (FeO · Fe₂O₃), καθ' όσον δι' άντιδράσεως μετά του πυκνού θερμού ύδροχλωρικού όξέος παρέχει μίγμα διχλωριούχου και τριχλωριούχου σιδήρου:



Υποξείδια. Ωρισμένα στοιχεία ένούνται μετά του όξυγόνου υπό άναλογίαν όξυγόνου μικροτέραν εκείνης, την όποιαν άπαιτεί τό κανονικόν σθένος των. Τά ούτω σχηματιζόμενα όξειδια, τά όποια και όνομάζονται ύποξείδια, είναι κατά κανόνα άσταθή. Υποξείδια είναι τά Pb₂O, K₄O κ.ά.

2.3 Όζον (O₃).

Ιστορικόν. Η ύπαρξις του όζοντος είναι άπό μακροϋ γνωστή έκ τής χαρακτηριστικής όσμής κατά τόν σχηματισμόν του εις τόν άέρα, όσάκις λαμβάνουν χώραν ήλεκτρικαί έκκενώσεις, ιδίως δέ εις τό περιβάλλον λειτουργίας ήλεκτροστατικών μηχανών. Παρεσκευάσθη διά πρώτην φοράν υπό του Schönbein (1840) δι' ήλεκτρολύσεως άραιου διαλύματος θειικού όξέος, εις αυτόν δέ όφείλεται ή όνομασία του (έκ τής έλληνικής λέξεως όζω).

Αργότερον ό Soret (1866) άπέδειξεν ότι τό όζον είναι άλλοτροπική μορφή του όξυγόνου.

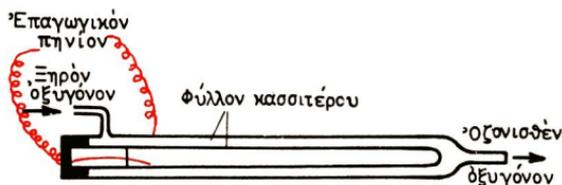
Προέλευσις. Απαντά εις την άτμόσφαιραν, ιδίως εις τά άνώτερα στρώματα αύτης. Σχηματίζεται δέ κατά την διάρκεια ήλεκτρικών έκκενώσεων εις όξυγόνον ή τόν άέρα, ώς και κατά την επίδρασιν ύπεριωδών ακτίνων επί του όξυγόνου εις τά άνώτερα στρώματα τής άτμοσφαιρας.

Παρασκευή. Όζον σχηματίζεται κατά διαφόρους χημικάς άντιδράσεις, ώς ή βραδεία όξειδωσις φωσφόρου, ή έν ψυχρῶ επίδρασις φθορίου επί του ύδατος, ή διάσπασις όξυγονούχων ένώσεων, ώς π.χ. τό ύπερμαγγανικόν και τό διχρωμικόν κάλιο, ή ήλεκτρόλυσις άραιου διαλύματος θειικού όξέος κ.ά.

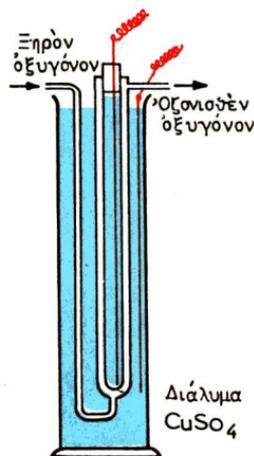
Παρασκευάζεται συνήθως διὰ σχηματισμού σκοτεινῶν ἠλεκτρικῶν ἔκκενώσεων εἰς ρεῦμα ὀξυγόνου ἢ ἀέρος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Αἱ σκοτειναὶ ἠλεκτρικαὶ ἔκκενώσεις διαφέρουν τῶν συνήθων ἔκκενώσεων κατὰ τὸ ὅτι μεταξὺ τῶν ἀκροδεκτῶν παρεμβάλλονται μία ἢ δύο στρώσεις διηλεκτρικοῦ ὕλικου ὡς ἡ ὕαλος, ἡ μίκα κ.ἄ. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἀποφεύγεται ὁ σχηματισμὸς ζωηρῶν ἠλεκτρικῶν ἔκκενώσεων, αἱ ὁποῖαι προκαλοῦν αὐξησιν τῆς θερμοκρασίας με ἀποτέλεσμα τὴν διάσπασιν τοῦ σχηματιζομένου ὄζοντος. Εἰς τὴν πρᾶξιν χρησιμοποιοῦνται οἱ ὀζονιστῆρες Siemens καὶ Brodie (σχ. 2·3 α καὶ 2·3 β).



Σχ. 2·3 α.
Ὄζονιστῆρ Siemens.



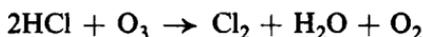
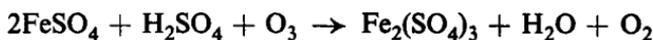
Σχ. 2·3 β.
Ὄζονιστῆρ Brodie.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Εἶναι ἀέριον ἀσθενῶς κυανοῦ χρώματος, ὁσάκις εὐρίσκεται εἰς μεγάλας πυκνότητος. Ὑγροποιεῖται εἰς -112°C καὶ στερεοποιεῖται εἰς -250°C . Τὸ ὑγρὸν ὄζον εἶναι σταθερὸν ὅταν εἶναι λίαν καθαρὸν, ἀλλὰ ἐκρήγνυται ζωηρῶς παρουσία ἰχνῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν. Τὸ ὄζον εἶναι περισσότερον διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον, τοῦ προσδίδει δὲ δυσάρεστον ὀσμὴν καὶ γεῦσιν. Ἔνεκα τούτου ὕδατα ἀποστειρούμενα δι' ὄζοντος πρέπει νὰ ὑποστοῦν ἀερισμὸν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ὀσμῆς του.

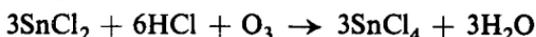
β) *Χημικαί.* Τὸ ὄζον διασπᾶται βραδέως εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν καὶ λίαν ταχέως εἰς 200°C . Ἡ διάσπασις αὐτὴ καταλύεται ὑπὸ πλείστων σωμάτων, ὡς μέταλλα ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ, κολλοειδῆ μέταλλα καὶ διάφορα μεταλλικὰ ὀξείδια, ὡς τὰ ὀξείδια τοῦ ἀργύρου, τοῦ κοβαλτίου, τοῦ μαγγανίου, τοῦ μολύβδου κ.ἄ.

Το όζον είναι λίαν ισχυρόν οξειδωτικόν μέσον.

Παραδείγματα οξειδωτικής δράσεώς του είναι ή οξείδωσις του μέλανος θείουχου μολύβδου πρὸς λευκὸν θεικὸν μολύβδον, τοῦ δισθενοῦς σιδήρου πρὸς τρισθενή, τῶν ἐν διαλύματι ἰωδιούχων ἀλάτων πρὸς ἐλεύθερον ἰώδιον, τοῦ ὑδροχλωρίου πρὸς χλώριον, τῆς ἀμμωνίας πρὸς νιτρικὸν ἀμμώνιον κ.λπ.



Εἰς τὰς προαναφερθείσας οξειδωτικὰς ἀντιδράσεις μόνον τὸ ἕνα ἐκ τῶν τριῶν ἀτόμων οξυγόνου τοῦ ὄζοντος ἐμφανίζεται ἐνεργόν. Ὑπάρχουν ὅμως καὶ ὠρισμέναι ἀντιδράσεις οξειδώσεως δι' ὄζοντος, εἰς τὰς ὁποίας χρησιμοποιεῖται τὸ σύνολον τοῦ οξυγόνου, ὅπως π.χ. ή οξείδωσις τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου πρὸς τριοξειδίου καὶ τοῦ δισθενοῦς κασσιτέρου πρὸς τετρασθενή:

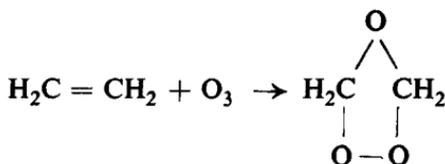


Τὸ ὄζον προσβάλλει εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν πλεῖστα μέταλλα, τὰ ὁποῖα μετατρέπει εἰς οξειδία.

Ἐναντι ὠρισμένων σωμάτων, ὡς π.χ. τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, τὸ ὄζον δρᾷ ἀναγωγικῶς:



ἐνῶ δὲν ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ὑπερμαγανικῶν καὶ διχρωμικῶν ἐνώσεων. Μὲ τὰς ἀκόρεστους ὀργανικὰς ἐνώσεις μὲ διπλοῦν δεσμόν, ὡς π.χ. οἱ αἰθυλενικοὶ ὑδρογονάνθρακες, τὸ ὄζον σχηματίζει προϊόντα προσθήκης λίαν ἀσταθῆ, τὰ ὄζονίδια:



Ἡ ἄνωτέρω ἀντίδρασις εἶναι ἐξαιρετικῆς σημασίας εἰς τὴν Ὅργανικήν Χημίαν διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς συντάξεως καὶ τὴν παρασκευὴν πλείστων ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Πολλὰ ὀργανικὰ οὐσίαι, ὡς π.χ. ὁ αἰθῆρ, ἡ ἄλκοόλη καὶ ὁ βάμβαξ ἐμποτισμένοι εἰς τερεβινθέλαιον ἀναφλέγονται εἰς ὀξυγόνο πλούσιον εἰς ὄζον.

Χρήσεις Τὸ ὄζον καταστρέφει τὰ βακτήρια καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ ὄξινομένον ὀξυγόνο χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀποστείρωσιν τοῦ ποσίμου ὕδατος καὶ τὴν ἀπόσμωσιν καὶ ἀποστείρωσιν ἀέρος κλειστῶν χώρων. Τὸ ὄζον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς ὀξειδωτικὸν εἰς τὴν Ὅργανικὴν Χημίαν, ὡς λευκαντικὸν τοῦ ἐρίου, τοῦ βάμβακος, τοῦ ἀμύλου καὶ ἄλλων ὀργανικῶν προϊόντων, διὰ τὴν παλαίωσιν τῶν ξύλων (λόγω ἀφυδατώσεως τῶν ἰσθῶν καὶ ὀξειδώσεως τῶν ρητινωδῶν οὐσιῶν αὐτῶν), διὰ τὴν τεχνητὴν παλαίωσιν τῶν οἴνων, τὴν βελτίωσιν ὠρισμένων βιομηχανικῶν ἐλαίων κ.ά.

2.4 Ὑδωρ (H₂O).

Προέλευσις. Τὸ ὕδωρ καλύπτει τὰ 4/5 τῆς ἐπιφανείας τῆς γῆς. Ἄπαντᾶ καὶ ὑπὸ τὰς τρεῖς φυσικὰς καταστάσεις αὐτοῦ. Ὡς ὕδρατμοι εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα εἰς ἀναλογίαν 1 ἕως 5%, ὡς ὑγρὸν (θάλασσαί, λίμναι, ποταμοί) καὶ ὡς στερεὸν (χιῶν καὶ παγετώνες).

Τὸ ὕδωρ ἐπίσης ἄπαντᾶ ἠνωμένον ὡς κρυσταλλικὸν ὕδωρ εἰς διάφορα ὄρυκτά, ὡς π.χ. ἡ γύψος (CaSO₄ · 2H₂O). Οἱ ζωικοὶ καὶ φυτικοὶ ὀργανισμοὶ περιέχουν εἰς μεγάλην ἀναλογίαν ὕδωρ.

Τὰ φυσικὰ ὕδατα, ἀναλόγως τῆς προελεύσεώς των, διακρίνονται εἰς τὰς ἀκολουθοῦσας κατηγορίας.

α) Ὑδωρ βροχῆς καὶ χιόνων. Προέρχεται ἐκ τῆς συμπυκνώσεως τῶν ὕδρατμῶν τῆς ἀτμοσφαιράς. Εἶναι τὸ καθαρώτερον τῶν φυσικῶν ὑδάτων, περιέχον ὡς ἀκαθαρσίας κυρίως τὰ ἀέρια ἄζωτον, ὀξυγόνο, διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἐκτὸς τῶν ἀερίων αὐτῶν, τὰ ὁποῖα εἶναι μόνιμα συστατικὰ τῆς ἀτμοσφαιράς, τὸ ὕδωρ τῆς βροχῆς δύναται νὰ περιέχη μικρὰ ποσὰ διοξειδίου τοῦ θείου, θειικοῦ ὀξέος καὶ αἰθάλης (προερχόμενα ἐκ τῆς καύσεως ἀνθράκων περιεχόντων πυρίτας). Δύναται ἐπίσης νὰ περιέχη ἠνωμένον ἄζωτον κυρίως ὑπὸ μορφήν νιτρικοῦ ἀμμωνίου (ἐκ τοῦ νιτρικοῦ καὶ νιτρώδους ὀξέος, τὰ ὁποῖα σχηματίζονται συνετεῖα ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν),

καθώς και μικρά ποσά χλωριούχου νατρίου μεταφερόμενα ἐκ τῆς θαλάσσης εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν.

β) *Ύδωρ ποταμῶν*. Περιέχει ἐκτὸς τῶν ἀκαθαρσιῶν τοῦ ὕδατος τῆς βροχῆς καὶ προσθέτους ἀκαθαρσίας, τὰς ὁποίας τὸ ὕδωρ διαλύει ἐκ τοῦ ἐδάφους, ἰδίως δὲ χλωριούχα, θειικά, ἀνθρακικά καὶ ὄξινα ἀνθρακικά ἄλατα τοῦ νατρίου, καλίου, ἀσβεστίου, μαγνησίου καὶ σιδήρου. Ἐκ τῶν ἀλάτων αὐτῶν τὰ ὄξινα ἀνθρακικά ἄλατα τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου σχηματίζονται ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἐν διαλύσει εἰς τὸ ὕδωρ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐπὶ τῶν ἀντιστοιχῶν δυσδιαλύτων ἀνθρακικῶν ἀλάτων:



Τὸ ὕδωρ τῶν ποταμῶν περιέχει ἐπίσης ἐν αἰωρήσει κολλοειδῆ στερεά, τὰ ὁποῖα κατακρημνίζονται ὑπὸ τῶν μεταλλικῶν ἀλάτων κατὰ τὴν ροὴν τοῦ ποταμοῦ εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ, γεγονός εἰς τὸ ὁποῖον ὀφείλονται εἰς πλείστας περιπτώσεις αἱ προσχώσεις τῶν δέλτα τῶν ποταμῶν.

Τὸ ποσὸν τέλος τοῦ ὀξυγόνου, ποῦ εὑρίσκεται ἐν διαλύσει εἰς τὸ ὕδωρ τῶν ποταμῶν, περιορίζεται ὑπὸ τῆς παρουσίας ὀργανικῶν ἐνώσεων.

γ) *Ύδωρ πηγῶν*. Τὸ ὕδωρ τοῦτο περιέχει γενικῶς περισσότερα ἀνόργανα ἄλατα ἐν διαλύσει καὶ ὀλιγωτέρας ὀργανικὰς οὐσίας. Εἶναι διαυγὲς λόγω διηθήσεώς του καθὼς διέρχεται διὰ τῶν πόρων τοῦ ἐδάφους. Λόγω δὲ τῆς καθαρότητός του τὸ ὕδωρ τῶν πηγῶν, ἐφ' ὅσον δὲν περιέχει ἠϋξημένης ποσότητος ἀλάτων ἐν διαλύσει, εἶναι κατάλληλον πρὸς πόσιν.

δ) *Ύδωρ θαλάσσης*. Περιέχει 2,6% περίπου χλωριούχου νατρίου καὶ 1% περίπου διάφορα ἄλλα ἄλατα κυρίως δὲ χλωριούχον μαγνήσιον, θεικὸν μαγνήσιον, θεικὸν ἀσβέστιον, χλωριούχον κάλιον, ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον, βρωμιούχον μαγνήσιον καὶ ἰωδιούχον μαγνήσιον. Ὁρισμένοι θάλασσοι καὶ λίμναι περιέχουν ἠϋξημένον ποσοστὸν ἀλάτων ἐν διαλύσει, ὡς π.χ. ἡ Νεκρὰ θάλασσα (22,8%) καὶ ἡ λίμνη Elton (27%).

ε) *Μεταλλικὰ ὕδατα*. Τὰ ὕδατα αὐτὰ περιέχουν ἐν διαλύσει συστατικά μὴ ἀπαντῶντα εἰς τὰ ἄλλα φυσικὰ ὕδατα.

Πλείστα τῶν ὑδάτων αὐτῶν ἔχουν θεραπευτικὰς ἰδιότητες καὶ ὀνομάζονται *ιαματικὰ ὕδατα*.

Τὰ μεταλλικὰ ὕδατα διακρίνονται εἰς ψυχρὰ καὶ θερμὰ ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας των. Διακρίνονται ἐπίσης, ἀναλόγως τοῦ εἶδους τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων ποῦ περιέχουν, εἰς ἀλατούχα (χλωριούχον νάτριον, θεικόν νάτριον, χλωριούχον μαγνήσιον κ.ἄ.), ἀλκαλικά (ὄξινον ἀνθρακικόν νάτριον), θειούχα (ὑδρόθειον καὶ θειούχον νάτριον), σιδηρούχα (θεικὸς σίδηρος, ὄξινο ἀνθρακικὸς σίδηρος) καὶ ἀεριοῦχα (διοξειδίου ἀνθρακος).

Σκληρότης τοῦ ὕδατος. Τὰ ὕδατα τὰ περιέχοντα ἐν διαλύσει σημαντικὰ ποσὰ ἀλάτων, κυρίως τοῦ ἄσβεστίου καὶ μαγνησίου, χαρακτηρίζονται ὡς σκληρά. Τὰ ὕδατα αὐτὰ δὲν προκαλοῦν ἀφρισμὸν μετὰ τοῦ σάπωνος, ἐπειδὴ τὰ εὐδιάλυτα μὲ νάτριον ἄλατα τῶν λιπαρῶν ὀξέων παλμιτικοῦ, στεατικοῦ καὶ ἐλαϊκοῦ, μετατρέπονται μὲ ἄσβεστιον καὶ μαγνήσιον εἰς ἀδιάλυτα, ὡς π.χ.

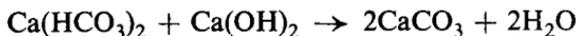


Τὴν σκληρότητα τῶν ὑδάτων διακρίνομεν εἰς παροδικὴν καὶ μόνιμον.

α) *Παροδικὴ σκληρότης.* Ὄφειλεται εἰς τὰ ἐν διαλύσει εἰς τὸ ὕδωρ ὄξινα ἀνθρακικὰ ἄλατα τοῦ ἄσβεστίου, μαγνησίου καὶ σιδήρου, ὀνομάζεται δὲ παροδικὴ ἐπειδὴ τὰ ἄλατα αὐτὰ κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ὕδατος μετατρέπονται εἰς δυσδιάλυτα οὐδέτερα ἀνθρακικὰ ἄλατα, τὰ ὁποῖα καθίζανουν, π.χ.



Εἰς μεγάλην κλίμακα ἡ παροδικὴ σκληρότης ἀπομακρύνεται διὰ προσθήκης ὑπολογισθείσης ποσότητος ὑδροξειδίου τοῦ ἄσβεστίου, τὸ ὁποῖον προκαλεῖ καθίζησιν τῶν ὀξίνων ἀνθρακικῶν ἀλάτων:



β) *Μόνιμος σκληρότης.* Ὄφειλεται εἰς τὰ ἐν διαλύσει ἄλατα τὰ μὴ ἀπομακρυνόμενα διὰ βρασμοῦ. Αὐτὰ εἶναι κυρίως χλωριούχα καὶ θεικὰ ἄλατα τοῦ ἄσβεστίου καὶ μαγνησίου.

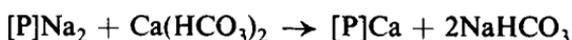
Τò σύνολον τῆς παροδικῆς καί μονίμου σκληρότητος ἀποτελεῖ τὴν *ὀλικὴν σκληρότητα* τοῦ ὕδατος.

Ἡ σκληρότης τοῦ ὕδατος ἐκφράζεται εἰς σκληρομετρικοὺς βαθμοὺς γαλλικοὺς ἢ γερμανικοὺς.

Ἐνας γαλλικὸς βαθμὸς ἀντιπροσωπεύει 10 mg ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου ἀνὰ λίτρον ὕδατος, ἐνῶ ἕνας γερμανικὸς βαθμὸς 10 mg CaO ἀνὰ λίτρον ὕδατος.

Ὡς λίαν σκληρὰ χαρακτηρίζονται τὰ ὕδατα σκληρότητος 30 ἕως 50 βαθμῶν. Τὰ λίαν σκληρὰ ὕδατα, ἐκτὸς τοῦ ὅτι εἶναι ἀκατάλληλα διὰ τὴν πλύσιν, εἶναι ἀκατάλληλα καί διὰ τὴν τροφοδότησιν ἀτμολεβήτων καί τοῦτο διότι κατὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὕδατος τὰ περιεχόμενα εἰς αὐτὸ ἄλατα ἀποβάλλονται στερεὰ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ λέβητος δημιουργοῦντα δυσθερμαγωγὸν ἐπίστρωμα, τὸ ὁποῖον παρεμποδίζει σοβαρῶς τὴν μετάδοσιν τῆς θερμότητος εἰς τὸ ὕδωρ.

Ἀποσκληρυνσις τοῦ ὕδατος. Ἐπὶ μακρὸν ἢ ἀποσκληρυνσις τοῦ ὕδατος τόσον δι' οἰκιακὰς ὅσον καί βιομηχανικὰς χρήσεις ἐγένετο διὰ διαβιβάσεως αὐτοῦ μέσω *περμουτίτου*, ὁ ὁποῖος εἶναι πυριτικὸν ἄλας τοῦ ἀργιλίου καί νατρίου πιθανοῦ τύπου $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ παριστάμενον συντόμως διὰ τοῦ τύπου [P]Na₂ καί ὁ ὁποῖος ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ ἀνταλλάσῃ τὰ ἄτομα τοῦ νατρίου του μὲ τὰ ἰόντα ἀσβεστίου καί μαγνησίου τοῦ ὕδατος:



Ἐκ τῶν σχηματιζομένων δὲ ἐνώσεων τοῦ περμουτίτου μετὰ τοῦ ἀσβεστίου καί μαγνησίου ὁ περμουτίτης ἀνασχηματίζεται (ἀναγεννᾶται) διὰ κατεργασίας μετὰ θερμοῦ πυκνοῦ (10%) διαλύματος χλωριούχου νατρίου:



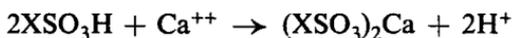
Ἡ μέθοδος αὐτὴ ἀποσκληρύνσεως τοῦ ὕδατος εἶναι μία ἰοντοανταλλαγὴ, ἐφ' ὅσον τὰ ἰόντα ἀσβεστίου καί μαγνησίου ἀνταλλάσσονται μετὰ τῶν ἰόντων νατρίου.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἡ μέθοδος αὐτὴ τῆς ἰοντοανταλλαγῆς ἀνεπτύχθη εἰς βαθμὸν, ὥστε τὸ ὕδωρ ὄχι μόνον νὰ ἀποσκληρύνεται ἀλλὰ νὰ ἀπαλλάσσεται παντελῶς τοῦ συνόλου τῶν ἰόντων (ἀνιόντων καί κατιόντων), τὰ ὁποῖα περιέχει καί δὴ εἰς βιομηχανικὴν κλί-

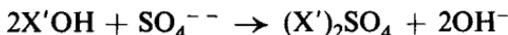
μακα και εις κόστος εύθυνότερον τής αποστάξεως. Η πλήρης αυτή απομάκρυνσις τών ιόντων τών περιεχομένων εις τὸ ὕδωρ ὀνομάζεται ἀφαλάτωσις.

Η ανάπτυξις τής τεχνικῆς αὐτῆς ὀφείλεται εις τὰς συνθετικῶς παρασκευαζομένας ἰοντοανταλλακτικὰς ρητίνας, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀδιάλυτοι πολυμερεῖς ἠλεκτρολύται μεγάλου μοριακοῦ βάρους.

Διὰ τής τεχνικῆς αὐτῆς τὸ πρὸς ἀφαλάτωσιν ὕδωρ διέρχεται ἀρχικῶς μέσω μιᾶς κατιόντοανταλλακτικῆς ρητίνης, ἡ ὁποία περιέχει ὄξινα ὕδρογόνα ὑπὸ τὴν μορφήν σουλφονικῶν ὁμάδων τοῦ γενικοῦ τύπου XSO_3H , ὁπότε τὰ κατιόντα τοῦ ὕδατος ἀνταλλάσσονται μετὰ τών ιόντων ὕδρογόνου τής ρητίνης, π.χ.

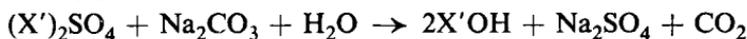
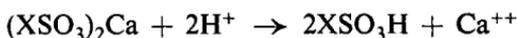


Ἐν συνεχείᾳ τὸ ὕδωρ διέρχεται μέσω μιᾶς ἀνιοντοανταλλακτικῆς ρητίνης, ὡς π.χ. ἓνα πολυμερὲς ἀμινοπαράγωγον τοῦ γενικοῦ τύπου $X'OH$, ὁπότε τὰ ἀνιόντα τοῦ ὕδατος ἀνταλλάσσονται μετὰ τών ιόντων ὕδροξυλίου τής ρητίνης, π.χ.



Ὡς προκύπτει ἐκ τών ἀνωτέρω ἀντιδράσεων ἰοντοανταλλαγῆς, μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τών κατιόντων καὶ ἀνιόντων ἐκ τοῦ ὕδατος σχηματίζονται ἰσοδύναμοι ποσότητες ἰόντων ὕδρογόνου καὶ ὕδροξυλίου, τὰ ὁποῖα ἐνοῦνται πρὸς ὕδωρ ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$).

Αἱ ὡς ἄνω χρησιμοποιηθεῖσαι ρητῖναι ἀνακτῶνται διὰ τής κατεργασίας τής μὲν πρώτης μὲ διάλυμα ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, τής δὲ δευτέρας μὲ διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου:

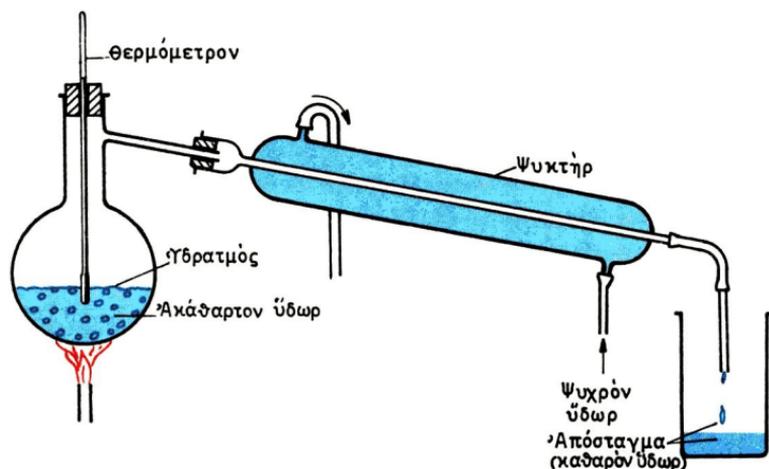


Διὰ τής χρησιμοποίησεως τών ἰοντοανταλλακτικῶν ρητινῶν εἶναι δυνατὴ ἡ λήψις ὕδατος πολὺ ὑψηλῆς καθαρότητος ἀπηλλαγμένου ἰόντων εἰς βαθμὸν, ὥστε ἡ ἠλεκτρικὴ του ἀγωγιμότης νὰ εἶναι 40 φορές μικροτέρα τής ἀγωγιμότητος τοῦ ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Πόσιμον ὕδωρ. Τὸ πρὸς πόσιν ὕδωρ πρέπει νὰ εἶναι διαυγές, ἀπηλλαγμένον ὀργανικῶν οὐσιῶν, τὸ δὲ ποσὸν τών ἐν διαλύσει εἰς αὐτὸ ἀλάτων νὰ κυμαίνεται μεταξύ 0,20 ἕως 0,50 g ἀνὰ λίτρον, καθ' ὅσον ὕδατα πλούσια εἰς ἄλατα εἶναι δύσπεπτα.

Τὸ πρὸς πόσιν ὕδωρ καθαρίζεται διὰ διηθήσεως αὐτοῦ μέσω πορωδῶν σωμάτων (ἄμμος, ἄνθραξ κ.ἄ.), τὰ ὅποια συγκρατοῦν τὰς ἐν αἰωρήσει εἰς αὐτὸ εὐρισκομένας οὐσίες, ἐνῶ ταυτοχρόνως εἰς τοὺς πόρους των ὀξειδοῦνται πλεῖσται ὀργανικαὶ ἐνώσεις.

Ἡ πλήρης ἀπαλλαγὴ τοῦ ποσίμου ὕδατος ἐκ πιθανῶν βακτηριῶν καλεῖται ἀποστείρωσις αὐτοῦ. Αὕτῃ ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης εἰς τὸ ὕδωρ διαφόρων ὀξειδωτικῶν σωμάτων, ὡς τὸ χλώριον, τὸ ὄζον, τὰ ὑποχλωριώδη ἅλατα, καὶ διὰ ὑπεριωδῶν ἀκτίνων. Διὰ προσθήκης χλωρίου ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀποστείρωσις τοῦ ποσίμου ὕδατος τῆς περιοχῆς Ἀθηνῶν - Πειραιῶς.



Σχ. 2 · 4.

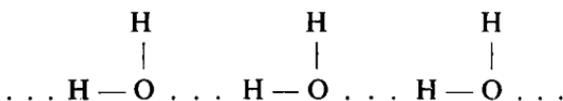
Συσκευή ἀποστάξεως ὕδατος.

Ἀπεσταγμένον ὕδωρ. Λαμβάνεται ἐκ τοῦ συνήθους ὕδατος δι' ἀποστάξεως (σχ. 2 · 4). Εἶναι ἀπηλλαγμένον ἀλάτων, ἐνῶ εἶναι δυνατὸν νὰ περιέχη ἐν διαλύσει ἀέρια ὡς π.χ. τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ἐλάχιστα ἴχνη προϊόντων διασπάσεως ὀργανικῶν οὐσιῶν. Συνήθως πρὸς πλήρη κάθαρσίν του ἀποστάζεται ἐπανειλημμένως, πρὸ δὲ τῆς τελικῆς ἀποστάξεως προστίθεται εἰς αὐτὸ ὀλίγον θεικὸν ὄξύ ἢ καυστικὸν κάλιον καὶ ὀλίγον ὑπερμαγγανικὸν κάλιον· ἡ τελικὴ ἀπόσταξις πραγματοποιεῖται εἰς ἀποστακτικὴν συσκευὴν ἐκ βοριοπυριτικῆς ὑάλου (pyrex). Τοιοῦτοτρόπως λαμβάνεται χημικῶς καθαρὸν ὕδωρ, τὸ ὅποιον πρέπει νὰ φυλάσσεται εἰς φιάλας ἐκ βοριοπυριτικῆς ὑάλου.

Ιδιότητες του ύδατος. α) *Φυσικαί.* Είναι υγρόν διαλυγές άνευ γεύσεως και ἄχρουν εἰς μικράς ποσότητας, ἐνῶ εἰς μεγάλας ποσότητας ἐμφανίζεται κυανοῦν. Ὑπὸ πίεσιν 760 mm Hg τήκεται εἰς 0° C καὶ ζέει εἰς 100° C.

Αἱ ἰδιότητες τοῦ ὕδατος εἶναι λίαν ἀνώμαλοι. Παρουσιάζει μεγάλην ἐπιφανειακὴν τάσιν, ὑψηλὴν διηλεκτρικὴν σταθεράν, ὑψηλὸν σημείον ζέσεως, τὴν μεγαλυτέραν πυκνότητά του εἰς 4° C (μὲ ἀποτέλεσμα ὁ πάγος νὰ ἐπιπλέῃ τοῦ ὕδατος) κ.ἄ.

Αἱ ἀνώμαλοι ἰδιότητες τοῦ ὕδατος ὀφείλονται εἰς τὴν ἀσύμμετρον δομὴν τοῦ μορίου του, εἰς τὸ ὁποῖον οἱ δεσμοὶ τῶν δύο ὑδρογόνων μετὰ τοῦ ὀξυγόνου σχηματίζουν γωνίαν 106° 6'. Ἀποτέλεσμα τῆς δομῆς αὐτῆς τοῦ ὕδατος εἶναι ἡ συνένωσις τῶν μορίων του διὰ σχηματισμοῦ δεσμῶν ὑδρογόνου μετὰ τοῦ ὀξυγόνου ἐνὸς μορίου καὶ τοῦ ὑδρογόνου ἐνὸς ἄλλου μορίου τοῦ ὕδατος κατὰ τὸ σχῆμα:

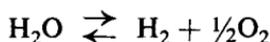


Εἰς λίαν καθαρὰν κατάστασιν τὸ ὕδωρ εἶναι πάρα πολὺ ἀσθενὴς ἠλεκτρολύτης λόγω διαστάσεως αὐτοῦ εἰς μικρὸν βαθμὸν πρὸς ἰόντα H_3O^+ καὶ ἰόντα OH^- :



(10⁷ λίτρα καθαρῷ ὕδατος περιέχουν 1 γραμμοῖον H_3O^+ καὶ 1 γραμμοῖον OH^-).

β) *Χημικαί.* Τὸ μόριον τοῦ ὕδατος εἶναι λίαν σταθερὸν διασπώμενον εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Οὕτως ὑπὸ ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν εἰς 200° C τὸ ὕδωρ διασπᾶται εἰς ποσοστὸν μόλις 0,6%. Ὄταν ἡ θερμοκρασία μειωθῇ, τὸ ὕδωρ ἐπανασυντίθεται ἐκ τῶν προϊόντων διασπάσεώς του:



Τὸ ὕδωρ ἀποσυντίθεται ὑπὸ πλείστων μετάλλων. Τὰ ἀλκάλια τὸ ἀποσυνθέτουν ζωηρῶς ἐν ψυχρῷ, ὅποτε σχηματίζονται τὰ ἀντίστοιχα ὑδροξειδία καὶ ὑδρογόνον, π.χ.



Ἐν ψυχρῷ ἐπίσης ἀλλὰ ἡπιώτερον διασπᾶται τὸ ὕδωρ ὑπὸ τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν.

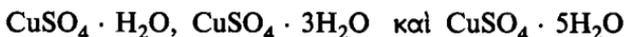
*Ἄλλα ὀλιγώτερον δραστικὰ μέταλλα διασποῦν τοὺς ὕδρατμούς ὡς π.χ. ὁ ψευδάργυρος καὶ ὁ σίδηρος, ἐνῶ ἄλλα, ὡς τὰ κοβάλτιον, νικέλιον, κασσίτερος, κάδμιον, διασποῦν τὸ ὕδωρ ἐν ἐρυθροπυρώσει. Τὰ εὐγενῆ μέταλλα δὲν ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ ὕδατος.

Ἐκ τῶν ἀμετάλλων στοιχείων ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ ὕδατος τὰ ἀλογόνα, ὁ ἀνθραξ, τὸ βόριον καὶ τὸ θεῖον.

Τὸ ὕδωρ τέλος ἀντιδρᾷ μετὰ πλείστων ὀξίνων ὀξειδίων πρὸς σχηματισμὸν ὀξέων καὶ μετὰ βασικῶν ὀξειδίων πρὸς σχηματισμὸν βάσεων.

Προϊόντα προσθήκης τοῦ ὕδατος. Πλείστα σώματα, ἰδίως ἔλατα κρυσταλλούμενα ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων, παρέχουν κρυστάλλους με καθωρισμένην σύνταξιν, οἱ ὅποιοι περιέχουν μόρια ὕδατος. Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ ὀνομάζονται *ἔνυδρα*, τὸ δὲ ὕδωρ, τὸ ὅποιον περιέχουν, *κρυσταλλικὸν ὕδωρ*, καθ' ὅσον τοῦτο εἶναι συνυφασμένον μετὰ τὴν κρυσταλλικὴν μορφήν αὐτῶν. Ἐπὶ παραδείγματι τὸ χλωριόχον ἀσβέστιον κρυσταλλούμενον ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων παρέχει ἐνύδρους κρυστάλλους τοῦ τύπου $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Πλείστα ἄλατα, ὡς ὁ θεικὸς χαλκός, σχηματίζουν περισσότερα τοῦ ἐνὸς διαφορετικὰ κρυσταλλικὰ ἔνυδρα, ὅπως π.χ.



Ἐὰν τὰ κρυσταλλικὰ ἔνυδρα θερμανθοῦν, ἀποβάλλουν τὸ κρυσταλλικὸν τῶν ὕδωρ. Πλείστα δὲ ἔνυδρα ἄλατα, ὡς π.χ. τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ὅταν ἐκτεθοῦν εἰς τὸν ἀέρα, ἀποβάλλουν τὸ κρυσταλλικὸν τῶν ὕδωρ καὶ μετατρέπονται ἢ εἰς πτωχότερα εἰς ὕδωρ ἔνυδρα ἢ εἰς ἀνυδρα ἄμορφα ἄλατα, ἐνῶ συγχρόνως καταστρέφεται ἢ κρυσταλλικὴ μορφή τῶν. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ ὀνομάζεται *ἀποσάθρωσις* καὶ ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ ἐν λόγω κρυσταλλικὰ ἄλατα ἔχουν τάσιν ἀτμῶν μεγαλυτέραν τῆς τάσεως ὕδρατμῶν τῆς ἀτμοσφαιρας.

Ἀντιθέτως ἄλλα κρυσταλλικὰ ἔνυδρα ἔχουν, εἰς τὴν συνθήθην θερμοκρασίαν, τάσιν ἀτμῶν μικροτέραν τῆς τάσεως ὕδρατμῶν τῆς ἀτμοσφαιρας. Ὡς ἐκ τούτου ἔχουν τὴν ιδιότητα, κατὰ τὴν ἔκθεσίν τῶν εἰς τὸν ἀέρα, νὰ ἀπορροφοῦν ὕδρατμούς μετὰ ἀποτέλεσμα ἀρχικῶς μὲν

νά υγραίνονται, τελικῶς δὲ μὲ τὴν πάροδο του χρόνου νὰ σχηματίζουν πυκνὰ διαλύματα. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ ὀνομάζεται *ὕγρασκοπικότης*, τὰ δὲ σώματα *ὕγρασκοπικά*. Τὰ σώματα αὐτὰ χρησιμοποιοῦνται γενικῶς ὡς μέσα ξηράσεως.

2. 5 Βαρὺ ὕδωρ (D_2O).

'Ὡς ἀνεφέρθη (παράγρ. 1 · 7), ἡ ἔνωσις τοῦ δευτερίου μετὰ τοῦ ὀξυγόνου (D_2O), ἡ ὁποία ὀνομάζεται *βαρὺ ὕδωρ*, λαμβάνεται διὰ παρατεταμένης ἠλεκτρολύσεως τοῦ συνήθους ὕδατος. Οὕτω π.χ. δι' ἠλεκτρολύσεως 2400 l συνήθους ὕδατος λαμβάνονται 83 ml D_2O περιεκτικότητος 99%.

'Υπὸ ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν τὸ βαρὺ ὕδωρ ζεεῖ εἰς $101,42^{\circ} C$ καὶ πῆγνυται εἰς τοὺς $3,82^{\circ} C$. Ἡ πυκνότης του, ἡ ὁποία εἶναι 1,1056 εἰς τοὺς $25^{\circ} C$, ἀποκτᾶ τὴν μεγίστην τιμὴν της εἰς τοὺς $11,6^{\circ} C$ (ἀντὶ τῶν $4^{\circ} C$ τοῦ συνήθους ὕδατος). Αἱ χημικαὶ ιδιότητες τοῦ βαρέος ὕδατος εἶναι ἀνάλογοι τῶν χημικῶν ιδιοτήτων τοῦ συνήθους ὕδατος, καίτοι εἰς τὰς ἀντιδράσεις του τὸ D_2O παρουσιάζει γενικῶς μικρότεραν δραστικότητα.

Οὕτω π.χ. τὸ βαρὺ ὕδωρ ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ἀνθρακαργιλίου παρέχον βαρὺ μεθάνιον (CD_4) περίπου 12 φορὰς βαρύτερον τοῦ συνήθους ὕδατος.

'Ὡς διαλύτης ἐπίσης τὸ D_2O παρουσιάζει διαφορὰς ἔναντι τοῦ συνήθους ὕδατος. Γενικῶς τὸ βαρὺ ὕδωρ δὲν εὐνοεῖ τὰς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖα λαμβάνουν χῶραν ἐντὸς αὐτοῦ.

Τὸ βαρὺ ὕδωρ εἶναι δηλητηριῶδες διὰ τοὺς μικροοργανισμούς.

2. 6 'Υπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου (H_2O_2).

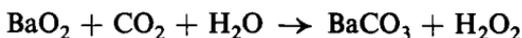
Ἱστορικόν. Τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου ἀνεκαλύφθη ὑπὸ τοῦ Thenard (1818), ὅστις τὸ παρεσκεύασε δι' ἐπιδράσεως ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ ὑπεροξειδίου τοῦ βαρίου καὶ ἀποστάξεως ἐν συνεχείᾳ τοῦ ληφθέντος διαλύματος ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν. Εἰς αὐτὸν δὲ ὀφείλεται καὶ ἡ ὀνομασία του *ὀξυγονοῦχον ὕδωρ*.

Προέλευσις. Ἡ χημὴ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου ἀπαντοῦν εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν (περίπου $4 \cdot 10^{-10}$ g/l). Ἀνεύρισκεται εἰς τὸ ὕδωρ τῆς βροχῆς καὶ τῶν χιόνων (110 mg H_2O_2 εἰς 600 kg ὕδατος βροχῆς) καθὼς καὶ εἰς διάφορα ἄλλα φυσικὰ ὕδατα. Κατὰ μικρὰ ποσὰ σχημα-

τίζεται και κατά την αυτόματον εξάτμισιν τοῦ ὕδατος εἰς τὸν ἀέρα.

Παρασκευή. α) *Έργαστηριακῶς.* Τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου δύναται νὰ παρασκευασθῆ γενικῶς κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὀξέων ἐπὶ ὑπεροξειδίων.

Συνήθως πρὸς παρασκευὴν διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου ἀπηλλαγμένου εὐδιαλύτων ἀλάτων, χρησιμοποιεῖται ὑπεροξειδίου τοῦ βαρίου καὶ θεικόν, ἀνθρακικόν, φωσφορικόν ἢ φθοριοπυριτικόν ὀξύ, τὰ ὁποῖα σχηματίζουν δυσδιάλυτα ἅλατα τοῦ βαρίου, πχ.



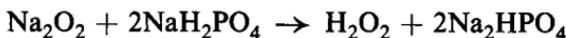
ἢ χρησιμοποιεῖται ὑπεροξειδίου τοῦ καλίου καὶ πυκνὸν τρυγικὸν ὀξύ, ὅποτε ἀποβάλλεται ὄξινον τρυγικὸν κάλιον.

Πυκνότερα διαλύματα ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου δύναται νὰ παρασκευασθοῦν εἰς τὸ ἐργαστήριον κατὰ τὴν μέθοδον Merck, ἢ ὁποῖα συνίσταται εἰς τὴν προσθήκην ὑπολογιζομένης ποσότητος στερεοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ νατρίου εἰς διάλυμα θειικοῦ ὀξέος (20%) ψυχόμενον διὰ πάγου:



Διὰ ψύξεως τοῦ μίγματος τὸ μεγαλύτερον ποσὸν τοῦ θειικοῦ νατρίου ἀποβάλλεται ὡς δέκα-ἔνυδρον θεικόν ἅλας (Na₂SO₄ · 10H₂O), τὸ δὲ παραμένον διάλυμα ἀποσταζόμενον ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν παρέχει διάλυμα ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου 30%.

Πυκνὸν ἐπίσης διάλυμα δύναται νὰ παρασκευασθῆ διὰ προσθηκῆς ὑπολογιζομένης ποσότητος ὑπεροξειδίου τοῦ νατρίου εἰς κεκορεσμένον διάλυμα δισοξίνου φωσφορικοῦ νατρίου περιέχοντος τεμάχια πάγου:

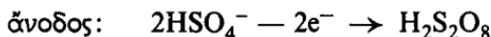
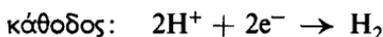


ὅποτε τὸ σχηματιζόμενον φωσφορικόν ἅλας ἀποχωρίζεται ὡς ἔνυδρον κρυσταλλικόν (Na₂HPO₄ · 12H₂O) καὶ ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως, παραμένει δὲ διάλυμα 20% εἰς ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ συμπυκνωθῆ περαιτέρω δι' ἀποστάξεως ὑπὸ κενόν.

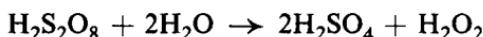
β) *Βιομηχανικῶς.* Λαμβάνεται διὰ μεθόδων, αἱ ὁποῖαι περιλαμ-

βάνουν ενδιάμεσον παρασκευήν υπερθειικού ὀξέος ἢ ἀλάτων αὐτοῦ.

Οὕτω κατὰ μίαν ἐκ τῶν μεθόδων αὐτῶν ἠλεκτρολύεται διάλυμα θειικοῦ ὀξέος 50% μὲ ἀνοδον λευκόχρυσον καὶ κάθοδον γραφίτην, ὁπότε λαμβάνουν χώραν αἱ ἀντιδράσεις:



Τὸ προκύπτον ἐκ τῆς ἠλεκτρολύσεως διάλυμα τοῦ υπερθειικοῦ ὀξέος ἀποσταζόμενον ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν παρέχει, συνεπεία ὑδρολύσεως, διάλυμα 40% ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου:



Τὸ διάλυμα τοῦτο διὰ περαιτέρω κλασματικῆς ἀποστάξεως ὑπὸ κενὸν παρέχει διάλυμα 90%.

Παραλλαγὴν τῆς μεθόδου αὐτῆς ἀποτελεῖ ἡ ἠλεκτρόλυσις διαλύματος θειικοῦ ἀμμωνίου ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) παρουσία θειικοῦ ὀξέος, ὁπότε σχηματίζονται H_2 καὶ υπερθειικὸν ἀμμώνιον ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), κατὰ τὴν συμπύκνωσιν δὲ τοῦ διαλύματος λαμβάνει χώραν ὑδρόλυσις τοῦ ἄλατος καὶ σχηματίζεται ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου. Εἶναι δυνατὸν ἐπίσης μετὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν καὶ πρὸ τῆς ἀποστάξεως νὰ προστεθῇ εἰς τὸ διάλυμα τοῦ υπερθειικοῦ ἀμμωνίου ὀξινον θειικὸν κάλιον (KHSO_4), ὁπότε σχηματίζεται δυσδιάλυτον υπερθειικὸν κάλιον ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), τὸ ὁποῖον καὶ ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως. Διὰ κατεργασίας ἐν συνεχείᾳ τοῦ υπερθειικοῦ καλίου μετὰ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος σχηματίζεται υπερθειικὸν ὄξύ, ἐκ τοῦ ὁποῖου δι' ὑδρολύσεως, ὡς ἀνωτέρω, καὶ ἀποστάξεως ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν λαμβάνεται πυκνὸν διάλυμα ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου.

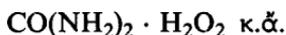
Καθαρὸν ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου δύναται νὰ ληφθῇ ἐκ τῶν ὡς ἄνω παρασκευαζομένων πυκνῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων αὐτοῦ, ὡς στερεὸν διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ καθαρὸν ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου εἶναι διαυγὲς σιροπιῶδες ὑγρὸν εἶδ. βάρ. 1,46 εἰς 0° C. Εἰς μικρὰ ποσὰ εἶναι ἄχρουν, ἐνῶ εἰς μεγάλα κυανίζει κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ ὕδωρ. Ἔχει ὁσμὴν προσομοιάζουσαν πρὸς τὴν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Πήγνυται εἰς -1,7° C καὶ ζέει εἰς 152° C. Θερμαινόμενον ζωηρῶς ἐκρήγνυται εἰς 150° C. Τὰ ὑδατικά διαλύματά του παρουσιάζουν ἀσθενῶς ὀξινὸν ἀντίδρασιν.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ κρυσταλλικὸν ὕδωρ τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου σχηματίζει ἐνώσεις μὲ ἄλατα, ὡς π.χ.



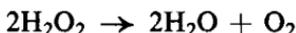
κ.ά., με οργανικές ενώσεις, ως π.χ. μετά της ούριας:



β) *Χημικά*. Το καθαρόν ύπεροξείδιον του υδρογόνου είναι αρκετά σταθερόν και δύναται νά διατηρηθῆ ἄπουσία ἡλιακοῦ φωτός εἰς φιάλας με λεῖα τοιχώματα.

Όταν ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν με τραχείας ἐπιφανείας ἢ με λεπτῶς διαμερισμένα μέταλλα, ὡς ὁ χρυσός, ὁ ἄργυρος, ὁ χαλκός κ.ά., ἢ ὅταν ἀναταραχθῆ, διασπᾶται.

Τὰ διαλύματα τοῦ ύπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου θερμαινόμενα διασπῶνται:



ἡ διάσπασις δὲ αὐτῆ ἐπιταχύνεται καταλυτικῶς ὑπὸ πλείστων σωμάτων, ὡς κολλοειδῆ καὶ μέταλλα λεπτότατα διαμερισμένα, διάφορα ὀξειδία καὶ τὸ φύραμα *κατάλαση*, τὸ ὁποῖον ἅπαντᾶ εἰς τὸ αἷμα.

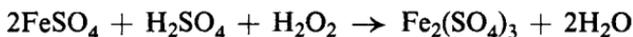
Ὡρισμένα ἄφ' ἐτέρου σώματα, ὡς τὸ χλωριούχον ἄσβέστιον, ἢ γλυκερίνη κ.ά., ἐπιβραδύνουν τὴν διάσπασιν τοῦ ύπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου καὶ διὰ τοῦτο τὰ σώματα αὐτὰ προστίθενται ἐνίοτε ὡς συντηρητικά εἰς τὰ ἀραιὰ διαλύματα τοῦ ύπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου.

Λόγω τῆς διασπάσεως του πρὸς ὀξυγόνον τὸ ύπεροξείδιον τοῦ υδρογόνου καὶ τὰ διαλύματά του εἶναι ἰσχυρὰ ὀξειδωτικά. Παραδείγματα ὀξειδωτικῆς δράσεως αὐτῶν εἶναι:

i) Ἡ εἰς ὄξινον διάλυμα ὀξείδωσις τῶν ἰωδιούχων ἀλάτων πρὸς ἰώδιον:



ii) Ἡ εἰς ὄξινον διάλυμα ὀξείδωσις τῶν ἀλάτων τοῦ δισθενοῦς σιδήρου πρὸς ἅλατα τρισθενοῦς σιδήρου:

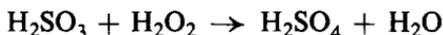
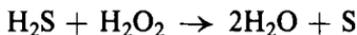


(μῆγμα θεικοῦ σιδήρου καὶ ύπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου χρησιμοποιεῖται ὡς ὀξειδωτικὸν μέσον εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν ὑπὸ τὸ ὄνομα ἀντιδραστήριον Fenton).

iii) Ἡ ὀξείδωσις τοῦ μέλανος θειούχου μολύβδου πρὸς λευκὸν θεικὸν μόλυβδον:

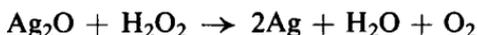


iv) 'Η οξειδωσις τοῦ ὑδροθείου πρὸς θείον καὶ τοῦ θειώδους ὀξέος πρὸς θειικὸν ὄξύ:



v) 'Η οξειδωσις τοῦ διχρωμικοῦ καλίου ὑπὸ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου πρὸς τὸ κυανοῦν ἀσταθῆς ὑπερχρωμικὸν ὄξύ (H_2CrO_6). Τὰ διαλύματα τῶν ἀλάτων τοῦ τιτανίου παρέχουν μετὰ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου πορτοκαλοκιτρίνην χροιάν λόγω σχηματισμοῦ ὑπερτιτανικοῦ ὀξέος (H_2TiO_6).

Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου δρᾷ ὡς ἀναγωγικόν. Οὕτω π.χ. ἀνάγει τὸ ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου πρὸς ἄργυρον:

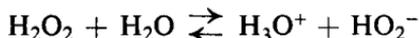


'Ανάγει ἐπίσης ὄξινον διάλυμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου πρὸς ἄλλας δισθενεῖς μαγγανίου:

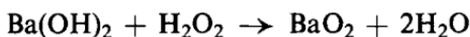


εἰς ἀλκαλικὸν δὲ διάλυμα ἀνάγει τὰ σιδηρικυανιοῦχα ἄλατα πρὸς σιδηροκυανιοῦχα.

'Ὡς ἀνεφέρθη, τὰ ὑδατικά διαλύματα τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου παρουσιάζουν ἀσθενῶς ὄξινον ἀντίδρασιν ὀφειλομένην εἰς διάστασιν αὐτοῦ:



Οὕτω δι' ἐπιδράσεως ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου ἐπὶ ὑδατικοῦ διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου σχηματίζεται κρυσταλλικὸν ἔνυδρον ὑπεροξειδίου τοῦ βαρίου $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:



ἐνῶ μὲ τὰ ἀνθρακικά ἄλατα τῶν ἀλκαλίων τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου παρέχει τὰ ἀντίστοιχα ὑπεροξειδία καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος:



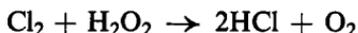
'Αναλόγως ἀντιδρᾷ καὶ μὲ τὰ ὑδροξειδία τῶν ἀλκαλίων.

Είς τὸ ὑγρὸν ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου λαμβάνουν χώραν δεσμοὶ ὑδρογόνου εἰς μεγαλύτερον βαθμὸν ἀπὸ ὅσον εἰς τὸ ὕδωρ. Ὡς ἐκ τούτου τὰ μόρια τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου εἶναι εἰς μεγαλύτερον ἐπίσης βαθμὸν συνηνωμένα, γεγονός εἰς τὸ ὁποῖον ὀφείλεται τὸ ὑψηλότερον σημεῖον ζέσεως αὐτοῦ (152⁰ C) ἔναντι τοῦ ὕδατος.

Χρήσεις. Εἰς τὸ ἐμπόριον τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου φέρεται συνήθως ὑπὸ μορφὴν διαλυμάτων 12 ὄγκων καὶ 100 ὄγκων (Perhydrol). Τὰ διαλύματα αὐτὰ θερμαινόμενα παρέχουν ὄγκον ὀξυγόνου (μετρηθέντα ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας) ἀντιστοίχως 12 φορές καὶ 100 φορές μεγαλύτερον τοῦ ὄγκου τοῦ διαλύματος. Τὸ καθαρὸν ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου εἶναι 475 ὄγκων.

Λόγω τῶν ὀξειδωτικῶν ἰδιοτήτων του τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου χρησιμοποιεῖται ὡς λευκαντικὸν εὐπαθῶν ὑλικῶν, ὡς τὸ μαλλί, ἢ μέταξα, τὰ πτερά, τὸ ἔλεφαντοστοῦν κ.ἄ. Εἰς τὰς τρίχας προσδίδει χρυσοκίτρινον χρῶμα.

Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς *ἀντιχλώριον*, δηλαδὴ πρὸς καταστροφὴν τῆς περισεύας τοῦ χλωρίου εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας τοῦτο χρησιμοποιεῖται ὡς λευκαντικόν:



Ἡ ὀργανικὴ χημικὴ βιομηχανία χρησιμοποιεῖ εὐρέως τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου πρὸς παρασκευὴν ὀργανικῶν ὑπεροξειδίων, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται πολὺ εἰς τὴν βιομηχανίαν, καθὼς καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν φαρμακευτικῶν προϊόντων καὶ καλλυντικῶν.

Τὰ διαλύματα τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἰατρικὴν ὡς ἀντισηπτικά ἐπὶ τῶν τραυμάτων, διὰ πλύσεις τοῦ στόματος καὶ διὰ γαργάρας.

Τέλος τὸ καθαρὸν ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἐχρησιμοποιήθη ὡς ὀξειδωτικὸν τῶν καυσίμων διὰ τὴν προώθησιν τῶν πυραύλων καὶ τῶν τορπιλλῶν.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 3

ΑΛΟΓΟΝΑ — ΥΔΡΑΛΟΓΟΝΑ

3 · 1 Γενικά περί τῶν ἀλογόνων.

Ἡ ἔβδόμη κυρία ὁμάς τοῦ περιοδικοῦ συστήματος περιλαμβάνει τὰ στοιχεῖα: *φθόριον* (F), *χλώριον* (Cl), *βρώμιον* (Br), *ιώδιον* (I) καὶ τὸ λίαν ἀσταθές *ἄστατον* (At).

Τὰ στοιχεῖα δὲ αὐτὰ ἀπὸ ἀπόψεως ὁμοιότητος μεταξύ των ἀποτελοῦν μίαν ἀπὸ τὰς πλέον τυπικὰς οἰκογενείας στοιχείων.

Ἡ ὀνομασία των (*ἀλόγωνα* ἢ *ἀλατογόνα*) ὀφείλεται εἰς τὸν Berzelius (1825) ἐκ τῆς ἰδιότητός των νὰ σχηματίζουν εὐκόλως ἄλατα δι' ἅπ' εὐθείας ἐπιδράσεως αὐτῶν ἐπὶ μετάλλων.

Αἱ κυριώτεροι τῶν φυσικῶν των ἰδιοτήτων ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα 3 · 1.

Π Ι Ν Α Κ Σ 3 · 1

Ἰδιότης	Φθόριον	Χλώριον	Βρώμιον	Ἰώδιον
Ἄτομικὸς ἀριθμὸς	9	17	35	53
Ἡλεκτρονικὴ δομὴ	2,7	2,8,7	2,8,18,7	2,8,18,18,7
Ἄτομικὸν βάρος	19	35,457	79,916	127
Σημ. τήξεως (° C)	-223	-102	-7,3	114
Σημ. ζέσεως (° C)	-187	-34,6	58,5	183
Πυκνότης εἰς στερεὰν κατάστασιν (g/cm ³)	1,3	1,9	3,4	4,93
Κρίσιμος θερμοκρασία (° C)	-129	144	311	553
Διαλυτότης εἰς ὕδωρ εἰς 20° C (εἰς mg/lit)	Διασπᾶ τὸ ὕδωρ	0,09	0,21	0,0013
Ἄκτις ἀτόμου (A ⁰)	0,72	0,994	1,142	1,334

Εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν τὸ φθόριον καὶ τὸ χλώριον εἶναι ἀέρια, τὸ βρώμιον ὑγρὸν καὶ τὸ ἰώδιον στερεόν.

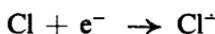
Ἡ ἔντασις τοῦ χρώματός των αὐξάνεται μετὰ τοῦ ἀτομικοῦ βᾶ-

ρους των. Ούτω τὸ φθόριον εἶναι ἐλαφρῶς κιτρινοπράσινον, τὸ χλώριον κιτρινοπράσινον, τὸ βρώμιον καστανέρυθρον, τὸ δὲ ἰώδιον σκοτεινῶς καστανοῖῶδες πρὸς μέλαν μεταλλικῆς λάμπεως.

Λόγω τῆς μεγάλης δραστηκότητός των τὰ άλογόνα δὲν άπαντοῦν ἐλεύθερα εἰς τὴν φύσιν. Ὑπὸ μορφὴν ἐνώσεων, κυρίως ἀλάτων, εἶναι εὐρέως διαδεδομένα εἰς τὸν στερεὸν φλοιὸν τῆς γῆς. Ἀπαντοῦν ἐπίσης εἰς τοὺς ζωικοὺς καὶ φυτικοὺς ἰστούς.

Εἰς ἀέριον κατάστασιν τὸ μόριον ὄλων τῶν άλογόνων εἶναι διάτομικόν. Εἰς ὑψηλὰς δὲ θερμοκρασίας δίστανται πρὸς ἄτομα, ἐνῶ ἡ σταθερότης τῶν μορίων των μειοῦται καθῶς αὐξάνει τὸ ἀτομικὸν βάρος των, δηλαδὴ ἐκ τοῦ φθορίου πρὸς τὸ ἰώδιον. Οὔτω τὸ μόριον τοῦ φθορίου εἶναι σταθερὸν εἰς λίαν ὑψηλὰς θερμοκρασίας, ἡ διάστασις τοῦ μορίου τοῦ χλωρίου ἀρχίζει εἰς τοὺς 1150⁰ C, τοῦ βρωμίου εἰς τοὺς 1000⁰ C καὶ τοῦ ἰωδίου εἰς τοὺς 700⁰ C.

Τὰ άλογόνα εἶναι ἀπὸ χημικῆς πλευρᾶς ἐκ τῶν πλέον δραστηκῶν στοιχείων. Εἶναι ὅλα ἐκ τῶν πλέον ἠλεκτρανητικῶν στοιχείων, παρουσιάζουν δηλαδὴ τὴν τάσιν νὰ προσλαμβάνουν ἓνα ἠλεκτρόνιον προκειμένου νὰ συμπληρώσουν τὴν ἐξωτάτην στιβάδα ἠλεκτρονίων των μὲ ὀκτώ ἠλεκτρόνια, μετατρεπόμενα εἰς μονοσθενῆ ἀνιόντα, π.χ.



Ἡ τάσις αὐτὴ τῶν άλογόνων ἐλαττοῦται ἀπὸ τοῦ φθορίου πρὸς τὸ ἰώδιον, δηλαδὴ καθῶς αὐξάνεται ὁ ὄγκος τῶν ἀτόμων των.

Ἐπειδὴ ἡ τάσις προσλήψεως ἠλεκτρονίων ἐκ μέρους τῶν ἀτόμων τῶν στοιχείων εἶναι συνυφασμένη μὲ τὸν ὀξειδωτικὸν χαρακτήρα, ἐπεταὶ ὅτι τὰ άλογόνα εἶναι σώματα ὀξειδωτικά, ἡ ὀξειδωτικὴ δὲ ἰκανότης των μειοῦται ἐκ τοῦ φθορίου πρὸς τὸ ἰώδιον.

Εἰς τὸν κοινὸν αὐτὸν δὲ χαρακτήρα τῶν άλογόνων ὀφείλονται καὶ αἱ κοινὰ ἰδιότητες αὐτῶν.

Τὰ άλογόνα ἀντιδροῦν ἀπ' εὐθείας μὲ τὰ μέταλλα καὶ παρέχουν ἄλατα, καθῶς ἐπίσης μὲ πλεῖστα ἀμέταλλα στοιχεῖα, ὡς ὁ φωσφόρος, τὸ ἀρσενικόν, τὸ ἀντιμόνιον, τὸ θεῖον κ.ἄ., ὀπότε παρέχουν άλογονούχους ἐνώσεις (π.χ. PCl_3 , PCl_5 , AsCl_3 , SbCl_3 , SCl_2).

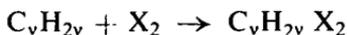
Μετὰ τοῦ ὕδρογονου σχηματίζουν τὰ ὕδραλογόνα (ὑδροφθόριον, ὕδροχλώριον, ὕδροβρώμιον, ὕδροἰώδιον). Ἡ τάσις δὲ ἐνώ-

σεώς των μετά τοῦ ὑδρογόνου ἐλαττοῦται ἐκ τοῦ φθορίου πρὸς τὸ ἰώδιον. Οὕτω τὸ φθόριον ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὑδρογόνου ἀκόμη καὶ εἰς λίαν χαμηλᾶς θερμοκρασίας (στερεὸν φθόριον ἐκρήγνυται ζυηρῶς μετὰ ὑγροῦ ὑδρογόνου εἰς -253°C)· τὸ χλώριον ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν μόνον παρουσία φωτός, με ἐκρηξιν δὲ μόνον δι' ἀπ' εὐθείας ἐκθέσεως εἰς τὰς ἡλιακὰς ἀκτῖνας· τὸ βρώμιον ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὑδρογόνου ἐν θερμῷ (1000°C) παρουσία καταλύτου (Pt), τὸ δὲ ἰώδιον εἰς τοὺς 400°C .

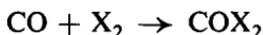
Τὰ ἀλογόνα ἀντικαθιστοῦν τὰ ὑδρογόνα ὀργανικῶν ἐνώσεων παρέχοντα ἀλογονοπαράγωγα, π.χ. με τὰς παραφίνας:



Ἐπίσης σχηματίζουν προϊόντα προσθήκης τόσον με ὀργανικὰς ἀκορέστους ἐνώσεις, π.χ. με τὰς ὀλεφίνας:

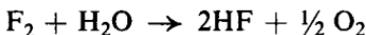


ὅσον καὶ με ἀνοργάνους, ὡς π.χ. τὸ μονοξειδίον τοῦ ἀνθρακος:



Τὰ ἀλογόνα ἐπίσης ἐπιδροῦν ἐπὶ πλείστων μεταλλικῶν ὀξειδίων παρέχοντα ἄλατα τῶν μετάλλων.

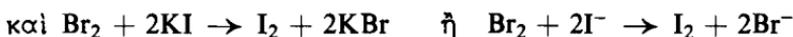
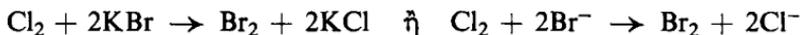
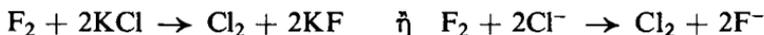
Σημαντικὸς ἀριθμὸς τῶν ὀξειδωτικῶν ἀντιδράσεων τῶν ἀλογόνων εἶναι συνυφασμένος με τὴν συμπεριφορὰν αὐτῶν εἰς ὕδατικά διαλύματα. Οὕτω τὸ φθόριον διασπᾷ τὸ ὕδωρ πρὸς ὀξυγόνον:



ἐνῶ τὰ ἄλλα ἀλογόνα παρέχουν ὀξυγονοῦχα ὀξέα (HOX):



Ἐφ' ὅσον ἡ ἠλεκτραρνητικότης τῶν ἀλογόνων μειοῦται ἐκ τοῦ φθορίου πρὸς τὸ ἰώδιον, ἔπεται ὅτι τὸ φθόριον θὰ ἀντικαθιστᾷ ἐκ τῶν ἀλάτων του τὸ χλώριον, τὸ χλώριον θὰ ἀντικαθιστᾷ τὸ βρώμιον καὶ τὸ βρώμιον τὸ ἰώδιον, π.χ.



Τὰ αλογόνα ἐνοῦνται καὶ μὲ ἠλεκτραρνητικὰ στοιχεῖα (κυρίως τὸ ὀξυγόνον). Εἰς τὰς ἐνώσεις των αὐτὰς παρουσιάζουν σθένος ὡς πρὸς ὀξυγόνον (ἠλεκτροθετικόν), τὸ ὁποῖον συνήθως ἔχει τὴν τιμὴν 7, 5, 3.

Αἱ μετὰ τοῦ ὀξυγόνου ἐνώσεις εἶναι ὀξειδία καὶ ὀξυγονοῦχα ὀξέα. Οὕτω τὸ φθόριον σχηματίζει μόνον δύο ὀξειδία:

μονοξείδιον (F_2O) καὶ διοξείδιον (F_2O_2).

Τὸ χλώριον σχηματίζει τὰ ἑξῆς ὀξειδία καὶ ὀξέα:

Ὅξειδία

Ὅξέα

Μονοξείδιον (Cl_2O)

Διοξείδιον (ClO_2)

Ἐξοξείδιον (Cl_2O_6 ἢ ClO_3)

Ἐπτοξείδιον (Cl_2O_7)

Τετροξείδιον (ClO_4)

ὑποχλωριῶδες ($HClO$)

χλωριῶδες ($HClO_2$)

χλωρικόν ($HClO_3$)

ὑπερχλωρικόν ($HClO_4$)

Τὸ βρώμιον σχηματίζει τὰ ἑξῆς:

Ὅξειδία

Ὅξέα

Μονοξείδιον (Br_2O)

Διοξείδιον (BrO_2)

ὑποβρωμιῶδες ($HBrO$)

βρωμιῶδες ($HBrO_2$)

βρωμικόν ($HBrO_3$)

Τέλος τὸ ἰώδιον σχηματίζει:

Ὅξειδία

Ὅξέα

Πεντοξείδιον (I_2O_5)

ὑποϊωδιῶδες (HIO)

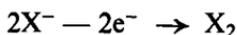
ἰωδιῶδες (HIO_2)

ἰωδικόν (HIO_3)

ὑπεριωδικόν (HIO_4 ἢ H_5IO_6)

3.2 Γενικοί τρόποι παρασκευής των αλογόνων.

Ἡ παρασκευὴ τῶν αλογόνων συνίσταται εἰς τὴν ὀξειδωσιν τοῦ ἰόντος τοῦ αλογόνου πρὸς ἐλεύθερον αλογόνον:



Ἡ ὀξειδωσις αὐτὴ δύναται νὰ γίνῃ ἠλεκτρολυτικῶς ἢ δι' ἐπιδράσεως ὀξειδωτικῶν σωμάτων ἐπὶ διαλυμάτων τῶν ὑδραλογόνων ἢ τῶν ἀλάτων των.

'Η ηλεκτρολυτική ὀξειδωσις χρησιμοποιεῖται ἀποκλειστικῶς διὰ τὸ φθόριον καὶ εὐρύτατα διὰ τὸ χλώριον. Τόσον ὅμως τὸ χλώριον ὅσον καὶ τὸ βρώμιον καὶ ἰώδιον παρασκευάζονται δι' ὀξειδώσεως τῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων των.

3.3 Φθόριον (F).

'Ιστορικόν. Τὸ ὑδροφθόριον ἦτο γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα *φθορικόν ὀξὺ* ὡς μέσον χαράξεως τῆς ὑάλου ἀπὸ τοῦ 1670.

Τὸ στοιχεῖον ὅμως φθόριον ἀπεμονώθη μόλις τὸ 1886 ὑπὸ τοῦ Moissan, ὁ ὁποῖος τὸ παρεσκεύασεν ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ διαλύματος φθοριούχου καλίου εἰς ἀνυδρον ὑδροφθόριον.

Προέλευσις. Τὸ φθόριον δὲν ἀπαντᾷ εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ ἀλλὰ εὐρίσκεται εὐρύτατα διεσπαρμένον εἰς τὸν στερεὸν φλοιὸν τῆς γῆς ὑπὸ μορφήν ὀρυκτῶν, σπουδαιότερα τῶν ὁποίων εἶναι ὁ φθορίτης ἢ ἀργυροδάμας (φθοριοῦχον ἀσβέστιον: CaF_2) καὶ ὁ κρυόλιθος (φθοριοαργιλικὸν νάτριον Na_3AlF_6), ὁ ὁποῖος χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν βιομηχανικὴν ἐξαγωγήν τοῦ ἀργιλίου ἐκ τοῦ βωξίτου.

Κατὰ μικρὰ ποσὰ τὸ φθόριον ὑπὸ μορφήν φθοριούχου ἀσβεστίου ἀπαντᾷ εἰς τὰ ὄστᾶ καὶ τὸ ἐπίχρισμα τῶν ὀδόντων, ὑπὸ τὴν μορφήν δὲ φθοριοῦχων ἀλάτων εὐρίσκεται ἐν διαλύσει εἰς διάφορα μεταλλικὰ ὕδατα, ὕδατα ποταμῶν καὶ πηγῶν.

Παρασκευή. Παρασκευὴ φθορίου δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος ὑδροφθορίου (κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλώριον) εἶναι ἀδύνατος λόγῳ ζωηρᾶς διασπάσεως τοῦ ὕδατος ὑπὸ τοῦ σχηματιζομένου φθορίου.

'Αφ' ἐτέρου τὸ ἀνυδρον ὑδροφθόριον, λόγῳ τῆς περιωρισμένης ἀγωγιμότητός του, δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ μόνον του ὡς ἠλεκτρολυτικὸν λουτρὸν διὰ τὴν παρασκευὴν φθορίου. Πρῶτος ὁ Moissan παρεσκεύασεν ἀγώγιμον διάλυμα διὰ προσθήκης φθοριούχου καλίου (KF) εἰς τὸ ἀνυδρον ὑδροφθόριον καὶ ἐπέτυχε τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν φθορίου χρησιμοποιήσας ὡς συσκευὴν ὑσειδῆ σωλῆνα ἐξ ἰριδιολευκοχρύσου μὲ ἠλεκτρόδια ἐπίσης ἐξ ἰριδιολευκοχρύσου.

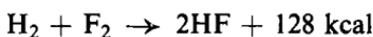
'Επὶ μακρὸν ἡ χρῆσις τοῦ φθορίου ἦτο περιωρισμένη. Σήμερον ὅμως ἔχει ἀποκτήσει ἰδιαιτέραν σημασίαν, διὰ τοῦτο δὲ παρασκευάζεται βιομηχανικῶς εἰς μεγάλην κλίμακα. Πρὸς τοῦτο ἠλεκτρολύεται τὸ εὐτήκτον τῆγμα $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, εἰς τὸ

ὁποῖον περιέχεται καὶ 1 % φθοριούχου λιθίου (LiF), εἰς ἠλεκτρολυτικά δοχεῖα ἐκ χάλυβος καὶ ἠλεκτρόδια καθόδου μὲν ἐκ χάλυβος, ἀνόδου δὲ ἐξ ἀνθρακος ἐμπλουτισμένοι εἰς χαλκόν, ὁ ὁποῖος παρουσιάζει μεγάλην ἀντοχὴν εἰς τὸ φθόριον. Ἡλεκτρόλυσις λαμβάνει χώραν εἰς 100° C, τὸ δὲ χρησιμοποιούμενον ρεῦμα εἶναι 100 ἀμπέρηδες. Ἡ ὅλη συσκευὴ ἠλεκτρολύσεως ψύχεται διὰ κυκλοφοροῦντος ρεύματος ὕδατος εἰς τὸ ἐξωτερικόν αὐτῆς. Τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως (H₂ καὶ F₂), ἐπειδὴ ἀντιδρῶν ζωηρῶς μεταξύ των, ἐμποδίζονται πρὸς ἀνάμιξιν διὰ καταλλήλου μεταλλικοῦ διαφράγματος μεταξύ τῶν δύο ἠλεκτροδίων.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ φθόριον εἶναι ἀέριον ἐλαφρῶς κιτρίνου χρώματος, δριμείας ὀσμῆς, ὑγροποιούμενον εἰς -188° C καὶ στερεοποιούμενον εἰς -223° C πρὸς κρυστάλλους ἐλαφρῶς κιτρίνου χρώματος. Εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας καθίσταται ἄχρουν.

β) *Χημικαί.* Εἶναι ἀπὸ χημικῆς συμπεριφορᾶς τὸ δραστικώτερον ὅλων τῶν στοιχείων.

Εἰς μίγμα μὲ τὸ ὕδρογόνον ἐκρήγνυται ζωηρῶς ἀκόμη καὶ εἰς τὸ σκότος, ὁπότε παράγει ὕδροφθόριον:



Ἡ καῦσις τοῦ φθορίου καὶ τοῦ ὕδρογόνου εἰς εἰδικούς λύχνους ἀναλόγους τῶν τῆς ὀξυδρικής φλογὸς παρέχει φλόγα θερμοκρασίας 3400° C (φλὸς φθορίου). Ἐν ψυχρῷ τὸ φθόριον ἐνοῦται ἐπίσης μετὰ τοῦ βρωμίου, ἰωδίου, θείου, φωσφόρου, ἀρσενικοῦ, ἀντιμονίου, πυριτίου, ξυλάνθρακος (ἐνῶ ὁ γραφίτης προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ φθορίου μόνον εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐρυθροπυρώσεως, ὁ δὲ ἀδάμας ἄνω τῶν 700° C).

Διασπᾶ τὸ ὕδωρ πρὸς ὀξυγόνον καὶ ὄζον:



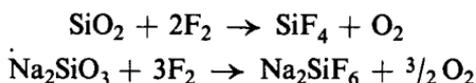
ἐνῶ εἰς ἐπιδράσεως ἐπὶ τοῦ ὕδροχλωρίου, ὕδροβρωμίου καὶ ὕδροϊωδίου ἐλευθερώνει ἀντιστοίχως χλωρίον, βρώμιον καὶ ἰώδιον. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ἐκδίδωκει τὰ ἄλλα ἀλογόνα ἐκ τῶν ἀλάτων των, π.χ.



Τὸ φθόριον προσβάλλει ἐν ψυχρῷ τὰ περισσότερα τῶν μετάλλων. Ὀρισμένα ἐξ αὐτῶν, ὡς π.χ. ὁ χαλκός, προσβάλλονται μόνον ἐπιφανειακῶς λόγῳ σχηματισμοῦ κατὰ τὴν προσβολὴν προστατευτικοῦ ἐπιφανειακοῦ περιβλήματος. Ἀκόμη καὶ τὰ εὐγενῆ μέταλλα, ὡς

ὁ χρυσὸς καὶ ὁ λευκὸς χρυσος, προσβάλλονται ἐν ἐρυθροπυρώσει ὑπὸ τοῦ φθορίου.

Τὸ φθόριον προσβάλλει τὸ διοξειδίου τοῦ πυριτίου καὶ τὰ πυριτικά ἄλατα μετατρέπον αὐτὰ ἀντιστοίχως πρὸς τετραφθοριοῦχον πυρίτιον καὶ φθοριοπυριτικά ἄλατα :



Εἰς τὴν ἰδιότητά του δὲ αὐτὴν ὀφείλεται καὶ ἡ προσβολὴ ὑπ' αὐτοῦ τῆς ὑάλου, ἡ ὁποία ἀποτελεῖται ἐκ πυριτικῶν ἀλάτων.

Τὸ ὑδρόθειον καὶ ἡ ἀμμωνία καίονται εἰς ἀτμόσφαιραν φθορίου.

Τὸ ὀξυγόνον καὶ τὸ ἄζωτον δὲν ἐνοῦνται ἀπ' εὐθείας μὲ τὸ φθόριον, τὸ δὲ χλώριον ἐνοῦται μὲ αὐτὸ μόνον διὰ θερμάνσεως.

Τὸ φθόριον ἀποσυνθέτει τοὺς ὑδρογονάνθρακας, ἐνῶ ὠρισμένοι ὀργανικαὶ ἐνώσεις, ὡς ἡ ἀλκοόλη, τὸ τερεβινθέλαιον καὶ ὁ αἰθήρ, ἀναφλέγονται ἐντὸς τοῦ φθορίου.

Χρήσεις. Τὸ φθόριον φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ἐντὸς φιαλῶν ἐξ εἰδικοῦ χάλυβος ὑπὸ πίεσιν. Εὕρισκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν ἀλάτων του, πλεῖστα τῶν ὁποίων χρησιμοποιοῦνται ὡς πρόσθετα εἰς τὰ ἠλεκτρολυτικά τήγματα ἐξαγωγῆς τῶν μετάλλων πρὸς δημιουργίαν εὐτηκτικῶν μιγμάτων. Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη τὸ φθόριον χρησιμοποιεῖται εὐρέως διὰ τὴν παρασκευὴν ὀργανικῶν φθοριούχων ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἐκτεταμένους χρήσεις λόγῳ τῆς ἀντοχῆς των εἰς τὴν θερμότητα καὶ τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια, ὡς ἡ πλαστικὴ ὕλη τεφλόν, ἡ ὁποία εἶναι πολυμερὲς τοῦ τετραφθοροαιθυλενίου ($\text{CF}_2 = \text{CF}_2$)_n, διάφορα ἄλλα εἶδη φθοριωμένων πλαστικῶν καὶ καουτσούκ.

*Ἄλλαι ὀργανικαὶ ἐνώσεις τοῦ φθορίου χρησιμοποιοῦνται ὡς ψυκτικά, ὡς π.χ. τὸ φρεὸν (διχλωροδιφθορομεθάνιον CCl_2F_2), καὶ ἄλλαι εἰς τὴν παρασκευὴν χρωμάτων, φαρμακευτικῶν προϊόντων, λιπαντικῶν, δεψικῶν, ἐντομοκτόνων κ.ἄ.

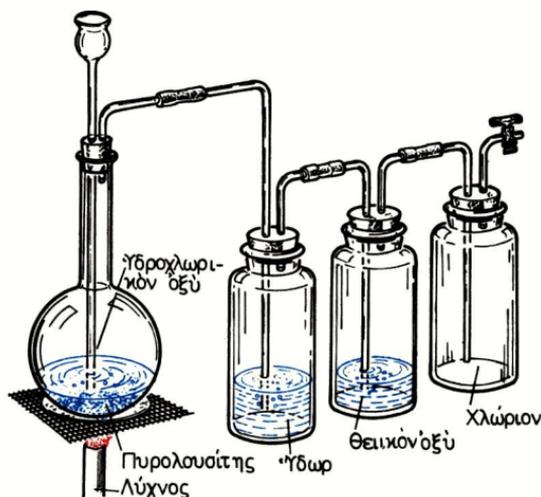
3·4 Χλώριον (Cl).

Ἱστορικόν. Ἡ ἀνακάλυψις τοῦ χλωρίου ὀφείλεται εἰς τὸν Scheele (1774), ὁ ὁποῖος τὸ παρεσκεύασε διὰ θερμάνσεως πυρολουσίτου μὲ διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Ἀρχικῶς ἐνομιζέτο ὅτι

είναι ένωσησ δξυγονούχος. Ὁ Davy ὁμως προσπάθησας νὰ ἀποσπάσῃ ἐξ αὐτοῦ δξυγόνον δὲν τὸ ἐπέτυχεν ἀκόμη καὶ διὰ σχηματισμοῦ βολταϊκοῦ τόξου εἰς αὐτό. Τὸ γεγονόςσ αὐτὸ τὸν ὠδήγησεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι πρόκειται περὶ στοιχείου, εἰς τὸ ὁποῖον ἔδωσεν τὸ ὄνομα *χλώριον* ἐκ τοῦ χρώματός του.

Προέλευσις. Τὸ χλώριον δὲν ἀπαντᾷ ἐλεύθερον καθ' ὅσον εἶναι λίαν δραστικόν. Ἀπαντᾷ ὁμως εὐρύτατα ὑπὸ μορφήν ἀλάτων, κυρίως ὡσ χλωριούχον νάτριον, τόσον ὡσ ὀρυκτὸν ἄλασ ὅσον καὶ εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ μετὰ τῶν χλωριούχων ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν. Ἐκ τῶν κυριωτέρων ὀρυκτῶν τοῦ χλωρίου, πλὴν τοῦ χλωριούχου νατρίου, εἶναι ὁ καρναλίτης ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) καὶ ὁ συλβίνης (KCl). Τὸ χλώριον ἀποτελεῖ τὰ 0,19% τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆσ γῆσ (συμπεριλαμβανομένων καὶ τῶν θαλασσῶν).

Παρασκευή. α) Ἐργαστηριακῶσ. Συνήθως λαμβάνεται δι' ὀξειδῶσεωσ τοῦ ὕδροχλωρίου ὑπὸ διαφόρων ὀξειδωτικῶν σωμάτων.



Σχ. 3·4.

Παρασκευή χλωρίου δι' ὀξειδῶσεωσ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέοσ ὑπὸ πυρολουσίτου. Τὸ σχηματιζόμενον χλώριον πλύνεται διερχόμενον δι' ὕδατοσ καὶ ἐν συνεχείᾳ ξηραίνεται διερχόμενον διὰ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέοσ.

Οὕτω κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Scheele θερμαίνεται πυκνὸν διάλυμα ὕδροχλωρίου μετὰ πυρολουσίτου (σχ. 3·4):



Κατά την άνωτέρω όξειδωσιν πιθανώς σχηματίζεται άρχικώς τετραχλωριούχον μαγγάνιον, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ διασπᾶται:



Ἐλεγχομένη ποσότης χλωρίου δύναται νὰ ληφθῆ διὰ προσθήκης κατὰ σταγόνας πυκνοῦ διαλύματος ὑδροχλωρίου ἐπὶ κρυστάλλων ὑπερμαγγανικοῦ καλίου:



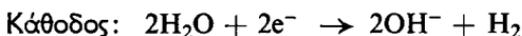
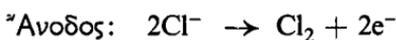
Δοθέντος ὅτι ἡ άνωτέρω αντίδρασις λαμβάνει χώραν ταχέως ἐν ψυχρῷ, ἡ ἔκλυσις τοῦ χλωρίου δύναται νὰ ρυθμισθῆ διὰ τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ διαλύματος ὑδροχλωρίου.

Μία εὔκολος ἐργαστηριακὴ παρασκευὴ χλωρίου εἶναι ἡ ἐπίδρασις ὑδροχλωρίου ἐπὶ χλωρασβέστου:



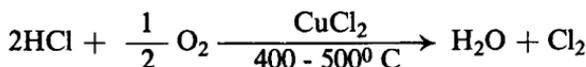
Κάθαρσις τοῦ κατὰ τὰς άνωτέρω αντιδράσεις λαμβανομένου χλωρίου γίνεται διὰ διαβιβάσεως αὐτοῦ μέσω δύο διαδοχικῶν φιαλῶν, πού περιέχουν ὕδωρ καὶ πυκνὸν θειικὸν ὄξύ ἀντιστοιχῶς.

β) Βιομηχανικῶς. Λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Αἱ λαμβάνουσαι δὲ χώραν κατ' αὐτὴν ἀντιδράσεις εἶναι:



Ἡλεκτρολυτικῶς λαμβάνεται ἐπίσης τὸ χλώριον κατὰ μεγάλα ποσὰ ὡς παραπροῖον κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἔξαγωγήν πλείστων μετάλλων, ὡς τὰ νάτριον, κάλιον, ἀσβέστιον, μαγνήσιον κ.ἄ., ἐκ τῶν χλωριούχων ἀλάτων των.

Τὸ χλώριον λαμβάνεται καὶ κατὰ τὴν μέθοδον Deacon, ἡ ὁποία συνίσταται εἰς τὴν ἀπ' εὐθείας όξειδωσιν τοῦ ὑδροχλωρίου ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος εἰς 400 ἕως 500° C, καὶ κατὰ τὴν ὁποῖαν χρησιμοποιεῖται ὡς καταλύτης χλωριούχος χαλκός (CuCl₂):



Τὸ λαμβανόμενον χλώριον ξηραίνεται διαβιβαζόμενον μέσω

πυκνωθῆναι καὶ ὑγροποιεῖται διὰ ψύξεως. Λόγω τοῦ ὅτι ὑγρὸν δὲν προσβάλλει τὸν χάλυβα, φέρεται ἐντὸς χαλυβδίνων φιαλῶν ἢ εἰς μεγαλυτέρας ποσότητας ἐντὸς χαλυβδίνων τάνκερ.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ χλώριον εἶναι πρασινοκίτρινον ἀέριον δριμείας ὀσμῆς, 2,5 φορές βαρύτερον τοῦ ἀέρος. Ὑγροποιεῖται εἰς -34°C πρὸς πρασινοκίτρινον ὑγρὸν καὶ στερεοποιεῖται εἰς -101°C . Ἡ ὑγροποίησις τοῦ χλωρίου πραγματοποιεῖται εὐκόλως καὶ διὰ συμπίεσεως (π.χ. μὲ 6,6 Atm εἰς 20°C).

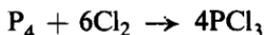
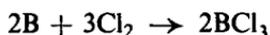
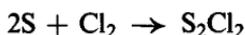
Τὸ χλώριον διαλύεται ὀλίγον εἰς τὸ ὕδωρ (2,3% κατ' ὄγκον εἰς τοὺς 20°C) σχηματίζον τὸ χλωριοῦχον ὕδωρ. Διὰ ψύξεως τῶν κεκορεσμένων ὑδατικῶν του διαλυμάτων ἀποβάλλονται κρύσταλλοι ἐνύδρου χλωρίου ($\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Τὸ μόριον τοῦ χλωρίου, διατομικόν, εἶναι λίαν σταθερὸν καὶ δίσταται πρὸς ἄτομα μόνον εἰς θερμοκρασίας ἀνωτέρας τῶν 1200°C .

β) *Χημικαί.* Τὸ χλώριον εἶναι στοιχεῖον λίαν δραστικόν, ὀλιγώτερον βεβαίως τοῦ φθορίου.

Μετὰ τοῦ ὑδρογόνου ἐνοῦται βραδέως, ἐὰν ἐκτεθῆ εἰς τὸ διάχυτον φῶς, καὶ μὲ ζωηρὰν ἔκρηξιν, ἐὰν ἐκτεθῆ εἰς τὸ ἄμεσον ἠλιακὸν φῶς:



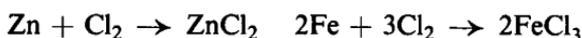
Ἄντιδρᾶ ἅπ' εὐθείας μετὰ τῶν πλείστων ἐκ τῶν ἀμετάλλων στοιχείων σχηματίζον χλωριούχους ἐνώσεις, ὡς π.χ. μετὰ τοῦ θείου, βορίου, φωσφόρου κ.ἄ. :



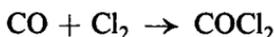
Δὲν ἀντιδρᾶ ἅπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ἀνθρακος, τοῦ ὀξυγόνου καὶ τοῦ ἀζώτου, καίτοι ἐμμέσως σχηματίζει ἐνώσεις μὲ αὐτά.

Ἐνοῦται ἅπ' εὐθείας μεθ' ὄλων τῶν μετάλλων σχηματίζον χλωριοῦχα ἄλατα. Ὄρισμένα ἐκ τῶν μετάλλων, τὰ ὁποῖα ἔχουν λεπτότατα διαμερισθῆ, ἀναφλέγονται εἰς ἀτμόσφαιραν ξηροῦ χλωρίου. Ἡ παρουσία ὑγρασίας ἀποτελεῖ σημαντικὸν εὐνοϊκὸν παράγοντα εἰς τὴν προσβολὴν τῶν μετάλλων ὑπὸ τοῦ χλωρίου. Οὕτως ὁ ψευδάργυρος καὶ ὁ σίδηρος, καίτοι προσβάλλονται εὐκόλως ὑπὸ τοῦ χλωρίου παρουσία

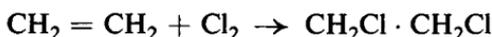
ύγρασίας, πρέπει νὰ θερμανθοῦν ζωηρῶς προκειμένου νὰ προσβληθοῦν ὑπὸ τοῦ ξηροῦ χλωρίου :



Τὸ χλωρίον ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ πλείστων ἀκορέστων ἐνώσεων τόσον ἀνοργάνων ὅσον καὶ ὀργανικῶν, ὡς π.χ. τὸ μονοξειδίον τοῦ ἀνθρακος, μετὰ τοῦ ὁποίου σχηματίζει φωσγένειον (COCl_2) :



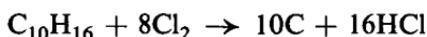
καὶ τὸ αἰθυλένιον ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), μετὰ τοῦ ὁποίου παρέχει διχλωροαιθάνιον :



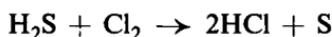
Τὸ χλωρίον ἀντικαθιστᾷ μερικῶς ἢ ὀλιγῶς τὸ ὑδρογόνον κεκορσεμένων ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὡς π.χ. οἱ ὑδρογονάνθρακες, παρέχον μονο- ἢ πολυχλωριούχα παράγωγα αὐτῶν.

Ὑπὸ ὠρισμένες προϋποθέσεις εἶναι δυνατὴ πλήρης ἀπόσπασις τοῦ ὑδρογόνου τῶν ὑδρογονανθράκων ὑπὸ τοῦ χλωρίου μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἀπανθράκωσιν αὐτῶν.

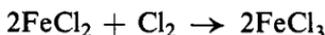
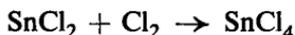
Οὕτω π.χ. τὸ τερεβινθέλαιον (νέφτι $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) ἀναφλέγεται εἰς ἀτμόσφαιραν χλωρίου, σχηματιζομένου ἀνθρακος καὶ ὑδροχλωρίου :



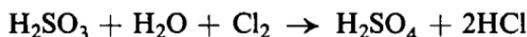
Τὸ χλωρίον ὀξειδοῖ τὸ ὑδρόθειον καὶ τὴν ἀμμωνίαν πρὸς θεῖον καὶ ἄζωτον ἀντιστοίχως :



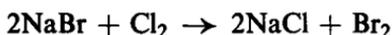
Ἐπίσης τὰ ἄλατα τοῦ δισθενοῦς κασσιτέρου καὶ δισθενοῦς σιδήρου :



τὰ διαλύματα τοῦ θειώδους ὀξέος πρὸς θειικὸν ὀξύ :



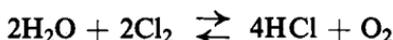
καὶ ἐλευθερώνει βρώμιον καὶ ἰώδιον ἐκ τῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων των, π.χ.



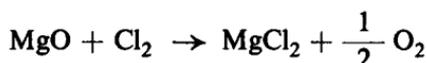
Κατά την διάλυσιν τοῦ χλωρίου εἰς τὸ ὕδωρ σχηματίζονται ὑποχλωριῶδες καὶ ὑδροχλωρικὸν ὄξυ κατὰ τὴν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν :



Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐρυθροπυρώσεως τὸ χλώριον ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ὑδρατμῶν πρὸς σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου καὶ ὀξυγόνου :



Ἐν ἐρυθροπυρώσει τὸ χλώριον ἐκτοπίζει κατὰ κανόνα τὸ ὀξυγόνον τῶν μεταλλικῶν ὀξειδίων, σχηματιζομένων τῶν χλωριούχων ἀλάτων τῶν μετάλλων, ὡς π.χ. τοῦ μαγνησίου :



Ὁρισμένα ὀξείδια, ὡς τὰ τοῦ ἀργιλίου, βορίου, ζirkονίου, τιτανίου κἀ., τὰ ὁποῖα ἀνθίστανται εἰς τὸ χλώριον ἀκόμη καὶ εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασία, προσβάλλονται ὑπὸ τοῦ χλωρίου παρουσίας ἀνθρακος, ὡς π.χ. τὸ ὀξείδιον τοῦ ἀργιλίου :



Τὸ χλώριον ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων ἐν ψυχρῷ παρέχον μίγμα χλωριούχου καὶ ὑποχλωριώδους ἁλάτος, ἐφ' ὅσον τὸ καυστικὸν ἄλκαλι εὑρίσκεται ἐν περισσεΐα :



Ἀντιθέτως, ἐὰν τὸ διάλυμα τοῦ καυστικοῦ ἀλκάλειος εἶναι πυκνὸν καὶ θερμὸν, τὸ δὲ χλώριον ἐν περισσεΐα, σχηματίζεται χλωριούχον καὶ χλωρικὸν ἅλας :



Χρήσεις. Τὸ χλώριον χρησιμοποιεῖται κατὰ μεγάλα ποσὰ εἰς τὴν σύνθεσιν τοῦ ὑδροχλωρίου, τὴν παρασκευὴν τῶν ὑποχλωριωδῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων καὶ τῆς χλωρασβέστου, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται εὐρέως ὡς λευκαντικά καὶ ἀποστειρωτικά, τῶν χλωρικῶν καὶ τῶν χλωριούχων ἀλάτων.

Μεγάλα ποσὰ χλωρίου χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν μὴ ἀναφλεξιμῶν ὀργανικῶν διαλυτῶν, ὡς π.χ. τὸ τριχλωροαιθυλένιον ($\text{CHCl} = \text{CCl}_2$) καὶ ὁ τετραχλωράνθραξ (CCl_4), τὴν

παρασκευήν τοῦ βυνιλοχλωριδίου ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) χρησιμοποιουμένου εἰς τὴν παρασκευὴν πλαστικῶν (P.V.C.), τὴν παρασκευὴν τοῦ χλωροφορμίου καὶ ἄλλων ἀναισθητικῶν, ἐντομοκτόνων ὡς τὸ D.D.T. καὶ τὸ ἑξαχλωροβενζόλιον ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$) καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν ἀντισηπτικῶν.

Τὸ χλώριον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς λευκαντικὸν τοῦ βάμβακος καὶ τοῦ λίνου καθὼς καὶ διὰ τὴν ἀποστείρωσιν τοῦ ὕδατος.

Κατὰ τὸν πρῶτον Παγκόσμιον Πόλεμον τὸ χλώριον ἐχρησιμοποιήθη, λόγῳ τῆς ἰδιότητός του νὰ προσβάλλῃ τὰ ἀναπνευστικὰ ὄργανα, ὡς πολεμικὸν ἀέριον ὑπὸ τῶν Γερμανῶν ἐναντίον τῶν Γάλλων τὴν 22αν Ἀπριλίου 1915 εἰς τὸ Υἑpres τοῦ Βελγίου.

3 · 5 Βρώμιον (Br).

Ἱστορικόν. Τὸ βρώμιον ἀνεκαλύφθη ὑπὸ τοῦ Balard (1826) εἰς τὸ ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον παραμένει μετὰ τὴν κρυστάλλωσιν τῶν χλωριούχων ἀλάτων τοῦ θαλασσίου ὕδατος. Διὰ προσθήκης χλωρίου εἰς τὸ ἐν λόγῳ ὑγρὸν καὶ ἀποστάξεως ὁ Balard ἔλαβε σκοτεινῶς ἐρυθρὸν ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον ὡς ἐκ τῆς ὁσμῆς του ὠνόμασε *βρώμιον*.

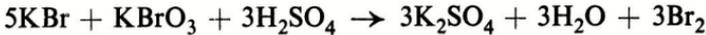
Προέλευσις. Ἀπαντᾷ κυρίως ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν βρωμιούχων ἀλάτων τοῦ μαγνησίου, καλίου, νατρίου εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ, τοῦ ὁποῖου ἡ μέση περιεκτικότης εἰς βρώμιον ἀνέρχεται εἰς 0,007%, καθὼς καὶ εἰς τὰ ἀλατοῦχα κοιτάσματα τῆς Ἀλσατίας καὶ Στασφούρτης. Τὸ βρώμιον ἀπαντᾷ ἐπίσης εἰς μέγαν ἀριθμὸν θαλασσίων φυτῶν, ὠρισμένων ἐκ τῶν ὁποίων ἡ τέφρα περιέχει 0,7% βρωμίου.

Παρασκευή. α) *Ἐργαστηριακῶς.* Δύναται νὰ ληφθῆ δι' ὀξειδώσεως τῶν βρωμιούχων ἀλάτων κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλώριον. Συνήθως λαμβάνεται κατὰ τὴν μέθοδον Berthollet δι' ἀποστάξεως μίγματος βρωμιούχου καλίου ἢ νατρίου καὶ πυρολουσίτου μετὰ μετρίως πυκνοῦ διαλύματος θειικοῦ ὀξέος :



Οἱ ἄτμοι τοῦ ἀποβαλλομένου βρωμίου συλλέγονται ἐντὸς ὀλίγου ὕδατος, ὅπου καὶ ἀποβάλλονται ὡς βαρὺ σκοτεινῶς ἐρυθρὸν ὑγρὸν.

Καθαρὸν βρώμιον δύναται νὰ ληφθῆ ἐκ χημικῶς καθαροῦ βρωμιούχου καὶ βρωμικοῦ καλίου δι' ἐπιδράσεως ἐπ' αὐτῶν θειικοῦ ὀξέος :



β) *Βιομηχανικῶς*. Λαμβάνεται (σχ. 3·5) ἐκ τῶν ἀλμολοίπων τοῦ θαλασσίου ὕδατος καὶ τῶν ἀλάτων τῆς Στασφοῦρτης, τῆς Νεκρᾶς Θαλάσσης καὶ ὠρισμένων ἀλατωρυχείων τῆς Ἀμερικῆς, ὅπου, ὡς ἀνεφέρθη, ἀπαντᾶ ὑπὸ μορφήν βρωμιούχων ἀλάτων.

Πρὸς τοῦτο τὰ ἀλμολοίπα θερμαίνόμενα εἰς 60°C καταιονίζονται εἰς πύργους, ἐκ τοῦ πυθμένος τῶν ὁποίων διαβιβάζονται ἀέριον χλώριον καὶ ὕδρατμοί, ὅποτε τὰ βρωμιούχα ἄλατα ὀξειδοῦνται πρὸς βρώμιον:

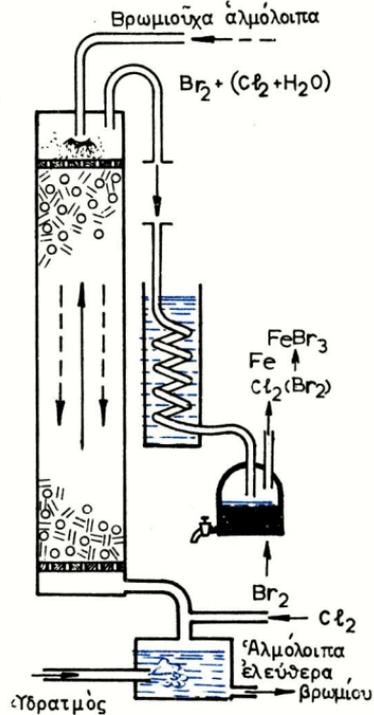


Οἱ ἄτμοι τοῦ ἐλευθερουμένου βρωμίου παρασυρόμενοι ὑπὸ τοῦ ρεύματος τῶν ὕδρατμῶν ἐξέρχονται ἐκ τῆς κορυφῆς τοῦ πύργου καὶ ὑγροποιοῦνται διὰ ψύξεως. Οἱ μὴ ὑγροποιούμενοι ἄτμοι βρωμίου κατακρατοῦνται εἰς πύργον πλήρη τορνευμάτων σιδήρου διὰ σχηματισμοῦ βρωμιούχου σιδήρου (FeBr_3), ἐκ τοῦ ὁποίου ἀνακτᾶται τὸ βρώμιον δι' εἰσαγωγῆς του εἰς τὸ ἀρχικὸν ἀλμολοίπον.

Τὸ λαμβανόμενον βρώμιον ἀπαλλάσσεται τῆς ὑγρασίας καὶ τοῦ χλωρίου, τὰ ὁποῖα περιέχει, διὰ κατεργασίας αὐτοῦ ἀρχικῶς μὲν διὰ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ὑγρασίας, ἐν συνεχείᾳ δὲ δι' ἀποστάξεως αὐτοῦ μετὰ βρωμιούχου σιδήρου ἢ βρωμιούχου καλίου πρὸς ἀπαλλαγὴν ἐκ τοῦ χλωρίου:



Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί*. Εἶναι σκοτεινῶς ἐρυθρὸν ὑγρὸν πυκνό-τητος 3,14, ζέον εἰς $58,8^\circ\text{C}$. Ἐχει δριμεῖαν ὄσμήν, προσβάλλει ζωηρῶς τὴν ἐπιδερμίδα, οἱ δὲ ἄτμοι του προσβάλλουν τὰ ἀναπνευστικὰ



Σχ. 3·5.

Διάταξις βιομηχανικῆς παρασκευῆς τοῦ βρωμίου ἐκ τῶν βρωμιούχων ἀλμολοίπων.

όργανα. Στερεοποιείται εις $-7,30^{\circ}\text{C}$ πρὸς καστανόχρουν κρυσταλλικὸν ἀσθενῶς μεταλλικῆς λάμπσεως. Τὸ μόριόν του, διατομικόν, εἶναι σταθερόν καὶ δίσταται μόνον εις θερμοκρασίας ἀνωτέρας τῶν 1000°C .

Διαλύεται εις τὸ ὕδωρ (3,5% κατὰ βάρους εις 15°C) παρέχον βρωμιούχον ὕδωρ, τὸ ὁποῖον κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλωριούχον ὕδωρ περιέχει ὑποβρωμιῶδες ὄξύ καὶ ὑδροβρωμικόν ὄξύ:



Ἡ διαλυτότης τοῦ βρωμίου εις τὸ ὕδωρ αὐξάνεται διὰ προσθήκης εις αὐτὸ βρωμιούχων ἀλάτων, ὡς π.χ. βρωμιούχου καλίου, λόγω σχηματισμοῦ ὑπερβρωμιούχου ἄλατος:



Διὰ ψύξεως τοῦ κεκορεσμένου ὕδατικοῦ διαλύματος τοῦ βρωμίου ἀποβάλλονται κρύσταλλοι ἐνύδρου βρωμίου ($\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

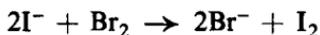
Τὸ βρώμιον κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ ἰώδιον διαλύεται εις ὀργανικοὺς διαλύτες, ὡς τὸ χλωροφόρμιον, ὁ αἰθήρ, ὁ τετραχλωράνθραξ κ.ἄ.

β) *Χημικαί.* Αἱ χημικαὶ ιδιότητες τοῦ βρωμίου εἶναι ἀνάλογοι τῶν τοῦ χλωρίου, ἀλλὰ γενικῶς τὸ βρώμιον εἶναι ὀλιγώτερον δραστικόν τοῦ χλωρίου. Οὕτως ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὑδρογόνου ἐν θερμῷ (100°C) καὶ παρουσία καταλύτου (Pt) ἢ διὰ θερμάνσεως τῶν δύο ἀερίων εις τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐρυθροπυρώσεως.

Ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μὲ πλεῖστα ἀμέταλλα στοιχεῖα, ὅπως τὰ θεῖον, ἀρσενικόν, φωσφόρος, ἀντιμόνιον κ.ἄ., καὶ μὲ τὰ περισσότερα μέταλλα, μὲ τὰ ὁποῖα σχηματίζει βρωμιούχα ἄλατα.

Ἡ παρουσία ὑγρασίας ἔχει ἐπίσης σημαντικὴν ἐπίδρασιν διὰ τὴν προσβολὴν τῶν μετάλλων ὑπὸ τοῦ βρωμίου. Οὕτω πλεῖστα μέταλλα, ὡς τὸ νάτριον, ὁ σίδηρος, ὁ χαλκός, δὲν προσβάλλονται ὑπὸ τελείως ξηροῦ βρωμίου ἀκόμη καὶ εις τὴν θερμοκρασίαν τῶν 100°C .

Τὸ βρώμιον ἀντικαθιστᾷ τὸ ἰώδιον ἐκ τῶν ἀλάτων του:

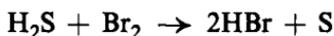


καὶ σχηματίζει μὲ τὰ καυστικά ἀλκάλια, κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλώριον, ὑποβρωμιῶδη (MBrO) καὶ βρωμικά (MBrO_3) ἄλατα.

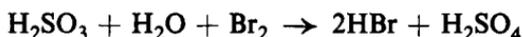
Σχηματίζει ἐπίσης προϊόντα προσθήκης μετὰ τῶν ἀκορέστων

άνοργάνων καί ὀργανικῶν ἐνώσεων, καθὼς ἐπίσης καί προϊόντα ἀντι-καταστάσεως τῶν ὑδρογόνων τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Τὸ βρώμιον δρᾷ ἐπίσης ὀξειδωτικῶς κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλώριον. Οὕτως ὀξειδοῖ τὸ ὑδρόθειον πρὸς θεῖον:



τὸ θειῶδες ὀξὺ πρὸς θεικόν:



τὴν ἀμμωνίαν πρὸς ἄζωτον κλπ.

Χρήσεις. Τὰ μεγαλύτερα ποσὰ βρωμίου χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν διβρωμοαιθανίου, τὸ ὁποῖον μετὰ τοῦ τετρααιθυλικοῦ μολύβδου ἀποτελεῖ ἀντικροτικόν διὰ τὰς μηχανὰς ἐσωτερικῆς καύσεως, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦν βενζίνη.

Τὸ βρώμιον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἀλάτων του, τὰ ὁποῖα εὐρίσκουν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν φωτογραφικὴν (AgBr), τὴν φαρμακευτικὴν κ.ά. Τέλος τὸ βρώμιον ἀποτελεῖ χρήσιμον ἀντιδραστήριον τόσον διὰ τὴν Ἀνόργανον ὅσον καί τὴν Ὀργανικὴν Χημίαν.

3 · 6 Ίωδιον (I).

Ἱστορικόν. Ἀνεκαλύφθη ὑπὸ τοῦ Courtois (1812) εἰς τὴν τέφραν τῶν θαλασσίων φυτῶν. Ἡ τέφρα προσβάλλεται ὑπὸ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος, ὅποτε λαμβάνει χῶραν ἔκλυσις ἀτμῶν ἰώδους χρώματος συμπυκνουμένων πρὸς μέλαν μεταλλικῆς λάμψεως στερεόν. Ἡ ὀνομασία του ὀφείλεται εἰς τὸν Gay-Lussac ἐκ τοῦ ἰώδους χρώματος τῶν ἀτμῶν του.

Προέλευσις. Ἀπαντᾷ ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀλάτων του μετὰ τῶν ἀλκαλίων καί ἀλκαλικῶν γαιῶν κατὰ μικρὰ ποσὰ εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ (0,001 %) καί εἰς ὠρισμένα θαλάσσια φυτὰ. Ἡ τέφρα ὠρισμένων ἐκ τῶν φυτῶν αὐτῶν, ὡς τὰ φύκη laminaires, περιέχει 0,5 ἕως 1,5 % ἰωδιούχων ἀλκαλίων.

Ἡ κυριωτέρα πάντως πηγὴ ἰωδίου εἶναι τὸ νίτρον τῆς Χιλῆς, εἰς τὸ ὁποῖον περιέχεται ἰώδιον ὑπὸ μορφήν ἰωδικοῦ νατρίου (NaIO₃) ὑπὸ ἀναλογίαν 0,2% περίπου.

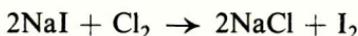
Παρασκευή. α) *Ἐργαστηριακῶς.* Λαμβάνεται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλώριον καί βρώμιον δι' ὀξειδώσεως τῶν ἰωδιούχων

αλάτων, ὡς π.χ. διὰ θερμάνσεως μίγματος ἰωδιούχου καλίου καὶ πυρολουσίτου μετ' ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος (σχ. 3·6):



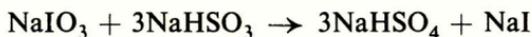
β) Βιομηχανικῶς. Ἐξάγεται κυρίως ἐκ τῆς τέφρας τῶν θαλασσίων φυκῶν καὶ ἐκ τοῦ νίτρου τῆς Χιλῆς.

Ἐκ τῆς τέφρας τῶν φυκῶν, μετὰ τὴν ἐκχύλισιν αὐτῆς δι' ὕδατος καὶ κρυστάλλωσιν τῶν χλωριούχων καὶ θεικῶν αλάτων, τὸ παραμένον ἀλμόλοιπον ὑφίσταται κατεργασίαν διὰ χλωρίου, τὸ ὁποῖον ὀξειδοῖ τὸ ἰώδιον τῶν αλάτων πρὸς ἐλεύθερον ἰώδιον:



Ἐκ τοῦ νίτρου τῆς Χιλῆς, μετὰ τὴν διάλυσιν αὐτοῦ εἰς ὕδωρ καὶ κρυστάλλωσιν τοῦ πλέον δυσδιαλύτου νιτρικοῦ νατρίου, τὸ παραμένον ἀλμόλοιπον, εἰς τὸ ὁποῖον περιέχονται τὰ ἰωδικὰ ἄλατα, ὑφίσταται κατεργασίαν δι' ὑπολογισθείσης ποσότητος

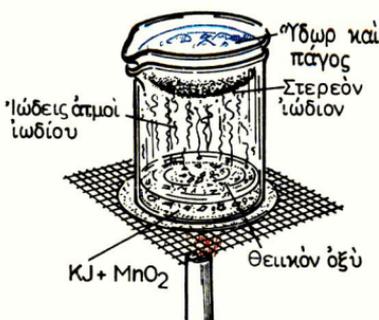
ὀξίνου θειώδους νατρίου (NaHSO_3), ὥστε νὰ ἀναχθῶν ὑπ' αὐτοῦ τὰ 4/5 τοῦ ἰωδικοῦ ἄλατος, τὸ ὁποῖον ὑπάρχει εἰς τὸ ἀλμόλοιπον, πρὸς ἰωδιούχον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Δι' ὀξινίσεως ἐν συνεχείᾳ τοῦ διαλύματος ἐκ μὲν τοῦ μὴ ἀναχθέντος ἰωδικοῦ νατρίου ἐλευθεροῦται ἰωδικὸν ὀξύ (HIO_3), ἐκ δὲ τοῦ ἰωδιούχου νατρίου ὑδροϊώδιον, τὰ ὁποῖα ἀντιδρῶν μεταξὺ τῶν ἐλευθεροῦντα τὸ ἰώδιον:



Τὸ λαμβανόμενον βιομηχανικῶς ἰώδιον καθαρίζεται ἐκ τοῦ χλωρίου καὶ βρωμίου, τὰ ὁποῖα δυνατὸν νὰ περιέχη, δι' ἀποστάξεως μετὰ ἰωδιούχου καλίου, ὅπότε τὸ χλώριον καὶ βρώμιον κατακρατοῦνται ὡς χλωριούχον καὶ βρωμιούχον κάλιον ἀντιστοιχῶς, καὶ ἐλευθεροῦται ἰώδιον.



Σχ. 3·6.

Παρασκευὴ ἰωδίου δι' ὀξειδώσεως ἰωδιούχου καλίου ὑπὸ πυρολουσίτου.

Ίδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ ἰώδιον εἶναι μέλαν στερεὸν κρυσταλλικόν, μεταλλικῆς λάμψεως, πυκνότητος 4,94. Τήκεται εἰς 113° C καὶ ζέει εἰς 187° C. Ἡ τάσις ὁμοῦ τῶν ἀτμῶν του εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς τήξεώς του εἶναι τόσοσ μεγάλη, ὥστε ἐξαχνούται ἀπ' εὐθείας ἀνευ τήξεως.

Τὸ μόριόν του, διατομικόν, εἶναι σταθερὸν μέχρι τῶν 400° C.

Ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς καὶ ἄνω δίσταται πρὸς ἄτομα. Ἡ διάστασις αὐτὴ εἰς τοὺς 1000° C εἶναι 35 %.

Διαλύεται ἐλάχιστα εἰς τὸ ὕδωρ (0,025 % κατὰ βάρους εἰς 15° C) σχηματίζον, κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλώριον καὶ βρώμιον, ὑποϊωδιῶδες ὄξύ (HIO) καὶ ὑδροϊωδικόν ὄξύ:

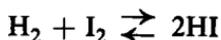


Ἡ διαλυτότης τοῦ ἰωδίου εἰς τὸ ὕδωρ αὐξάνεται διὰ προσθήκης εἰς αὐτὸ ἰωδιούχου καλίου λόγω σχηματισμοῦ τριιωδιούχου καλίου (KI₃).

Τὸ ἰώδιον διαλύεται εἰς πλείστους ὀργανικοὺς διαλύτας παρέχον καστανόχροα μὲν διαλύματα εἰς τοὺς ὀξυγονούχους διαλύτας, ὡς αἱ ἄλκοολαι, ὁ αἰθὴρ κ.ἄ., ἰώδη δὲ διαλύματα εἰς τοὺς μὴ ὀξυγονούχους διαλύτας, ὡς ὁ τετραχλωράνθραξ, ὁ διθειάνθραξ, τὸ χλωροφόρμιον κ.ἄ.

β) *Χημικαί.* Κατὰ τὰς χημικὰς του ἰδιότητος τὸ ἰώδιον ὁμοιάζει γενικῶς πρὸς τὰ ἄλλα ἀλογόνα ἀλλὰ εἶναι πολὺ ὀλιγώτερον δραστικόν.

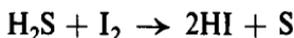
Μετὰ τοῦ ὑδρογόνου ἐνοῦται εἰς τοὺς 400° C ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν ἢ λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος:



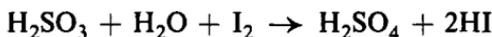
Ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τῶν περισσοτέρων ἐκ τῶν ἀμετάλλων στοιχείων, μετὰ τῶν ἄλλων δὲ ἀλογόνων σχηματίζει πλείστας ἐνώσεις, ὡς τὸ χλωριούχον ἰώδιον (ICl), τὸ βρωμιούχον (IBr) κ.ἄ.

Ὑπὸ καταλήλους συνθήκας ἀντιδρᾶ μετὰ τῶν περισσοτέρων μετάλλων παρέχον ἰωδιούχα ἄλατα, τὰ ὁποῖα κατὰ κανόνα εἶναι χρωματισμένα.

Εἰς ὄξιον περιβάλλον τὸ ἰώδιον δρᾶ ὀξειδωτικῶς. Οὕτω π.χ. ὀξειδοῖ τὸ ὑδρόθειον πρὸς θεῖον:



τὸ θειῶδες ὄξι πρὸς θεικόν:



καὶ τὰ ὑποθειώδη πρὸς τετραθειονικά:



(Ἡ τελευταία αὐτὴ ἀντίδρασις χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν 'Αναλυτικὴν Χημείαν).

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλώριον καὶ βρώμιον δι' ἐπιδράσεως ἰωδίου ἐπὶ διαλυμάτων καυστικῶν ἀλκαλίων ἐν ψυχρῶ σχηματίζονται ὑποϊωδιώδη καὶ ἰωδιούχα ἅλατα, π.χ.



ἐνῶ ἐν θερμῶ καὶ ἐπὶ πυκνῶν διαλυμάτων καυστικῶν ἀλκαλίων σχηματίζονται ἰωδικὰ καὶ ἰωδιούχα ἅλατα:



Τὸ ἰώδιον τόσον ὑπὸ μορφήν ἀτμῶν ὅσον καὶ ἐν διαλύματι ἀπορροφεῖται εὐκόλως ὑπὸ διαφόρων πορωδῶν σωμάτων, ὑπὸ κολλοειδῶν καὶ εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις καὶ ὑπὸ κρυσταλλικῶν σωμάτων, προσδίδον εἰς αὐτὰ χρῶσιν ὑπόφαιον ἢ κυανῆν. Ἰδιαιτέρως ἔντονος εἶναι ἡ κυανῆ χρῶσις, ἡ ὁποία προσδίδεται ὑπὸ τοῦ ἰωδίου εἰς τὸ ἄμυλον καὶ ἡ ὁποία εἶναι λίαν εὐαίσθητος ἐπιτρέπουσα τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἰωδίου εἰς ποσότητα ἴσην πρὸς 10^{-7} g ἀνὰ cm^3 περίπου.

Χρήσεις. Τὸ ἰώδιον χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς τὴν ἱατρικὴν λόγῳ τῶν ἀντισηπτικῶν ἰδιοτήτων του ὡς βάμμα ἰωδίου (οἶνοπνευματικὸν διάλυμα ἰωδίου 10%). Ἐκ τῶν ἐνώσεων του χρησιμοποιοῦνται τὸ ἰωδοφόρμιον (CHI_3) ὡς ἀντισηπτικόν, τὸ ἰωδιούχον κάλιον διὰ τὴν θεραπείαν τῶν παθήσεων ἐκ σπειροχετῶν, ὁ ἰωδιούχος ἄργυρος (AgI) εἰς τὴν φωτογραφικὴν καὶ διὰ τὴν πρόκλησιν τεχνητῆς βροχῆς, τὸ ἰωδικὸν νάτριον (NaIO_3) εἰς τὴν ἄρτοποιίαν κ.ἄ.

Τέλος τὸ ἰώδιον χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντιδραστήριον εἰς τὴν 'Αναλυτικὴν Χημείαν καθὼς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν 'Οργανικὴν Χημείαν.

3.7 Γενικὰ περὶ ὑδραλογόνων.

'Υδραλογόνα ὀνομάζονται αἱ ἐνώσεις τῶν ἀλογόνων μετὰ τοῦ

ύδρογόνου. Ἐξ αὐτῶν τὰ ύδροχλώριον, ύδροβρώμιον καὶ ύδροϊώδιον εἶναι εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἀχροα ἀέρια, ἐνῶ τὸ ύδροφθόριον εἶναι ὑγρὸν. Τὰ ύδραλογόνα ὑγροποιοῦνται εὐκόλως καὶ διαλύονται ζωηρῶς εἰς τὸ ὕδωρ παρέχοντα ύδροφθορικόν, ύδροχλωρικόν, ύδροβρωμικόν καὶ ύδροϊωδικόν ὄξυ ἀντιστοιχῶς. Αἱ κυριώτεραι τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων τῶν ύδραλογόνων ἀναγράφονται εἰς τὸν Πίνακα 3·7.

Π Ι Ν Α Κ Ε 3·7

Φυσικαὶ ἰδιότητες ύδραλογόνων

	HF	HCl	HBr	HI
Σημ. τήξεως ° C	83,1	- 114,8	- 86,9	- 50,7
Σημ. ζέσεως ° C	+ 19,54	- 84,9	- 66,8	- 35,4
Κρίσιμος θερμοκρασία ° C	+ 230,2	+ 51,3	+ 91,0	+ 150,5
Πυκνότης εἰς τὸ σημ. ζέσεως	0,991	1,187	2,160	2,799
Θερμότης σχηματισμοῦ εἰς 20° C εἰς kcal/mol	64,4	21,9	7,3	1,32
Βαθμὸς διαστάσεως εἰς 300° C	-	0,3·10 ⁻⁶ %	0,003 %	19 %
» » » 1000° C	-	0,014 %	0,5 %	33 %
Διαλυτότης εἰς τὸ ὕδωρ εἰς 20° C καὶ 1 Atm εἰς g/100 ml	35,3	42	49	57
Σύστασις ἀζεοτροπικοῦ μίγματος	37 %	20,2 %	48 %	58 %
Σημ. ζέσεως ἀζεοτροπικοῦ μίγματος ° C	120	110	125	127
Διηλεκτρικὴ σταθερὰ	66	9	6	3

Τὰ καθαρὰ ύδραλογόνα εἰς ὑγρὰν κατάστασιν δὲν εἶναι ἠλεκτρολύται καὶ δὲν εἶναι λίαν δραστικά εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἀπουσία ὑγρασίας.

Τὰ μόρια τῶν εἶναι λίαν σταθερά. Διὰ θερμάνσεως δίστανται κατὰ τὴν γενικὴν ἐξίσωσιν:

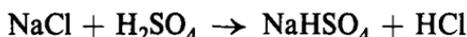


ἡ δὲ διάστασις αὐτή, ὡς ἐμφαίνεται καὶ εἰς τὸν ἀνωτέρω πίνακα, αὐξάνεται ἐκ τοῦ ύδροχλωρίου πρὸς τὸ ύδροϊώδιον, ἐνῶ τὸ μόριον τοῦ ύδροφθορίου εἶναι λίαν σταθερὸν ἀκόμη καὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας.

3.8 Γενικαί μέθοδοι παρασκευής τῶν ὑδραλογόνων.

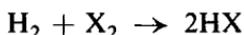
Αἱ κυριώτεραι μέθοδοι παρασκευῆς τῶν ὑδραλογόνων εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

1) Ἡ ἐπίδρασις θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλογονούχων ἀλάτων, ὡς π.χ. ἐπὶ τοῦ φθοριούχου ἄσβεστίου καὶ τοῦ χλωριούχου νατρίου:



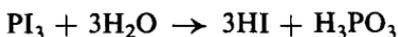
Ἡ μέθοδος αὐτὴ χρησιμοποιεῖται μόνον προκειμένου περὶ ὑδροφθορίου καὶ ὑδροχλωρίου, καθ' ὅσον τὸ ὑδροβρώμιον καὶ ὑδροϊώδιον ὀξειδοῦνται ὑπὸ τοῦ θειικοῦ ὀξέος. Διὰ τὴν παρασκευὴν δὲ τῶν δύο τελευταίων ὑδραλογόνων κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν πρέπει τὸ θεικὸν ὄξύ νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ ἑτέρου, μὴ ὀξειδωτικοῦ ὀξέος, ὡς π.χ. τὸ φωσφορικὸν ὄξύ.

2) Δι' ἀπ' εὐθείας ἐνώσεως ὑδρογόνου καὶ ἀλογόνου:

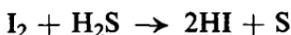
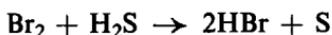


Ἡ μέθοδος αὐτὴ ἔχει κυρίως ἐφαρμογὴν εἰς τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τοῦ ὑδροχλωρίου.

3) Διὰ διασπάσεως ὑπὸ τοῦ ὕδατος τῶν ἀλογονούχων ἐνώσεων τοῦ φωσφόρου, π.χ. τοῦ βρωμιούχου καὶ ἰωδιούχου φωσφόρου:



4) Ἡ ἐπίδρασις ὑδροθείου ἐπὶ ὑδατικῶν διαλυμάτων τῶν ἀλογόνων, π.χ.



Αἱ δύο τελευταῖαι μέθοδοι χρησιμοποιοῦνται κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὑδροβρωμίου καὶ ὑδροϊωδίου.

3.9 Γενικαί χημικαὶ ιδιότητες τῶν ὑδραλογόνων.

Ἐναντι τοῦ ὀξυγόνου τὰ ἀέρια ὑδραλογόνα συμπεριφέρονται ὡς ἀκολούθως: Εὐκολώτερον ὄλων ὀξειδοῦται τὸ ὑδροϊώδιον, τοῦ

ὁποίου ἢ ὀξειδωσις πρὸς ἰώδιον λαμβάνει χώραν ἀκόμη καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Ἡ ὀξειδωσις τοῦ ὑδροχλωρίου καὶ ὑδροβρωμίου λαμβάνει χώραν εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας καὶ ὀδηγεῖ εἰς ἀμφιδρόμους ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι καθίστανται ποσοτικαὶ ἄνω τῶν 500° C. Τὸ ὑδροφθόριον δὲν διασπᾶται ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου ἀκόμη καὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας.

Τὰ ὕδατικά διαλύματα τῶν ὑδραλογόνων εἶναι, μὲ ἐξαιρέσιν τὸ ὑδροφθόριον, ἰσχυρὰ ὀξέα διιστάμενα πλήρως εἰς ὄλας τὰς συγκεντρώσεις των.

Εἶναι λίαν δραστικά καὶ προσβάλλουν τὰ πλεῖστα τῶν μετάλλων ἐν ψυχρῷ ἢ ἐν θερμῷ παρέχοντα τὰ ἀντίστοιχα ἀλογονοῦχα ἄλατα τοῦ κατωτέρου σθένους τῶν μετάλλων. Προσβάλλουν ἐπίσης τὰ ὀξειδια καὶ ὑδροξείδια τῶν μετάλλων παρέχοντα ἄλατα καὶ ἐλευθεροῦντα τὰ ἀσθενῆ ὀξέα, ὡς τὰ ἀνθρακικόν, νιτρῶδες, πυριτικόν, ὑδρόθειον ἐκ τῶν ἀλάτων των.

Τέλος τῆ ἐπιδράσει ὀξειδωτικῶν σωμάτων ὀξειδοῦνται πρὸς ἐλεύθερα ἀλογόνα.

3 · 10 Ύδροχλώριον (HCl).

Ἱστορικόν. Διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Geber (800 μ.Χ.), ὁ ὁποῖος ἐθήρμανεν ἔνυδρον θεικόν σίδηρον μὲ χλωριούχον νάτριον καὶ διέλυσε τὸ ἐκλυόμενον ἀέριον ἐντὸς ὕδατος.

Τὸ ληφθὲν διάλυμα ὠνόμασε *πνεῦμα τοῦ ἄλατος* (ἢ *σπίρτο τοῦ ἄλατος*).

Ἀργότερον ὁ Hales (1727) τὸ παρεσκεύασε δι' ἐπιδράσεως θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ χλωριούχου νατρίου καὶ διαλύσεως τοῦ σχηματιζομένου ὑδροχλωρίου εἰς τὸ ὕδωρ. Ἀέριον ὑδροχλώριον ἀπεμονώθη διὰ πρώτην φοράν ὑπὸ τοῦ Priestley (1772).

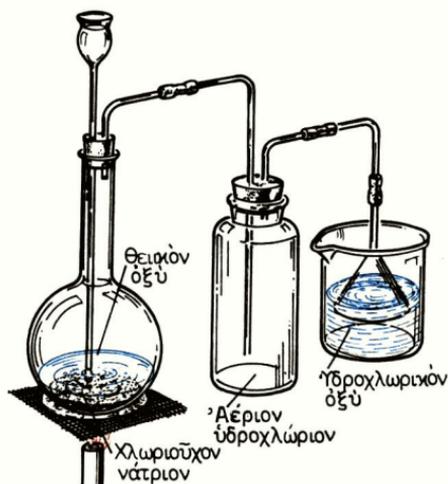
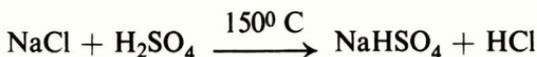
Ὁ Lavoisier ἐθεώρει τὸ ὑδροχλώριον ὡς ὀξυγονοῦχον ἔνωσιν καὶ τὸ ὠνόμαζεν *ἀλκόν* ἢ *ἀλμικόν ὀξύ* (*acidum muriaticum*).

Ἀργότερον ὁ Davy ἀπέδειξεν ὅτι τοῦτο εἶναι ἔνωσις ὑδρογόνου καὶ χλωρίου καὶ τὸ ὠνόμασεν *ὑδροχλωρικόν ὀξύ*.

Προέλευσις. Ἀπαντᾷ εἰς τὰ ἀέρια τὰ ἐκλυόμενα ἐκ τῶν ἠφαιστειῶν κατὰ μικρὰ ποσὰ καθὼς ἐπίσης καὶ εἰς ὕδατα ρέοντα εἰς ἐν ἐνεργείᾳ ἠφαιστειογενεῖς περιοχάς. Τὸ ὑδροχλώριον ἀνευρίσκεται εἰς

τὸ γαστρικὸν ὑγρὸν (1 ἕως 2%), ἔχει δὲ σημαντικὸν ρόλον εἰς τὸν μηχανισμόν τῆς πέψεως.

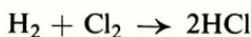
Παρασκευή. α) *'Εργαστηριακῶς.* Λαμβάνεται εὐκόλως διὰ προσθήκης κατὰ σταγόνας πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ στερεοῦ χλωριούχου νατρίου (σχ. 3·10 α). Ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἐν ψυχρῶ, διὰ τὴν κανονικὴν ὁμως ἔκλυσιν καὶ ἀπαγωγὴν τοῦ ὑδροχλωρίου πρέπει νὰ λάβῃ χώραν θέρμανσις:



Σχ. 3·10 α.

Παρασκευὴ ὑδροχλωρίου ἐκ τῆς ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ χλωριούχου νατρίου.

νομένων δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Τὰ δύο ἀέρια, ὡς ἀνεφέρθη καὶ εἰς τὸ περὶ χλωρίου κεφάλαιον, ἐνοῦνται εὐκόλως:



Ἡ συνένωσις των ἐπιτυγχάνεται ἐν τῇ πράξει διὰ διοχετεύσεως τοῦ μίγματος αὐτῶν μέσω καταλύτου, ὡς ὁ ἐνεργὸς ἄνθραξ, ἢ διὰ καύσεως χλωρίου εἰς περίσσειαν ὑδρογόνου (σχ. 3·10 γ)

2) Δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ στερεοῦ χλωριού-

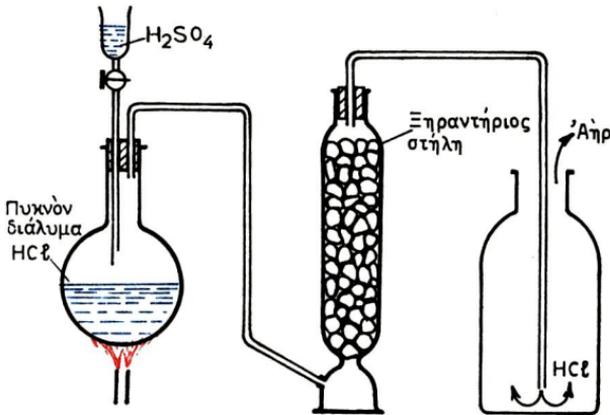
Δύναται ἐπίσης νὰ ληφθῇ εὐκόλως ὑδροχλωρίον διὰ θερμάνσεως πυκνοῦ ἐμπορικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρίου καὶ ταυτοχρόνου προσθήκης εἰς αὐτὸ κατὰ σταγόνας πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος (σχ. 3·10 β).

Τὸ κατὰ τὰς ἀνωτέρω μεθόδους λαμβανόμενον ἐργαστηριακῶς ὑδροχλωρίον ξηραίνεται διαβιβαζόμενον μέσω πλυντρίδος περιεχοῦσης πυκνὸν θεικὸν ὄξύ.

β) *Βιομηχανικῶς.* Λαμβάνεται κατὰ τὰς ἀκολουθοῦσας δύο μεθόδους:

1) Δι' ἀπ' εὐθείας ἐνώσεως ὑδρογόνου καὶ χλωρίου, λαμβανόμενων

χου νατρίου. Ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ λαμβάνει χώραν εἰς δύο φάσεις.

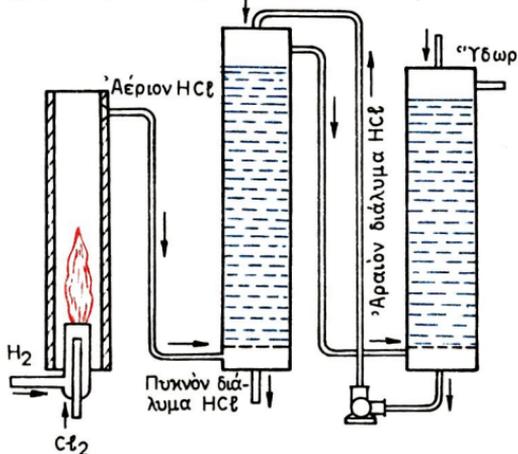


Σχ. 3·10 β.

Παρασκευὴ ὑδροχλωρίου ἐκ τῆς θερμάνσεως πυκνοῦ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

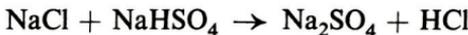
Εἰς συνήθη θερμοκρασίαν σχηματίζεται ὄξιον θειικόν νάτριον καὶ ὑδροχλώριον, ἢ μετατροπὴ δὲ ὑποβοηθεῖται διὰ θερμάνσεως τοῦ μίγματος μέχρις 150° C. Διὰ περαιτέρω θερμάνσεως μέχρις ἐρυθροπυρώσεως (800° C) τὸ ὄξιον θειικόν νάτριον ἀν-

Βιομηχανικὴ παρασκευὴ ὑδροχλωρίου συνθετικῶς ἐξ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου.



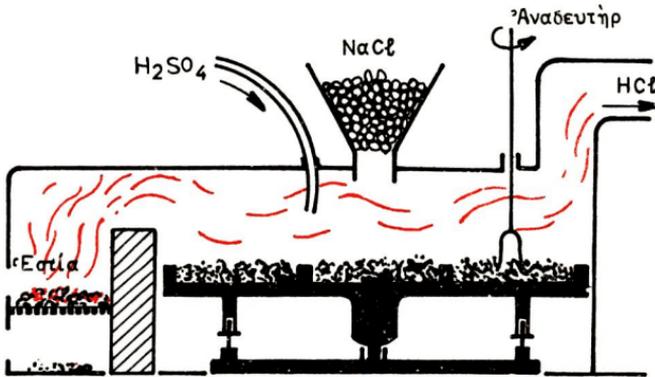
Σχ. 3·10 γ.

τιδρᾶ μετὰ τοῦ χλωριούχου νατρίου παρέχον οὐδέτερον θειικόν νάτριον καὶ ὑδροχλώριον (σχ. 3·10 δ):



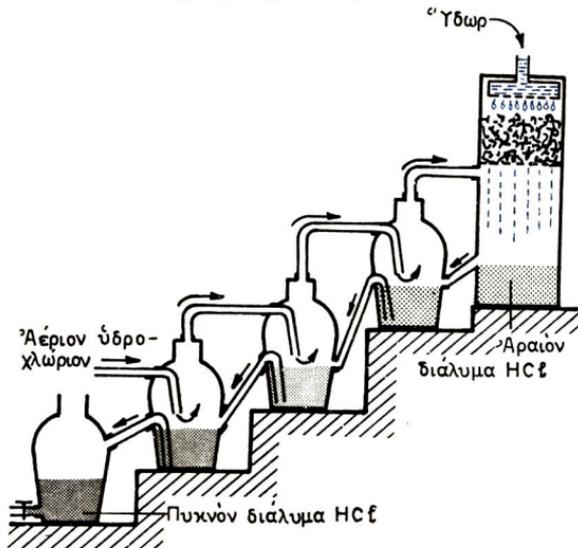
Τὸ κατὰ τὰς ἀνωτέρω δύο μεθόδους λαμβανόμενον ὑδροχλώριον, ἀφοῦ ψυχθῆ, διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ καὶ φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ πυκνοῦ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (εἶδ.

βάρους 1,19, περιεκτικότητα 38% κατά βάρος). Η διάλυσις αυτή πραγματοποιείται διά καταιονισμού ύδατος ἐκ τῆς κορυφῆς θαλάμου,



Σχ. 3 · 10 δ.

Βιομηχανική παρασκευὴ ὑδροχλωρίου ἐκ τῆς ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ χλωριούχου νατρίου.



Σχ. 3 · 10 ε.

Διάταξις διαλύσεως ὑδροχλωρίου εἰς τὸ ὕδωρ πρὸς σχηματισμὸν πυκνοῦ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

ἐντὸς τοῦ ὁποίου διαβιβάζεται ἀέριον ὑδροχλωρίων. Τὸ ἀρχικῶς προκῆπτον ἀραιὸν διάλυμα ΗCl, φερόμενον μέσω πύργου (σχ. 3 · 10 γ) ἢ μέσω φιαλῶν, διά τῶν ὁποίων διέρχεται καὶ τὸ πρὸς τὸν θάλαμον δια-

λύσεως διαβιβαζόμενον αέριον HCl, καθίσταται πυκνόν (σχ. 3·10 ε).

Ιδιότητες. α) *Φυσικαί.* Είναί αέριον άχρουν, ύγροποιούμενον εις $-84,9^{\circ}\text{C}$ πρὸς άχρουν ύγρὸν καί στερεοποιούμενον εις $-114,8^{\circ}\text{C}$ πρὸς λευκὸν κρυσταλλικόν. Είναί λίαν εὐδιάλυτον εις τὸ ὕδωρ. Εις 0°C καί ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν ἕνας ὄγκος ὕδατος διαλύει 500 ὄγκους ὕδροχλωρίου. Τὸ κεκορεσμένον διάλυμα αὐτοῦ εις 15°C περιέχει 42,9% κατὰ βάρους ὕδροχλώριον καί ἔχει πυκνότητα 1,212. Δι' ἤλεκτρολύσεως τῶν διαλυμάτων HCl λαμβάνονται ἴσοι ὄγκοι ὕδρογόνου καί χλωρίου (σχ. 3·10 στ).

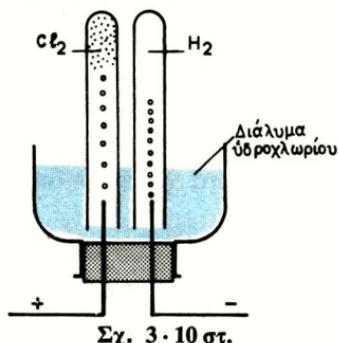
Τόσον τὸ αέριον ὕδροχλώριον ὅσον καί τὰ πυκνά διαλύματά του (περιεκτικότητος ἀνωτέρας τῶν 20% κατὰ βάρους) καπνίζουσι εἰς τὸν ἀέρα παρουσία ὑγρασίας. Διὰ ψύξεως ἀφ' ἑτέρου τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων του ἀποβάλλονται ἔνυδρα κρυσταλλικὰ ἀνταποκρινόμενα εἰς τοὺς τύπους: $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ καί $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

β) *Χημικαί.* Τὸ αέριον ὕδροχλώριον ἀντιδρᾷ ἐν θερμῷ μετὰ πλείστων μετάλλων σχηματίζον τὰς χλωριούχους ἐνώσεις τοῦ κατωτέρου σθένους τῶν μετάλλων, π.χ.



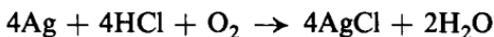
(ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον σχηματίζει τὰς χλωριούχους ἐνώσεις τοῦ ἀνωτέρου σθένους, ὡς π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σιδήρου καί κασσιτέρου τὸν τριχλωριούχον σίδηρον (FeCl_3) καί τετραχλωριούχον κασσίτερον (SnCl_4) ἀντιστοιχῶς).

Τὰ διαλύματα ἀφ' ἑτέρου τοῦ ὕδροχλωρίου, δηλαδή τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἀντιδροῦν ζωηρῶς μετὰ τῶν μετάλλων, πλὴν τῶν ὕδραργύρου, ἀργύρου, χρυσοῦ καί τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου, παρέχοντα τὰ ἀντίστοιχα χλωριούχα ἅλατα τῶν με-

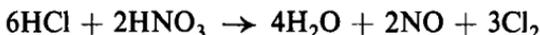


Ἡλεκτρόλυσις διαλύματος ὕδροχλωρίου.

τάλλων. Ὁ χαλκὸς διαλύεται βραδέως ὑπὸ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὁ δὲ ἄργυρος διαλύεται μόνον παρουσία ὀξυγόνου:



Τὰ εὐγενῆ μέταλλα, ὡς ἀνεφέρθη, δὲν προσβάλλονται ὑπὸ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἐνῶ προσβάλλονται ὑπὸ τοῦ βασιλικκοῦ ὕδατος, τὸ ὁποῖον εἶναι μίγμα ἐνὸς μέρους νιτρικοῦ καὶ τριῶν μερῶν ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ παρέχει χλώριον:

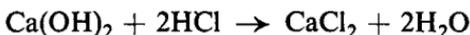
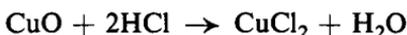


Εἰς τὸ χλώριον ἀκριβῶς ὀφείλεται ἡ διάλυσις τοῦ εὐγενοῦς μετάλλου.

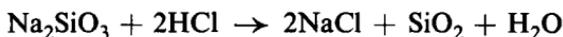
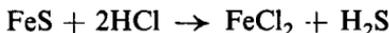
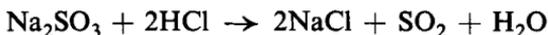
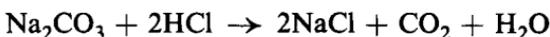
Τὸ ὑδροχλώριον ἀντιδρᾷ ἀπ' εὐθείας μετὰ τῆς ἀμμωνίας παρουσία ἰχθῶν ὑγρασίας σχηματίζον χλωριοῦχον ἀμμώνιον:



καθὼς ἐπίσης μετὰ τῶν ὀξειδίων καὶ ὑδροξειδίων τῶν μετάλλων παρέχον χλωριοῦχα ἄλατα, ὡς π.χ. μετὰ τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ (CuO) καὶ ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$):



Ὡς ἰσχυρὸν ὀξύ ἀντικαθιστᾷ ἀσθενῆ ὀξέα ἐκ τῶν ἀλάτων των. Οὕτω π.χ. διασπᾷ τὰ ἀνθρακικά, τὰ θειώδη, τὰ νιτρώδη καὶ πλείστα θειοῦχα καὶ διαλυτὰ πυριτικά ἄλατα:



Τέλος, ὡς ἀνεφέρθη καὶ εἰς τὸ περὶ χλωρίου κεφάλαιον, τὸ ὑδροχλώριον, ὅταν ἐπιδράσουν ἐπ' αὐτοῦ διάφορα ὀξειδωτικά σώματα, ὀξειδοῦται πρὸς χλώριον.

Χρήσεις. Τὸ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ χρησιμοποιεῖται εὐρέως τόσον εἰς τὰ ἐργαστήρια ὡς ἀντιδραστήριον ὅσον καὶ εἰς τὴν βιομηχανίαν διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν χλωριοῦχων ἀλάτων, τοῦ χλωρίου, τοῦ βασιλικκοῦ ὕδατος, πρὸς διάλυσιν τῶν εὐγενῶν μετάλλων, εἰς τὴν

βιομηχανίαν του σιδήρου και χάλυβος, τήν βιομηχανίαν σακχάρους, γλυκόζης, συνθετικού καουτσούκ, τήν παρασκευήν διαφόρων οργανικῶν φαρμακευτικῶν προϊόντων κ.ά.

3 · 11 Όξυγονούχοι ενώσεις του χλωρίου.

Γενικά.

Τò χλώριον δέν ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τὸ ὀξυγόνον, σχηματίζει ὁμως σειρὰν ὀξυγονούχων ἐνώσεων: ὀξειδίων, ὀξέων καὶ ἀλάτων, κυριώτερα τῶν ὁποίων εἶναι τὰ κατωτέρω:

Μονοξείδιον τοῦ χλωρίου: Cl_2O	{ ὑποχλωριῶδες ὄξύ: HClO ὑποχλωριῶδες νάτριον: NaClO
Διοξείδιον τοῦ χλωρίου: ClO_2	{ χλωριῶδες ὄξύ: HClO_2 χλωριῶδες νάτριον: NaClO_2
Ἐπτοξείδιον τοῦ χλωρίου: Cl_2O_7	{ ὑπερχλωρικόν ὄξύ: HClO_4 ὑπερχλωρικόν νάτριον: NaClO_4

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων σημαντικώτεραι ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς εἶναι τὰ ὑποχλωριώδη καὶ χλωρικά ἄλατα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται εὐρέως.

Ἐποχλωριώδη ἄλατα. Εἶναι τὰ ἄλατα τοῦ ὑποχλωριώδους ὀξέος. Λαμβάνονται δι' ἐπιδράσεως εἰς συνήθη θερμοκρασίαν χλωρίου ἐπὶ τῶν διαλυμάτων τῶν ὑδροξειδίων τῶν μετάλλων, ὡς π.χ. τὰ ὑποχλωριώδη ἄλατα τοῦ νατρίου καὶ καλίου:

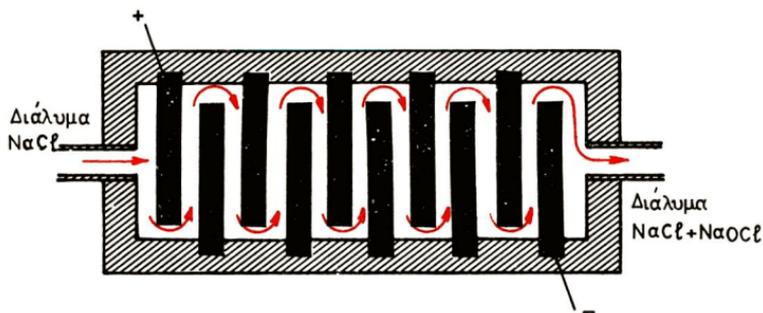


Αἱ ἀνωτέρω ἀντιδράσεις παρέχουν διαλύματα περιέχοντα μίγμα χλωριούχου καὶ ὑποχλωριώδους ἄλατος τοῦ μετάλλου. Ὁ διαχωρισμὸς τῶν δὲ λόγῳ τῆς ἀσταθείας τῶν ὑποχλωριωδῶν ἀλάτων εἶναι δυσχερῆς καὶ ὡς ἐκ τούτου συνήθως τὰ ὑποχλωριώδη χρησιμοποιοῦνται ὡς μίγματα μετὰ τὰ χλωριούχα.

Ἐκτὸς τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων καὶ τὰ διαλύματα τῶν ἀνθρα-

κικῶν ἀλάτων αὐτῶν παρέχουν ἐν ψυχρῶ μετὰ τοῦ χλωρίου μίγμα ὑποχλωριώδους καὶ χλωριούχου ἄλατος.

Βιομηχανικῶς τὰ ὑποχλωριώδη λαμβάνονται δι' ἠλεκτρολύσεως ἀραιοῦ (10%) διαλύματος χλωριούχου ἄλατος. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τὸ χλώριον τὸ ἐλευθερούμενον εἰς τὴν ἀνοδὸν ἀφίεται νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ τοῦ ὕδροξειδίου, τὸ ὁποῖον δημιουργεῖται εἰς τὴν κάθοδον, ὅποτε σχηματίζεται ὑποχλωριώδες καὶ χλωριούχον ἄλας, τὸ ὁποῖον μετέχει ἐκ νέου εἰς τὸν κύκλον τῆς ἠλεκτρολύσεως (σχ. 3 · 11).



Σχ. 3 · 11.

Διάταξις ἠλεκτρολυτικῆς παρασκευῆς ὑποχλωριωδῶν ἀλάτων.

Ἐκ τῶν ὑποχλωριωδῶν ἀλάτων τὰ μετὰ νατρίου καὶ καλίου ἄλατα φέρονται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ τὸ ὄνομα eau de Labaraque (NaClO) καὶ eau de Javelle (KClO) καὶ χρησιμοποιοῦνται ὡς λευκαντικά καὶ ὀξειδωτικά. Γενικῶς τὰ ὑποχλωριώδη εἶναι ταυτοχρόνως ὀξειδωτικά καὶ μέσα χλωριώσεως.

Αἱ ὀξειδωτικαὶ ιδιότητές των ὀφείλονται εἰς τὴν διάσπασιν αὐτῶν πρὸς ὀξυγόνον ἐν τῷ γεννᾶσθαι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Αἱ χλωριωτικαὶ ιδιότητές των ἀφ' ἑτέρου ἐκδηλοῦνται παρουσία ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὅποτε ἐλευθεροῦται χλώριον:



Θερμαινόμενα ἄνω τῶν 50°C τὰ ὑποχλωριώδη ἄλατα μετατρέπονται πρὸς χλωριούχα καὶ χλωρικά ἄλατα:



Τὰ ὑποχλωριώδη χρησιμοποιοῦνται εὐρέως ὡς λευκαντικά τό-

σον εις οικιακήν χρῆσιν ὅσον καὶ εις βιομηχανικήν (π.χ. ὑφαντουργία, χαρτοποιία κ.ά.). Ταυτοχρόνως χρησιμοποιοῦνται καὶ ὡς μέσα ἀποστειρωτικά.

Χλωράσβεστος. Μεταξὺ τῶν ὑποχλωριωδῶν μὲ εὐρείαν πρακτικὴν ἐφαρμογὴν εἶναι καὶ ἡ χλωράσβεστος.

Αὐτὴ λαμβάνεται διὰ διαβιβάσεως χλωρίου εἰς διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ ἄσβεστιοῦ, κατὰ τρόπον γενικὸν δὲ παρίσταται ὑπὸ τοῦ τύπου CaOCl_2 .

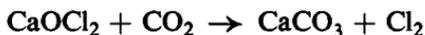
Ἡ ἀντίδρασις σχηματισμοῦ τῆς χλωρασβέστου, ἡ ὁποία θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι ἡ κατωτέρω:



εἶναι εἰς τὴν πραγματικότητα περισσότερο πολύπλοκος, ἡ δὲ λαμβανομένη ὡς προϊόν χλωράσβεστος εἶναι μίγμα βασικοῦ χλωριούχου ἄσβεστιοῦ $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ καὶ βασικοῦ ὑποχλωριώδους ἄσβεστιοῦ $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$. Τὸ δραστικὸν πάντως συστατικὸν τῆς χλωρασβέστου εἶναι τὸ εἰς αὐτὴν περιεχόμενον ὑποχλωριώδες ἄσβέστιον Ca(ClO)_2 .

Ἡ χλωράσβεστος εἶναι λευκὴ κόνις, ἡ ὁποία ἀπορροφεῖ ὑγρασίαν ἐκ τῆς ἀτμοσφαίρας ἀλλὰ δὲν διαρρέει.

Ἡ χαρακτηριστικὴ ὁσμὴ, τὴν ὁποίαν ἔχει καὶ λόγω τῆς ὁποίας ὀνομάζεται κοινῶς *βρωμοῦσα*, ὀφείλεται εἰς τὴν δρᾶσιν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τῆς ἀτμοσφαίρας ἐπ' αὐτῆς, κατὰ τὴν ὁποίαν ἐκλύεται χλώριον:



Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ ὑποχλωριώδη ἡ χλωράσβεστος διασπᾶται παρέχουσα ὀξυγόνον, τῇ ἐπιδράσει δὲ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος παρέχει χλώριον. Ἡ χλωράσβεστος χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα ὡς ἀπολυμαντικὸν καὶ λευκαντικὸν.

Χλωρικά ἄλατα. Εἶναι τὰ ἄλατα τοῦ χλωρικοῦ ὀξέος. Παρασκευάζονται δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ πυκνῶν διαλυμάτων τῶν ὑδροξειδίων τῶν μετάλλων εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 50° C. Ἡ ἀντίδρασις συνίσταται εἰς τὸν σχηματισμὸν κατ' ἀρχὴν τοῦ ὑποχλωριώδους, τὸ ὁποῖον μετατρέπεται ἐν συνεχείᾳ εἰς χλωρικόν:



ἢ συνολικῶς:



Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ ὑποχλωριώδη τὰ χλωρικά ἄλατα παρασκευάζονται βιομηχανικῶς δι' ἤλεκτρολύσεως ἐν θερμῶ (60 ἕως 70⁰ C) διαλυμάτων τῶν ὑδροξειδίων τῶν μετάλλων, ὁπότε τὸ ἐλευθερούμενον εἰς τὴν ἄνοδον χλώριον ἀφίεται νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σχηματιζομένου εἰς τὴν κάθοδον, παραγομένου, λόγῳ τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος, χλωρικοῦ καὶ χλωριούχου ἄλατος, τὸ ὁποῖον μετέχει ἐκ νέου εἰς τὸν κύκλον τῆς ἤλεκτρολύσεως.

Ἐκ τῶν χλωρικῶν ἀλάτων χρησιμοποιεῖται περισσότερο τὸ χλωρικὸν κάλιον ὡς ὀξειδωτικόν, εἰς τὴν κατασκευὴν ἐκρηκτικῶν, τὴν κατασκευὴν πυρῶν καὶ πυροτεχνημάτων καθὼς καὶ εἰς τὴν θεραπευτικὴν διὰ γαργάρας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4

ΘΕΙΟΝ ΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

4.1 Θεϊον (S).

Ίστορικόν. Λόγω τοῦ ὅτι ἀπαντᾷ ἐλεύθερον εἰς τὴν φύσιν τὸ θεϊον ἦτο γνωστὸν ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς. Ἡ καῦσις τοῦ θεϊου διὰ λόγους ἀποστειρώσεως ἀναφέρεται ὑπὸ τοῦ Ὅμηρου, ὁ δὲ Διοσκουρίδης περιγράφει τὴν χρῆσιν αὐτοῦ εἰς τὴν Ἱατρικὴν. Ἡ λεύκανσις ἐπίσης τῶν ὑφαντικῶν ἰνῶν μὲ τοὺς καπνοὺς τοῦ καιομένου θεϊου ἦτο γνωστὴ ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς. Οἱ ἀλχημισταὶ ἐθεώρουν τὸ θεϊον καὶ τὸν ὑδράργυρον ὡς τὰ δύο βασικὰ συστατικὰ τῶν μετάλλων. Ἡ στοιχειακὴ φύσις του διεπιστώθη ὑπὸ τοῦ Lavoisier (1777).

Προέλευσις. Τὸ θεϊον ἀπαντᾷ ἐλεύθερον κατὰ μεγάλα ποσὰ εἰς ἠφαιστειογενεῖς περιοχάς. Εἰς τὴν Εὐρώπην τὰ σημαντικώτερα κοιτάσματα αὐτοῦ εὐρίσκονται εἰς Σικελίαν, μικρὰ δὲ ποσὰ αὐτοφυοῦς θεϊου ἀπαντοῦν ἐν Ἑλλάδι εἰς Μῆλον, Σουσακίον κ.ά. Τὰ σημαντικώτερα πάντως κοιτάσματα θεϊου ἀπαντοῦν ὑπὸ μορφήν θειοστρωμάτων εἰς τὴν Ἀμερικὴν (Λουιζιάναν καὶ Τέξας) καὶ εἰς τὴν Ἰαπωνίαν. Ὑπὸ μορφήν ὑδροθεϊου καὶ διοξειδίου τοῦ θεϊου ἀπαντᾷ εἰς τὰ ἀέρια τὰ ἐκλυόμενα ἐκ τῶν ἠφαιστειῶν.

Τὸ αὐτοφυὲς θεϊον τῶν ἠφαιστειογενῶν περιοχῶν προέρχεται ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ὑδροθεϊου ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος καὶ ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὑδροθεϊου ἐπὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ θεϊου:

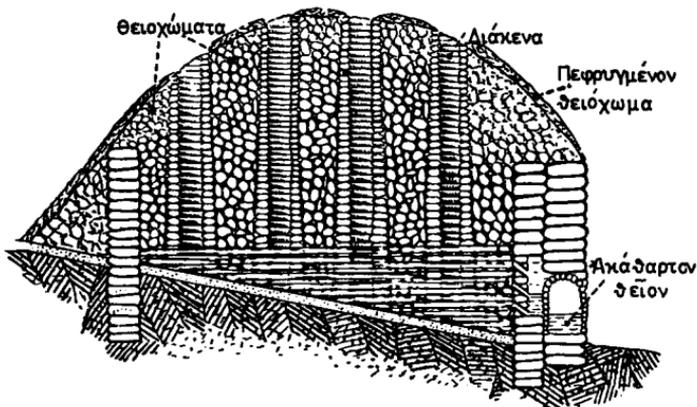


Τὸ θεϊον εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένον καὶ ὑπὸ μορφήν θειούχων ἐνώσεων τῶν μετάλλων, σπουδαιότεραι τῶν ὁποίων εἶναι ὁ σιδηροπυρίτης (FeS_2), ὁ χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), ὁ γαληνήτης (PbS) καὶ ὁ σφαλερίτης (ZnS), καθὼς καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν θειικῶν ἀλάτων, κυριώτερα τῶν ὁποίων εἶναι τὸ ἀνυδρον θειικὸν ἀσβέστιον ἢ ἀνυδρίτης (CaSO_4), ἡ γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), τὸ θειικὸν βάριον ἢ βαρυτίτης (BaSO_4), τὸ θειικὸν στρόντιον ἢ γλαύκινος (SrSO_4), ὁ θειικὸς μόλυβδος ἢ ἀγγλεζίτης (PbSO_4) κ.ά.

Τò θείον είναι μεταξύ τών άπαραιτήτων στοιχείων δια τήν ανάπτυξιν τών ζώντων όργανισμών, καθ' όσον τυγχάνει συστατικόν τών άλβουμινών, αί όποία περιέχουν 0,8 έως 2,4% θείου. Τά φυτά προσλαμβάνουν τò άπαραίτητον δι' αυτά θείον έκ τών θειικών άλμάτων του έδάφους.

Τò θείον υπό μορφήν ένώσεων περιέχεται εις τούς γαιάνθρακας (1 έως 1,5%), εις τούς λιγνίτας (μέχρι 5%), εις τò πετρέλαιον και υπό μορφήν ύδροθείου εις φυσικά άέρια (Γαλλίας, Καναδά).

Έξαγωγή. α) *Έκ τών θειοχωμάτων.* Η περιεκτικότης εις θείον τών θειοχωμάτων άνέρχεται συνήθως εις 1 έως 25%. Πρòς έξαγωγήν αυτού τά θειοχώματα τοποθετούνται εις καθέτους σωρούς, μεταξύ τών όποίων άφίνονται διάκενα, καλύπτονται δέ ούτοι εις τò άνω μέρος δια πεφρυγμένον θειοχώματος. Οί σωροί έν συνεχεία αναφλέγονται και τò θείον καίεται κατά μήκος τών διακένων, όπου κυκλοφορεί άήρ (σχ. 4·1 α).

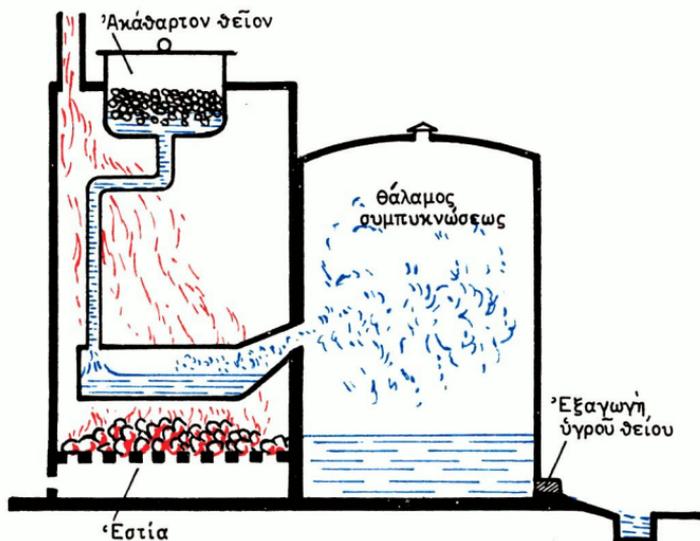


Σχ. 4·1 α.

Έξαγωγή του θείου έκ τών θειοχωμάτων.

Δια τής έλευθερουμένης θερμότητος προκαλείται ή τήξις του μεγαλυτέρου ποσοϋ του θείου τών θειοχωμάτων, τò όποιον ρέει εις τήν βάση του σωροϋ, ή όποία δια τόν λόγον αυτόν είναι έπικλινής και έν συνεχεία συλλέγεται έντòς δεξαμενών. Τò οϋτω λαμβανόμενον θείον είναι καθαρότητος 90 έως 98%. Πρòς τελείαν κάθαρσίν του άποστάζεται θερμαινόμενον έντòς χυτοσιδηρών κεράτων, οί δέ άτμοί του

φέρονται ἐντὸς πλινθοκτίστων θαλάμων, ὁπότε ἀρχικῶς συμπυκνοῦνται πρὸς λεπτοτάτην κόνιν (ἄνθη τοῦ θείου), ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία τῶν θαλάμων εἶναι μικροτέρα τοῦ σημείου τήξεως τοῦ θείου (σχ. 4·1 β). Ἐὰν ἡ θερμοκρασία ἀνέλθῃ, τότε τὸ ἀποστάζον θεῖον συλλέγεται ὡς ὑγρὸν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ θαλάμου, ἀπὸ ὅπου μεταφέρεται εἰς ξυλίνους τύπους ὡς ραβδόμορφον θεῖον.



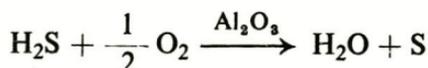
Σχ. 4·1 β.

Κάθαρσις τοῦ θείου δι' ἀποστάξεως.

β) Ἐκ τῶν θειοστρωμάτων. Εἰς τὴν Ἀμερικὴν τὸ θεῖον ἀπαντᾷ ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν θειοστρωμάτων (εἰς βάθος 180 ἕως 400 m) περιεκτικότητος 60 ἕως 70 % εἰς θεῖον. Ἐξ αὐτῶν τὸ θεῖον ἐξάγεται διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Frash (1891), ἡ ὁποία συνίσταται εἰς τὴν εἰσαγωγήν ἐντὸς τοῦ ἐδάφους καὶ μέχρι τοῦ βάρους ὅπου εὑρίσκεται τὸ θειόστρωμα συστήματος ἐκ τριῶν συγκεντρικῶν σωλήνων (σχ. 4·1 γ). Ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ εἰσάγεται ὑπέρθερος ὕδρατμος (1650 C), ὁ ὁποῖος προκαλεῖ τήξιν τοῦ θείου. Διὰ τοῦ κεντρικοῦ σωλήνος διαβιβάζεται πεπιεσμένος ἀήρ, ὁ ὁποῖος βοηθεῖ τὴν ἀνοδὸν τοῦ τακέντος θείου μέχρι τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἐδάφους. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον θεῖον εἶναι περιεκτικότητος 99,6 % καὶ δὲν ἔχει ἀνάγκην περαιτέρω καθάρσεως.

γ) Ἐκ τῶν φυσικῶν ἀερίων. Τὰ φυσικὰ ἀέρια τῆς Lacq (Γαλ-

λίαν) περιέχουν 15% ύδροθειού, τὸ ὁποῖον μετὰ τὸν διαχωρισμὸν του ἐκ τῶν ὑδρογονανθράκων ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ἀέρος παρουσία καταλύτου ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου:



Τὸ οὕτω λαμβανόμενον θείον εἶναι καθαρότητος 99,98%.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ θείον εἶναι λεμονοκίτρινον διαυγές στερεόν, τηκόμενον εἰς 113⁰ C περίπου καὶ ζέον εἰς 444,5⁰ C ὑπὸ

ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν. Τὸ θείον εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, ἐλάχιστα διαλυτὸν εἰς τὴν ἀλκοόλην, τὸν αἰθέρα, τὰ αἰθέρια ἔλαια, καὶ εὐδιάλυτον εἰς τὸν διθειοῦχον ἀνθρακὰ (CS₂).

Ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ τοῦ θείου. Τὸ θείον ἀπαντᾷ εἰς διαφόρους ἀλλοτροπικὰς μορφὰς τόσον ὡς κρυσταλλικὸν ὅσον καὶ ὡς ἄμορφον καὶ ὑγρὸν. Αἱ μορφαὶ αὗται εἶναι αἱ ἑξῆς:

1) Κρυσταλλικὸν θείον:

i) Ὁρθορομβικὸν ἢ ὀκταεδρικὸν ἢ α-θεῖον.

ii) Μονοκλινές ἢ πρισματικὸν ἢ β-θεῖον.

2) Ἄμορφον θείον:

i) Ἐλαστικὸν ἢ πλαστικὸν.

ii) Λευκὸν ἢ γάλα θείου.

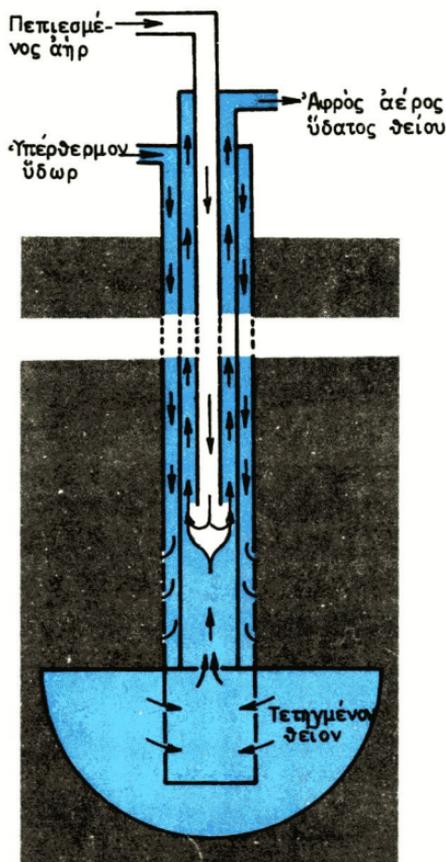
iii) Κολλοειδές θείον.

3) Ὑγρὸν θείον:

i) λ - θεῖον.

ii) μ - θεῖον.

iii) π - θεῖον.

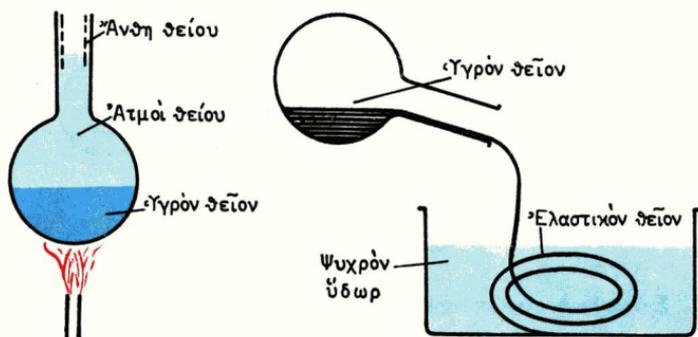


Σχ. 4-1γ.

Ἐξαγωγή τοῦ θείου ἐκ τῶν θειοστρωμάτων κατὰ τὴν μέθοδον Frasch.

Τὸ ὀρθορομβικὸν θεῖον εἶναι ἡ σταθερὰ μορφή θείου εἰς θερμοκρασίας κατωτέρας τῶν $95,50^{\circ}\text{C}$. Παρασκευάζεται διὰ κρυσταλλώσεως θείου ἐκ διαλύματος αὐτοῦ εἰς διθειοῦχον ἄνθρακα. Τήκεται εἰς 113°C περίπου, ἐὰν θερμανθῆ ταχέως. Ἐὰν θερμανθῆ βραδέως, τότε ἀπὸ τοὺς $95,50^{\circ}\text{C}$ μετατρέπεται πρὸς *μονοκλινῆς θεῖον*, τὸ ὁποῖον τήκεται εἰς $119,25^{\circ}\text{C}$. Τὸ μόριον τόσον τοῦ ὀρθορομβικοῦ ὅσον καὶ τοῦ μονοκλινοῦς θείου ἀποτελεῖται ἀπὸ κυκλικούς δακτυλίους ἐξ ὀκτῶ ἀτόμων θείου (S_8).

Τὸ *ἐλαστικὸν θεῖον* λαμβάνεται δι' ἀποχύσεως τετηγμένου θείου ἐντὸς ψυχροῦ ὕδατος (σχ. 4·1δ), ἀποτελεῖ δὲ φαιοκιτρίνην πλαστικήν μάζαν, ἡ ὁποία μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου σκληρύνεται βραδέως μετατρεπομένη εἰς ὀρθορομβικὸν θεῖον.



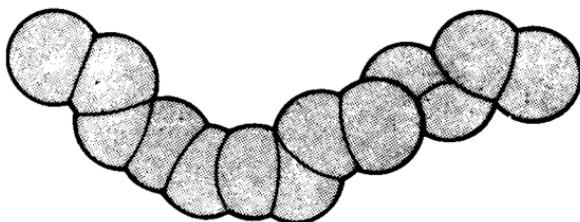
Σχ. 4·1δ.
Παρασκευὴ ἐλαστικοῦ θείου.

Τὸ *λευκὸν ἢ γάλα θείου* σχηματίζεται κατὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ θείου ἐκ διαλυμάτων κατὰ διαφόρους χημικὰς ἀντιδράσεις, ὡς π.χ. ἡ προσθήκη ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰς διάλυμα θειοῦχων ἀλάτων ἢ ἡ ὀξειδωσις ψυχροῦ διαλύματος ὑδροθείου. Ἡ μορφή αὐτῆ τοῦ θείου εἶναι διαλυτὴ εἰς τὸν διθειοῦχον ἄνθρακα.

Τὸ *κολλοειδῆς θεῖον* λαμβάνεται κατὰ τὴν προσθήκην ἀραιοῦ ὀξέος εἰς ἀραιὸν διάλυμα ὑποθειώδους ἁλατος ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ἢ διὰ διαβίβασεως ὑδροθείου μέσω διαλύματος διοξειδίου τοῦ θείου.

Ἐγρὸν θεῖον. Τὸ θεῖον θερμαινόμενον βραδέως ἄνω τῆς θερμοκρασίας τήξεώς του παρέχει ἀρχικῶς πορτοκαλέρυθρον εὐκίνητον ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον βαθμιαίως μεταβάλλεται εἰς σκοτεινῶς ἐρυθρὸν καὶ καθίσταται ἀποτόμως εἰς τοὺς 160°C παχύρρευστον. Διὰ περαιτέρω

θερμάνσεως τὸ χρώμα του μεταβάλλεται πρὸς μέλαν καὶ καθίσταται ἐκ νέου προοδευτικῶς περισσότερο ρευστὸν μέχρι τοῦ σημείου ζέσεως αὐτοῦ, εἰς $444,6^{\circ}\text{C}$, ὅτε παρέχει σκοτεινῶς ἐρυθροὺς ἀτμούς. Αἱ μεταβολαὶ αὗται ὀφείλονται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὸ ὑγρὸν θεῖον εἶναι μίγμα τριῶν ἀλλοτροπικῶν μορφῶν, τοῦ λ-, μ- καὶ π-θεῖου, εὐρισκομένων ἐν δυναμικῇ ἰσορροπία μεταξύ των. Τὸ λ-θεῖον ἔχει μοριακὴν κατασκευὴν S_8 , τὸ π-θεῖον ἔχει μοριακὴν κατασκευὴν S_4 , ἐνῶ ἡ μοριακὴ κατασκευὴ τοῦ μ-θεῖου εἶναι ἄγνωστος, ἀποτελουμένη πιθανῶς ἀπὸ ἀλύσεις ἀτόμων θείου μεταβλητοῦ μήκους (σχ. 4·1ε). Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τοὺς ἀτμούς τοῦ θείου, ἡ πυκνότης αὐτῶν εἰς τοὺς 500°C ἀντιστοιχεῖ εἰς μόρια θείου S_8 , ἐνῶ εἰς τοὺς 1000°C καὶ ἄνω εἰς μόρια S_2 . Ἄνω τῶν 2000°C λαμβάνει χώραν διάστασις τῶν μορίων S_2 πρὸς ἄτομα θείου.



Σχ. 4·1ε.

Σχηματικὴ παράστασις τμήματος ἀλύσεως ἐξ ἀτόμων θείου.

β) *Χημικαί.* Τὸ θεῖον καίεται εἰς τὸν ἀέρα σχηματίζον διοξειδίου τοῦ θείου (SO_2) καὶ ὀλίγον τριοξειδίου (SO_3).

Ἐν τήγματι ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὑδρογόνου πρὸς ὑδρόθειον (H_2S).

Ἐνοῦται εὐκόλως μετὰ τῶν ἀλογόνων. Παρουσία φθορίου σχηματίζεται ἐξαφθοριοῦχον θεῖον (SF_6), μετὰ τοῦ χλωρίου παρέχει, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, μονοχλωριοῦχον θεῖον (S_2Cl_2), διχλωριοῦχον θεῖον (S_2Cl_2) ἢ τετραχλωριοῦχον θεῖον (S_2Cl_4), ἐνῶ μετὰ τοῦ βρωμίου σχηματίζει μονοβρωμιοῦχον θεῖον (S_2Br_2).

Τὰ διάφορα ὀξειδωτικά σώματα (ὡς τὰ χλωρικά, νιτρικά, ὑπεροξειδία) ἀντιδρῶν ἐν θερμῶ ζωηρῶς μετὰ τοῦ θείου.

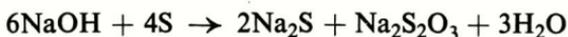
Τὸ θεῖον ἀντιδρᾷ ἐν θερμῶ μετὰ ἀμέταλλα στοιχεῖα, ὡς ὁ φωσφόρος, τὸ ἀρσενικὸν καὶ ὁ ἄνθραξ καὶ μετὰ τὰ περισσότερα μέταλλα παρέχον θειούχους ἐνώσεις.

Τὰ ἀραιὰ ὀξέα δὲν ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ θείου. Τὰ ὀξειδωτικά ὀξέα,

ὡς τὸ νιτρικὸν καὶ τὸ θειικὸν ὄξύ, εἰς πυκνὰ διαλύματα ὀξειδοῦν τὸ θείον πρὸς θειικὸν ὄξύ καὶ διοξειδίον τοῦ θείου ἀντιστοίχως:



Τὸ θείον ἐπίσης διαλύεται ἐν θερμῷ εἰς τὰ διαλύματα καυστικῶν ἀλκαλίων παρέχον μίγμα θειούχου καὶ ὑποθειώδους ἄλατος, π.χ.



Χρήσεις. Τὸ θείον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ θειικοῦ ὀξέος, τοῦ θειώδους ἀσβεστίου καὶ θειώδους μαγνησίου (χρησιμοποιουμένων εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ χάρτου), τοῦ διθειούχου ἀνθρακος, εἰς τὴν κατασκευὴν πυρείων καὶ πυροτεχνημάτων, μαύρης πυρίτιδος, θειοχρωμάτων, διὰ τὴν θείωσιν τοῦ καουτσούκ κ.ά. Τὸ θείον ἐπίσης χρησιμοποιεῖται ὡς ἐλεύθερον θείον διὰ τὴν θείωσιν τῆς ἀμπέλου πρὸς καταπολέμησιν τῆς εὐρωτιάσεως, πιθανῶς λόγῳ τοῦ ὅτι τὸ θείον παρέχει δι' ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς ἴχνη διοξειδίου τοῦ θείου καὶ ὑδροθείου.

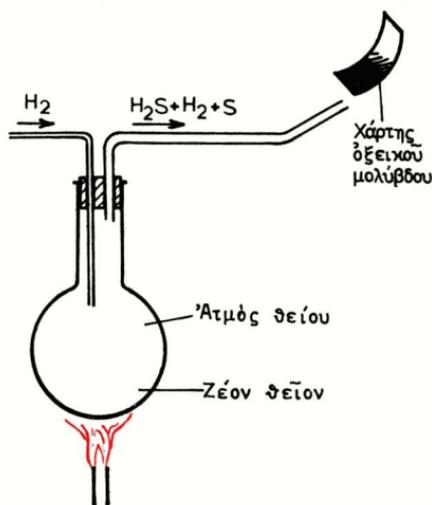
4.2 Ύδροθειον (H₂S).

Προέλευσις. Τὸ ὑδροθειον (H₂S) εἶναι ἡ κυριώτερα τῶν ὑδρογονούχων ἐνώσεων τοῦ θείου. Ἀναφυσᾷται ἐκ τῶν ἠφαιστειῶν ἐν μίγματι μετ' ἄλλων ἀερίων.

Σχηματίζεται κατὰ τὴν σήψιν θειούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων ὡς ἡ ἀλβουμίνη (ὠά). Τὸ ὑδροθειον ἐπίσης περιέχεται ἐν διαλύσει εἰς τὰ μεταλλικὰ θειούχα ὕδατα.

Παρασκευὴ. Τὸ ὑδροθειον σχηματίζεται κατὰ τὴν διαβίβασιν ὑδρογόνου μέσω ττηγμένου θείου (σχ. 4.2).

Συνήθως παρασκευάζεται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀραιοῦ θειικοῦ



Σχ. 4.2.

Παρασκευὴ ὑδροθείου ἐκ τῆς ἐπίδρασεως ὑδρογόνου ἐπὶ ἀτμῶν θείου.

ἢ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ θειούχου σιδήρου, ὅποτε χρησιμοποιεῖται ἡ συσκευὴ τοῦ Kipp :



Τὸ οὕτω λαμβανόμενον ὑδρόθειον πέρα τῶν ἀτμῶν τοῦ ὀξέος, τοὺς ὁποίους παρασύρει, περιέχει καὶ μικρὰ ποσὰ ὑδρογόνου λόγω τῆς παρουσίας μεταλλικοῦ σιδήρου εἰς τὸν θειοῦχον σίδηρον, ὅστις παρασκευάζεται διὰ συντήξεως θείου καὶ σιδήρου. Πρὸς κάθαρσίν του πλύνεται δι' ὕδατος, ἐν συνεχείᾳ δὲ ξηραίνεται διαβιβαζόμενον μέσω χλωριούχου ἀσβεστίου ἢ πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου. Ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ ὑδρογόνου δύναται νὰ γίνῃ δι' ὑγροποιήσεως τοῦ ὑδροθείου διὰ ψύξεως αὐτοῦ ὑπὸ μίγματος στερεοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ἀλκοόλης, ὅποτε τὸ ὑδρογόνον παραμένει ἀέριον καὶ ἀπομακρύνεται.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ ὑδρόθειον εἶναι ἀέριον ἄχρουν λίαν δυσαρέστου ὀσμῆς (σεσηπότα ὠά). Ὑγροποιεῖται πρὸς ἄχρουν ὑγρὸν εἰς $-60,75^{\circ}\text{C}$. Διαλύεται μετρίως εἰς τὸ ὕδωρ (1 ὄγκος ὕδατος διαλύει 2,6 ὄγκους ὑδροθείου εἰς 20°C).

Τὸ ὑδρόθειον εἶναι λίαν δηλητηριῶδες εἰς συγκεντρώσεις μεγαλύτερας τοῦ 0,1%. Εἶναι λίαν ἐπικίνδυνον, καθ' ὅσον εἰς συγκεντρώσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι δυνατὸν νὰ προκαλέσουν τὸν θάνατον μόνον διὰ παρατεταμένης εἰσπνοῆς, τὸ ὑδρόθειον παραλύει τὰ νεῦρα τῆς ὀσφρήσεως καὶ οὕτω δὲν καθίσταται ἀντιληπτὴ ἡ ὀσμὴ του.

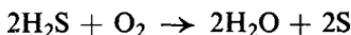
Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ὕδωρ, εἰς τὸ ὑδρόθειον, ὡς ἀποδεικνύουν τὸ χαμηλὸν σημεῖον ζέσεώς του καὶ ἡ μικρὰ τιμὴ τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς αὐτοῦ, δὲν λαμβάνει χώραν εἰς σημαντικὸν βαθμὸν συνένωσις τῶν μορίων του διὰ δεσμῶν ὑδρογόνου.

Τὸ διάλυμα τοῦ ὑδροθείου εἰς τὸ ὕδωρ ὀνομάζεται *ὑδροθειοῦχον ὕδωρ* καὶ ἔχει ὀξίνους ιδιότητες.

β) *Χημικαί.* Εἰς περίσσειαν ἀέρος τὸ ὑδρόθειον καίεται μὲ κvanῆν φλόγα πρὸς διοξείδιον τοῦ θεϊου καὶ ὕδωρ:



ἐνῶ εἰς περιορισμένον ρεῦμα ἀέρος ἀποτίθεται θεϊον:



Τὸ ὑδρόθειον ὀξειδοῦται ἐπίσης πρὸς θεϊον διὰ διαβιβάσεως

αυτοῦ μετ' ἀέρος ὑπεράνω ὀξειδίου τοῦ σιδήρου ἢ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου, τὰ ὁποῖα δροῦν καταλυτικῶς.

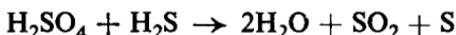
Διὰ θερμάνσεώς του τὸ ὑδρόθειον ἀπουσία ἀέρος δίσταται ἀπὸ τοὺς 400⁰ C εἰς ὑδρογόνον καὶ θεῖον, ἡ διάστασις δὲ αὐτὴ καθίσταται πλήρης εἰς 700⁰ C.

Ὡς ἀσθενὲς ὄξύ διιστάμενον κατὰ δύο στάδια, ὡς ἑξῆς:



σχηματίζει δύο σειρὰς ἀλάτων: τὰ ὄξινα, ὡς π.χ. τὸ μετὰ νατρίου (NaHS), καὶ τὰ κανονικὰ ἢ οὐδέτερα (Na₂S), ἀντιδρᾶ δὲ μὲ πλεῖστα μέταλλα ἐν θερμῶ σχηματίζον θειούχους ἐνώσεις καὶ ὑδρογόνον.

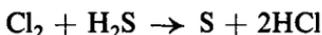
Λόγω τῆς εὐκολίας μὲ τὴν ὁποῖαν ὀξειδοῦται τὸ ὑδρόθειον ἔχει ἀναγωγικὰς ἰδιότητάς. Οὕτω π.χ. ἀνάγει τὸ θειικὸν ὄξύ πρὸς διοξειδίου τοῦ θείου:



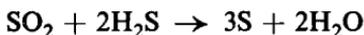
τὸ νιτρικὸν ὄξύ πρὸς ὀξειδίου ἀζώτου:



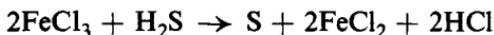
τὸ χλώριον πρὸς ὑδροχλώριον:



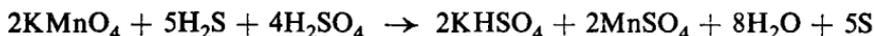
καὶ κατ' ἀνάλογον τρόπον τὸ βρώμιον καὶ ἰώδιον πρὸς ὑδροβρώμιον καὶ ὑδροϊώδιον ἀντιστοίχως, τὸ διοξειδίου τοῦ θείου πρὸς θεῖον:



τὰ ἅλατα τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου πρὸς ἅλατα τοῦ δισθενοῦς σιδήρου:



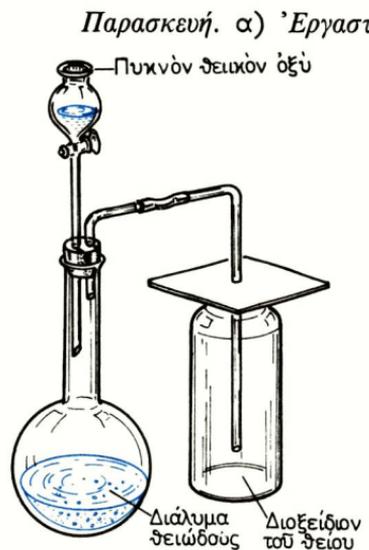
καὶ τὰ διαλύματα τῶν ὑπερμαγγανικῶν καὶ διχρωμικῶν ἀλάτων εἰς ὄξινον περιβάλλον:



πρὸς ἅλατα τοῦ δισθενοῦς μαγγανίου καὶ τρισθενοῦς χρωμίου ἀντιστοίχως.

Χρήσεις. Λόγω του ὅτι τὰ περισσότερα τῶν μετάλλων σχηματίζουν δυσδιαλύτους θειούχους ένώσεις, τὸ ὑδρόθειον χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντιδραστήριον εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν πρὸς καταβύθισιν καὶ διαχωρισμὸν τῶν μετάλλων ἐκ τῶν διαλυμάτων τῶν ἰόντων αὐτῶν.

4·3 Διοξειδίου τοῦ θείου (SO₂).



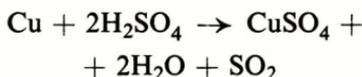
Σχ. 4·3.

Παρασκευὴ διοξειδίου τοῦ θείου ἐκ τῆς ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ θειώδους ἀλατος.

Παρασκευὴ. α) Ἐργαστηριακῶς. Δύναται νὰ ληφθῆ εἴτε ἐκ τοῦ θειικοῦ ὀξέος δι' ἀναγωγῆς ἢ ἐκ τῶν θειωδῶν ἀλάτων δι' ἐπιδράσεως ὀξέος.

Τὸ πυκνὸν θειικὸν ὄξύ ἀνάγεται ἐν θερμῷ πρὸς διοξειδίου τοῦ θείου ὑπὸ τοῦ χαλκοῦ, ἀργύρου ἢ ὑδραργύρου.

Εἰς τὴν πρᾶξιν χρησιμοποιεῖται ὁ χαλκός :



Τὰ θειώδη καὶ ὄξινα θειώδη ἄλατα ἀφ' ἑτέρου διασπῶνται εὐκόλως ὑπὸ τῶν ὀξέων, γεγονός τὸ ὁποῖον παρέχει τὴν δυνατότητα εὐκόλου ἐργαστηριακῆς παρασκευῆς διοξειδίου τοῦ θείου (σχ. 4·3). Συνήθως χρησιμοποιοῦνται ὄξινα θειώδη νάτριον

(NaHSO₃) ἢ θειώδες ἀσβέστιον (CaSO₃):



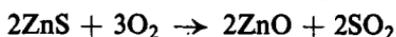
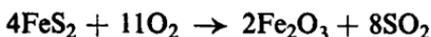
Τὸ λαμβανόμενον SO₂ διαβιβάζεται μέσω ὕδατος πρὸς ἀπαλλαγὴν ἐκ τῶν ἀτμῶν τοῦ ὀξέος, οἱ ὁποῖοι τὸ συνοδεύουν, καὶ ἐν συνεχείᾳ ξηραίνεται διαβιβαζόμενον μέσω πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος.

β) Βιομηχανικῶς. Λαμβάνεται διὰ καύσεως θείου ἢ φρύξεως θειούχων ὀρυκτῶν. Τὸ θεῖον καίεται εἰς τὸν ἀέρα εἰς 2500° C περίπου πρὸς διοξειδίου τοῦ θείου, κατὰ τὴν καῦσιν δὲ ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται εἰς τοὺς 300 ἕως 5000° C. Ἡ περαιτέρω ὀξειδωσις τοῦ σχηματιζο-

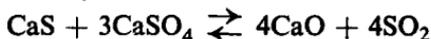
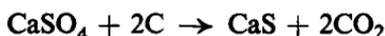
μένου διοξειδίου πρὸς τριοξείδιον ὑπὸ τῆς περισσείας τοῦ ὀξυγόνου εἶναι ἀμελητέα κάτω τῶν 900° C.

Εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ἡ καύσις αὐτὴ πραγματοποιεῖται εἰς κυλινδρικές περιστροφικές καμίνους, ὅπου τὸ θεῖον φέρεται ὑγρὸν.

Τὰ θειοῦχα ἀφ' ἑτέρου ὀρυκτὰ διὰ φρύξεως παρέχουν διοξειδίων τοῦ θείου καὶ τέφραν ἐκ μεταλλικῶν ὀξειδίων, ὡς π.χ. ὁ σιδηροπυρίτης, ὁ σφαλερίτης κ.ά. :



Πρὸς ἀντιμετώπισιν τῶν ἠύξημένων ἀναγκῶν θειικοῦ ὀξέος γίνεται σήμερον ἐκμετάλλευσις καὶ τῶν θειικῶν ὀρυκτῶν πρὸς παρασκευὴν τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου. Οὕτω δύναται νὰ ληφθῇ διοξείδιον τοῦ θείου ταυτοχρόνως μὲ τιμέντον ἐκ τοῦ ἀνδρίτου (CaSO₄). Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ὁ ἀνδρίτης μίγνυται μὲ ὑπολογισθείσας ποσότητες ἄμμου, ἀργίλου ἢ τέφρας καμίνων περιεχοῦσας τριοξείδιον τοῦ ἀργίλου (Al₂O₃) καὶ κῶκ καὶ φέρεται εἰς περιστροφικές καμίνους παραγωγῆς τιμέντου, ὅπου θερμαίνεται εἰς 1400° C διὰ καύσεως κονιοποιηθέντος ἀνθρακος. Λαμβάνει τότε χῶραν σειρὰ ἀντιδράσεων, κατὰ τὰς ὁποίας σχηματίζεται διοξείδιον τοῦ θείου, τὸ δὲ παραμένον ὑπόλειμμα εἶναι κλίνκερ τιμέντου:



ἡ περιεκτικότης τῶν ἀερίων τῶν ἐξερχομένων τῆς καμίνου εἰς διοξείδιον τοῦ θείου εἶναι περίπου 9%.

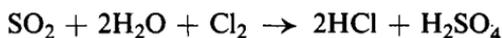
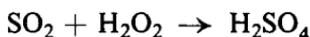
Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ διοξείδιον τοῦ θείου εἶναι ἄχρουν ἀέριον δριμείας ὀσμῆς, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ (ἕνας ὄγκος ὕδατος εἰς 0° C διαλύει 80 ὄγκους διοξειδίου τοῦ θείου). Τὰ ὕδατικά διαλύματα τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου παρουσιάζουν ὄξινον ἀντίδρασιν λόγῳ τοῦ σχηματισμοῦ θειώδους ὀξέος (H₂SO₃), τὸ ὁποῖον εἶναι ἀσθενὲς ὄξύ παρέχον δύο σειρὰς ἀλάτων, τὰ ὄξινα καὶ τὰ κανονικά ἢ οὐδέτερα θειώδη ἅλατα.

Τὸ διοξείδιον τοῦ θείου ὑγροποιεῖται εἰς 18° C ὑπὸ πίεσιν 3 ἀτμοσφαιρῶν (ἢ εἰς 0° C ὑπὸ πίεσιν 1,5 ἀτμοσφαιρῶν) πρὸς ἄχρουν ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον ζέει εἰς -10° C ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν. Διὰ ταχείας ἐξατμίσεως ὑγροῦ διοξειδίου τοῦ θείου δύναται νὰ προκληθῇ ψύξις αὐτοῦ μέχρι -60° C. Τὸ ὑγρὸν διοξείδιον τοῦ θείου διαλύει

άλατα, ως το ίδιοιοχον κάλιο, παρέχον διαλύματα, τὰ ὅποια εἶναι ἰονισμένα καὶ ὡς ἐκ τούτου ἠλεκτρολύται. Πλὴν τῶν ἀλάτων διαλύει καὶ πλείστα ἄλλα σώματα, ὡς ὁ φωσφόρος, τὸ ἰώδιον, τὸ θείον, αἱ ρητῖναι κ.ἄ.

β) *Χημικαί.* Τὸ διοξειδίου τοῦ θείου ἔχει καὶ ἀναγωγικὰς καὶ ὀξειδωτικὰς ἰδιότητας, διότι ἀφ' ἑνὸς μὲν δύναται νὰ ὀξειδωθῆ πρὸς τριοξειδίου τοῦ θείου, ἀφ' ἑτέρου δὲ δύναται νὰ ἀναχθῆ πρὸς θείον.

Οὕτω, καίτοι τὸ διοξειδίου τοῦ θείου εἰς ἀέριον κατάστασιν παρουσιάζει πάρα πολὺ μικρὰν τάσιν νὰ ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὀξυγόνου, ἐν τούτοις παρουσία ὕδατος ἢ καυστικῶν ἀλκαλίων ὀξειδοῦται βραδέως μὲν ὑπὸ τοῦ ἀέρος, ταχύτατα δὲ ὑπὸ σωμάτων δυναμένων νὰ ἀναχθοῦν, ὡς π.χ. τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, τὰ ἀλογόνα, τὰ ἄλατα τρισθενοῦς σιδήρου κ.ἄ. :

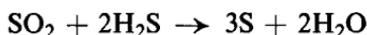


Εἰς τὰς ἀνωτέρω δηλαδὴ ἀντιδράσεις τὸ διοξειδίου τοῦ θείου δρᾷ ὡς ἀναγωγικόν.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον τὸ διοξειδίου τοῦ θείου ἀνάγει τὰ διχρωμικὰ καὶ ὑπερμαγγανικὰ ἄλατα καὶ πλείστας ἐγχρώμους ἐνώσεις πρὸς ἄχρσα παράγωγα αὐτῶν. Διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν τὸ διοξειδίου τοῦ θείου χρησιμοποιεῖται εἰς πλείστας περιπτώσεις ὡς λευκαντικόν.

Ὑπὸ ὠρισμένης ἀφ' ἑτέρου συνθήκας, ὡς ἀνεφέρθη, τὸ διοξειδίου τοῦ θείου συμπεριφέρεται ὡς ὀξειδωτικόν.

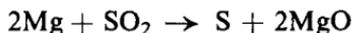
Οὕτω π.χ. ὀξειδοῖ τὸ ὕδροθειον πρὸς θείον:



ὀξειδοῖ ἐν ἐρυθροπυρώσει τὸν ἀνθρακα πρὸς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος:



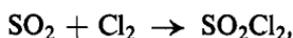
Ἄναφλεγὲν μαγνήσιον συνεχίζει νὰ καίεται εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ θείου πρὸς ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου:



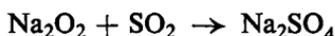
ἐνῶ πλείστα ἰόντα ὀξειδοῦνται ἐν διαλύματι ὑπὸ τοῦ διοξειδίου τοῦ

θείου προς τὸ ἀνώτερον σθένος αὐτῶν καὶ πλεῖστα θειοῦχα ἄλατα τῶν μετάλλων ὀξειδοῦνται εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασίας πρὸς θειικὰ ἄλατα ὑπὸ τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου.

Τὸ διοξειδίου τοῦ θείου παρουσιάζει ἀκόρεστον χαρακτήρα, ὁ ὁποῖος ἐκδηλοῦται τόσον διὰ τῆς ὀξειδώσεως αὐτοῦ πρὸς τριοξειδίου τοῦ θείου (SO₃) ὅσον καὶ ἐκ τῶν ἀντιδράσεων προσθήκης τὰς ὁποίας παρέχει. Οὕτως, ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μὲ τὸ χλώριον εἰς ἄπλετον ἡλιακὸν φῶς ἢ παρουσία ἐνεργοῦ ἀνθρακος παρέχον σουλφουρυλοχλωρίδιον (SO₂Cl₂) :



μὲ τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ νατρίου παρέχει θειικὸν νάτριον :



καὶ ἐνοῦται μὲ τὰς ἀκόρεστους ὀργανικὰς ἐνώσεις παρέχον προϊόντα προσθήκης.

Χρήσεις. Τὸ διοξειδίου τοῦ θείου χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν σύνθεσιν τοῦ θειικοῦ ὀξέος καὶ τὴν παρασκευὴν τῶν θειωδῶν ἀλάτων. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης λόγω τῶν ἀναγωγικῶν ἰδιοτήτων του ὡς λευκαντικὸν εἰς τὴν ὑφαντουργικὴν βιομηχανίαν (λευκανσις μετὰξης, ἐρίου), ὡς ἀντισηπτικόν, ἀπολυμαντικόν, ὡς ἀντιζυμωτικόν, πρὸς συντήρησιν ὀπωρῶν, οἴνου, ζύθου, κρέατος κ.ἄ. Τὸ διοξειδίου τοῦ θείου χρησιμοποιεῖται ὡς ψυκτικὸν εἰς τὰς παγοποιητικὰς μηχανάς.

4.4 Τριοξειδίου τοῦ θείου (SO₃).

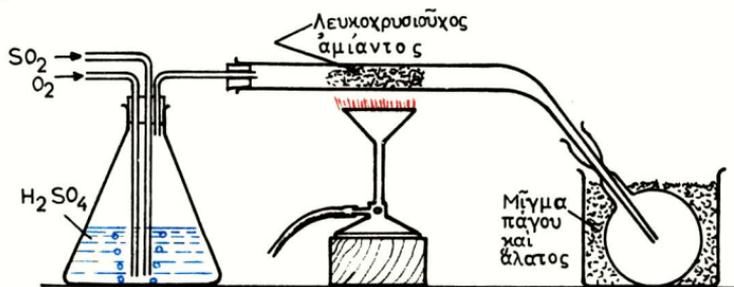
Παρασκευὴ. α) *Ἐργαστηριακῶς.* Δύναται νὰ ληφθῆ διὰ διαβίβασεως μίγματος διοξειδίου τοῦ θείου καὶ ὀξυγόνου μέσω θερμαινόμενου σωλῆνος περιέχοντος καταλύτην λευκοχρυσιοῦχον ἀμίαντον. Τὸ σχηματιζόμενον τριοξειδίου τοῦ θείου συμπυκνοῦται ἐντὸς ψυχομένης φιάλης πρὸς λευκὸν στερεὸν (σχ. 4.4).

Δύναται ἐπίσης νὰ ληφθῆ δι' ἀποστάξεως ἀνύδρου θειικοῦ σιδήρου (Fe₂(SO₄)₃):



β) *Βιομηχανικῶς.* Λαμβάνεται κατὰ τὴν μέθοδον τῆς ἐπαφῆς, ἢ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν σπουδαιότεραν μέθοδον παρασκευῆς τοῦ θειικοῦ

όξείος και συνίσταται εις την εις μεγάλην κλίμακα καταλυτικήν όξειδωσιν του διοξειδίου του θείου υπό του όξυγόνου (βλέπε περι θειικού όξέος).

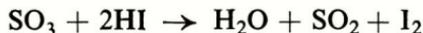


Σχ. 4. 4.

Παρασκευή τριοξειδίου του θείου διά καταλυτικής όξειδώσεως διοξειδίου του θείου υπό όξυγόνου.

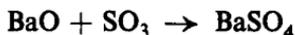
Ίδιότητες. α) *Φυσικαί.* Το τριοξείδιον του θείου είναι σώμα πολύμορφον. Άπαντά εις τρεις διαφορετικάς μορφάς. Το α-τριοξείδιον του θείου, βελουοειδεις ανάλογοι τής χιόνος κρύσταλλοι, τηκόμενοι εις 16,8⁰ C, το β-τριοξείδιον του θείου, κρύσταλλοι μεταξώδεις όμοιοι προς άμίαντον, τηκόμενοι εις 32,5⁰ C και το γ-τριοξείδιον του θείου προερχόμενον εκ πλήρους ξηράνσεως του β-τριοξειδίου του θείου, μορφής ανάλογου προς το β-τριοξείδιον του θείου τηκόμενον εις 62,2⁰ C υπό πίεσιν 1745 mmHg.

β) *Χημικαί.* Διά θερμάνσεως άνω των 450⁰ C το τριοξείδιον του θείου δίσταται προς διοξείδιον και όξυγόνον, ή διάστασις δε αύτή καθίσταται πλήρης εις 900⁰ C υπό άτμοσφαιρικήν πίεσιν. Εις πλείστας όσας αντιδράσεις το τριοξείδιον του θείου δρᾶ ως όξειδωτικόν άναγόμενον κατ' αυτάς προς διοξείδιον. Ούτω το ύδροβρώμιον και ύδροϊώδιον όξειδοῦνται προς βρώμιον και ιώδιον αντίστοιχως, π.χ.



Το τριοξείδιον του θείου διαλύεται ζωηρώς και λίαν έξωθερμικώς εις το ύδωρ σχηματίζον αριθμόν ένύδρων, μεταξύ των όποιων και το θειικόν όξύ.

Πλείστα βασικά όξείδια αντιδρῶν άπ' ευθείας μετά του τριοξειδίου του θείου παρέχοντα θειικά άλατα, π.χ. το όξείδιον του βαρίου παρέχει θειικόν βάριον:



Τέλος τὸ τριοξειδίου τοῦ θείου όξειδοί εύκόλως σημαντικόν άριμόν όργανικῶν σωμάτων.

Χρήσεις. Τὸ σύνολον τοῦ τριοξειδίου τοῦ θείου μετατρέπεται εἰς θεικόν όξύ καί άτμίζοντα θειικά όξέα προερχόμενα έκ τῆς διαλύσεως αὐτοῦ εἰς πυκνόν θεικόν όξύ.

4.5 Θεικόν όξύ (H₂SO₄).

Ίστορικόν. Παρεσκευάσθη διά πρώτην φοράν ύπό τοῦ Geber (800 μ.Χ.) δι' άποστάξεως στυπτηρίας καλίου (K₂SO₄Al₂(SO₄)₃ · 24H₂O). Ἀργότερον δέ (άπό τοῦ 13ου αἰώνος) έλαμβάνετο δι' άποστάξεως κρυσταλλικοῦ θειικοῦ σιδήρου (FeSO₄ · 7H₂O).

Βιομηχανικῶς παρεσκευάσθη τὸ πρῶτον κατά τόν 17ον αἰώνα διά κάυσεως μίγματος θείου καί νίτρου (NaNO₃) έντός ύαλίνου κώδωνος ύπεράνω ύδατος. Ἡ άντικατάστασις δέ τοῦ ύαλίνου κώδωνος ύπό θαλάμων έπενδεδυμένων διά μολύβδου ώδήγησεν εἰς τήν μέθοδον τῶν *μολυβδίνων θαλάμων*, βάσει τῆς όποίας τὸ πρῶτον έργοστάσιον παραγωγῆς θειικοῦ όξέος ίδρύθη έν Γαλλία τὸ 1813. Ἡ βιομηχανική πραγματοποίησις τῆς μεθόδου τῆς έπαφῆς έγένετο τὸ 1895.

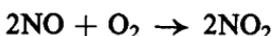
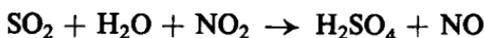
Προέλευσις. Τά άλατα τοῦ θειικοῦ όξέος εἶναι εύρύτατα διαδεδομένα. Κυριώτερα έξ αὐτῶν εἶναι τὸ θεικόν άσβέστιον (άνυδρίτης CaSO₄ καί γύψος CaSO₄ · 2H₂O), τὸ θεικόν βάριον (BaSO₄), τὸ θεικόν στρόντιον (SrSO₄) κ.ά.

Παρασκευή. Τὸ θεικόν όξύ παρασκευάζεται βιομηχανικῶς εἰς μεγάλην κλίμακα: α) διά τῆς μεθόδου τῶν μολυβδίνων θαλάμων καί β) διά τῆς μεθόδου τῆς έπαφῆς.

α) *Μέθοδος τῶν μολυβδίνων θαλάμων.*

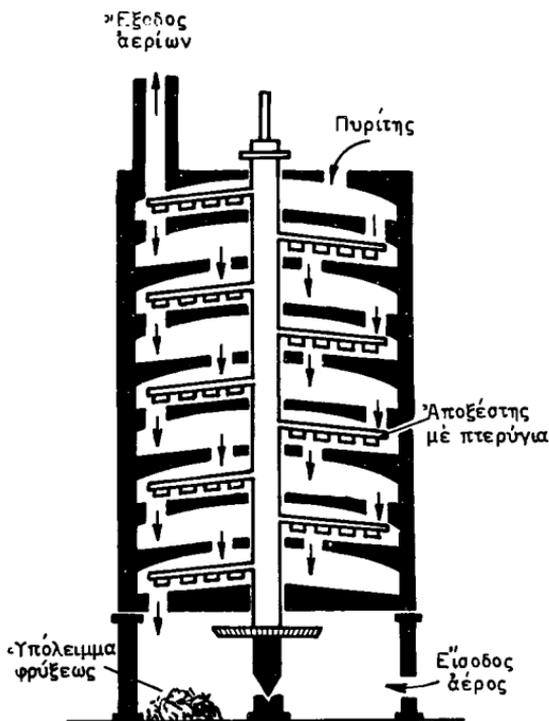
Βάσις τῆς μεθόδου εἶναι ἡ μετατροπή τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου πρὸς θεικόν όξύ ύπό τοῦ άέρος, όξειδίων τοῦ άζώτου καί ύδατος έντός θαλάμων έπενδεδυμένων διά μολύβδου.

Ἡ μετατροπή αὐτή δύναται νά παρασταθῆ κατά τρόπον άπλοῦν διά τῶν άντιδράσεων :



Ἐ άκριβῆς πάντως μηχανισμός τῆς καταλυτικῆς δράσεως τῶν

οξειδίων του άζώτου είναι πολύπλοκος περιλαμβάνων τόν σχηματισμόν ένδιαμέσως νιτροζυλοθεικού οξέος ($\text{NO} \cdot \text{HSO}_4$), τὸ ὁποῖον ὑδρολύεται τελικῶς ὑπὸ τοῦ ὕδατος πρὸς θεικόν οξύ. Ὅπωςδήποτε ὁμως τὸ ὅλον φαινόμενον παρίσταται διὰ τῶν ἀνωτέρω δύο ἀντιδράσεων. Ἐξ αὐτῶν προκύπτει ὅτι μικρὰ ποσὰ οξειδίων τοῦ άζώτου εἶναι ἱκανὰ νὰ οξειδώσουν ἀπεριόριστον ποσότητα διοξειδίου τοῦ θείου πρὸς θεικόν οξύ. Τοῦτο βεβαίως δὲν συμβαίνει εἰς τὴν πρᾶξιν λόγω ἀπωλειῶν καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἀπαραίτητος ἡ συνεχῆς προσθήκη οξειδίων τοῦ άζώτου εἰς τὸν κύκλον τῆς ἀντιδράσεως.



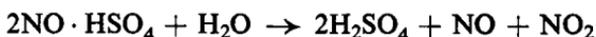
Σχ. 4 · 5 α.

Κάμιнос φρύξεως πυριτῶν διὰ τὴν παρασκευὴν διοξειδίου τοῦ θείου.

Πρῶτον στάδιον τῆς βιομηχανικῆς πραγματοποιήσεως τῆς μεθόδου ἀποτελεῖ ἡ παραγωγή τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου διὰ καύσεως σιδηροπυρίτου (FeS_2) ἢ ἄλλων θειούχων ὀρυκτῶν, ὡς ὁ σφαλερίτης (ZnS), ἢ διὰ καύσεως θείου (σχ. 4 · 5 α).

Τὰ ἀέρια τῆς καύσεως ἀποτελούμενα ἐκ τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου, τοῦ ἀζώτου τοῦ ἀέρος καὶ ὀξυγόνου διέρχονται διὰ θαλάμου ἀποκοινορτώσεως, εἰς τὸν ὁποῖον ἐνοσποτίζεται μηχανικῶς ὁ ἐκ τῆς ἐστίας παρασυσρόμενος κοινορτός. Ἐν συνεχείᾳ εἰσέρχονται εἰς τὸν πύργον Glover, ὁ ὁποῖος εἶναι κατεσκευασμένος ἀπὸ πλάκας λάβας ἐπενδεδυμένης μὲ μόλυβδον καὶ εἶναι πλήρης ὀξυμάχου ὑλικοῦ. Πρὸς αὔξησιν τῆς ἐπιφανείας τῶν ἀνερχομένων ἀερίων ἀπὸ τὴν κορυφὴν τοῦ πύργου καταιονίζεται ἀφ' ἑνὸς μὲν τὸ ἀραιὸν θεικόν οξύ (65%) τὸ λαμβανόμενον ἐκ τῆς βάσεως τῶν μολυβδίνων θαλάμων καὶ ἀφ' ἑτέρου πυκνὸν θεικόν οξύ περιέχον νιτροζυλοθεικόν οξύ (NO · HSO₄) προερχόμενον ἐκ τῆς βάσεως τοῦ πύργου Gay - Lussac, ὁ ὁποῖος περιγράφεται περαιτέρω.

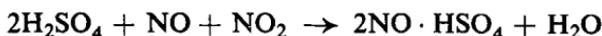
Εἰς τὸν πύργον τοῦ Glover τὰ εἰσερχόμενα ἀέρια ψύχονται. Ἡ ἀρχικὴ δηλαδὴ θερμοκρασία των, 200⁰ C περίπου, κατέρχεται εἰς 90⁰ C, ὑπὸ τὰς συνθήκας δὲ αὐτὰς λαμβάνει χώραν συμπύκνωσις τοῦ καταιονιζομένου θεικοῦ ὀξέος μέχρις 78% καὶ ὑδρόλυσις τοῦ νιτροζυλοθεικοῦ ὀξέος:



ἐνῶ ἐλευθεροῦνται τὰ ὀξειδια τοῦ ἀζώτου, τὰ ὁποῖα μετὰ τῶν ἀρχικῶν ἀερίων (διοξειδίου τοῦ θείου, ὀξυγόνου, ἀζώτου) καὶ τῶν σχηματισθέντων ἐκ τῆς συμπυκνώσεως τοῦ καταιονιζομένου θεικοῦ ὀξέος ὑδρατμῶν εἰσέρχονται εἰς τοὺς μολυβδίνους θαλάμους, οἱ ὁποῖοι εἶναι τρεῖς μεγάλοι θάλαμοι ἐπενδεδυμένοι διὰ μολύβδου. Εἰς τὸν πρῶτον θάλαμον μαζί μὲ τὰ ἀέρια εἰσάγεται καὶ μίγμα ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου (NO καὶ NO₂), τὰ ὁποῖα προέρχονται ἐκ καταλυτικῆς ὀξειδώσεως ἀμμωνίας πρὸς ἀναπλήρωσιν τῶν ἀπωλειῶν εἰς ὀξειδια ἀζώτου κατὰ τὸν κύκλον τῆς ἀντιδράσεως. Ἀπὸ τὴν κορυφὴν τῶν θαλάμων καταιονίζεται ὕδωρ, λαμβάνουν δὲ χώραν αἱ προαναφερθεῖσαι ἀντιδράσεις καταλυτικῆς ὀξειδώσεως τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου εἰς θεικόν οξύ, τὸ ὁποῖον συλλέγεται εἰς τὴν βᾶσιν τῶν θαλάμων καὶ εἶναι περιεκτικότητος 65% περίπου. Ἡ ποσότης τοῦ καταιονιζομένου ὕδατος εἰς τοὺς θαλάμους πρέπει νὰ ἐλέγχεται, καθ' ὅσον, ἐὰν μὲν εἶναι ἀνεπαρκῆς καὶ σχηματισθῆ θεικόν οξύ περιεκτικότητος μεγαλυτέρας τοῦ 70%, τοῦτο σχηματίζει μετὰ τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου νιτροζυλοθεικόν οξύ, τὸ ὁποῖον προσβάλλει τὰ τοιχώματα τοῦ μολύβδου· ἐὰν δὲ εἶναι ἐν

περισσεΐα, τότε διαλύει τὰ ὀξειδία τοῦ ἀζώτου καὶ σχηματίζεται νιτρῶδες ὄξύ (HNO₂).

Τὰ ἀέρια, τὰ ὁποῖα ἐγκαταλείπουν τοὺς μολυβδίνους θαλάμους, ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἀζωτον καὶ ὀξειδία τοῦ ἀζώτου. Πρὸς ἐπανάκτησιν τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου αὐτὰ εἰσάγονται εἰς τὸν πύργον Gay-Lussac, ὁ ὁποῖος εἶναι πλήρης κῶκ, ἀπὸ τὴν κορυφὴν δὲ αὐτοῦ καταιονίζεται πυκνὸν θειικὸν ὄξύ 78% προερχόμενον ἐκ τῆς βάσεως τοῦ πύργου Glover· τὸ θειικὸν ὄξύ μετὰ τῶν ἀνερχομένων ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου σχηματίζει νιτροζυλοθειικὸν ὄξύ:



τὸ ὁποῖον φέρεται εἰς τὴν κορυφὴν τοῦ πύργου Glover, ἐντὸς τοῦ ὁποῖου, ὡς προανεφέρθη, καταιονίζεται.

Κατὰ συνέπειαν ὁ ρόλος τοῦ μὲν πύργου Gay-Lussac συνίσταται εἰς τὴν ἀνάκτησιν τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου, τοῦ δὲ πύργου τοῦ Glover εἰς τὴν ἐπιστροφὴν τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου εἰς τοὺς μολυβδίνους θαλάμους, τὴν ψύξιν τῶν ἀερίων τῆς καύσεως καὶ τὴν ἐξάτμισιν ὕδατος ἐκ τοῦ ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος, δηλαδὴ τὴν συμπύκνωσιν μέχρις 78% τοῦ ὀξέος τῶν θαλάμων. Ἡ ὀλικὴ δὲ ἀπόδοσις τῆς μετατροπῆς τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου εἰς θειικὸν ὄξύ κατὰ τὴν μέθοδον τῶν μολυβδίνων θαλάμων ἀνέρχεται εἰς 95 ἕως 98% τῆς θεωρητικῆς.

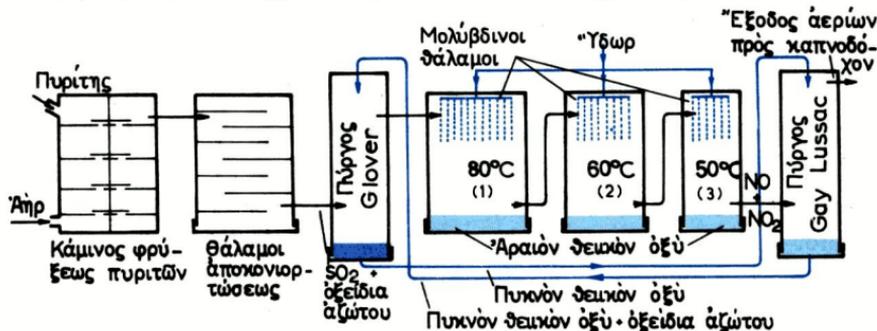
Τὸ θειικὸν ὄξύ τὸ λαμβανόμενον διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς περιέχει μικρὰ ποσὰ θειικοῦ μολύβδου, ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου καὶ ἀρσενικοῦ, εἶναι δὲ κατάλληλον διὰ χρησιμοποίησιν εἰς τὴν βιομηχανίαν λιπασμάτων, ἐνῶ δι' ἄλλας χρήσεις ἔχει ἀνάγκην περαιτέρω καθάρσεως.

Ἡ ὄλη διάταξις ἐργοστασίου παρασκευῆς θειικοῦ ὀξέος διὰ τῆς μεθόδου τῶν μολυβδίνων θαλάμων παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 4·5 β.

β) *Μέθοδος ἐπαφῆς*. Συνίσταται εἰς τὴν καταλυτικὴν ὀξειδωσιν τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου πρὸς τριοξείδιον καὶ ἐνυδάτωσιν ἐν συνεχείᾳ αὐτοῦ πρὸς θειικὸν ὄξύ.

Ἡ βιομηχανικὴ πραγματοποίησις τῆς παρασκευῆς αὐτῆς εἶναι γνωστὴ ὑπὸ τὸ ὄνομα *μέθοδος ἐπαφῆς*. Ἐπιτυγχάνεται διὰ διαβιβάσεως μίγματος διοξειδίου τοῦ θείου καὶ ὀξυγόνου μέσω μετατροπέων περιεχόντων στερεὸν καταλύτην καὶ θερμαινομένων εἰς 440° ἕως 580° C. Οἱ μετατροπεῖς, συνήθως δύο ἢ τρεῖς, ἀποτελοῦνται ἐκ κυλινδρικῶν χαλυβδίνων δοχείων, ὡς καταλύτης δὲ χρησιμοποιεῖται λεπτότατα

διαμερισμένους λευκόχρυσος (μέλαν του λευκοχρύσου) επί άδρανουῤ



Σχ. 4 · 5 β.

Διάγραμμα παρασκευῆς θειικῆς όξεος κατά τήν μέθοδον τῶν μολυβδίνων θαλάμων.

φορέως (π.χ. άμιάντου) ἢ πεντοξειδίου του βανναδίου επί άδρανουῤ επίσης φορέως (σχ. 4 · 5 γ).

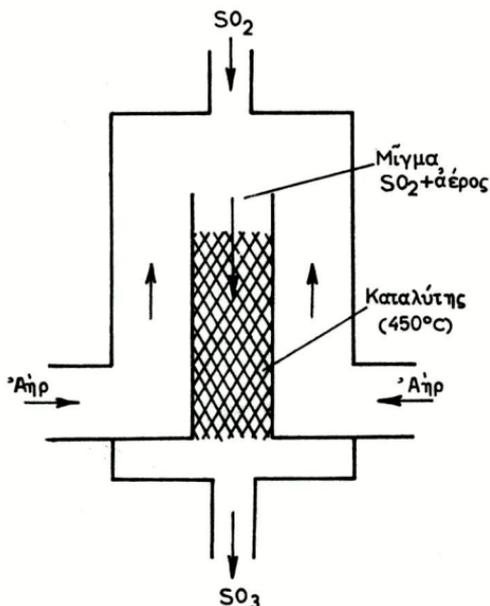
Ἡ ένωση του διοξειδίου του θείου μετά του όξυγονου είναι αντίδρασις άμφιδρομος και έξωθερμική:



Διά καταλλήλου επιλογῆς τῆς συστάσεως του διαβιβαζόμενου μίγματος και τῆς θερμοκρασίας επιτυγχάνεται έν τῆ πράξει άπόδοσις τῆς αντιδράσεως άνερχομένη εις 95 έως 98 %.

Τό σχηματιζόμενον τριοξειδίου του θείου έν συνεχεία διαλύεται εις πυκνόν θεικόν όξύ, τό προκϋπτον δέ διάλυμα άραιούται βαθμιαίως εις ύδωρ μέχρι παρασκευῆς διαλύματος επιθυμητῆς περιεκτικότητος εις θεικόν όξύ.

Ἡ άπ' εϋθείας διάλυσις του τριοξειδίου του θείου εις τό ύδωρ

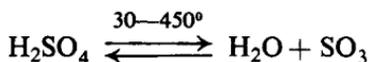


Σχ. 4 · 5 γ.

Διάταξις παρασκευῆς τριοξειδίου του θείου κατά τήν μέθοδον τῆς επαφῆς.

άποφεύγεται λόγω του ότι αυτή είναι λίαν ζωηρά έλευθερώνουσα μέγα ποσόν θερμότητας με άποτέλεσμα μέρος του τριοξειδίου του θείου να έξαχνούται μη άπορροφούμενον υπό του ύδατος.

Ίδιότητες. α) *Φυσικαί.* Το άνυδρον θειικόν όξύ είναι ύγρον σιροπιώδες πυκνότητας 1,838, στερεοποιούμενον προς λευκόν στερεόν εις 10,5⁰ C. Το άνυδρον θειικόν όξύ είναι άσταθές διιστάμενον εις θερμοκρασίας άνωτέρας των 30⁰ C προς τριοξειδιον του θείου, το όποιον έκλύεται υπό μορφήν λευκών καπνών. Δι' άνυψώσεως τής θερμοκρασίας ή διάστασις γίνεται μεγαλυτέρα :



καθισταμένη πλήρης εις 450⁰ C. Διά ψύξεως λαμβάνει χώραν το αντίστροφον φαινόμενον.

Το άνυδρον θειικόν όξύ λαμβάνεται διά διαλύσεως τής καταλλήλου ποσότητας τριοξειδίου του θείου εις πυκνόν θειικόν όξύ μη δυνάμενον να ληφθή δι' άποστάξεως, καθ' όσον τουτο σχηματίζει μετά του ύδατος άζεοτροπικόν μίγμα περιέχον 1,5% ύδατος και ζέον εις 336⁰ C.

Η διάλυσις του θειικοϋ όξέος εις το ύδωρ συνοδεύεται με έκλυσιν μεγάλου ποσοϋ θερμότητας. Διά τον λόγον αυτόν επιβάλλεται όπως ή άραιώσις πυκνοϋ θειικοϋ όξέος γίνεται διά προσθήκης αυτού βραδέως εις το ύδωρ και ουχι άντιστρόφως.

β) *Χημικαί.* Λόγω τής μεγάλης τάσεώς του να προσλαμβάνη ύδωρ το θειικόν όξύ άπανθρακώνει διαφόρους όργανικάς ουσίας, αι όποϊαι περιέχουν ύδρογονον και όξυγονον υπό την αναλογίαν ύδατος (ύδατάνθρακες), όπως π.χ. το άμυλον, ο βάμβαξ, το καλαμοσάκχαρον κ.ά. Άποσπᾶ επίσης ύδωρ έξ άλλων όργανικών ένώσεων, ως το μυρμηκικόν όξύ (HCOOH), το όποιον μετατρέπει προς μονοξειδιον άνθρακος :



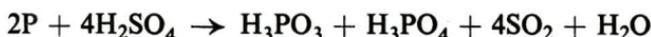
το όξαλικόν όξύ, την αιθυλικήν αλκοόλην κ.ά. Έπιδραᾶ επίσης επί των άνωτέρων άλειφατικών και των άρωματικών ύδρογονανθράκων, τους όποιους σουλφώνει.

Το πυκνόν θειικόν όξύ δρα όξειδωτικῶς αναγόμενον αναλόγως των συνθηκῶν προς διοξειδιον του θείου, θειον ή ύδρόθειον. Ούτω π. ν.

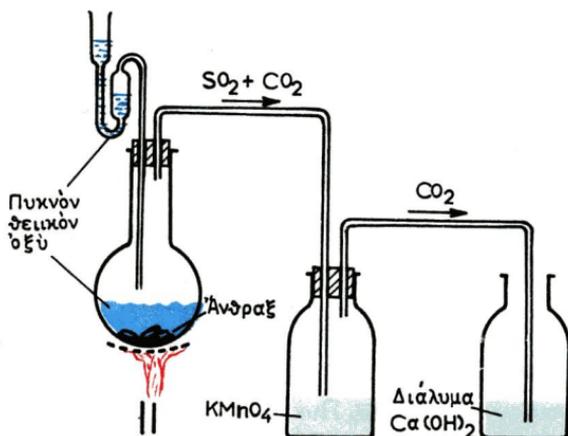
όξειδοί τόν άνθρακα (σχ. 4.5 δ) και τó θείον πρós διοξειδίου τοῦ άνθρακος και διοξειδίου τοῦ θείου αντίστοιχως :



τόν φωσφόρον πρós φωσφορώδες και φωσφορικόν όξύ :



τά βρωμιούχα και ιωδιούχα άλατα πρós βρώμιον και ιώδιον, π.χ.



Σχ. 4.5 δ.

Έπίδρασις πυκνού ζέοντος θειικού όξέος επί άνθρακος.

(Είς τήν περίπτωσιν τών ιωδιούχων αναλόγως τών συνθηκών τó θεικόν όξύ ανάγεται πρós διοξειδίου τοῦ θείου, θείον ή ύδρόθειον).

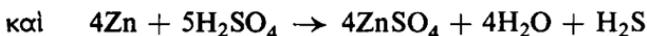
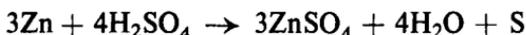
Τó πυκνόν θεικόν όξύ χρησιμοποιεΐται συχνά είς τήν Όργανικήν Χημείαν ώς όξειδωτικόν.

Τά ύδατικά διαλύματα τοῦ θειικού όξέος συμπεριφέρονται ώς ίσχυρά όξέα. Τά άραιά διαλύματα αύτοῦ διαλύουν πλείστα μέταλλα, όποτε σχηματίζεται θεικόν άλας και έλευθεροῦται ύδρογόνον. Δέν προσβάλλουν πάντως τόν ύδράργυρον, τόν μόλυβδον, τόν χαλκόν (άπουσία άέρος), τó βισμούθιον, τó αντιμόνιον και τά εύγενή μέταλλα.

Τó άργίλιον, τó νικέλιον και τó χρώμιον προσβαλλόμενα καλύπτονται ύπό λεπτοῦ στρώματος τών όξειδίων των.

Τὸ πυκνὸν θεικὸν ὄξύ ἀφ' ἑτέρου δὲν ἐπιδρα̃ πρακτικῶς ἐπὶ τῶν μετάλλων πλὴν τῶν ἀλκαλίων καὶ τοῦ μαγνησίου, τὰ ὁποῖα διαλύονται εἰς αὐτὸ μετ' ἐκλύσεως ὕδρογονου.

Ἐν θερμῷ τὸ πυκνὸν θεικὸν ὄξύ ἐπιδρα̃ ἐπὶ τῶν μετάλλων. Οὕτω διαλύει τὸν ψευδάργυρον πρὸς θεικὸν ψευδάργυρον ἀναγόμενον ἀναλόγως τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος πρὸς διοξειδίου τοῦ θείου, θεῖον ἢ ὑδροθειον:



Ἐπίσης διαλύει τὸν χαλκὸν πρὸς θεικὸν χαλκόν:



καὶ κατ' ἀνάλογον τρόπον τὸν ἄργυρον καὶ ὑδράργυρον πρὸς θεικὸν ἄργυρον καὶ θεικὸν ὑδράργυρον ἀντιστοιχῶς.

Τὸ θεικὸν ὄξύ ἐκδιώκει ἐν θερμῷ τὰ πτητικώτερα ὀξέα, ὡς τὸ ὑδροχλώριον, τὸ ὑδροφθόριον κ.λπ. ἐκ τῶν ἀλάτων τῶν, διὰ τοῦτο δὲ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν αὐτῶν.

Χρήσεις. Τὸ θεικὸν ὄξύ ὠνομάζετο παλαιότερον καὶ ἔξακολουθεῖ ἀκόμη νὰ ἀναφέρεται ὡς *έλαιον τοῦ βιτριολίου* (κ. βιτριόλι). Εἶναι τὸ σπουδαιότερον τῶν ὀξέων. Πυκνὸν διάλυμά του (πυκνότητος 1,84 καὶ περιεκτικότητος 95,5% κατὰ βάρος εἰς H_2SO_4) χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια. Λόγω τοῦ ὅτι εἶναι ἰσχυρὸν μὴ πτητικὸν ὄξύ, ἰσχυρῶς ἀφυδατικὸν καὶ ὀξειδωτικὸν χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα εἰς τὴν βιομηχανίαν διὰ τὴν παρασκευὴν, κάθαρσιν καὶ ζήρανσιν πλείστων ὕσων ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν χημικῶν προϊόντων. Εὐρυτάτη εἶναι ἡ χρῆσις τοῦ θειικοῦ ὀξέος διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν λιπασμάτων. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τοὺς συσσωρευτὰς μολύβδου καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν περγαμνοῦ χάρτου.

4.6 Θεικὰ ἄλατα.

Τὸ θεικὸν ὄξύ ὡς διβασικὸν ὄξύ παρέχει δύο σειρὰς ἀλάτων, τὰ ὀξινα MHSO_4 καὶ τὰ κανονικὰ M_2SO_4 .

Κατὰ τρόπον γενικὸν τὰ κανονικὰ θεικὰ ἄλατα λαμβάνονται δι' ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν μετάλλων, ἐπὶ ὀξειδίων, ἀνθρα-

κικῶν ἀλάτων καὶ ἐπὶ ὕδροξειδίων τῶν μετάλλων. Τὰ ὄξινα θεϊκὰ ἄλατα λαμβάνονται διὰ κατεργασίας τῶν κανονικῶν θεϊκῶν ἀλάτων δι' ὑπολογισθείσης ποσότητος θεϊκοῦ ὄξεος.

Σπουδαιότερα τῶν ὄξινων θεϊκῶν ἀλάτων εἶναι τὰ τῶν ἀλκαλίων. Ταῦτα εἶναι ἄχροα, εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ παρέχοντα ὄξινα διαλύματα λόγῳ διαστάσεως τοῦ ἰόντος HSO_4^- , π.χ.



καὶ



Διὰ θερμάνσεως εἰς 300°C τὰ ὄξινα θεϊκὰ ἄλατα τῶν ἀλκαλίων μετατρέπονται πρὸς πυροθεϊκὰ ἄλατα, εἰς τὴν θερμοκρασίαν δὲ τῆς ἐρυθροπυρώσεως μετατρέπονται πρὸς κανονικὰ θεϊκὰ ἄλατα καὶ τριοξειδίου τοῦ θείου, π.χ.



καὶ



Τὰ ὄξινα θεϊκὰ τῶν ἄλλων μετάλλων παρέχουν διὰ πυρώσεως ἀπ' εὐθείας κανονικὰ θεϊκὰ ἄλατα.

Τὰ κανονικὰ θεϊκὰ ἄλατα σχηματίζουν συνήθως κρυσταλλικὰ ἔνυδρα, ὡς π.χ. ὁ θεϊκὸς χαλκὸς $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ὁ θεϊκὸς ψευδάργυρος $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ καὶ ὁ θεϊκὸς σίδηρος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, καθὼς ἐπίσης καὶ διπλᾶ θεϊκὰ ἄλατα, ὡς τὰ τοῦ καλίου-μαγνησίου $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ καὶ τοῦ ἀμμωνίου-σιδήρου $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Τὸ ἀργίλιον, τὸ χρώμιον καὶ πλεῖστα ἄλλα ἐκ τῶν στοιχείων μεταπτώσεως σχηματίζουν σειρὰς ἰσομόρφων θεϊκῶν ἀλάτων, τὰς *στυπτηρίας*. Αὐταὶ εἶναι διπλᾶ ἄλατα τοῦ γενικοῦ τύπου:



ἢ

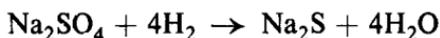


ὅπου M^I καὶ M^{III} εἶναι μέταλλον μονοσθενὲς καὶ τρισθενὲς ἀντιστοιχῶς, ὡς π.χ. ἡ στυπτηρία καλίου ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) καὶ ἡ στυπτηρία χρωμίου ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$).

Μὲ ἐξαιρέσιν τὰ θεϊκὰ ἄλατα τῶν ἀλκαλίων καὶ ἀλκαλικῶν γαιῶν, τὰ ὅποια εἶναι σταθερὰ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, τὰ κανονικὰ θεϊκὰ ἄλατα πυρούμενα διασπῶνται πρὸς ὀξειδίου τοῦ μετάλλου καὶ τριοξειδίου τοῦ θείου, π.χ.



θερμαινόμενα δὲ εἰς ρεῦμα ὑδρογόνου ἢ μὲ ἄνθρακα ἢ θείον τὰ κανονικὰ θειικὰ ἄλατα τῶν ἀλκαλίων καὶ ἀλκαλικῶν γαιῶν ἀνάγονται πρὸς θειοῦχα π.χ.



Τὰ θειικὰ ἄλατα εἶναι λίαν σημαντικὰ λόγῳ τῆς εὐρυτάτης χρήσεως τὴν ὁποῖαν ἔχουν, ὡς π.χ. τὸ θειικὸν νάτριον εἰς τὴν ὑαλουργίαν, τὸ θειικὸν ἀμμώνιον ὡς λίπασμα, τὸ θειικὸν βάριον ὡς χρῶμα, τὸ θειικὸν ἀσβέστιον ὡς γύψος, τὸ θειικὸν μαγνήσιον ὡς καθαρτικόν, ὁ θειικὸς χαλκὸς ὡς μυκητοκτόνον, ἡ στυπτηρία ἀργιλίου ὡς πρόστυμμα εἰς τὴν βαφικὴν, ἡ στυπτηρία χρωμίου ὡς δεψικὸν κ.ἄ.

4 · 7 Ἴτερα ὀξυγονοῦχα ὀξέα τοῦ θείου.

Γενικά. Πλὴν τοῦ θειώδους καὶ θειικοῦ ὀξέος τὸ θείον σχηματίζει ἐπίσης καὶ τὰ ἀκόλουθα ὀξέα: Τὸ σουλφοξυλικόν (H_2SO_2), τὸ ὑδροθειῶδες ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$), τὸ θειοθειικὸν ἢ ὑποθειῶδες ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), τὸ πυροθειικὸν ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), τὸ ὑπερθειικὸν ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), τὸ μονοὑπερθειικὸν (H_2SO_5) καὶ τὰ πολυθειονικὰ ὀξέα (μονο-, δι-, τρι-, τετρα- καὶ πενταθειονικόν: $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ὅπου $x = 1, 2, 3, 4$ καὶ 5 ἀντιστοίχως).

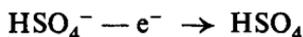
Τὰ ὀξέα αὐτὰ εἶναι γνωστὰ κυρίως ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀλάτων των. Τὰ ὑδροθειῶδη ἄλατα, ὡς π.χ. τὸ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, εἶναι σώματα ἰσχυρῶς ἀναγωγικὰ καὶ χρησιμοποιοῦνται ὡς λευκαντικὰ εἰς τὴν βαφικὴν.

Ἐναγωγικὰς ἰδιότητας ἐπίσης ἀλλὰ πολὺ ἡπιωτέρας ἔχουν καὶ τὰ θειοθειικὰ ἄλατα. Ἐξ αὐτῶν τὸ θειοθειικὸν νάτριον $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, σταθερὸν καὶ λίαν εὐδιάλυτον, χρησιμοποιεῖται ὡς ἀναγωγικὸν διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῆς ὀσμῆς τοῦ χλωρίου εἰς ἴνας λευκανθείσας μὲ Cl_2 (ἐξ οὗ καὶ καλεῖται *ἀντιχλώριον*) καὶ ὡς ἀντιδραστήριον εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημίαν (ἰωδιομετρίαν) πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἰωδίου δι' ἀναγωγῆς αὐτοῦ πρὸς ἰὸν ἰωδίου.

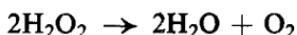
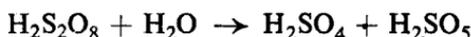
Ἐπερθειικὸν ὀξύ. Ὡς ἀνεφέρθη καὶ εἰς τὸ περὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου κεφάλαιον, τὸ ὑπερθειικὸν ὀξύ λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύ-

σεως διαλύματος 60% θειικού οξέος ψυχομένου διά πάγου, καθ' ὅσον εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως εἶναι ὕδρογονον καὶ οξυγόνον.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν λαμβάνουν χώραν αἱ ἀντιδράσεις:



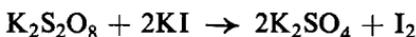
Τὸ οὕτω λαμβανόμενον διάλυμα ὑπερθεικοῦ οξέος εἶναι ἀσταθές διασπώμενον μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου πρὸς μονοῦπερθεικὸν οξύ (H_2SO_5), ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου καὶ τελικῶς πρὸς οξυγόνον:



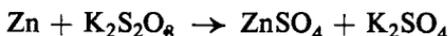
Ἐὰν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἀντὶ θεικοῦ οξέος ἠλεκτρολυθῇ πυκνὸν διάλυμα οξίνου θεικοῦ καλίου, τότε ἀποβάλλεται κρυσταλλικὸν ὑπερθεικὸν κάλιον ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) λόγω τῆς μικρᾶς διαλυτότητος αὐτῶν.

Τόσον τὸ ὑπερθεικὸν οξύ ὅσον καὶ τὰ ὑπερθεικὰ ἄλατα εἶναι σώματα ὀξειδωτικά. Οὕτω τόσον τὰ στερεὰ ἄλατα ὅσον καὶ τὰ διαλύματά των θερμαίνόμενα ἐλευθερώνουν οξυγόνον, τὸ ὅποῖον μάλιστα εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων εἶναι ὀζονισμένον.

Οὕτω ὀξειδώνουν τὰ ἰωδιοῦχα ἄλατα πρὸς ἐλεύθερον ἰώδιον:



τὰ ἄλατα τοῦ εἰσθενοῦς σιδήρου πρὸς ἄλατα τρισθενοῦς, τὰ ἄλατα τοῦ μολύβδου, μαγγανίου, κοβαλτίου, νικελίου πρὸς τὰ ἀντίστοιχα ὑπεροξειδία καὶ διαλύουν τὸν ψευδάργυρον ἀνευ ἐκλύσεως ὕδρογόνου:



Τὰ ὑπερθεικὰ χρησιμοποιοῦνται ὡς ὀξειδωτικά.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 5

ΑΖΩΤΟΝ — ΦΩΣΦΟΡΟΣ — ΑΡΣΕΝΙΚΟΝ — ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΝ

5 · 1 Γενικά περί τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος τοῦ ἄζωτου.

Ἡ πέμπτη ὁμὰς τοῦ περιοδικοῦ συστήματος περιλαμβάνει τὰ στοιχεῖα ἄζωτον, φωσφόρον, ἄρσενικόν, ἀντιμόνιον καὶ βισμούθιον. Ὅλα τὰ στοιχεῖα σχηματίζουν ἐνώσεις ὡς τρισθενῆ καὶ ὡς πεντασθενῆ.

Ἐκ τῶν στοιχείων αὐτῶν τὸ ἄζωτον καὶ ὁ φωσφόρος παρουσιάζουν σαφῶς ἀμέταλλον χαρακτήρα καὶ ἔχουν μεταξύ των ἄρκετὰς ὁμοιότητος. Ἀποτελοῦν δὲ ἀμφοτέρα βασικά συστατικά τῶν ζωικῶν καὶ φυτικῶν ὀργανισμῶν.

Τὸ ἄρσενικόν, τὸ ἀντιμόνιον καὶ τὸ βισμούθιον εἶναι στοιχεῖα ἐπαμφοτερίζοντα, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ μεταλλικὸς χαρακτήρ καθίσταται περισσότερο ἐκδηλὸς ἐκ τοῦ ἄρσενικοῦ πρὸς τὸ βισμούθιον.

Αἱ κυριώτεραι φυσικαὶ ιδιότητες τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος ταύτης ἀναγράφονται εἰς τὸν Πίνακα 5 · 1.

Ὅλα τὰ στοιχεῖα τῆς ὁμάδος σχηματίζουν ὄξινα ὀξειδια, τῶν ὁποίων ὁ ὄξινος χαρακτήρ μειοῦται ἐκ τοῦ ἄζωτου πρὸς τὸ βισμούθιον, ὅλα δὲ σχηματίζουν ὑδρογονούχους ἐνώσεις, αἱ κυριώτεραι τῶν ὁποίων εἶναι τοῦ γενικοῦ τύπου RH_3 . Αἱ ἐνώσεις τοῦ ἄρσενικοῦ, ἀντιμόνιου καὶ βισμούθιου εἶναι ἐνδιαμέσου χαρακτήρος μεταξύ τῶν ἀλάτων τῶν μετάλλων καὶ τῶν ὁμοιοπολικῶν ἐνώσεων τῶν ἀμετάλλων στοιχείων.

5 · 2 Ἄζωτον (N_2).

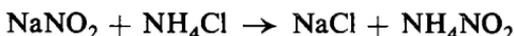
Ἱστορικόν. Ἡ ἀνακάλυψις τοῦ ἄζωτου ἀποδίδεται εἰς τὸν D. Rutherford (1772), ὅστις καὶ τὸ ἀπεμόνωσεν ἀπὸ τὰ ἄλλα συστατικά τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Τὸ σύμβολόν του N προέρχεται ἐκ τοῦ Nitrogene (*νίτρον* καὶ *γεννώ*), διότι τὸ ἄζωτον εἶναι συστατικὸν τοῦ νίτρου. Ἡ ὀνομασία *ἄζωτον* ἐδόθη εἰς αὐτὸ ὑπὸ τοῦ Lavoisier (ἐκ τοῦ στερητικοῦ *a-* καὶ τῆς λέξεως *ζωή*) διὰ νὰ τονισθῆ ὅτι πρόκειται περὶ τοῦ συστατικοῦ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, τὸ ὁποῖον δὲν μετέχει εἰς τὴν ἀναπνοήν.

Π Ι Ν Α Κ Σ 5 . 1 .

	Άζωτον	Φωσφόρος	Άρσενικόν	Άντιμόνιον	Βισμούθιον
Άτομικός αριθμός	7	15	33	51	83
Ήλεκτρονική δομή	2,5	2,8,5	2,8,18,5	2,8,18,18,5	2,8,18,32,18,5
Άτομικόν βάρος	14,00	30,97	74,92	121,75	208,98
Σημ. τήξεως ° C	-210	44 (Λευκός)	814 (υπό πίεσιν)	630	271
Σημ. ζέσεως ° C	-196	287 (Λευκός)	450 (έξαχνούται)	1440	1420
Πικρότης εις στερεάν κατάστασιν	0,8 (εις το σημ. ζέσεως)	1,83 (Λευκός) 2,20 (έρυθρός)	5,73 (μεταλλ.) 3,7 (κίτρινον)	6,68	9,80
Φυσική κατάστασις	άέριον άχρου	κίτρινος έρυθρός	κίτρινον μεταλλικόν τεφρόν	άργυρόλευκον μεταλλικόν	τεφρόλευκον μεταλλικόν
Μοριακή συγκρότησις άτιμών	N ₂	P ₄	As ₄	Sb ₄ ↔ 2Sb ₂	Bi ₃ ↔ 2Bi

Προέλευσις. Τὸ ἄζωτον εἶναι ἐκ τῶν πλέον σημαντικῶν στοιχείων. Εἰς τὴν φύσιν ἀπαντᾷ μέγας ἀριθμὸς τόσον ἀνοργάνων ὅσον καὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων τοῦ ἄζώτου, πλεῖσται τῶν ὁποίων παρουσιάζουν μεγάλην σημασίαν. Ἐλεύθερον ἀπαντᾷ εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα, τοῦ ὁποίου ἀποτελεῖ τὸ 78 % κατ' ὄγκον καὶ 75,5 % κατὰ βάρος. Ἐκ τῶν ἀνοργάνων ἐνώσεων του, αἱ ὁποῖαι συναντῶνται εἰς τὴν φύσιν, σημαντικώτεροι εἶναι τὰ νιτρικὰ ἄλατα καὶ κυρίως τὸ νιτρικὸν νάτριον (νίτρον: NaNO_3), ἐκ τῶν ὀργανικῶν ἀφ' ἑτέρου εἶναι τὰ λευκώματα (πρωτεΐναι), τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ βασικὸν συστατικόν.

Παρασκευή. α) Ἐργαστηριακῶς. Ἄζωτον ἀπηλλαγμένον ἀργοῦ, τὸ ὁποῖον τὸ συνοδεύει εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα, δύναται νὰ ληφθῆ εἰς τὸ ἐργαστήριον διὰ θερμάνσεως μίγματος προερχομένου ἐξ ἀναμίξεως ἰσομοριακῶν διαλυμάτων νιτρώδους νατρίου (NaNO_2) καὶ χλωριούχου ἀμμωνίου (NH_4Cl), ὁπότε σχηματίζεται ἀρχικῶς ἀσταθὲς νιτρῶδες ἀμμώνιον :

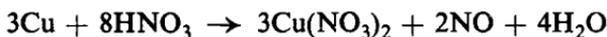


τὸ ὁποῖον διασπᾶται πρὸς ἄζωτον :

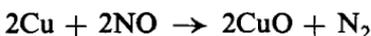


Τὸ οὕτω λαμβανόμενον ἄζωτον δυνατὸν νὰ περιέχη ἴχνη χλωρίου, ἀμμωνίας, ὕδρατμῶν καὶ ὀξειδίων ἄζώτου. Πρὸς ἀπομάκρυνσίν των διαβιβάζεται διαδοχικῶς μέσω καυστικῆς ἀλκάλειας (ὅπου κατακρατεῖται τὸ χλώριον), μέσω πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος (ὅπου κατακρατοῦνται οἱ ὕδρατμοὶ καὶ ἡ ἀμμωνία) καὶ ὑπεράνω θερμαινομένου χαλκοῦ, ὁπότε ἀπομακρύνονται τὰ ὀξείδια τοῦ ἄζώτου.

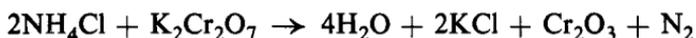
Μία ἄλλη εὐκόλος μέθοδος ἐργαστηριακῆς παρασκευῆς τοῦ ἄζώτου εἶναι ἡ ἐπίδρασις νιτρικοῦ ὀξέος (ἀποτελουμένου ἐξ ἑνὸς ὄγκου πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ ἑνὸς ὄγκου ὕδατος) ἐπὶ τορνευμάτων χαλκοῦ :



ἀκολουθῶς διαβιβάζεται τὸ σχηματιζόμενον ὀξείδιον τοῦ ἄζώτου ὑπεράνω θερμαινομένου χαλκοῦ :



Ἄζωτον λαμβάνεται ἐπίσης εὐκόλως εἰς τὸ ἐργαστήριον διὰ θερμάνσεως μίγματος χλωριούχου ἀμμωνίου καὶ διχρωμικοῦ καλίου :



β) *Βιομηχανικῶς*. Κατὰ μεγάλα ποσὰ τὸ ἄζωτον λαμβάνεται ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος δι' ὑδροποιήσεως καὶ ἐν συνεχείᾳ κλασματικῆς ἀποστάξεως αὐτοῦ, ὅποτε ἀρχικῶς ἐξαεροῦται τὸ εἰς χαμηλότεραν θερμοκρασίαν ζέον ἄζωτον (σ. ζέσεως — 196⁰ C), ἐνῶ παραμένει εἰσέτι ὑγρὸν τὸ ὀξυγόνον (σ. ζέσεως — 183,1⁰ C). Ἡ ὑδροποίηση τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος πραγματοποιεῖται διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Linde, ἢ ὅποια (ὡς ἀναφέρεται λεπτομερέστερον εἰς τὸ περὶ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος) στηρίζεται εἰς τὴν συνεχῆ συμπίεσιν καὶ ἐκτόνωσιν τοῦ ἀέρος μετὰ προγενεστέραν ἀπομάκρυνσιν ἐξ αὐτοῦ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ τῶν ὑδρατμῶν, τοὺς ὁποίους περιέχει. Τὸ διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς λαμβανόμενον ἄζωτον περιέχει καὶ τὰ εἰς τὸν ἀέρα ὑπάρχοντα εὐγενῆ ἀέρια (κυρίως ἀργόν).

Ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος τὸ ἄζωτον δύναται νὰ ληφθῆ καὶ χημικῶς δι' ἀπομακρύνσεως τῶν ὑπολοίπων συστατικῶν τοῦ ἀέρος. Διὰ κατεργασίας μὲ καυστικά ἀλκάλια ἀπομακρύνεται ἀρχικῶς τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ἐν συνεχείᾳ, διὰ διαβιβάσεως μέσω ἀφυδακτικοῦ σώματος (πεντοξείδιον τοῦ φωσφόρου ἢ πυκνὸν θεικὸν ὄξύ ἢ χλωριούχον ἀσβέστιον), ἀπομακρύνονται οἱ ὑδρατμοί, ἐνῶ τὸ ὀξυγόνον κατακρατεῖται ὑπὸ μορφήν ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ διὰ περαιτέρω διαβιβάσεως τοῦ ἀέρος μέσω σωλῆνος περιέχοντος τορνεύματα χαλκοῦ ἐν ἐρυθροπυρώσει. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον ἄζωτον περιέχει ἐπίσης ἀργόν καὶ τὰ ἄλλα εὐγενῆ ἀέρια, τὰ ὅποια ὑπάρχουν εἰς τὸν ἀέρα.

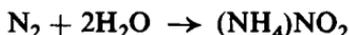
Κατὰ τρόπον ἀνάλογον τὸ ἄζωτον δύναται νὰ ληφθῆ καὶ ἐκ τῶν ἀερίων καύσεως κῶκ καὶ μαζούτ. Τὰ ἀέρια αὐτὰ περιέχουν κυρίως ἄζωτον καὶ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ μικρότερα ποσὰ ὀξυγόνου καὶ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Διὰ διαβιβάσεως τῶν ἀερίων μέσω θερμαινομένων τορνευμάτων χαλκοῦ καὶ ἐν συνεχείᾳ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ κατακρατεῖται τὸ ὀξυγόνον καὶ ὀξειδοῦται τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος εἰς διοξείδιον.

Ἐν συνεχείᾳ τὸ παραμένον μίγμα ἀζώτου-διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος πλύνεται δι' ὕδατος ὑπὸ πίεσιν, ὅποτε διαλύεται καὶ ἀπομακρύνεται τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἢ διαβιβάζεται μέσω διαλύματος καυστικοῦ ἀλκάλεως, τὸ ὁποῖον ἐπίσης κατακρατεῖ τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ ἄζωτον εἶναι ἀέριον ἄχρουν, ἄοσμον,

άγευστον, ύγροποιεΐται εις τούς -196° C και στερεοποιεΐται εις τούς -211° C πρὸς χιονώδη μάζαν. Διαλύεται ἐλάχιστα εις τὸ ὕδωρ (2% κατ' ὄγκον εις 80° C), ἐνῶ εἶναι περισσότερον διαλυτὸν εις τὴν ἀλκοόλην καὶ πλείστους ἄλλους ὀργανικοὺς διαλύτας καὶ ἰδίως εις τὸ πετρέλαιον.

β) *Χημικαί.* Τὸ ἄζωτον χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῆς μεγάλης χημικῆς ἀδρανεΐας αὐτοῦ. Οὕτως ὑπὸ συνήθεις συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πιέσεως μὲ οὐδὲν τῶν γνωστῶν στοιχείων ἀντιδρᾷ. Τὴν ἰδίαν ἀδράνειαν παρουσιάζει καὶ ἐναντι τῶν χημικῶν ἐνώσεων ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, καίτοι διεπιστώθη ὅτι δι' ἀπ' εὐθείας ἐνώσεως ἄζωτου καὶ ὕδατος σχηματίζονται παρουσία ἠλιακοῦ φωτὸς ἴχνη νιτρώδους ἀμμωνίου:



Τὸ μόριον τοῦ ἄζωτου, διατομικὸν εις συνήθεις συνθήκας, δίσταται πρὸς ἄτομα εις ὑψηλὰς θερμοκρασίας:

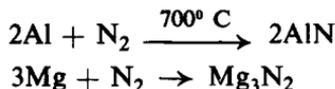


Τὸ ποσὸν τῆς ἀπορροφουμένης θερμότητος κατὰ τὴν ἀνωτέρω διάστασιν δεικνύει τὴν μεγάλην σταθερότητα τοῦ μορίου τοῦ ἄζωτου. Ἡ ἀνωτέρω πράγματι διάστασις ἀνέρχεται μόλις εις 5% εις θερμοκρασίαν 3500° C.

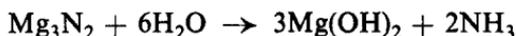
Διὰ θερμάνσεως πάντως τὸ ἄζωτον ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μὲ πλείστα στοιχεΐα, ὡς τὸ ὕδρογόνον, τὸ ὀξυγόνον, ὁ ἄνθραξ, τὸ πυρίτιον, τὸ βόριον καὶ διάφορα μέταλλα.

Μετὰ τοῦ ὀξυγόνου σχηματίζει εις ὑψηλὰς θερμοκρασίας μονοξειδίου (NO) καὶ διοξειδίου τοῦ ἄζωτου (NO₂). Μετὰ τοῦ ὕδρογόνου ἐνοῦται καταλυτικῶς πρὸς ἀμμωνίαν.

Πλείστα ἀμέταλλα καὶ μέταλλα, ὡς τὸ πυρίτιον, τὸ βόριον, ὁ ἄνθραξ, τὸ μαγνήσιον, τὸ ἀσβέστιον, τὸ βάριον, τὸ ἀργίλιον, τὸ τιτάνιον, τὸ βολφράμιον κ.ἄ., ἀντιδροῦν εις τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐρυθροπυρώσεως παρέχοντα ἄζωτούχους ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ὀνομάζονται *νιτρίδια*:



Τὰ νιτρίδια ἀποσυντίθενται ὑπὸ τοῦ ὕδατος παρέχοντα ἀμμωνίαν, π.χ.



Διὰ σχηματισμοῦ ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων εἰς ἀτμόσφαιραν ἀζώτου ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν λαμβάνεται *ἐνεργὸν ἀζωτον*, τὸ ὁποῖον εἶναι κατὰ πολὺ δραστικώτερον τοῦ συνήθους ἀζώτου παρέχον σειρὰν ἀντιδράσεων ἐνούμενον μετὰ πλείστων μετάλλων καὶ ἀμετάλλων στοιχείων εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν.

Χρήσεις. Τὸ μεγαλύτερον ποσὸν τοῦ ἀζώτου χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν τῆς ἀμμωνίας, τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ τῶν ἀζωτούχων λιπασμάτων.

Ἐν ἐλευθέρᾳ καταστάσει χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν δημιουργίαν ἀδρανῶς ἀτμοσφαιρας, π.χ. εἰς τοὺς ἠλεκτρικοὺς λαμπτήρας, θερμομέτρα, ἠλεκτρικοὺς κλιβάνους κ.ά.

5.3 Ἀτμοσφαιρικός ἀήρ.

Ἱστορικόν. Πρὸ τοῦ 17ου αἰῶνος ὁ ἀήρ ἐθεωρεῖτο ὡς στοιχεῖον.

Ἡ πρώτη διαπίστωσις ὅτι ὁ ἀήρ εἶναι μίγμα προήλθεν ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι μετὰ τὴν καῦσιν οὐσιῶν εἰς τὸν ἀέρα ὑπεράνω ὕδατος, τὸ παραμένον ἀέριον δὲν συντελεῖ πλέον εἰς τὴν καῦσιν. Ἡ παρουσία τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς τὸν ἀέρα διεπιστώθη ὑπὸ τοῦ Black (1755).

Ἡ ἐν συνεχείᾳ ἀπομόνωσις τοῦ ὀξυγόνου καὶ τοῦ ἀζώτου ὑπὸ τῶν Priestley καὶ Scheele κατὰ τὸ 1774 ὠδήγησε τὸν Lavoisier εἰς τὴν σκέψιν ὅτι ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀήρ εἶναι μίγμα κυρίως ἀζώτου καὶ ὀξυγόνου μετὰ μικρῶν ποσοτήτων διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ὑδρατμῶν. Ἡ παρουσία τῶν εὐγενῶν ἀερίων εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα διεπιστώθη ὑπὸ τοῦ Rayleigh (1894).

Σύστασις. Πλὴν τοῦ ἀζώτου καὶ τοῦ ὀξυγόνου, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὰ κύρια συστατικά τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος καλύπτοντα τὸ 99% τῆς κατ' ὄγκον συστάσεως αὐτοῦ, ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀήρ περιέχει ἀργὸν καὶ ἄλλα εὐγενῆ ἀέρια, διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ὑδρατμούς.

Τὸ ποσοστὸν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἀνέρχεται εἰς 0,03%, δύναται ὅμως νὰ ἀυξηθῆ μέχρι 0,14% εἰς κακῶς ἀεριζομένους χώρους. Τὸ ποσοστὸν τῶν ὑδρατμῶν ἀφ' ἑτέρου μεταβάλλεται αἰσθητῶς κυ-

μαινόμενον περί τὸ 1% καὶ δυνάμενον νὰ ἀνέλθῃ εἰς 4% εἰς ὑγρὰς τροπικὰς περιοχάς.

Ἡ μέση κατ' ὄγκον σύστασις ξηροῦ ἀέρος εἶναι ἡ κάτωθι:

ἄζωτον 78%	ἄργον 0,94%
ὄξυγόνον 21%	νέον 0,0018%
διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος 0,03%	ἥλιον 0,0005%
ὕδρογόνον 0,0001%	κρυπτόν 0,0001%
	ξένον 0,000009%

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω μονίμων συστατικῶν ὁ ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ δύναται νὰ περιέχῃ καὶ μικρὰ ποσὰ ἀμμωνίας, ὀξειδίων τοῦ ἄζωτου, διοξειδίου τοῦ θείου καὶ ὄζοντος. Αἱ προσμίξεις αὗται προέρχονται ἀπὸ χημικὰς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν, ὅπως π.χ. κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων εἰς αὐτήν, ἡ ἀποσύνθεσις ἄζωτούχων ὀργανικῶν οὐσιῶν καὶ ἡ καύσις λιθανθράκων καὶ ἄλλων καυσίμων περιεχόντων θείου.

Ἐκτὸς τῶν προαναφερθέντων ἀερίων ὁ ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ περιέχει καὶ κονιορτὸν (περίπου 50 000 τεμαχίδια στερεῶν οὐσιῶν ἀνὰ cm^3 ἀέρος) συνιστάμενον ἐξ ἄνθρακος, διοξειδίου τοῦ πυριτίου, διαφόρων ἀλάτων (κυρίως χλωριούχων) καὶ βακτηρίων.

Προσδιορισμὸς τῆς συστάσεως τοῦ ἀέρος. Ἡ κατ' ὄγκον ἀναλογία τῶν βασικῶν συστατικῶν τοῦ ἀέρος (ὄξυγόνου, ἄζωτου, διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ὕδρατμῶν) δύναται νὰ γίνῃ ὡς ἀκολούθως: Ὁρισμένος ὄγκος ἀέρος διαβιβάζεται μέσω διαλύματος περιέχοντος πυρογαλλόλην καὶ καυστικὸν κάλιον, τὸ ὁποῖον ἀπορροφεῖ τὸ ὄξυγόνον καὶ τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Ἡ μείωσις συνεπῶς τοῦ ὄγκου τοῦ ἀέρος ἀντιπροσωπεύει τὸν ὄγκον τοῦ ὄξυγόνου καὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Ἴσος ὄγκος ἀέρος διαβιβάζεται μέσω διαλύματος καυστικοῦ καλίου, τὸ ὁποῖον ἀπορροφεῖ μόνον τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Κατὰ συνέπειαν ἡ μείωσις τοῦ ὄγκου, ἡ ὁποία θὰ λάβῃ χώραν ἀντιπροσωπεύει τὸν ὄγκον τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Οὗτος ἀφαιρούμενος ἐκ τοῦ προηγουμένως εὐρεθέντος ὄγκου ὄξυγόνου - διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος παρέχει τὸν ὄγκον τοῦ ὄξυγόνου.

Ἴσος τέλος ὄγκος ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος διαβιβάζεται μέσω ἀφουδατικοῦ σώματος, τὸ ὁποῖον κατακρατεῖ τοὺς ὕδρατμούς. Ἡ παρατηρουμένη μείωσις τοῦ ὄγκου ἀντιπροσωπεύει τὸν ὄγκον τῶν ὕδρατμῶν εἰς τὸν ἀέρα.

Μετά τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ ὄγκου τοῦ ὀξυγόνου, τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ τῶν ὑδρατμῶν παραμένει τὸ ὑπόλοιπον, τὸ ὁποῖον ἀντιπροσωπεύει τὸν ὄγκον τοῦ ἀζώτου καὶ τῶν εὐγενῶν ἀερίων.

Ἡ κατὰ βάρους σύστασις τοῦ ἀέρος ὑπολογίζεται ὡς ἀκολουθῶς: Ὁρισμένη ποσότης ἀέρος διαβιβάζεται ἀρχικῶς μὲν μέσω προζυγισθέντος σωλῆνος περιέχοντος τορνεύματα χαλκοῦ καὶ εὐρισκομένου ἐν ἐρυθροπυρώσει (ὅποτε κατακρατεῖται τὸ ὀξυγόνον σχηματίζον ὀξειδίου χαλκοῦ), ἐν συνεχείᾳ δὲ μέσω προζυγισθέντος ὑοειδοῦς σωλῆνος περιέχοντος πυκνὸν θειικὸν ὀξύ (τὸ ὁποῖον κατακρατεῖ τοὺς ὑδρατμούς) καὶ τέλος μέσω προζυγισθέντος ὑοειδοῦς σωλῆνος περιέχοντος καυστικὸν κάλιον (τὸ ὁποῖον κατακρατεῖ τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος). Ἡ διαφορὰ βάρους, ἡ ὁποία θὰ προκύψῃ μετὰ τὴν διαβίβασιν εἰς τοὺς προαναφερθέντας σωλῆνας, θὰ ἀντιπροσωπεύῃ τὸ βάρους τοῦ ὀξυγόνου, τῶν ὑδρατμῶν καὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἀντιστοίχως.

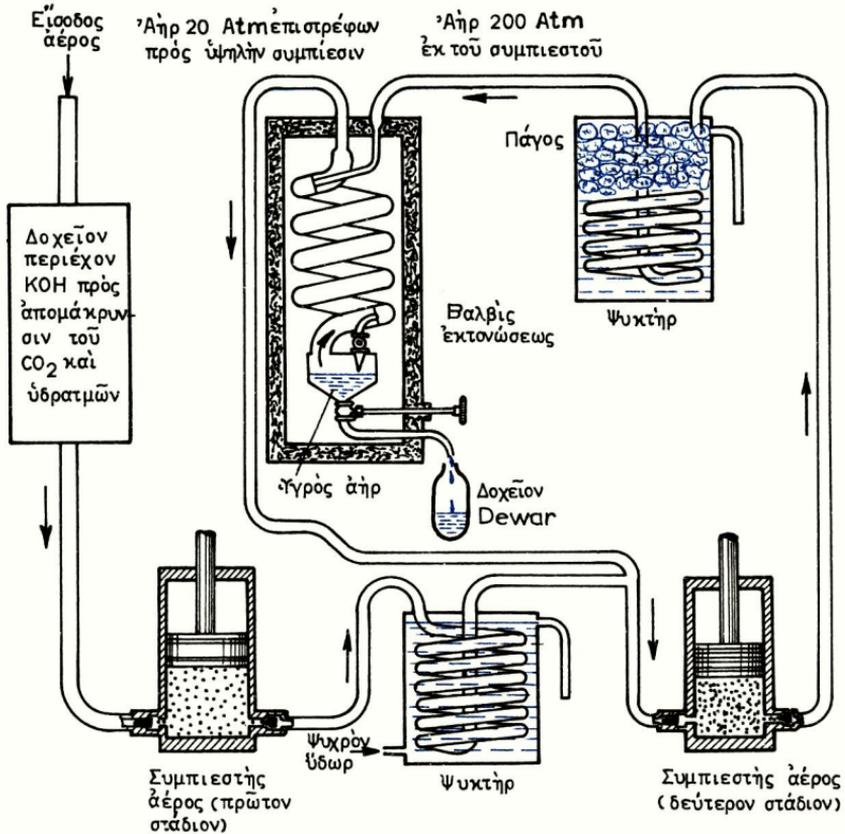
Ἡ διαφορὰ τῶν βαρῶν αὐτῶν ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ βάρους τοῦ ἀέρος ἀντιπροσωπεύει τὸ βάρους τοῦ ἀζώτου καὶ τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὸ βάρους τῶν εὐγενῶν ἀερίων δύναται νὰ ὑπολογισθῇ δι' ἐπανελημμένης διαβιβάσεως τοῦ μίγματος ἀζώτου-εὐγενῶν ἀερίων ὑπεράνω διαπύρου μαγνησίου, τὸ ὁποῖον ἀπορροφεῖ τὸ ἀζωτον σχηματίζον ἀζωτοῦχον μαγνήσιον (Mg_3N_2), ἐνῶ παραμένουν μὴ ἀντιδρῶντα τὰ εὐγενῆ ἀέρια. Οὕτως ὑπολογίζεται τὸ βάρους τοῦ ἀζώτου καὶ τῶν εὐγενῶν ἀερίων κεχωρισμένως.

Υγροποιήσις τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Ὁ ἀήρ ὑγροποιεῖται σήμερον κατὰ μεγάλα ποσὰ διὰ τῆς μεθόδου τῶν Linde καὶ Hampson. Ἡ μέθοδος αὕτη στηρίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι, ὅταν ἓνα ἀέριον εὐρισκόμενον ὑπὸ ὑψηλὴν πίεσιν ἐκτονωθῇ μέσω μικρᾶς ὀπῆς, μέρος τῆς θερμικῆς ἐνεργείας τοῦ ἀερίου χρησιμοποιεῖται διὰ νὰ ὑπερρικηθοῦν αἱ δυνάμεις συνοχῆς μεταξὺ τῶν μορίων καὶ νὰ διαχωρισθοῦν αὐτὰ μεταξὺ των εἰς μεγαλυτέρας ἀποστάσεις. Ἀποτέλεσμα τοῦ γεγονότος αὐτοῦ εἶναι ἡ ψύξις τοῦ ἐκτονουμένου ἀερίου.

Εἰς τὴν πρᾶξιν ἡ ὑγροποίησις τοῦ ἀέρος βάσει τῆς ἀρχῆς ταύτης πραγματοποιεῖται ὡς ἀκολουθῶς (σχ. 5 · 3):

Ἀρχικῶς ὁ πρὸς ὑγροποίησιν ἀτμοσφαιρικός ἀήρ ἀπαλλάσσεται τῆς ὑγρασίας, τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ τοῦ κονιορτοῦ, τὸν ὁποῖον περιέχει. Ἀκολουθῶς ὁ ἀήρ συμπιέζεται εἰς 200 ἀτμοσφαιράς

καί διαβιβάζεται δια τοῦ κεντρικοῦ σωλήνος ἑνὸς συστήματος ἐκ δύο συγκεντρικῶν χαλκίνων σωλήνων σχήματος σπείρας εὐρισκομένων ἐντὸς δοχείου μονωμένου θερμικῶς. Εἰς τὸ ἄκρον τοῦ σωλήνος ὁ ἄηρ ὑφίσταται ἐκτόνωσιν μέσω μικρᾶς στρόφιγγος, ὁπότε ψύχεται καί



Σχ. 5·3.

Διάταξις ὑγροποιήσεως τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος κατὰ τὴν μέθοδον Linde - Hampson.

ἐπιστρέφει εἰς τὸν συμπιεστήν διὰ τοῦ ἐξωτερικοῦ τῶν συγκεντρικῶν σωλήνων ψύχων τὸν νέον ἄερα, ὁ ὁποῖος ἔρχεται πρὸς ἐκτόνωσιν ὑπὸ πίεσιν διὰ τοῦ κεντρικοῦ σωλήνος καὶ ὁ ὁποῖος ἐκτονούμενος ψύχεται ἔτι περαιτέρω, κατὰ τὴν ἐπιστροφὴν του δὲ ψύχει ἔτι περισσότερο τὸν ἀκολουθοῦντα ὑπὸ πίεσιν ἄερα εἰς τὸν κεντρικὸν σωλήνα.

Διά τής συνεχούς συμπίεσεως και έκτονώσεως του άέρος ή θερμοκρασία αυτού κατέρχεται συνεχώς μέχρις ύγροποίησεώς του.

Λόγω τής εύκολίας μετά τής όποίας εξαερούται, ό ύγρός άήρ φυλάσσεται έντός ειδικών δοχείων καλουμένων δοχείων Dewar. Ταύτα αποτελοϋνται έκ διπλών ύαλίνων τοιχωμάτων έπαργυρωμένων έσωτερικώς και έχόντων τόν μεταξύ αυτών χώρον τελείως κενόν προς έπίτευξιν πλήρους θερμοικής μονώσεως. Έπί τής ίδίας άρχής στηρίζεται και ή κατασκευή των δοχείων Thermos, έντός των όποίων φυλάσσονται θερμά ή ψυχρά ύγρά.

Ίδιότητες του ύγρου άτμοσφαιρικού άέρος. Ό ύγρός άτμοσφαιρικός άήρ είναι ύγρον διαυγές όμοιάζον προς τό ύδωρ έκτός του ότι έχει κυανίζουσαν απόχρωσιν, ή όποία καθίσταται έντονωτέρα αύξανόμενης τής περιεκτικότητας του άέρος εις όξυγονον. Η πυκνότης του προσφάτως παρασκευασθέντος ύγρου άέρος είναι 0,91 περίπου, τό δέ σημεϊον ζέσεώς του κυμαίνεται μεταξύ -195°C και -185°C άναλόγως τής περιεκτικότητας αυτού εις άζωτον. Λόγω τής χαμηλής θερμοκρασίας του ύγρου άτμοσφαιρικού άέρος πλειστα συνήθη σώματα φερόμενα έντός αυτού μεταβάλλουν έντελώς τας ιδιότητάς των. Ούτω π.χ. τό καουτσούκ σκληρύνεται και καθίσταται εύθραυστον ως ύαλος. Φρούτα, λαχανικά και γενικώς τρόφιμα καθίστανται τόσο σκληρά, ώστε δύναται νά κονιοποιηθοϋν έντός ίδιου. Τά φύλλα άνθέων σκληρύνονται και καθίστανται λίαν εύθραυστα ως λεπτή ύαλος. Ό μεταλλικός μόλυβδος καθίσταται έλαστικός και ήχητικός. Χημικά, τέλος, άντιδραστήρια, τά όποια είναι λίαν δραστικά εις συνήθεις θερμοκρασίας καθίστανται πρακτικώς άδρανή εις τήν θερμοκρασίαν του ύγρου άέρος.

Έκ τής κλασματικής άποστάξεως του ύγρου άέρος λαμβάνονται σήμεραν βιομηχανικώς κατά μεγάλα ποσά τό όξυγονον και τό άζωτον.

5.4 Κύκλος του άζωτου.

Ός άνεφέρθη, τό άζωτον άποτελεί βασικόν συστατικόν των ζωικών και φυτικών ιστών. Έλάχιστα φυτά, τά Leguminosae (όσπριοειδή: φασόλια, μπιζέλια κ.λπ.) δύναται νά άφομοιώσουν άπ' εύθείας τό έλεύθερον άζωτον τής άτμοσφαιρας μέ τήν βοήθειαν ειδικών βακτηρίων εύρισκομένων εις τας ρίζας των. Τά άλλα όμως φυτά λαμβάνουν

τὸ ἄζωτον ἐκ τοῦ ἐδάφους ὑπὸ μορφὴν νιτρικῶν καὶ ἀμμωνιακῶν ἀλάτων καὶ συνθέτου ἐν συνεχείᾳ τὰς πρωτεΐνας αὐτῶν. Τὰ ζῶα ἀφ' ἑτέρου προσλαμβάνουν τὸ ἄζωτον ὑπὸ τὴν μορφὴν τῶν πρωτεΐνων τρώγοντα φυτὰ ἢ φυτοφάγα ζῶα. Μετὰ τὸν θάνατον τῶν φυτῶν καὶ τῶν ζώων καὶ τὴν σήψιν αὐτῶν καὶ μὲ τὴν βοήθειαν εἰδικῶν βακτηρίων αἱ σύνθετοι πρωτεΐναι των διασπῶνται πρὸς ἀμμωνίαν καὶ ἐνώσεις τοῦ ἀμμωνίου, αἱ ὁποῖαι παραμένουν εἰς τὸ ἔδαφος. Τὰ ἀζωτοβακτηρίδια δὲ ἐπιδροῦν ἐπὶ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν καὶ τὰς μετατρέπουν ἀρχικῶς μὲν εἰς νιτρώδη, ἐν συνεχείᾳ δὲ εἰς νιτρικὰ ἅλατα.

Πέρα τῶν προαναφερθεισῶν μεταβολῶν ἄλλα βακτήρια, καλούμενα *ἀπονιτρωτικά*, ἀφαιροῦν ἄζωτον ἐκ τοῦ ἐδάφους δι' ὀξειδώσεως τῶν ἀμμωνιακῶν ἀλάτων πρὸς ἐλευθέρου ἄζωτον, τὸ ὁποῖον καὶ ἐπιστρέφει εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν. Ἀφ' ἑτέρου μία σημαντικὴ ποσότης τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἄζώτου μετατρέπεται εἰς νιτρικὸν ὄξύ ὑπὸ τῶν ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων κατὰ τὰς καταιγίδας, τὸ ὁποῖον διὰ τοῦ ὕδατος τῆς βροχῆς μεταφέρεται εἰς τὸ ἔδαφος, ὅπου σχηματίζει νιτρικὰ ἅλατα.

Ὑπολογίζεται ὅτι ἄνω τῶν 200 000 τόννων νιτρικοῦ ὀξέος σχηματίζονται διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ καθημερινῶς.

Τέλος ἡ χημικὴ βιομηχανία δεσμεύει ἐκ τοῦ ἀέρος σημαντικὰ ποσὰ ἄζώτου πρὸς ἀμμωνιακὰ καὶ νιτρικὰ ἅλατα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται πρὸς λίπανσιν τῶν ἐδαφῶν.

Διὰ τῶν προαναφερθέντων μηχανισμῶν συμπληροῦται ὁ κύκλος τοῦ ἄζώτου εἰς τὴν φύσιν, ὁ ὁποῖος συνίσταται εἰς τὴν δέσμευσιν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἄζώτου πρὸς ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν καὶ τῶν ζώων καὶ τὴν ἐπαναφορὰν ἐκ νέου, μετὰ τὸν θάνατον αὐτῶν, τοῦ ἄζώτου ὡς ἐλευθέρου ἄζώτου εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν.

5·5 Εὐγενῆ ἀέρια.

Γενικά. Ἡ μηδενικὴ ὁμάς τοῦ περιοδικοῦ συστήματος περιλαμβάνει τὰ στοιχεῖα *ἥλιον* (He), *νέον* (Ne), *ἀργὸν* (A), *κρυπτόν* (Kr), *ξέον* (Xe) καὶ *ραδόνιον* (Rn).

Ὅλα τὰ στοιχεῖα ταῦτα εἶναι ἀέρια καὶ χαρακτηρίζονται ἀπὸ μεγίστην χημικὴν ἀδράνειαν, ὀνομάζονται δὲ *σπάνια* ἢ *εὐγενῆ ἀέρια*.

Μὲ ἐξαίρεσιν τὸ ἥλιον, εἰς τὸ ἄτομον τοῦ ὁποῖου ἡ ἐξωτάτη στιβὰς εἶναι ἡ στιβὰς K καὶ ἡ ὁποῖα φέρει δύο ἠλεκτρόνια, ἡ ἐξωτάτη

στιβάς τῶν ἀτόμων ὄλων τῶν ὑπολοίπων εὐγενῶν ἀερίων εἶναι συμπεπληρωμένη μὲ ὀκτώ ἠλεκτρόνια. Εἰς τὸ γεγονός δὲ αὐτὸ ὀφείλεται καὶ ἡ μεγάλη χημικὴ ἀδράνεια τῶν στοιχείων αὐτῶν.

Ἀνακάλυψις τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὸ 1892 ὁ Lord Rayleigh παρητήρησε μίαν συστηματικὴν διαφορὰν τῆς πυκνότητος μεταξὺ τοῦ ἀζώτου τοῦ παρασκευαζομένου διὰ θερμάνσεως ἀμμωνιακῶν ἀλάτων καὶ τοῦ ἀζώτου τοῦ λαμβανομένου ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Συγκεκριμένως ἡ πυκνότης τοῦ δευτέρου εὐρίσκετο πάντοτε κατὰ 0,47% μεγαλύτερα τῆς πυκνότητος τοῦ πρώτου. Ἡ παρατήρησις αὕτη τὸν ὠδήγησεν εἰς τὴν σκέψιν ὅτι ἐνδεχομένως τὸ ἀζωτον τοῦ ἀέρος συνοδεύεται ὑπὸ ἑνὸς ἀερίου μεγαλύτερας πυκνότητος τῆς τοῦ ἀζώτου. Πρὸς ἀπόδειξιν τῆς ὑποθέσεως αὐτῆς ὁ Ramsay τὸ 1894 διεβίβασε τὸ ἀτμοσφαιρικὸν ἀζωτον ὑπεράνω διαπύρου μαγνήσιου, ὁπότε τὸ μὲν ἀζωτον κατεκρατήθη ὡς ἀζωτοῦχον μαγνήσιον (Mg_3N_2), παρέμεινε δὲ ἓνα ἀέριον χημικῶς ἀδρανές, τὸ ὁποῖον καὶ ὠνόμασεν ἄργον (ἐκ τῆς ἑλληνικῆς λέξεως *ἀργός*, δηλ. ἀδρανῆς).

Ὅλιγα ἔτη βραδύτερον οἱ Rayleigh καὶ Ramsay ἐπέτυχον νὰ ἀπομονώσουν σημαντικὰ ποσὰ ἀργοῦ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως τοῦ ὑγροῦ ἀέρος, γεγονός τὸ ὁποῖον ἐπέτρεψε τὴν ἀνακάλυψιν νέων στοιχείων ἀναλόγων τοῦ ἀργοῦ καὶ συνυπαρχόντων μετ' αὐτοῦ εἰς τὸν ἀέρα. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ εἶναι τὰ νέον, κρυπτόν καὶ ξένον ὀνομασθέντα οὕτως ἐκ τῶν ἑλληνικῶν λέξεων *νέος*, *κρυπτός*, καὶ *ξένος* ἀντιστοίχως. Ἀργότερον ὁ Ramsay ἀνεῦρεν εἰς τὰ ἀέρια τὰ ἐγκεκλεισμένα εἰς τὸ ραδιενεργὸν ὄρυκτον *κλεβίτην* τὸ ἥλιον, τὸ ὁποῖον εἶχε προγενηστέως ἀνακαλυφθῆ φασματοσκοπικῶς ὑπὸ τοῦ Janssen εἰς τὸ φάσμα τοῦ ἡλίου κατὰ τὴν ἔκλειψιν αὐτοῦ τῆς 18ης Αὐγούστου τοῦ 1868, γεγονός εἰς τὸ ὁποῖον ὀφείλει καὶ τὴν ὀνομασίαν του. Τὸ ἥλιον συνυπάρχει ἐπίσης εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα μετὰ τῶν ἄλλων εὐγενῶν ἀερίων.

Γενικαὶ ιδιότητες τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὰ εὐγενῆ ἀέρια εἶναι ὅλα μονοατομικὰ καὶ ἄχρωα. Διαλύονται ἐλάχιστα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ὑγροποιοῦνται εἰς λίαν χαμηλὰς θερμοκρασίας. Ὡς ἀνεφῆρη, λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ ἔξωτερικὴ ἠλεκτρονικὴ στιβάς τῶν ἀτόμων των εἶναι πλήρης, τὰ στοιχεῖα ταῦτα εἶναι χημικῶς ἀδρανῆ.

Ὑπὸ ὠρισμένας πάντως συνθήκας κατέστη δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς ἐνώσεων τῶν εὐγενῶν ἀερίων, ὡς π.χ. τοῦ ἡλίου μετὰ τοῦ βολ-

φραμίου (WHe_2) καὶ τοῦ ὑδραργύρου (HgHe), φθοριούχων καὶ ὀξυφθοριούχων ἐνώσεων τοῦ ξένου (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_2 , XeOF_4), ὀξειδίων τοῦ ξένου (XeO_2 καὶ XeO_4) κ.ἄ., καθὼς καὶ κρυσταλλικῶν ἐνύδρων, ὡς π.χ. τοῦ κρυπτοῦ ($\text{Kr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) καὶ ξένου ($\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ καὶ $\text{Xe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Παρασκευὴ τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὰ εὐγενῆ ἀέρια λαμβάνονται δι' ἀποχωρισμοῦ αὐτῶν ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος· κυρίως παρασκευάζονται καὶ χρησιμοποιοῦνται τὸ ἀργόν, τὸ ἥλιον καὶ τὸ νέον.

Οὕτω τὸ ἀργόν λαμβάνεται ἐκ τοῦ ἀέρος διὰ διαβιβάσεως αὐτοῦ διὰ μίγματος ἀποτελουμένου ἐξ ἐννέα μερῶν βάρους ἀνθρακασβεστίου (CaC_2) καὶ ἐνὸς χλωριούχου ἀσβεστίου (CaCl_2) θερμαινομένου εἰς 800°C ἐντὸς σιδηρῶν κεράτων.

Κατὰ τὴν διαβίβασιν τὸ ἄζωτον ἀπορροφεῖται ὑπὸ τοῦ ἀνθρακασβεστίου πρὸς κυαναμίδην τοῦ ἀσβεστίου (CaCN_2), τὸ δὲ ὀξυγόνον μετατρέπεται πρὸς διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ κατακρατεῖται διαβιβαζόμενον μέσω διαλύματος καυστικοῦ καλίου. Τὸ παραμένον προϊόν, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ἀργόν καὶ τὰ ἄλλα εὐγενῆ ἀέρια, ὑγροποιεῖται καὶ ἐξατμίζεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὑγροῦ ἀέρος. Κατ' ἀρχὰς ἐξατμίζονται τὸ ἥλιον καὶ τὸ νέον, ἐν συνεχείᾳ δὲ τὸ ἀργόν, ἐνῶ τὸ κρυπτόν καὶ τὸ ξένον παραμένουν.

Τὸ ἀργόν λαμβάνεται ἐπίσης καὶ ἐκ τοῦ ὑγροῦ ὀξυγόνου, τὸ ὁποῖον περιέχει 3% περίπου ἀργοῦ.

Τὸ ἥλιον ἀφ' ἑτέρου πλὴν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος ἀπαντᾷ εἰς διάφορα εἶδη φυσικῶν ἀερίων (εἰς ἀναλογίαν 0,01 ἕως 8%) ἰδίως τῶν περιοχῶν τοῦ Texas, Kansas κ.ἄ. τῶν Ἑνωμένων Πολιτειῶν, ἐκ τῶν ὁποίων καὶ λαμβάνεται βιομηχανικῶς. Πρὸς τοῦτο ἀφαιρεῖται κατ' ἀρχὰς ἐκ τοῦ φυσικοῦ ἀερίου τὸ διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος, τὸ δὲ ὑπόλοιπον διαβιβάζεται διὰ ψυκτικῆς στήλης, ὅπου τὰ ἄλλα ἀέρια πλὴν τοῦ ἄζωτου, τοῦ ἡλίου καὶ τοῦ μεθανίου ὑγροποιοῦνται. Ἐν συνεχείᾳ δι' ἐπανειλημμένων συμπίεσεων τοῦ μίγματος εἰς 100 ἀτμοσφαιράς καὶ ἐκτονώσεων λαμβάνεται εἰς -200°C ἥλιον καθαρότητος 99% δυνάμενον νὰ καθαρισθῆ ἔτι περαιτέρω δι' ἐνεργοῦ ἄνθρακος, ὁ ὁποῖος εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν -190°C ἀπορροφεῖ ὅλα τὰ ἄλλα εὐγενῆ ἀέρια πλὴν τοῦ ἡλίου.

Χρήσεις τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Τὸ ἀργόν χρησιμοποιεῖται πρὸς

πλήρωσιν τῶν ἠλεκτρικῶν λαμπτήρων, τῶν ὁποίων τὸ νῆμα πυρακτώσεως εἶναι βολφράμιον, πρὸς περιορισμὸν τῆς ἑξατμίσεως τοῦ μετάλλου ἐκ τοῦ πυρακτωμένου νήματος, γεγονός τὸ ὁποῖον ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν αὔξησιν τῆς ζωῆς τοῦ λαμπτήρος. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν δημιουργίαν ἀδρανοῦς ἀτμοσφαιρας κατὰ τὴν αὐτογενῆ συγκόλλησιν τῶν μετάλλων.

Τὸ ἥλιον χρησιμοποιεῖται λόγῳ τῆς ἐλαφρότητός του καὶ διότι δὲν ἀναφλέγεται διὰ τὴν πλήρωσιν ἀεροστάτων καὶ μπαλονίων. Λόγῳ τῆς χαμηλῆς θερμοκρασίας του τὸ ὑγρὸν ἥλιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὰ ἐργαστήρια διὰ τὴν ἐπίτευξιν λίαν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν.

Τὸ ἥλιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὰ νοσοκομεῖα μετ' ἀναισθητικῶν διὰ τὴν θεραπείαν τοῦ ἀσθματος καὶ ἄλλων παθήσεων τοῦ ἀναπνευστικοῦ συστήματος.

Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ἀντὶ τοῦ ἀζώτου εἰς τὴν κατασκευὴν τεχνητοῦ ἀέρος διὰ τοὺς δύτες, λόγῳ τοῦ ὅτι δὲν διαλύεται εἰς τὸ αἷμα. Παλαιότερον ἢ ἔκλυσις ἐκ τοῦ αἵματος τοῦ διαλελυμένου εἰς αὐτὸ ἀζώτου, ὅταν οἱ δύτες ἐφέροντο ταχέως εἰς τὴν ἐπιφάνειαν, ἐπροκάλει σοβαρὰς ἐνοχλήσεις, συχνὰ δὲ θανατηφόρους.

Τὸ ἥλιον ἐπίσης χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ψῦξιν γεννητριῶν μηχανῶν καὶ ὡς ἀτμόσφαιρα διὰ τὴν ψῦξιν τῶν μετάλλων λόγῳ τῆς μικρᾶς διαλυτότητός του εἰς αὐτά.

Τὸ νέον χρησιμοποιεῖται εἰς τοὺς λαμπτήρας φωτεινῶν διαφημίσεων, καθ' ὅσον, ὅταν εὐρίσκεται ἐντὸς σωλῆνων ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν (2mmHg) καὶ λάβη χώραν σχηματισμὸς ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων, δίδει ὠραῖον πορτοκαλέρυθρον χρῶμα. Διὰ τὴν ἰδίαν χρῆσιν ἐπιτυγχάνονται διάφοροι χρωματισμοὶ διὰ χρησιμοποίησεως σωλῆνων περιεχόντων μίγματα εὐγενῶν ἀερίων καὶ συνήθως ὑδράργυρον. Οὕτω λαμπρὸν λευκὸν χρῶμα ἐπιτυγχάνεται διὰ μίγματος νέου, ἀργοῦ καὶ ὑδραργύρου, βαθὺ κυανοῦν διὰ μίγματος ἀργοῦ καὶ ὑδραργύρου, πράσινον δι' ἀργοῦ ἐντὸς σωλῆνος ἀπὸ ἠλεκτρον, χρυσοῦν δι' ἡλίου ἐντὸς κιτρίνου σωλῆνος κ.ἄ.

5·6 Φωσφόρος (P).

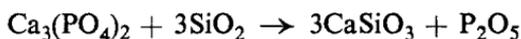
Ἱστορικόν. Ἡ ὀνομασία τοῦ φωσφόρου προέρχεται ἐκ τῶν ἑλληνικῶν λέξεων *φῶς* καὶ *φέρω*. Διὰ πρώτην φοράν παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Brand (1674) δι' ἀποστάξεως ἀπουσία ἀέρος τοῦ ξηροῦ

υπολείμματος τῶν οὕρων. Κατὰ τὴν πύρωσιν τὰ φωσφορικά ἄλατα τῶν ὀστέων μετατρέπονται εἰς μεταφωσφορικά, τὰ ὁποῖα ἐν συνεχείᾳ ἀνάγονται πρὸς φωσφόρον ἐκ τοῦ ἀνθρακος τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τῶν οὕρων. Ἡ παρασκευὴ τοῦ φωσφόρου ἐκ τῶν ὀστέων ὀφείλεται εἰς τὸν Scheele, ἡ δὲ διαπίστωσις τῆς στοιχειακῆς φύσεως τοῦ φωσφόρου εἰς τὸν Lavoisier.

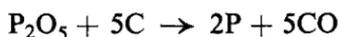
Προέλευσις. Δὲν ἀπαντᾷ ἐλεύθερος. Εἰς τὸν στερεὸν φλοιὸν τῆς γῆς ἀπαντᾷ ὑπὸ μορφήν ὀρυκτῶν, κυριώτερα τῶν ὁποίων εἶναι ὁ ἀπατίτης ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$), ὁ χλωριαπατίτης ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$) καὶ ὁ φωσφορίτης ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Ὁ φωσφόρος ἀπαντᾷ εἰς τοὺς ζωικούς καὶ φυτικούς ἰστούς. Ὑπὸ μορφήν λεκυθινῶν ἀπαντᾷ εἰς τὸν ἐγκέφαλον, τὸ αἷμα, τὰ νεῦρα, τὸ κίτρινον τῶν ὠδῶν κ.ά. Τὰ ὀστᾶ περιέχουν 58% περίπου φωσφορικοῦ ἄσβεστιοῦ ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Παρασκευὴ. Βιομηχανικῶς εἰς μεγάλην κλίμακα ὁ φωσφόρος παρασκευάζεται διὰ θερμάνσεως μίγματος φωσφορικῶν ὀρυκτῶν (π.χ. φωσφορίτου, ἀπατίτου) μὲ κῶκ καὶ ἄμμον εἰς ἠλεκτρικὰς καμίνους θερμαινομένας διὰ βολταϊκοῦ τόξου μεταξὺ ἠλεκτροδίων ἐξ ἀνθρακος (ὑπὸ ρεύματος 5000 ἕως 30 000 Amp καὶ 150 ἕως 300 Volts εἰς 1500° C περίπου), ὅπου τὸ διοξειδίου τοῦ πυριτίου ἀντικαθιστᾷ τὸ πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου λόγω τῆς πτητικότητός του:



Ὁ ἀνθραξ τοῦ κῶκ ἐν συνεχείᾳ ἀνάγει τὸ πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου πρὸς φωσφόρον, ὁ ὁποῖος ἀποστᾶζει:

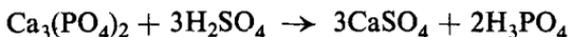


Οἱ ἄτμοι τοῦ φωσφόρου μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ κονιορτοῦ, τὸν ὁποῖον παρασύρουν (δι' ἠλεκτροστατικῆς καθιζήσεως), συμπυκνοῦνται ὑπὸ τὸ ὕδωρ ὡς λευκὸς φωσφόρος. Ὁ οὕτω λαμβανόμενος φωσφόρος δὲν ἔχει ἀνάγκην περαιτέρω καθάρσεως, καθ' ὅσον μετατρέπεται πρὸς πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου (P_2O_5) διὰ καύσεως καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς ἄλλας ἐνώσεις τοῦ φωσφόρου, ὡς τὰ φωσφορικά ἄλατα, μορφήν ὑπὸ τὴν ὁποῖαν κυρίως χρησιμοποιεῖται.

Εἰς τὰς εἰδικὰς χρήσεις, διὰ τὰς ὁποίας ἀπαιτεῖται καθαρὸς φωσφόρος, ὁ βιομηχανικῶς λαμβανόμενος λευκὸς φωσφόρος δύναται νὰ

καθαρισθή περαιτέρω εις τὸ ἐργαστήριον διὰ τήξεως αὐτοῦ ὑπὸ διαλύματος χρωμικοῦ ὀξέος ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$), ὁπότε ὀξειδοῦνται ὅλαι αἱ εἰς τὸν φωσφόρον περιεχόμενοι προσμίξεις.

Ἡ παλαιὰ μέθοδος παρασκευῆς φωσφόρου ἐκ τῶν ὀστῶν συνίστατο εἰς τὴν καῦσιν τῶν ὀστῶν καὶ κατεργασίαν τῆς τέφρας αὐτῶν μετὰ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος πρὸς μετατροπὴν τοῦ φωσφορικοῦ ἄσβεστιοῦ τοῦ περιεχομένου εἰς τὴν τέφραν πρὸς φωσφορικὸν ὄξύ :



Τὸ λαμβανόμενον φωσφορικὸν ὄξύ, μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀδιαλύτου θειικοῦ ἄσβεστιοῦ, ἐξατμίζεται μέχρι σιροπιώδους συστάσεως. Ἐν συνεχείᾳ τὸ φωσφορικὸν ὄξύ θερμαίνεται διὰ νὰ μετατραπῆ πρὸς μεταφωσφορικὸν ὄξύ (HPO_3), τὸ ὁποῖον ἀνάγεται ὑπὸ τοῦ ἀνθρακος πρὸς φωσφόρον :



ὁ ὁποῖος συμπυκνοῦται πρὸς λευκὸν φωσφόρον ὑπὸ τὸ ὕδωρ.

Ἰδιότητες. Φυσικαὶ - Χημικαί.

α) *Λευκὸς φωσφόρος.* Εἶναι ἡ μορφή αὐτοῦ ἢ λαμβανομένη κατὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν του.

Ἀποτελεῖ στερεὸν ὑποκίτρινον, διαφανές, κρυσταλλικόν. Ἔχει πυκνότητα 1,83, τήκεται εἰς 44⁰ C καὶ ζέει εἰς 287⁰ C. Καίεται εἰς τὸν ἀέρα εἰς τοὺς 30⁰ C, διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν φυλάσσεται ὑπὸ τὸ ὕδωρ.

Ἡ πυκνότης τῶν ἀτμῶν του κάτω τῶν 800⁰ C ἀντιστοιχεῖ εἰς P₄, ἐνῶ ἄνω τῶν 800⁰ C εἰς P₂. Ὁ λευκὸς φωσφόρος εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ, ἐνῶ διαλύεται εἰς τὸν θειοῦχον ἀνθρακα (CS₂), τὸ βενζόλιον, τὸ τερεβινθέλαιον κ.ά.

Κατὰ τὴν ἐκθεσίν του εἰς τὸν ἀέρα ἢ τὸ ὀξυγόνον, εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, ὀξειδοῦται μετὰ σχηματισμοῦ λευκῶν ἀτμῶν καὶ πρᾶσινωπῆς φλογὸς ὄρατῆς εἰς τὸ σκότος (φωσφορισμός). Θερμαινόμενος εἰς τὸν ἀέρα καίεται εἰς 30⁰ C πρὸς πεντοξείδιον φωσφόρου (P₂O₅).

Ὁ φωσφόρος ἀντιδρᾷ ζωηρῶς μετὰ τῶν ἀλογόνων σχηματίζων τρι- καὶ πεντα-ἀλογονούχους ἐνώσεις. Ἐνοῦται ζωηρῶς μετὰ τοῦ θείου σχηματίζων θειούχους ἐνώσεις καὶ μετὰ πλείστων μετάλλων σχηματίζων φωσφορούχους ἐνώσεις.

Λόγω τῆς εὐκολίας, μετὰ τῆς ὁποίας ὀξειδοῦται, συμπεριφέρεται ὡς ἀναγωγικόν. Οὕτως ἀνάγει τὸ νιτρικόν ὀξύ καὶ διαλύματα ἀλάτων, ὡς τοῦ χαλκοῦ, ἀργύρου καὶ χρυσοῦ πρὸς μέταλλα. Ἀντιδρᾷ ἐπίσης μετὰ τῶν θερμῶν διαλυμάτων καυστικῶν ἀλκαλιῶν σχηματίζων *φωσφίνην* (PH_3).

Ὁ λευκὸς φωσφόρος καὶ οἱ ἀτμοὶ του εἶναι λίαν δηλητηριώδεις. Ἡ θανατηφόρος δόσις αὐτῶν εἶναι 0,15 g. Εἰς περιπτώσεις δὲ δηλητηριάσεως ἐκ φωσφόρου δίδεται ἀρχικῶς θεικὸς χαλκὸς ὡς ἐμετικόν, ἐν συνεχείᾳ δὲ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἢ ὑπερμαγγανικόν κάλιον.

β) *Ἐρυθρὸς φωσφόρος*. Διὰ θερμάνσεως τοῦ λευκοῦ φωσφόρου ἀπουσία ἀέρος ἢ εἰς ἀδρανῆ ἀτμόσφαιραν καὶ εἰς 230⁰ ἕως 250⁰ C, ἰδίως παρουσία ἰχθῶν ἰωδίου ὡς καταλύτου, μετατρέπεται πρὸς ἐρυθρὰν μᾶζαν, τὸν ἐρυθρὸν φωσφόρον. Ὁ ἐρυθρὸς φωσφόρος εἶναι ἢ σταθερωτέρα μορφή τοῦ φωσφόρου.

Διὰ θερμάνσεως εἰς τὸν ἀέρα ἀναφλέγεται εἰς τοὺς 260⁰ C. Ἔχει πυκνότητα 2,15 ἕως 2,35 καὶ ἐξαχνοῦται εἰς 450⁰ C. Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸν θειοῦχον ἄνθρακα, τὴν ἀλκοόλην καὶ τὸ βενζόλιον.

Εἶναι πολὺ ὀλιγώτερον δραστικὸς ἀπὸ χημικῆς πλευρᾶς ἀπὸ τὸν λευκὸν φωσφόρον.

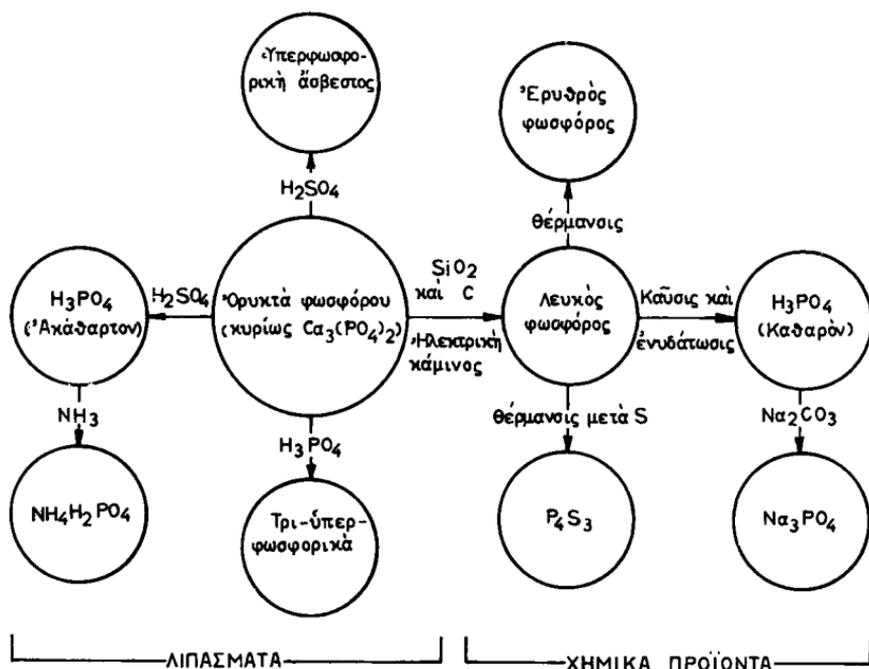
γ) *Ἄλλαι ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ φωσφόρου*. Διὰ ζωηρᾶς θερμάνσεως φωσφόρου μετὰ μολύβδου ἐντὸς κλειστοῦ σωλῆνος καὶ διαλύσεως ἐν συνεχείᾳ τοῦ μολύβδου εἰς ὀξύ ὁ φωσφόρος λαμβάνεται ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ *ἰώδους* ἢ *μεταλλικοῦ φωσφόρου* (πυκνότητος 2,33).

Κατὰ τὴν συμπίεσιν λευκοῦ φωσφόρου εἰς 35 000 ἀτμοσφαιρᾶς ἢ διὰ θερμάνσεως εἰς 200⁰ C ὑπὸ πίεσιν 12 000 ἀτμοσφαιρῶν ὁ φωσφόρος μετατρέπεται εἰς *μέλανα* φωσφόρον (πυκνότητος 2,70). Δι' ἀποστάξεως αἱ ἀλλοτροπικαὶ αὐταὶ μορφαί, καθὼς καὶ ὁ ἐρυθρὸς φωσφόρος μετατρέπονται πρὸς λευκὸν φωσφόρον.

Χρήσεις τοῦ φωσφόρου. Ἡ κυριωτέρα χρῆσις τοῦ φωσφόρου εἶναι ἡ βιομηχανικὴ παρασκευὴ τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος καὶ τῶν φωσφορικῶν ἀλάτων, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὡς λιπάσματα, ὡς πρόσθετα εἰς τρόφιμα (π.χ. *baking powder*, τυρός, παιδικαὶ τροφαί, σοκολάται κ.ἄ.), ὡς ἀπορρυπαντικά, ὡς μέσα ἀποσκληρύνσεως τοῦ ὕδατος, εἰς τὴν βαφικὴν καὶ τὴν ὑφαντουργίαν, εἰς τὴν κατεργασίαν τῶν μετάλλων καὶ τὴν παρασκευὴν κραμάτων. Ὁ φωσφόρος ἐχρησιμοποίηθη ἐπίσης διὰ πολεμικοὺς σκοποὺς πρὸς δημιουργίαν προπε-

τασμάτων καπνοῦ καὶ τὴν κατασκευὴν ἐμπρηστικῶν βομβῶν. Εἰς τὸ σχῆμα 5·6 α παρίστανται τὰ κυριώτερα λιπάσματα καὶ χημικὰ προϊόντα τὰ λαμβανόμενα ἐκ τῶν ὀρυκτῶν τοῦ φωσφόρου.

Πυρεῖα: Κατὰ τὸν περασμένον αἰῶνα ὁ φωσφόρος ἐχρησιμοποιεῖτο ἀποκλειστικῶς σχεδὸν διὰ τὴν παρασκευὴν πυρεῖων.

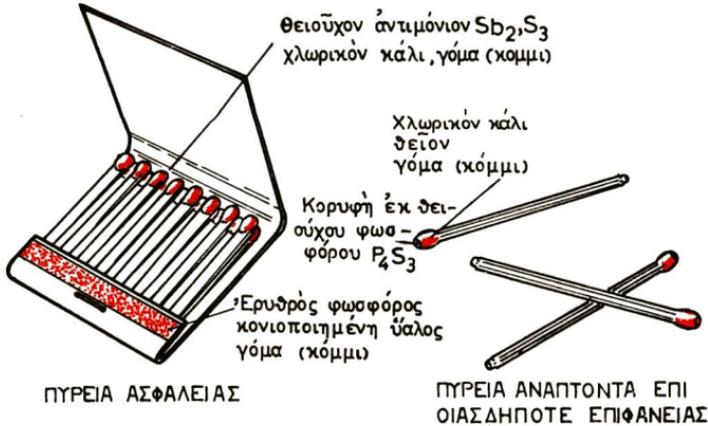


Σχ. 5·6 α.

Τὰ κυριώτερα λιπάσματα καὶ χημικὰ προϊόντα τὰ λαμβανόμενα ἐξ ὀρυκτῶν φωσφόρου.

Ἀπὸ τοῦ 1840 παρεσκευάζοντο πυρεῖα, τῶν ὀπείων ἡ κεφαλὴ ἀπετελεῖτο ἐκ μίγματος λευκοῦ φωσφόρου, χλωρικοῦ καλίου, θείου καὶ γόμας, ἀνεφλέγοντο δὲ διὰ τριβῆς ἐπὶ ἐπιφανείας φερούσης λεπτὴν ἄμμον. Λόγω τῆς παρουσίας εἰς αὐτὰ τοῦ λευκοῦ φωσφόρου, ὁ ὀπιοῦς εἶναι δηλητηριώδης, κατεβλήθη προσπάθεια ἀντικαταστάσεως αὐτοῦ. Τὰ *πυρεῖα ἀσφαλείας* (safety matches), τὰ ὀπεία ἀντικατέστησαν τὰ ἀρχικὰ πυρεῖα, δὲν περιέχουν φωσφόρον (σχ. 5·6 β). Ἡ κεφαλὴ των ἀποτελεῖται ἐκ μίγματος χλωρικοῦ καλίου, διχρωμικοῦ καλίου, θείου, τριοξειδίου τοῦ σιδήρου, ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου, κονιοποιη-

μένης ύαλου και γόμας, αναφλέγονται δὲ διὰ τριβῆς ἐπὶ ἐπιφανείας ἀποτελουμένης ἀπὸ ἐρυθρὸν φωσφόρον, θειοῦχον ἀντιμόνιον, κονιοποιημένην ὕαλον και γόμαν. Τὰ πυρεῖα τέλος, τὰ ὁποῖα ἀναφλέγονται προστριβόμενα ἐπὶ οἰασδήποτε ἀνωμάλου ἐπιφανείας, ἀποτελοῦνται ἀπὸ μίγμα θειοῦχου φωσφόρου (P_4S_3) και χλωρικοῦ καλίου ἢ πυρολουσίτου, ὀξειδίου τοῦ σιδήρου, κονιοποιημένης ὕαλου και γόμας.



Σχ. 5·6β.

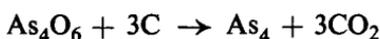
Σύστασις τῶν πυρείων.

5·7 Άρσενικόν (As).

Ἱστορικόν. Αἱ ἐνώσεις ἀρσενικοῦ ἦσαν γνωσταὶ ἀπὸ παλαιότητας ἐποχῆς. Ἡ κιτρίνη σανδαράχη (As_2S_3) ἀναφέρεται ὑπὸ τοῦ Διοσκουρίδου, τοῦ Γαληνοῦ κ.ἄ. Τὸ μεταλλικὸν ἀρσενικόν και τὸ ὀξειδίου τοῦ ἀρσενικοῦ (As_4O_6) ἦσαν γνωστὰ εἰς τοὺς ἀλχημιστάς. Ὁ Παράκελσος δὲ εἰσήγαγε κατὰ τὸν 16ον αἰῶνα τὰς ἐνώσεις τοῦ ἀρσενικοῦ εἰς τὴν ἱατρικὴν.

Προέλευσις. Ἐλεύθερον τὸ ἀρσενικόν ἀπαντᾷ κατὰ μικρὰ ποσά. Τὰ κυριώτερα τῶν ὀρυκτῶν του εἶναι ἡ ἐρυθρὰ σανδαράχη (As_2S_2), ἡ κιτρίνη σανδαράχη (As_2S_3) και ὁ ἀρσеноπυριτίης ($FeAsS$). Ἄπαντᾷ ἐπίσης ἠνωμένον μετὰ τοῦ κοβαλτίου, νικελίου και μολύβδου.

Παρασκευή. Τὸ ἀρσενικόν παρασκευάζεται διὰ φρύξεως τῶν ἀρσеноπυριτῶν ἢ ἄλλων ὀρυκτῶν πλουσιῶν εἰς ἀρσενικόν, ὅποτε τοῦτο μετατρέπεται εἰς ὀξειδίου τοῦ ἀρσενικοῦ (As_4O_6), τὸ ὁποῖον ἀνάγεται ὑπὸ ἀνθρακος:



Δύναται ἐπίσης νὰ ληφθῆ δι' ἀποστάξεως, ἀπουσία ἀέρος, τοῦ ἀρσενοπυρίτου :



ὁπότε τὸ ἀρσενικόν ἀποστάζει καὶ συλλέγεται διὰ συμπυκνώσεως τῶν ἀτμῶν του.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ ἀρσενικόν ἀπαντᾷ εἰς τρεῖς ἀλλοτροπικὰς μορφάς.

i) Τὸ *τεφρόχρουν* ἢ *γ-ἀρσενικόν*, τὸ ὁποῖον εἶναι ἡ κοινὴ μορφή τοῦ ἀρσενικοῦ. Κρυσταλλοῦται εἰς ἑξαγωνικὰ ρομβόεδρα καὶ ἔχει μεταλλικὴν λάμπην.

ii) Τὸ *μέλαν* ἢ *β-ἀρσενικόν*, ἄμορφον μέλαν στερεόν, λαμβανόμενον διὰ θερμάνσεως τῆς προηγουμένης μορφῆς εἰς ρεῦμα ὑδρογόνου.

iii) Τὸ *κίτρινον* ἢ *α-ἀρσενικόν*, κρυσταλλικόν, κίτρινον, ρομβοεδρικής μορφῆς, λαμβανόμενον δι' ἀποτόμου ψύξεως τῶν ἀτμῶν ἀρσενικοῦ.

Τὸ ἀρσενικόν ἀποστάζει ἄνω τῶν 450° C ἄνευ τήξεως. Τήκεται ὁμως ὑπὸ πίεσιν εἰς τοὺς 814° C. Ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ φωσφόρου οἱ ἀτμοὶ τοῦ ἀρσενικοῦ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν τύπον As_4 , ἐνῶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας εἰς As_2 .

β) *Χημικαί.* Τὸ ἀρσενικόν εἶναι σταθερὸν εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Θερμαινόμενον ὁμως καίεται πρὸς τριοξειδίον (As_4O_6). Προσβάλλεται εὐκόλως ὑπὸ τοῦ φθορίου καὶ χλωρίου σχηματίζον AsF_3 καὶ AsCl_3 ἀντιστοίχως. Ἐν θερμῷ προσβάλλεται καὶ ὑπὸ τοῦ βρωμίου. Συντηκόμενον μετὰ πλείστων μετάλλων παρέχει ἀρσενικοῦχα παράγωγα.

Ἐν ἐπαφῇ μὲ ὑδρογόνον κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς παρασκευῆς του τόσοσιν τὸ ἀρσενικόν ὅσον καὶ αἱ ἐνώσεις του μετατρέπονται πρὸς ἀρσίνην (AsH_3).

Ἐναντι τῶν ὀξέων τὸ ἀρσενικόν συμπεριφέρεται ὡς ἀμέταλλον, καθ' ὅσον προσβάλλεται μόνον ὑπὸ τῶν ὀξειδωτικῶν ὀξέων (νιτρικόν, πυκνὸν θεικόν) μετατρέπόμενον πρὸς ὀξειδία As_4O_6 ἢ As_2O_5 . Τόσων τὸ τριοξειδίον ὅσον καὶ τὸ πεντοξειδίον τοῦ ἀρσενικοῦ διαλυόμενα εἰς τὸ ὕδωρ παρέχουν ὄξινον ἀντίδρασιν λόγῳ σχηματισμοῦ ἀρσενικώδους ὀξέος (H_3AsO_3) καὶ ἀρσενικοῦ ὀξέος (H_3AsO_4) ἀντι-

στοίχως, τὰ ἄλατα τῶν ὁποίων, ἄρσενικώδη (π.χ. Na_3AsO_3) καὶ ἄρσενικικά, (π.χ. Na_3AsO_4), εἶναι σταθερά.

Τὸ ἄρσενικόν εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὰ διαλύματα τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων, ἀντιδρᾶ ὁμως μετὰ τῶν τηγμάτων τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων σχηματίζον ἄρσενικώδη ἄλατα καὶ ὑδρογόνον :



Χρήσεις. Τὸ ἄρσενικόν χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν κραμάτων, λόγῳ τοῦ ὅτι εἰς μικρὰ ποσὰ προσδίδει εἰς αὐτὰ λάμπιν, ἀντοχὴν καὶ σκληρότητα. Οὕτως εἰς ἀναλογία 0,5% εἰς τὸν μόλυβδον παρέχει τὸ σκληρὸν κρᾶμα, ἐκ τοῦ ὁποίου εἶναι κατεσκευασμένοι οἱ χόνδροι (σκᾶγια).

Αἱ ἐνώσεις τοῦ ἄρσενικοῦ χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων, τὴν βυρσοδεψίαν, τὴν ὑαλουργίαν, τὴν παρασκευὴν σμάλτων, τὴν συντήρησιν τοῦ ξύλου κ.ἄ.

Αἱ ἐνώσεις τοῦ ἄρσενικοῦ εἶναι λίαν δηλητηριώδεις.

Μικραὶ πάντως δόσεις ἄρσενικοῦ χρησιμοποιοῦνται ὡς τονωτικά φάρμακα τοῦ ὄργανισμοῦ. Ἐνώσεις ἄρσενικοῦ χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης ὡς φάρμακα (606) καὶ εἰς τὴν γεωργίαν διὰ τὴν καταστροφὴν βλαβερῶν ζιζανίων, ἐντόμων καὶ σκωλήκων.

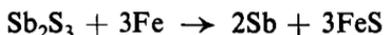
5 · 8 Ἀντιμόνιον (Sb).

Ἱστορικόν. Ἡ χρησιμοποίησις ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς τοῦ θείουχου ἀντιμονίου (Sb_2S_3) διὰ τὴν μέλαιναν βαφὴν τῶν βλεφαρίδων ἀναφέρεται εἰς τὴν Βίβλον καθὼς καὶ ὑπὸ τοῦ Διοσκουρίδου καὶ Πλινίου. Τόσον τὸ ἀντιμόνιον ὅσον καὶ αἱ ἐνώσεις του ἐχρησιμοποιοῦντο ὑπὸ τῶν ἀλχημιστῶν. Ἡ παρασκευὴ τοῦ μεταλλικοῦ ἀντιμονίου καθὼς καὶ αἱ ιδιότητες αὐτοῦ περιγράφονται ὑπὸ τοῦ Βασιλείου Βαλεντίνου, Βενεδικτίνου μοναχοῦ.

Προέλευσις. Τὸ ἀντιμόνιον ἀνευρίσκεται ἐλεύθερον κατὰ μικρὰ ποσὰ εἰς Βόρνεο, Σιβηρίαν κ.ἄ. Τὸ κυριώτερον τῶν ὄρυκτῶν του εἶναι ὁ στιβνίτης ἢ ἀντιμονίτης (Sb_2S_3), μέλαν μεταλλικῆς λάμπης ἀπαντῶν κυρίως εἰς τὴν Βόρνεο, Ἰαπωνίαν, Καναδᾶν καὶ Καλιφόρνιαν. Ἀπαντᾷ ἐπίσης καὶ ὑπὸ μορφήν βαλεντινίτου (Sb_2O_3) καὶ σπανιώτερον ὡς σερβανίτης (Sb_2O_4), πυραργυρίτης (Ag_3SbS_3) κ.ἄ.

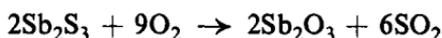
Παρασκευὴ. Τὸ ἀντιμόνιον ἐξάγεται κυρίως ἐκ τοῦ ἀντιμονίου.

Διὰ τήξεως τοῦ ὀρυκτοῦ (σ.τ. 590⁰ C) ὁ ἀντιμόνιτης ἀποχωρίζεται τῶν γαιωδῶν προσμίξεων αὐτοῦ. Ἐν συνεχείᾳ θερμαίνεται μετὰ σιδήρου:



ὁπότε σχηματίζεται ἀντιμόνιον καὶ θειοῦχος σίδηρος, ὁ ὁποῖος ἐπιπλέει τοῦ τετηγμένου ἀντιμονίου καὶ ἀποχωρίζεται αὐτοῦ.

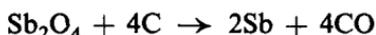
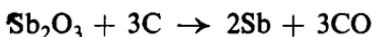
Ἄλλη μέθοδος ἐξαγωγῆς τοῦ ἀντιμονίου, ἐφαρμοζομένη εἰς τὰ πτωχὰ κυρίως ὀρυκτὰ αὐτοῦ, εἶναι ἡ φρυξίς καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ ἀναγωγή. Κατὰ τὴν φρυξίς τὸ ἀντιμόνιον μετατρέπεται εἰς ὀξειδίων (Sb_2O_3 ἢ Sb_2O_4), παραμένει δὲ καὶ ὀλίγον θειοῦχον ἀντιμόνιον (Sb_2S_3):



ἢ



Τὸ προϊόν τῆς φρυξίσεως ἀναμιγνύεται μετ' ἀνθρακος καὶ ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ θερμαίνεται ἐντὸς χωνευτηρίων, ὁπότε λαμβάνει χώραν ἀναγωγή τῶν ὀξειδίων καὶ τοῦ μὴ ὀξειδωθέντος θειοῦχου ἀντιμονίου πρὸς ἀντιμόνιον:



Πρὸς κάθαρσίν του τὸ κατὰ τὰς ἀνωτέρω μεθόδους λαμβανόμενον ἀντιμόνιον τήκεται κατ' ἐπανάληψιν μετὰ νιτρικοῦ καλίου πρὸς ὀξειδωσίν τῶν ὑπαρχουσῶν εἰς αὐτὸ προσμίξεων πρὸς σκωρίαν εὐκόλως ἀποχωριζομένην.

Ἀπολύτως καθαρὸν ἀντιμόνιον λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ ἀντιμόνιον εἶναι ἀργυρόλευκον, σκληρόν, εὐθραυστον, εὐκόλως κονιοποιούμενον μέταλλον, πυκνότητος 6,68, τηκόμενον εἰς 630⁰ C καὶ ζέον εἰς 1440⁰ C. Ἡ πυκνότης τῶν ἀτμῶν του ἀντιστοιχεῖ περισσότερον πρὸς τὸν τύπον Sb_2 . Πλήν τῆς μορφῆς αὐτῆς τοῦ ἀντιμονίου, ἡ ὁποία εἶναι γνωστὴ ὡς *κρυσταλλικὸν* ἢ *ρομβοεδρικὸν* ἢ *β-ἀντιμόνιον*, ὑπάρχουν καὶ ἄλλαι ἄλλοτροπικαὶ μορφαὶ τοῦ ἀντιμονίου. Αὗται εἶναι τὸ *κίτρινον* ἢ *α-ἀντιμόνιον*, ἄμορφον, διαλυτὸν εἰς τὸν θειοῦχον ἀνθρακα, σταθερὸν εἰς χαμηλὰς

θερμοκρασίας. Ἄνω τῶν -90°C μετατρέπεται πρὸς μέλαν ἀντιμόνιον, τὸ ὁποῖον εἶναι ἄμορφος μέλαινα κόνις. Ὑπάρχει ἐπίσης καὶ τὸ ἐκρηκτικὸν ἀντιμόνιον, λίαν ἀσταθῆς ἄλλοτροπικὴ μορφή τοῦ ἀντιμονίου λαμβανομένη δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος τριχλωριούχου ἀντιμονίου εἰς ὑδροχλωρίον καὶ ἡ ὁποία ἐκρήγνυται εἰς 200°C .

β) *Χημικαί.* Τὸ ἀντιμόνιον ἐνοῦται μετὰ πλείστων σωμάτων, ὡς τὰ ἀλογόνα, τὸ θεῖον, ὁ φωσφόρος, τὸ ἀρσενικόν. Εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν δὲν ὀξειδοῦται εἰς τὸν ἀέρα, ἀλλὰ διατηρεῖ τὴν μεταλλικὴν στιλπνότητά του. Διὰ θερμάνσεως ὁμως καίεται μὲ κυανίζουσαν φλόγα πρὸς τριοξείδιον τοῦ ἀντιμονίου (Sb_2O_3).

Τὸ ἀραιὸν ὑδροχλωρικόν καὶ τὸ θεικόν ὀξύ ἐλάχιστα ἐπενεργοῦν ἐπὶ τοῦ ἀντιμονίου, ἐνῶ τὰ πυκνὰ διαλύματα τῶν ὀξέων αὐτῶν τὸ μετατρέπουν εἰς τὰ ἀντίστοιχα ἅλατα τοῦ ἀντιμονίου:



Ὀλιγώτερον πυκνὰ διαλύματα θεικοῦ ὀξέος σχηματίζουν ἅλατα τοῦ ἀντιμονυλίου (δηλ. τῆς ρίζης $-\text{SbO}$), τὸ θεικόν ἀντιμονύλιον ($\text{SbO})_2\text{SO}_4$, εἰς τὸ ὁποῖον ἡ ὁμάς $-\text{SbO}$ (ἀντιμονύλιον) συμπεριφέρεται ὡς μονοσθενὲς στοιχείον. Τὸ ἀντιμονύλιον σχηματίζει ἅλατα καὶ μὲ ἄλλα ὀξέα. Μεταξύ τῶν ἀλάτων αὐτῶν εἶναι καὶ τὸ τρυγικόν καλιαντιμονύλιον, γνωστὸν ὡς *ἐμετικὴ τρύξ*, χρησιμοποιούμενον ἄλλοτε ὡς ἐμετικόν.

Τὸ νιτρικόν ὀξύ ὀξειδοῖ τὸ ἀντιμόνιον πρὸς ἀδιάλυτα ὀξείδια αὐτοῦ (Sb_2O_3 καὶ Sb_2O_5). Τὸ ἀντιμόνιον μετατρέπεται ἐπίσης πρὸς τριοξείδιον ὑπὸ τῶν ὑδρατμῶν εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν.

Χρήσεις. Τὸ ἀντιμόνιον χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν κατασκευὴν κραμάτων, κυριώτερον τῶν ὁποίων εἶναι τὸ κράμα τῶν τυπογραφικῶν στοιχείων ἀποτελούμενον κατὰ 60% ἀπὸ μόλυβδον, 20 ἕως 30% ἀπὸ ἀντιμόνιον καὶ 10 ἕως 20% ἀπὸ κασσίτερον. Ἄλλα κράματα εἶναι ὁ σκληρὸς μόλυβδος ἢ ἀντιμονιοῦχος μόλυβδος περιεκτικότητος 15 ἕως 25% εἰς ἀντιμόνιον καὶ τὰ κράματα ἀντιτριβῆς ἀποτελούμενα ἐκ κασσίτερου, ἀντιμονίου καὶ χαλκοῦ, τὰ ὁποία χρησιμεύουν εἰς μηχανικὰς κατασκευάς. Ἡ παρουσία τοῦ ἀντιμονίου εἰς τὰ κράματα προσδίδει εἰς αὐτὰ σκληρότητα.

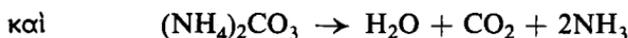
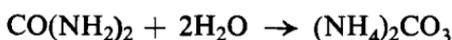
Τὸ μεταλλικὸν ἀντιμόνιον χρησιμοποιεῖται καὶ διὰ τὴν κατασκευὴν θερμοηλεκτρικῶν σπηλῶν.

Τὸ θειοῦχον ἀντιμόνιον (Sb₂S₃) χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν πυρείων ἀσφαλείας καὶ εἰς τὴν πυροτεχνίαν. Τὸ πενταθειοῦχον ἀντιμόνιον (Sb₂S₅) χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν βουλκανισμόν καὶ τὴν βαφήν τοῦ καουτσούκ. Τὸ ἀντιμόνιον ἐπίσης χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων, ὡς τὸ λευκὸν τοῦ ἀντιμονίου καὶ τὸ μέλαν τοῦ ἀντιμονίου χρησιμοποιούμενον δι' ἐπίστρωσιν μετάλλων καὶ γύψων. Ἐνώσεις τέλος τοῦ ἀντιμονίου χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν κατασκευὴν σμάλτων χρωματισμοῦ πορσελάνης, πρὸς κατασκευὴν προστυμμάτων κ.ά.

5.9 Ἀμμωνία (NH₃).

Ἱστορικόν. Ἡ ἀμμωνία ἦτο γνωστὴ ἀπὸ παλαιότητος ἐποχῆς. Διάλυμα αὐτῆς παρεσκευάσθη κατὰ τὸν 16ον αἰῶνα δι' ἀποστάξεως ἀζωτούχων ζωικῶν οὐσιῶν. Ἀργότερον παρεσκευάζετο δι' ἀποστάξεως ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου ἢ χλωριούχου ἀμμωνίου μετ' ἀσβέστου. Ἄεριος ἀμμωνία παρεσκευάσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Priestley (1774), ὅστις καὶ τὴν ὠνόμασε *πητικὸν ἄλκαλι*. Ὁ τύπος τῆς ἀμμωνίας καθωρίσθη ὑπὸ τοῦ Davy (1800).

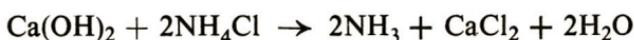
Προέλευσις. Ἡ ἀμμωνία ἀπαντᾷ κατ' ἴχνη εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα προερχομένη ἐκ τῆς ἀποσυνθέσεως τῶν ἀζωτούχων ὀργανικῶν οὐσιῶν ὑπὸ βακτηρίων. Ἡ ὄσμη τῆς γίνεται ἐντόνως αἰσθητὴ εἰς χώρους συγκεντρώσεως περιττωμάτων ζώων, ὅπου σχηματίζεται ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς οὐρίας CO(NH₂)₂ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



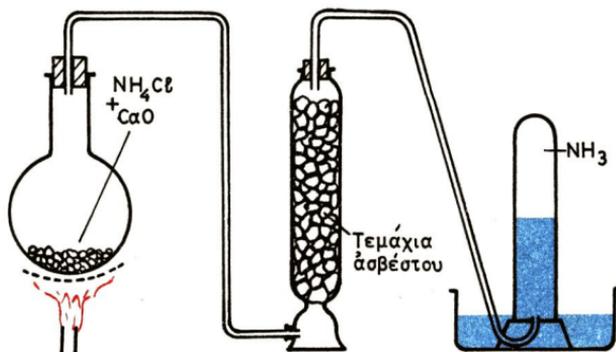
Τὰ ἄλατα τῆς ἀμμωνίας, χλωριούχον καὶ θεικὸν ἀμμώνιον, ἀπαντοῦν εἰς ἠφαιστειώδη μέρη, τὸ δὲ ὄξινον ἀνθρακικὸν ἀμμώνιον (NH₄HCO₃) περιέχεται εἰς τὸ *γουανό*, τὸ ὁποῖον ἀπαντᾷ κατὰ μεγάλα ποσὰ εἰς τὰ παράλια τῆς Νοτ. Ἀμερικῆς καὶ τὸ ὁποῖον εἶναι προῖον ζυμώσεως περιττωμάτων θαλασσίων πτηνῶν.

Παρασκευή. α) Ἐργαστηριακῶς. Ἀμμωνία δύναται νὰ παρασκευασθῇ ἐργαστηριακῶς διὰ θερμάνσεως ἀμμωνιακοῦ ἄλατος μετ'

άλκάλειος. Συνήθως χρησιμοποιείται χλωριούχον άμμώνιον και άσβεστος με όλιγον ύδωρ (σχ. 5·9 α):

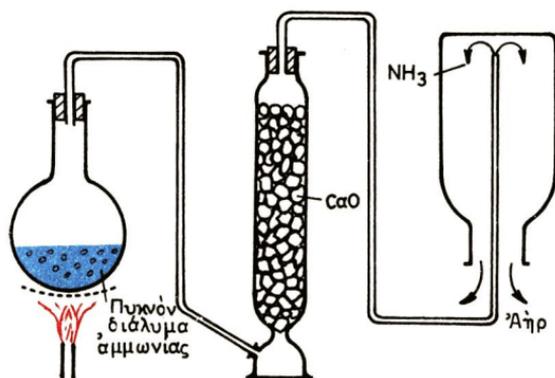


Η σχηματιζόμενη άμμωνία διαβιβάζεται μέσω ξηραντηρίου στήλης περιεχομένης τεμάχια όξειδίου του άσβεστίου προς ξήρανσίν της. (Τό πυκνόν θειικόν όξύ ή τό χλωριούχον άσβέστιον, τά όποια



Σχ. 5·9 α.

Παρασκευή άμμωνίας διά θερμάνσεως χλωριούχου άμμώνιου μετ' άσβεστού.



Σχ. 5·9 β.

Παρασκευή άμμωνίας διά θερμάνσεως πυκνού διαλύματος άμμωνίας.

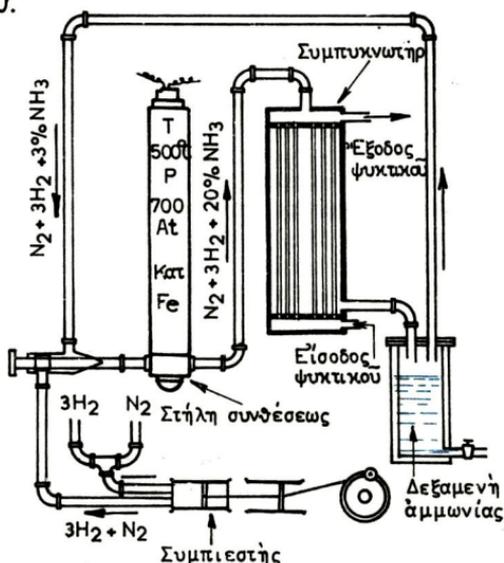
συνήθως χρησιμοποιούνται ως μέσα ξηράνσεως αερίων, δέν δύνανται νά χρησιμοποιηθοϋν εις τήν περίπτωσιν τής άμμωνίας, καθ' όσον αντιδρούν μετ' αύτής). Έργαστηριακώς ή άμμωνία δύναται εύκόλως νά ληφθή διά θερμάνσεως πυκνού διαλύματος άμμωνίας (σχ. 5·9 β).

β) Βιομηχανικῶς. Ἡ ἀμμωνία παρασκευάζεται σήμερον κατὰ μεγάλα ποσὰ ἀποκλειστικῶς δι' ἀμέσου συνθέσεως ἐξ ὑδρογόνου καὶ ἀζώτου κατὰ τὴν μέθοδον Haber - Bosch (1905) (σχ. 5·9 γ):



Ἡ σύνθεσις αὐτὴ πραγματοποιεῖται διὰ διαβιβάσεως μίγματος ἀζώτου - ὑδρογόνου ὑπὸ ἀναλογίαν ὄγκου 1:3 καὶ ὑπὸ ὑψηλῆν πίεσιν ὑπεράνω θερμαινομένου καταλύτου.

Ὡς καταλύτης χρησιμοποιεῖται σίδηρος ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ ἐν μίγματι μετ' ἄλλων σωμάτων, ὡς π.χ. ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου, τὰ ὁποῖα αὐξάνουν τὴν ἀποτελεσματικότητα καὶ τὴν διάρκειαν ζωῆς τοῦ καταλύτου.



Σχ. 5·9 γ.

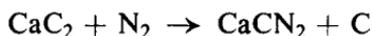
Διάταξις βιομηχανικῆς παρασκευῆς τῆς ἀμμωνίας συνθετικῶς.

Παλαιότερον, πρὸ τῆς ἀναπτύξεως τῆς μεθόδου Haber - Bosch, ἡ ἀμμωνία παρεσκευάζετο κυρίως δι' ἐμέσου συνθέσεως κατὰ τὴν μέθοδον τῆς κυαναμίδης. Κατ' αὐτὴν διὰ θερμάνσεως ἀσβεστολίθων καὶ κῶκ εἰς ἠλεκτρικὰς καμίνους ἐλαμβάνετο κατ' ἀρχὴν ἀνθρακασβέστιον:



Ἐν συνεχείᾳ διὰ διαβιβάσεως ρεύματος ἀζώτου ὑπεράνω τοῦ

άνθρακασβεστίου εις τήν θερμοκρασίαν πάντοτε τῆς ἠλεκτρικῆς καμίνου (1000° C) σχηματίζεται κυαναμίδη τοῦ άσβεστίου:

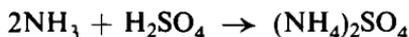


ἡ ὁποία ὑποβαλλομένη εις κατεργασίαν με ὕδρατμόν ὑπὸ πίεσιν ὑδρολύεται πρὸς άμμωνίαν καὶ άνθρακικόν άσβέστιον:



Ἡ άνωτέρω μέθοδος σήμεραν περιορίζεται μέχρι τοῦ σταδίου παρασκευῆς τῆς κυαναμίδης τοῦ άσβεστίου, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται ὡς λίπασμα άζωτούχον ἢ ὡς ενδιάμεσος πρώτη ὕλη διὰ τήν παρασκευῆν άλλων άζωτούχων οὐσιῶν.

Σημαντικὰ ποσά άμμωνίας (ὑπὸ τήν μορφήν τοῦ θειικοῦ άλατος αὐτῆς) λαμβάνονται ὡς παραπροϊόν τῆς βιομηχανικῆς άποστάξεως τῶν λιθανθράκων πρὸς παρασκευῆν κώκ καὶ φωταερίου. Κατ' αὐτὴν τὸ άζωτον, τὸ ὁποῖον περιέχεται εις τοὺς λιθάνθρακας (περίπου 1 ἕως 2%) μετατρέπεται μερικῶς πρὸς άμμωνίαν, ἡ ὁποία κατακρατεῖται ὑπὸ μορφήν θειικοῦ άμμωνίου δι' άπορροφήσεώς της ὑπὸ διαλύματος θειικοῦ ὀξέος:



Τὸ σχηματιζόμενον θεικόν άμμώνιον άποχωρίζεται διὰ κρυσταλλώσεως καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς λίπασμα.

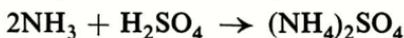
Ἐπολογίζεται ὅτι κατὰ τόννον άποσταζομένων λιθανθράκων λαμβάνονται περίπου 10 kg θειικοῦ άμμωνίου.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Ἡ άμμωνία εἶναι άέριον άχρουν, χαρακτηριστικῆς δριμείας ὀσμῆς. Ἐπὸ άτμοσφαιρικὴν πίεσιν ὕγροποιεῖται εις $-33,3^{\circ}\text{C}$, στερεοποιεῖται δὲ εις $-77,7^{\circ}\text{C}$. Εἶναι ἑλαφροτέρα τοῦ άέρος (1 l άμμωνίας εις 0°C ζυγίζει 0,771 g). Διαλύεται περισσότερο άπὸ κάθε άλλον άέριον εις τὸ ὕδωρ. Εἰς 0°C ἕνας ὀγκος ὕδατος διαλύει 1300 ὀγκους άμμωνίας σχηματιζομένου διαλύματος περιεκτικότητος 50% κατὰ βάρος εις άμμωνίαν.

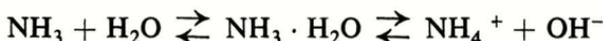
Τὰ ἔμπορικὰ διαλύματα τῆς άμμωνίας εἶναι εἰδ. βάρους 0,88 καὶ περιεκτικότητος 36% κατὰ βάρος εις άμμωνίαν. Ἡ μεγάλη διαλυτότης τῆς άμμωνίας εις τὸ ὕδωρ δύναται νά καταδειχθῆ πειραματικῶς ὡς ἐξῆς (σχ. 5 · 9 δ) : Εἰς τήν κατωτέραν φιάλην τοῦ σχήματος περιέχεται ὕδωρ μετὰ δείκτου, ἐνῶ εις τήν άνωτέραν σφαιρικὴν φιάλην

περιέχεται άέριος άμμωνία. Έάν διαά τοῦ έλαστικού σταγονομέτρου είσαγάγωμεν είς τήν σφαιρικήν φιάλην μικράν ποσότητα ὕδατος, τότε έντός αὐτοῦ διαλύεται τόσον μεγάλη ποσότης άμμωνίας, ὥστε μειοῦται ή πίεσις άκαριαίως με άποτέλεσμα τό ὕδωρ τής κατωτέρας φιάλης νά άνέλθη ὑπό μορφήν πίδακος είς τήν άνωτέραν, χρωματισμένον βεβαίως λόγω άλλαγής χρώματος τοῦ δείκτου ὑπό τής άμμωνίας.

β) *Χημικάί.* Η πλέον σημαντική ιδιότης τής άμμωνίας είναι ή αντίδρασις μετά τών όξέων πρὸς σχηματισμόν άλάτων τοῦ άμμωνίου. Οὔτως ένοῦται άπ' εϋθείας μετά τοῦ ὕδροχλωρίου καί θεικοῦ όξέος σχηματίζουσα χλωριούχον καί θεικόν άμμώνιον άντιστοίχως:



Κατά τήν διάλυσιν τής άμμωνίας είς τό ὕδωρ σχηματίζεται ένυδρος άμμωνία, ή όποία δίσταται μερικῶς πρὸς ίόντα άμμωνίου καί ίόντα ὕδροξυλίου:



Τό διάλυμα περιέχει έλευθέραν άμμωνίαν, ή όποία δύναται νά αναγνωρισθῆ έκ τής δριμείας όσμής αὐτῆς καί ή όποία έπίσης δύναται νά έκχυλισθῆ έκ τοῦ διαλύματος διαά χλωροφορίου. Η παρουσία έξ άλλου έλευθέρων ίόντων ὕδροξυλίου είς τό διάλυμα γίνεται έμφανῆς έκ τών βασικῶν ιδιοτήτων αὐτοῦ, έκ τής άγωγιμότητος τοῦ διαλύματος καί έκ τής ίκανότητος αὐτοῦ νά προκαλῆ καταβύθισιν πλείστων ὄσων ίόντων (π.χ. άργιλίου, σιδήρου κ.ά.) ὑπό μορφήν ὕδροξειδίων.

Η ένυδρος άμμωνία (NH₃ · H₂O) δύναται νά ληφθῆ είς κρυσταλλικήν κατάστασιν διαά ψύξεως είς -75° C, ένῶ διαά περαιτέρω ψύξεως είς 78° C λαμβάνεται κρυσταλλική ήμιένυδρος άμμωνία (2NH₃ · H₂O ή NH₃ · 1/2 H₂O).



Σχ. 5.9 δ.

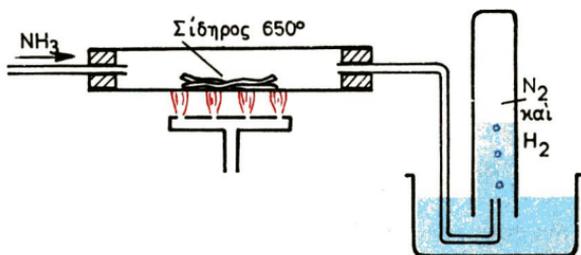
Σχηματισμός πίδακος λόγω μεγάλης διαλυτότητος τής άμμωνίας είς τό ὕδωρ.

Τὸ ἀδιάστατον ὑδροξείδιον τοῦ ἀμμωνίου (NH_4OH) δὲν ὑφίσταται ἐν διαλύματι ἐν ἰσορροπία μετὰ τῶν ἰόντων ἀμμωνίου καὶ ὑδροξυλίου.

Ἡ ἀμμωνία ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος σχηματίζουσα παρουσία μὲν ὕδατος ἀνθρακικῶν ἀμμωνίων ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), ἀπουσία δὲ ὕδατος καρβαμικῶν ἀμμωνίων ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$). Ἐνοῦται μετὰ πλείστων μεταλλικῶν ἀλάτων σχηματίζουσα προϊόντα προσθήκης, ὡς π.χ. μετὰ τοῦ χλωριούχου ἀσβεστίου ($\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$), χλωριούχου νικελίου ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$), χλωριούχου ψευδαργύρου ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$) κ.ἄ.

Ἡ ὑγρὰ ἀνυδροσ ἀμμωνία διαλύει μεταλλικὸν νάτριον καὶ κάλιον σχηματιζομένων πιθανῶς προϊόντων προσθήκης (NaNH_2 καὶ KNH_2).

Ἡ ἀμμωνία διασπᾶται καταλυτικῶς πρὸς ἄζωτον καὶ ὑδρογόνον. Οὕτω διὰ διαβιβάσεως ρεύματος ἀμμωνίας ὑπεράνω σιδήρου θερμαινομένου εἰς 650°C γίνεται πλήρης διάσπασις αὐτῆς (σχ. 5·9 ε).



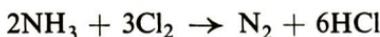
Σχ. 5·9 ε.

Καταλυτικὴ διάσπασις τῆς ἀμμωνίας εἰς ἄζωτον καὶ ὑδρογόνον.

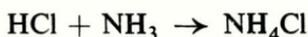
Ἡ ἀμμωνία ἐπίσης ἀντιδρᾷ ἐν θερμῷ μετὰ πλείστων μετάλλων παρέχουσα προϊόντα ἀντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων τῆς. Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μετάλλων τοῦ νατρίου καὶ καλίου λαμβάνει χώραν ἀντικατάστασις ἐνὸς ὑδρογόνου, σχηματιζομένων ἀμιδίων, ὡς τὸ νατραμίδιον (NaNH_2), ἐνῶ εἰς ἄλλας περιπτώσεις, ὡς τοῦ μαγνησίου, σιδήρου κ.ἄ., σχηματίζονται νιτρίδια διὰ πλήρους ἀντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων, π.χ.



Ἡ ἀμμωνία ἀναφλέγεται εἰς ἀτμόσφαιραν χλωρίου πρὸς ἄζωτον καὶ ὑδροχλωρίον:



Τὸ σχηματιζόμενον ὁμως ὑδροχλωρίον ἐνοῦται μὲ τὴν ἀμμωνίαν πρὸς λευκοὺς ἀτμοὺς χλωριούχου ἀμμωνίου (σχ. 5·9 στ):



Ἐπομένως ἡ συνολικὴ ἀντίδρασις θὰ εἶναι:

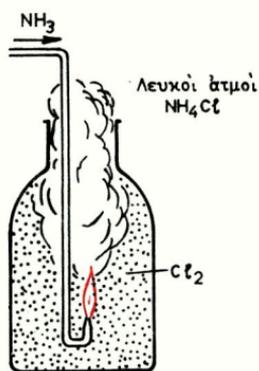


Τὸ ἰώδιον ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων τῆς ἀμμωνίας σχηματιζομένης τῆς ἐνώσεως NH₃ · NI₃, ἡ ὁποία εἶναι μέλαν στερεὸν λίαν ἐκρηκτικόν.

Ἡ ἀμμωνία δὲν καίεται εἰς τὸν ἀέρα, θερμαινομένη ὁμως καίεται εἰς τὸ ὀξυγόνον πρὸς ἀζωτον καὶ ὕδωρ:

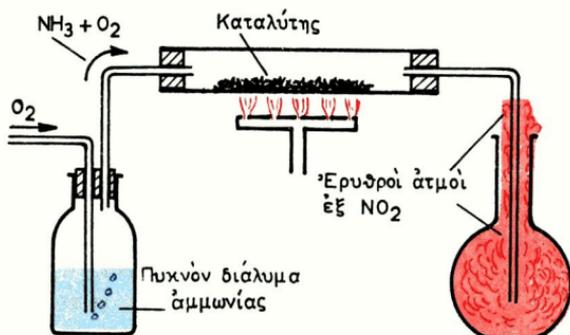


Παρουσία καταλύτου (λευκοχρύσου) ἡ ἀμμωνία ὀξειδοῦται πρὸς ὀξειδιον ἀζώτου (σχ. 5·9 ζ):



Σχ. 5·9 στ.

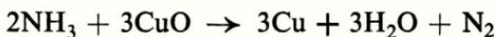
Καύσις τῆς ἀμμωνίας ἐντὸς χλωρίου.



Σχ. 5·9 ζ.

Καταλυτικὴ ὀξείδωσις τῆς ἀμμωνίας.

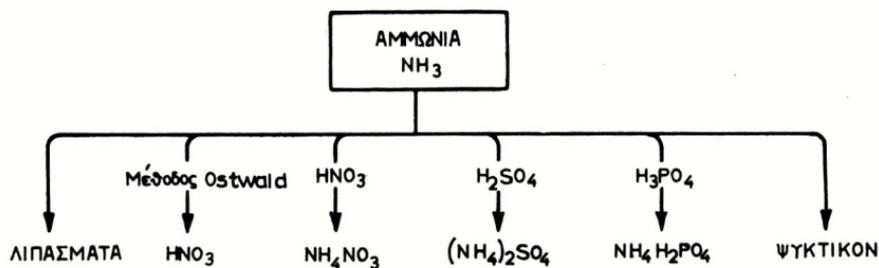
Ἡ ἀμμωνία παρουσιάζει ἡπίαις ἀναγωγικὰς ιδιότητες ἀνάγουσα ἐν θερμῷ διάφορα μεταλλικὰ ὀξείδια. Οὕτως εἰς 450° C ἀνάγει τὸ ὀξείδιον χαλκοῦ πρὸς χαλκόν:



Χρήσεις. Ἡ ἀμμωνία χρησιμοποιεῖται κατὰ πολὺ μεγάλα ποσὰ κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν ἀζωτούχων λιπασμάτων, ὡς τὸ θεικὸν ἀμμώνιον ((NH₄)₂SO₄), τὸ νιτρικὸν ἀμμώνιον (NH₄NO₃), τὸ φωσφορικὸν ἀμμώνιον, ἡ οὐρία καὶ ἡ ἀσβεστοῦχος νιτρικὴ ἀμμωνία (ἀποτελουμένη ἐξ ἑνὸς μέρους CaCO₃ καὶ ἑνὸς NH₄NO₃ κατὰ βάρους). Κατὰ

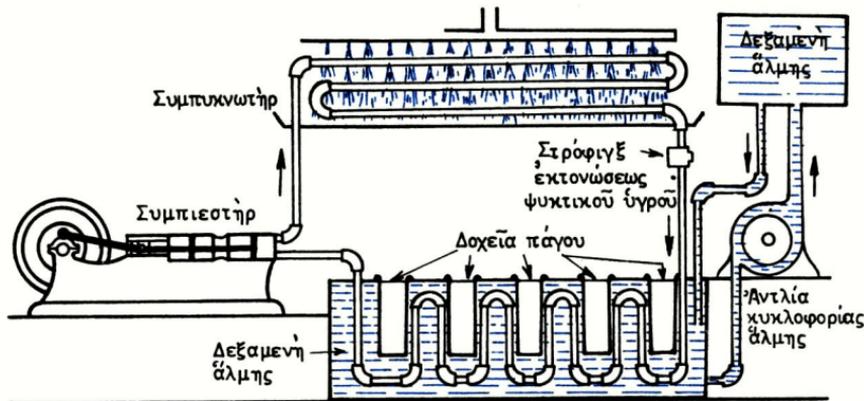
μεγάλα ποσά επίσης χρησιμοποιείται διά την παρασκευήν του νιτρικού όξεος, έκρηκτικών ύλων, εις την παρασκευήν πολλών οργανικών σωμάτων, ως χρώματα, φάρμακα και πλαστικά (σχ. 5·9 η).

Λόγω τῆς εύκολίας ύγροποιήσεως της καί τῆς μεγάλης θερμότητος έξατμίσεως της ἡ άμμωνία χρησιμοποιείται ως ψυκτικόν διά την κατασκευήν πάγου. Εις τό σχῆμα 5·9 θ παρίσταται διάγραμμα έγκαταστάσεως διά παραγωγήν πάγου μέ χρησιμοποίησιν άμμωνίας ως ψυκτικού.



Σχ. 5·9 η.

Κυριώτεροι χρήσεις τῆς άμμωνίας.



Σχ. 5·9 θ.

Διάταξις παραγωγῆς πάγου.

5·10 Άμμωνιακά ύλατα.

Γενικά. Ως άνεφέρθη, ἡ άέριος άμμωνία ένοῦται άπ' εύθειας μετά τών όξεών παρέχουσα άλατα. Ο Lavoisier καί άργότερον ό Dumas (1828) έθεώρουν τά άλατα ταῦτα ως ένώσεις τῆς άμμωνίας μετά τών όξεών, ως π.χ. $NH_3 \cdot HCl$ (ύδροχλωρική άμμωνία). Οί Davy

καὶ Amrège ἀφ' ἐτέρου ὑπέθεσαν ὅτι περιέχουν τὴν μονοσθενῆ ρίζαν ἀμμώνιον (NH_4^+), ἡ ὁποία συμπεριφέρεται ὡς μέταλλον ἄλκαλιων κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἀλάτων. Ἡ ἄποψις αὕτη ὑπεστηρίχθη καὶ ὑπὸ τοῦ Berzelius. Πλεῖστα ὄσα δεδομένα συμφωνοῦν μὲ τὴν παραδοχὴν τῆς ὑπάρξεως τοῦ ἀμμωνίου, τὰ ἄλατα τοῦ ὁποίου εὐρίσκουν εὐρυτάτας ἐφαρμογὰς.

Τὰ ἀμμωνιακὰ ἄλατα εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον λευκὰ στερεά, εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Διὰ θερμάνσεως ἢ ἐξαχνοῦνται, ὡς π.χ. τὸ χλωριούχον ἀμμώνιον, ἢ διασπῶνται πρὸς ἀμμωνίαν καὶ μὴ πτητικὸν ὄξύ.

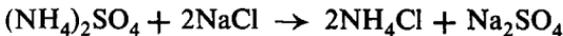
Ἔοια τὰ ἀμμωνιακὰ ἄλατα διὰ θερμάνσεως μετὰ καυστικῶν ἢ ἀνθρακικῶν ἄλκαλιων ἐλευθερώνουν ἀμμωνίαν.

Τὰ κυριώτερα τῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων εἶναι τὸ χλωριούχον, τὸ θεικόν, τὸ νιτρικόν καὶ τὸ ἀνθρακικόν ἀμμώνιον.

Χλωριούχον ἀμμώνιον (NH_4Cl). Μέχρι τοῦ 18ου αἰῶνος τὸ χλωριούχον ἀμμώνιον παρεσκευάζετο εἰς Αἴγυπτον δι' ἐξαχνώσεως τῆς αἰθάλης τῆς προερχομένης ἐκ τῆς καύσεως τῆς κόπρου τῶν καμήλων.

Ἄπαντ' ἀ κατὰ μικρὰ ποσὰ πλησίον ἐνεργῶν ἠφαιστείων, εἰς τὰς θειωνίας τῆς Τοσκάνης, ἐντὸς τοῦ ὄρυκτοῦ ἄλατος, εἰς τὸν καρναλίτην κ.ά.

Παρασκευάζεται δι' ἐξουδετερώσεως διαλύματος ἀμμωνίας ὑπὸ ὕδροχλωρίου καὶ συμπυκνώσεως τοῦ διαλύματος ἢ διὰ διπλῆς διασπάσεως μεταξὺ θεικοῦ ἀμμωνίου καὶ χλωριούχου νατρίου:



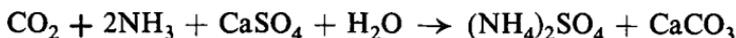
Λαμβάνεται ἐπίσης ὡς παραπροϊὸν κατὰ τὴν παρασκευὴν τῆς σόδας κατὰ Solvay ἢ ἐκ τῶν ἀμμωνιακῶν ὑδάτων τοῦ φωταερίου δι' ἐξουδετερώσεως αὐτῶν μὲ ὕδροχλωρικὸν ὄξύ, ἐξατμίσεως τοῦ διαλύματος καὶ ἐξαχνώσεως τοῦ παραμένοντος ἄλατος.

Τὸ χλωριούχον ἀμμώνιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἐκσκωρίασιν τῶν μετάλλων κατὰ τὴν κασιτέρωσιν, ἐπιψευδαργύρωσιν καὶ συγκόλλησιν αὐτῶν. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τὴν φαρμακευτικὴν, τὴν βαφικὴν τῶν ὑφασμάτων, τὴν παρασκευὴν ἄλλων ἀμμωνιακῶν ἀλάτων καὶ χημικῶς καθαρὸν ὡς ἀντιδραστήριον εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν.

Θεικὸν ἀμμώνιον ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Εἶναι τὸ πλέον ἐνδιαφέρον ἄλας

τοῦ ἀμμωνίου, χρησιμοποιούμενον κατὰ μεγάλα ποσὰ ὡς ἄζωτοῦχον λίπασμα.

Βιομηχανικῶς, ὡς ἀνεφέρθη, λαμβάνεται ἐκ τῶν ὑδάτων ἐκπλύσεως τοῦ φωταερίου. Λαμβάνεται ἐπίσης βιομηχανικῶς διὰ διαβιβάσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀμμωνίας μέσω αἰωρήματος θεικοῦ ἄσβεστιοῦ εἰς τὸ ὕδωρ:

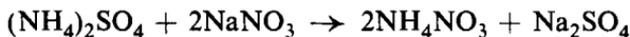


Τὸ ἀνθρακικόν ἄσβεστιον ἀποβάλλεται ὡς ἀδιάλυτον καὶ ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως.

Νιτρικόν ἀμμώνιον (NH_4NO_3). Παρασκευάζεται βιομηχανικῶς διὰ διαβιβάσεως αερίου ἀμμωνίας μέσω διαλύματος νιτρικοῦ ὀξέος 60% καὶ κρυσταλλώσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος. Λαμβάνεται ἐπίσης δι' ἀπ' εὐθείας ὀξειδώσεως τῆς ἀμμωνίας:



καθὼς ἐπίσης καὶ διὰ διπλῆς διασπάσεως ἐκ θεικοῦ ἀμμωνίου καὶ νιτρικοῦ νατρίου:

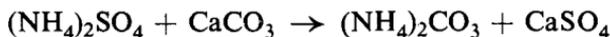


Δι' ἰσχυρᾶς θερμάνσεως ἐκρήγνυται διασπώμενον πρὸς ἄζωτον, ὀξυγόνον καὶ ὕδωρ:



Εἶναι ἄριστον ὀξειδωτικόν μέσον. Χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν κατασκευὴν ἐκρηκτικῶν ὑλῶν ἐν μίγματι μετ' ἀνθρακα ἢ ἀργίλιον ἢ τρινιτροτολουόλιον.

Ἀνθρακικόν ἀμμώνιον ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Παρασκευάζεται διὰ θερμάνσεως μίγματος θεικοῦ ἀμμωνίου καὶ ἀνθρακικοῦ ἄσβεστιοῦ:



ἐνῶ σχηματίζεται ταυτοχρόνως καὶ ὀλίγον ὀξινον ἀνθρακικόν ἀμμώνιον (NH_4HCO_3).

Εἶναι λευκόν καὶ ἔχει ὀσμὴν ἀμμωνίας. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὰ χρωματουργεῖα πρὸς ἀπολίπανσιν τοῦ ἐρίου καὶ τῶν ὑφασμάτων. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τὰ μίγματα ὀλάτων ἀποσβεστῶν πυρκαϊῶν.

5 · 11 Ὁξυγονούχοι ἐνώσεις τοῦ ἀζώτου.

Τὸ ἀζωτον σχηματίζει σειράν ὀξειδίων καὶ ὀξυγονούχων ὀξέων.

α) Ὁξείδια.

Πρωτοξειδιον (ὑποξειδιον) τοῦ ἀζώτου ἢ νιτρῶδες ὀξειδιον: N₂O

Μονοξειδιον τοῦ ἀζώτου ἢ νιτρικόν ὀξειδιον: NO

Τριοξειδιον τοῦ ἀζώτου ἢ νιτρῶδης ἀνυδρίτης: N₂O₃

Τετροξειδιον ἢ ὑπεροξειδιον τοῦ ἀζώτου: N₂O₄(NO₂)

Πεντοξειδιον τοῦ ἀζώτου ἢ νιτρικὸς ἀνυδρίτης: N₂O₅

Ἑξοξειδιον τοῦ ἀζώτου ἢ ὑπερνιτρικὸς ἀνυδρίτης: N₂O₆(NO₃)

β) Ὁξέα.

Ἐπινοτρῶδες ὄξύ: H₂N₂O₂

Ἐπινοτρῶδες ὄξύ: H₂NO₂

Νιτρῶδες ὄξύ: HNO₂

Νιτρικόν ὄξύ: HNO₃

Ἐπινοτρικόν ὄξύ: HNO₄

Ἐκ τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου τὸ πρωτοξειδιον καὶ τὸ μονοξειδιον εἶναι οὐδέτερα ὀξείδια. Τὸ τριοξειδιον εἶναι ἀνυδρίτης τοῦ νιτρῶδους ὀξέος, τὸ τετροξειδιον εἶναι μικτὸς ἀνυδρίτης, ὁ ὁποῖος παρέχει νιτρῶδες καὶ νιτρικόν ὄξύ, τὸ πεντοξειδιον εἶναι ἀνυδρίτης τοῦ νιτρικοῦ καὶ τὸ ἑξοξειδιον τοῦ ὑπερνιτρικοῦ ὀξέος.

Ἐκ τῶν ὀξέων τοῦ ἀζώτου σημαντικώτερον εἶναι τὸ νιτρικόν ὄξύ καὶ τὰ ἅλατα αὐτοῦ.

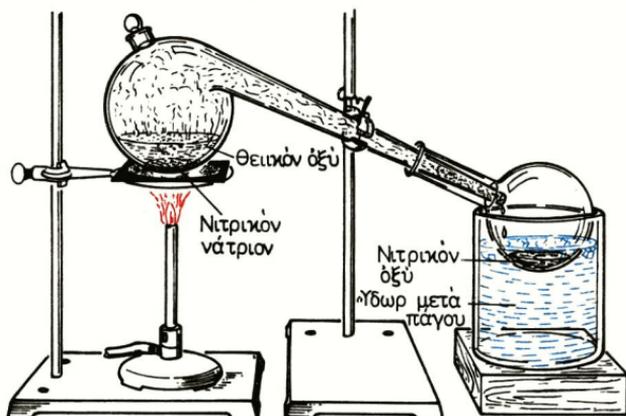
5 · 12 Νιτρικόν ὄξυ (HNO₃).

Ἱστορικόν. Παρεσκευάσθη διὰ πρώτην φοράν ὑπὸ τοῦ Geber (8ος αἰών) διὰ θερμάνσεως μίγματος νίτρου, στυπτηρίας καὶ θειικοῦ χαλκοῦ. Ἐπὶ τῶν ἀλχημιστῶν ὠνομάζετο aqua fortis, ὀνομασίαν τὴν ὁποίαν διατηρεῖ καὶ σήμερον (*ἄκουα φόρτε*) λόγω τῆς ζωηρᾶς δράσεώς του ἐπὶ τοῦ χαλκοῦ.

Ἡ χημικὴ σύστασις του καθωρίσθη ἀργότερον ὑπὸ τοῦ Cavendish (1874), ὅστις καὶ τὸ παρεσκεύασε διὰ σχηματισμοῦ ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων εἰς μίγμα ἀέρος καὶ ὀξυγόνου ὑπεράνω ὕδατος.

Προέλευσις. Τὸ νιτρικόν ὄξύ δὲν ἀπαντᾷ ἐλεύθερον. Σημαντικὰ πάντως ποσὰ νιτρικοῦ ὀξέος σχηματίζονται κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν

ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν (ἀστραπαί, κεραυνοί). Διαλυόμενον τὸ ὄξύ τοῦτο εἰς τὸ ὕδωρ τῆς βροχῆς φέρεται εἰς τὸ ἔδαφος, ὅπου σχηματίζει νιτρικά ἄλατα. Νιτρικά ἄλατα ἐπίσης σχηματίζονται εἰς τὴν φύσιν ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τῆς ἀμμωνίας καὶ ἄλλων ἀζωτούχων οὐσιῶν τῇ βοήθειᾳ μικροοργανισμῶν. Ὁρισμένα τῶν νιτρικῶν ἀλάτων ἀποτελοῦν σημαντικὰ κοιτάσματα, τῶν ὁποίων γίνεται κανονικὴ ἐκμετάλλευσις, ὡς τὸ νίτρον τῆς Χιλῆς (NaNO_3) καὶ τὸ νίτρον τῶν Ἰνδιῶν (KNO_3).



Σχ. 5 · 12 α.

Ἐργαστηριακὴ παρασκευὴ νιτρικοῦ ὀξέος δι' ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ νιτρικοῦ νατρίου.

Παρασκευὴ. α) Ἐργαστηριακῶς. Παρασκευάζεται δι' ἀποστάξεως νιτρικοῦ καλίου ἢ νιτρικοῦ νατρίου μετὰ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος (σχ. 5 · 12 α):



Τὸ κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ταύτην λαμβανόμενον προϊόν περιέχει ὕδωρ καὶ ὀξειδία τοῦ ἀζώτου, τὰ ὁποῖα τοῦ προσδίδουν κίτρινον χρῶμα. Πρὸς κάθαρσίν του καὶ ταυτοχρόνως περαιτέρω συμπύκνωσίν του μέχρι περιεκτικότητος 98 % ἀναμιγνύεται μὲ διπλασίον βάρους πυκνὸν θειικὸν ὄξύ καὶ ἀποστάζεται ἐκ νέου. Πρὸς πλήρη δὲ ἀπομάκρυνσιν τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου διαβιβάζεται ρεῦμα ξηροῦ ἀέρος μέσω τοῦ λαμβανομένου ἀποστάγματος.

Καθαρὸν νιτρικὸν ὄξύ δύναται νὰ ληφθῇ διὰ ψύξεως τοῦ πυκνοῦ

νιτρικοῦ ὀξέος εἰς $-41,30^{\circ}\text{C}$, ὅποτε ἀποχωρίζονται κρύσταλλοι τοῦ ὀξέος.

β) *Βιομηχανικῶς*. Τὸ νιτρικόν ὄξύ παρεσκευάζεται παλαιότερον βιομηχανικῶς διὰ τῆς προαναφερθείσης ἐργαστηριακῆς μεθόδου, ἢ ὅποια ἐφηρμόζετο εἰς μεγάλην κλίμακα καὶ κατὰ τὴν ὅποιαν ἐχρησιμοποιεῖτο ὡς πρώτη ὕλη τὸ νίτρον τῆς Χιλῆς (NaNO₃).

Σήμερον παρασκευάζεται κυρίως ἐκ τῆς ἀμμωνίας διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Ostwald.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν εἰς πρῶτον στάδιον ἡ ἀμμωνία ὀξειδοῦται πρὸς μονοξείδιον τοῦ ἀζώτου (NO) διὰ διαβιβάσεως μίγματος ἀμμωνίας καὶ ἀέρος μέσω δοχείου περιέχοντος πλέγμα λευκοχρῦσου ἐν ἐρυθροπυρῶσει:



Τὰ ἀέρια τὰ ἐξερχόμενα τοῦ δοχείου ψύχονται, ὥστε εἰς δεῦτερον στάδιον νὰ λάβῃ χώραν ὀξειδωσις τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου πρὸς διοξείδιον:



Ἡ ὀξειδωσις αὕτη ἀρχίζει εἰς τοὺς 6200°C περίπου καὶ καθίσταται πλήρης εἰς τοὺς 1500°C παρουσία περισσείας ἀέρος.

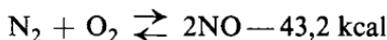
Τὸ λαμβανόμενον ἀέριον ἀπορροφεῖται ἐν συνεχείᾳ ὑπὸ ὕδατος εἰς καταλλήλους πύργους σχηματιζομένου νιτρικοῦ ὀξέος:



καὶ μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου, τὸ ὁποῖον ἐπανοξειδοῦται πρὸς διοξείδιον ὑπὸ τῆς περισσείας τοῦ ἀέρος.

Πρὸ τῆς γενικεύσεως τῆς μεθόδου Ostwald τὸ νιτρικόν ὄξύ παρεσκευάζεται βιομηχανικῶς κατὰ τὴν μέθοδον Birkeland καὶ Eyde (1903). Ἡ μέθοδος αὕτη συνίσταται εἰς τὴν δέσμευσιν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀζώτου πρὸς μονοξείδιον τοῦ ἀζώτου, ὀξειδωσιν αὐτοῦ ἐν συνεχείᾳ ὑπὸ ἀέρος πρὸς διοξείδιον καὶ ἀπορρόφησίν του ὑπὸ ὕδατος πρὸς νιτρικόν ὄξύ ὡς καὶ κατὰ τὴν προηγουμένην μέθοδον. Πρὸς τοῦτο ἀτμοσφαιρικός ἀήρ διοχετεύεται εἰς θάλαμον, εἰς τὸν ὁποῖον δημιουργεῖται βολταϊκὸν τόξον διαπλατυνόμενον πρὸς μεγάλας διαστάσεις δι' ἰσχυροῦ ἠλεκτρομαγνήτου. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας

μέρος τοῦ ἄζωτου (περίπου 5 % εἰς 3000⁰ C) μετατρέπεται πρὸς ὀξειδίου ἄζωτου :



τὸ ὁποῖον ὀξειδοῦται ὑπὸ ρεύματος ψυχροῦ ἀέρος πρὸς διοξειδίου (NO₂), ὡς ἀνεφέρθη, διαλυόμενον εἰς ὕδωρ πρὸς νιτρικὸν ὀξύ. Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει ὑψηλὸν κόστος λόγω τῆς μεγάλης καταναλώσεως ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Ἀπηλλαγμένον ὕδατος καὶ ὀξειδίων τοῦ ἄζωτου τὸ νιτρικὸν ὀξύ εἶναι ἄχρουν ὑγρὸν ζέον μετὰ μερικῆς διασπάσεως εἰς τοὺς 86⁰ C.

Ἡ πυκνότης του εἰς τοὺς 15⁰ C εἶναι ἴση πρὸς 1,52. Διαλυόμενον εἰς τὸ ὕδωρ σχηματίζει τὰ ἐνδρα HNO₃ · H₂O καὶ HNO₃ · 3H₂O.

Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ἀραιῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων νιτρικοῦ ὀξέος κατ' ἀρχὰς ἀποστάζει ὕδωρ, μέχρις ὅτου τὸ διάλυμα ἀποκτήσῃ περιεκτικότητα 68 % κατὰ βάρους εἰς νιτρικὸν ὀξύ, ὅποτε καὶ ἀποστάζει ὡς ἄζεοτροπικὸν μίγμα εἰς 121⁰ C. Τὸ διάλυμα αὐτὸ ἔχει πυκνότητα 1,414 καὶ ἀποτελεῖ τὸ σύνηθες ἐμπορικὸν διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.

Τὸ ἀτμίζον νιτρικὸν ὀξύ πυκνότητος 1,52 λαμβάνεται, ὡς ἀνεφέρθη, δι' ἀποστάξεως νιτρικοῦ ὀξέος μετὰ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος.

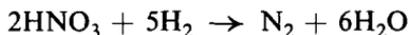
β) *Χημικαί.* Τὸ νιτρικὸν ὀξύ εἶναι ἓνα τῶν ἰσχυροτέρων ὀξέων διιστάμενον πλήρως εἰς ὅλα τὰ ὕδατικά διαλύματα αὐτοῦ.

Διὰ θερμάνσεως τὸ νιτρικὸν ὀξύ διασπᾶται πρὸς διοξειδίου τοῦ ἄζωτου, ὀξυγόνον καὶ ὕδωρ:



διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν εἶναι ἰσχυρὸν ὀξειδωτικόν.

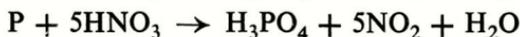
Τὸ ὕδρογόνον ἀντιδρᾷ ἐν θερμῷ μετὰ τῶν ἀτμῶν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ὀξειδοῦμενον πρὸς ὕδωρ, ἐνῶ τὸ νιτρικὸν ὀξύ ἀνάγεται πρὸς ἄζωτον:



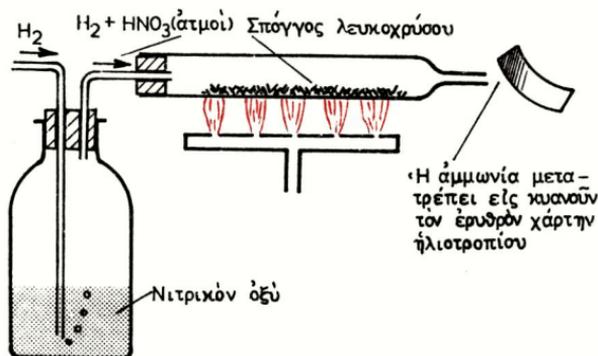
Ἐὰν τὸ μίγμα τῶν ἀτμῶν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ τοῦ ὕδρογόνου διαβιβασθοῦν μέσω καταλύτου λευκοχρύσου ἐν θερμῷ, λαμβάνει χώραν περαιτέρω ἀναγωγή καὶ σχηματίζεται ἀμμωνία (σχ. 5 · 12 β).

Πλεῖστα ἀμέταλλα ὀξειδοῦνται ζωηρῶς ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.

Οὕτως ὁ ἄνθραξ ἀναφλέγεται πρὸς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος (σχ. 5 · 12 γ), τὸ θεῖον, ὁ φωσφόρος καὶ τὸ ἰώδιον ὀξειδοῦνται πρὸς θεικόν, φωσφορικόν καὶ ἰωδικόν ὄξύ ἀντιστοίχως, εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις δὲ σχηματίζεται καὶ ὑπεροξείδιον τοῦ ἄζωτου (ἐρυθροὶ ἀτμοί):



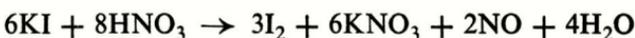
Τὸ χλώριον, τὸ βρώμιον καὶ τὸ ἄζωτον δὲν προσβάλλονται ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.



Σχ. 5 · 12 β.

Καταλυτικὴ ἀναγωγή τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ὑπὸ ὑδρογόνου πρὸς ἀμμωνίαν.

Πολλὰ ἐπίσης ἐνώσεις ὀξειδοῦνται ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, ὡς π.χ. τὸ διοξειδίου τοῦ θείου πρὸς θεικόν ὄξύ, τὸ ὑδρόθειον πρὸς θεῖον, τὰ ἰωδιοῦχα ἅλατα πρὸς ἰώδιον κ.ἄ., π.χ.

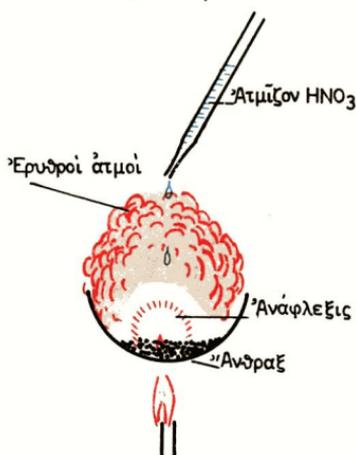


Τὸ νιτρικόν ὄξύ ἀντιδρᾷ μὲ ὅλα τὰ μέταλλα, πλὴν τοῦ χρυσοῦ, λευκοχρύσου, τανταλίου καὶ τιτανίου.

Εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις σχηματίζονται νιτρικὰ ἅλατα τῶν μετάλλων.

Τὸ ἀντιμόνιον, ὁ κασσίτερος, τὸ μολυβδαίνιον καὶ τὸ βολφράμιον

μετατρέπονται πρὸς ὀξειδία, ἐνῶ ὁ σίδηρος, τὸ χρώμιον κ.ἄ. μεταπίπτουν τῇ ἐπίδρασει τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος εἰς παθητικὴν κατάστασιν κα-



Σχ. 5·12 γ.

Ἀνάφλεξις τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.

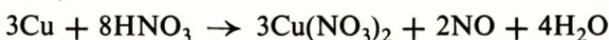
λυτιτόμενα ὑπὸ λεπτοῦ στρώματος ὀξειδίου των, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τὴν περαιτέρω προσβολὴν τοῦ μετάλλου.

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν μετάλλων μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μαγνησίου ἐκλύεται ὕδρογόνον, ἐνῶ εἰς ὅλας τὰς ἄλλας περιπτώσεις τὸ νιτρικὸν ὀξύ ἀνάγεται πρὸς ὀξειδία ἄζωτου, νιτρώδες ὀξύ, ἄζωτον, ὕδροξυλαμίνην (NH_2OH) ἢ νιτρικὸν ἁμμώνιον ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ μετάλλου, τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος τοῦ ὀξέος καὶ τῆς θερμοκρασίας.

Οὕτω π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ χαλκοῦ ἡ προσβολὴ αὐτοῦ ὑπὸ μὲν τοῦ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

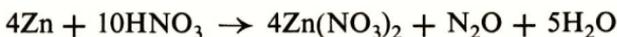


ὑπὸ δὲ τοῦ ἀραιοῦ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Ἀνάλογος εἶναι καὶ ἡ προσβολὴ τοῦ ἀργύρου καὶ τοῦ ὕδραργύρου ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.

Ἐπειδὴ ὁ ψευδάργυρος ἀφ' ἑτέρου, περισσότερον ἠλεκτροθετικὸς, ἀνάγει τὸ μὲν ἀραιὸν ὀξύ πρὸς πρωτοξειδίου ἄζωτου (N_2O):



τὸ δὲ πυκνὸν πρὸς νιτρικὸν ἁμμώνιον :



Ἐπειδὴ ὁ κασσίτερος εἰς μὲν τὸ ἀραιὸν ὀξύ διαλύεται σχηματίζων νιτρικὸν κασσίτερον ($\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$) καὶ νιτρικὸν ἁμμώνιον, ἐνῶ τὸ πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ τὸν μετατρέπει πρὸς ἔνυδρον διοξειδίου τοῦ κασσιτέρου (β-κασσιτερικὸν ὀξύ).

Η επίδρασις τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως καὶ ἐκ τῆς πυκνότητος τῶν διαλυμάτων αὐτοῦ.

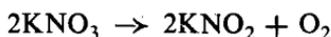
Πλεῖσται ὀργανικαὶ ἐνώσεις πάντως ὀξειδοῦνται πρὸς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ὕδωρ ἢ πρὸς ἀπλουστέρας ἐνώσεις. Αἱ ἀρωματικά ἐνώσεις μετατρέπονται ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος πρὸς νιτροενώσεις. Ἡ μετατροπὴ δὲ αὐτὴ πρὸς νιτροενώσεις εἶναι μία ἐκ τῶν βασικῶν ἀντιδράσεων τῆς Ὀργανικῆς Χημείας, ἡ ὁποία καλεῖται *νίτρωση* καὶ ἀποβλέπει εἰς τὴν ἀντικατάστασιν ἐνὸς ὕδρογόνου τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως ὑπὸ τῆς νιτρο-ομάδος ($-NO_2$). Ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ πραγματοποιεῖται δι' ἐπιδράσεως μίγματος πυκνοῦ νιτρικοῦ καὶ θειικοῦ ὀξέος, τὰ ὁποῖα δι' ἀμοιβαίας ἀντιδράσεως παρέχουν τὸ ἰόν τοῦ νιτρονίου (NO_2^+), τὸ ὁποῖον εἶναι καὶ τὸ δραστικὸν μέσον νιτρώσεως. Ἡ νίτρωση ἔχει μεγάλην σημασίαν εἰς τὴν βιομηχανίαν παρασκευῆς χρωμάτων καὶ ἐκρηκτικῶν.

Χρήσεις. Τὰ μεγαλύτερα ποσὰ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν παρασκευὴν ἀζωτούχων λιπασμάτων καὶ κυρίως τοῦ νιτρικοῦ ἀμμωνίου καὶ τῆς ἀσβεστούχου νιτρικῆς ἀμμωνίας. Μεγάλαι ποσότητες ἐπίσης τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ὀργανικὴν χημικὴν βιομηχανίαν διὰ τὴν παρασκευὴν νιτροενώσεων, συνθετικῶν χρωμάτων, ἐκρηκτικῶν (νιτροτολουόλιον, νιτρογλυκερίνη κ.ἄ.) κ.λ.π.

Τὸ νιτρικὸν ὀξύ χρησιμοποιεῖται ἐπίσης, λόγω τῶν ὀξειδωτικῶν ἰδιοτήτων του, πρὸς διάλυσιν τῶν μετάλλων τῶν ἀδιαλύτων εἰς τὰ ἄλλα ὀξέα, διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βασιλικοῦ ὕδατος, τὸν καθαρισμόν τῶν μετάλλων πρὸ τῆς ἐπιμεταλλώσεώς των κ.ἄ. Τὸ ἀπολύτως καθαρὸν νιτρικὸν ὀξύ (100%) χρησιμοποιεῖται καὶ ὡς ὀξειδωτικὸν τῶν καυσίμων διὰ τὴν προώθησιν ἀεριοθυομένων πυραύλων καὶ σκαφῶν.

5 · 13 Νιτρικά άλατα.

Τὰ νιτρικά άλατα παρασκευάζονται δι' ἐπιδράσεως νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν μετάλλων, τῶν ὕδροξειδίων ἢ τῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων αὐτῶν. Εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Διὰ θερμάνσεως διασπῶνται τὰ μὲν τοῦ καλίου καὶ νατρίου πρὸς νιτρώδη άλατα καὶ ὀξυγόνον :



τὰ δὲ τῶν βαρέων μετάλλων πρὸς ὀξειδίων τοῦ μετάλλου, διοξειδίων τοῦ ἀζώτου καὶ ὀξυγόνου, π.χ.



Τὰ νιτρικά ἄλατα τοῦ ἀργύρου καὶ τοῦ ὑδραργύρου παρέχουν μεταλλικὸν ἄργυρον καὶ ὑδράργυρον λόγω τῆς διασπάσεως τῶν ὀξειδίων των κατὰ τὴν θέρμανσιν, π.χ.



Τὰ κυριώτερα τῶν νιτρικῶν ἀλάτων εἶναι τὸ νιτρικὸν νάτριον καὶ τὸ νιτρικὸν κάλιον.

5 · 14 Ὁξυγονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ φωσφόρου.

Τὰ κυριώτερα τῶν ὀξειδίων καὶ ὀξυγονούχων ὀξέων τοῦ φωσφόρου εἶναι τὰ κάτωθι:

α) Ὁξειδία.

Τριοξείδιον τοῦ φωσφόρου	P_2O_3 ἢ P_4O_6
Τετροξείδιον τοῦ φωσφόρου	P_2O_4
Πεντοξείδιον τοῦ φωσφόρου	P_2O_5 ἢ P_4O_{10}

β) Ὁξέα.

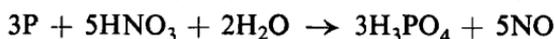
Ἵποφωσφορῶδες ὀξύ	H_3PO_2
Φωσφορῶδες ὀξύ	H_3PO_3
Ὀρθοφωσφορικὸν ὀξύ	H_3PO_4
Μεταφωσφορικὸν ὀξύ	HPO_3
Πυροφωσφορικὸν ὀξύ	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Ἐκ τῶν ὀξειδίων τὸ τριοξείδιον εἶναι ἀνυδρίτης τοῦ φωσφορώδους ὀξέος, τὸ τετροξείδιον εἶναι μικτὸς ἀνυδρίτης τοῦ φωσφορώδους καὶ φωσφορικοῦ ὀξέος, τὸ δὲ πεντοξείδιον εἶναι ἀνυδρίτης τῶν φωσφορικῶν ὀξέων (ὀρθο-μετα-καὶ πυροφωσφορικοῦ). Οἱ ἄτμοι τοῦ τριοξειδίου ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν τύπον P_4O_6 , τοῦ πεντοξειδίου εἰς τὸν τύπον P_4O_{10} , τοῦ δὲ τετροξειδίου εἶναι ἀγνώστου μοριακοῦ βάρους. Τὸ τριοξείδιον λαμβάνεται κατὰ τὴν καῦσιν φωσφόρου εἰς περιωρισμένον ρεῦμα ἀέρος ἢ ὀξυγόνου, τὸ δὲ πεντοξείδιον εἰς περίσσειαν ἀέρος ἢ ὀξυγόνου. Τὸ τετροξείδιον λαμβάνεται διὰ θερμάνσεως τοῦ τριοξειδίου ἐντὸς κλειστοῦ σωληῆνος εἰς 440°C .

Ἐκ τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου τὸ σπουδαιότερον εἶναι τὸ ὀρθοφωσφορικὸν ὄξύ (H_3PO_4), τὸ ὁποῖον καὶ ἀναφέρεται ὡς φωσφορικὸν ὄξύ.

5 · 15 Φωσφορικὸν ὄξύ (H_3PO_4).

Τὸ φωσφορικὸν ὄξύ δύναται νὰ παρασκευασθῆ ἐργαστηριακῶς διὰ θερμάνσεως ἐρυθροῦ φωσφόρου μετὰ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος:



Βιομηχανικῶς παρασκευάζεται κατὰ μεγάλα ποσὰ διὰ καύσεως τοῦ φωσφόρου εἰς περίσσειαν ἀέρος καὶ διαλύσεως τοῦ σχηματιζομένου πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου εἰς τὸ ὕδωρ:



καθὼς ἐπίσης καὶ δι' ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ φωσφορικοῦ ἀσβεστίου ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Εἰς καθαρὰν ἀνυδρὸν κατάστασιν τὸ φωσφορικὸν ὄξύ ἀποτελεῖ διαφανὲς στερεὸν κρυσταλλικὸν τηκόμενον εἰς 42°C .

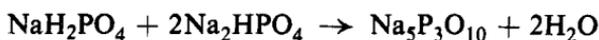
Σχηματίζει τρεῖς σειρὰς ἀλάτων, τὰ μονόξινα, τὰ δισόξινα καὶ τὰ κανονικὰ ἄλατα.

5 · 16 Φωσφορικά ἄλατα.

Ἐκ τῶν ἀλάτων τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος τὰ κυριώτερα εἶναι τὰ ἄλατα τοῦ νατρίου, τὰ ὁποῖα καὶ παρασκευάζονται εἰς μεγάλην κλίμακα τόσον διὰ βιομηχανικὰς ὅσον καὶ δι' οἰκιακὰς χρήσεις.

Ἐξ αὐτῶν τὸ κανονικὸν φωσφορικὸν νάτριον (Na_3PO_4) ἢ τρινάτριον φωσφορικόν, λαμβάνεται διὰ πλήρους ἐξουδετερώσεως φωσφορικοῦ ὀξέος ὑπὸ καυστικοῦ νατρίου.

Τὰ διαλύματά του παρουσιάζουν ἰσχυρὰς βασικὰς ἰδιότητες συνεπέια ὑδρολύσεως. Χρησιμοποιεῖται πρὸς ἀποσκλήρυνσιν τοῦ ὕδατος (λόγω τοῦ ὅτι καταβυθίζει τὸ ἀσβέστιον καὶ μαγνήσιον), ὡς ἀπορρυπαντικὸν (ὑπὸ τὸ ὄνομα τρινάλ), πρὸς κάθαρσιν τῆς ὑάλου, τῆς πορσελάνης καὶ μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν. Ὡς ἀπορρυπαντικὸν χρησιμοποιεῖται ἐπίσης τὸ πολυφωσφορικὸν νάτριον ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) λαμβανόμενον δι' ἐξαμίσεως διαλύματος περιέχοντος μονόξινον καὶ δισόξινον φωσφορικὸν νάτριον:



Τὸ μονόξινον φωσφορικὸν νάτριον ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ἀποτελεῖ τὸ σύνηθες φωσφορικὸν νάτριον τοῦ ἐμπορίου· λαμβάνεται διὰ προσθήκης καυστικοῦ νατρίου εἰς φωσφορικὸν ὄξυ μέχρις ἐξουδετερώσεως παρουσίας δείκτου φαινολοφθαλείνης. Κρυσταλλοῦται μετὰ δώδεκα μορίων ὕδατος καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὑφαντουργίαν, τὴν χρωματουργίαν καὶ ὡς λίπασμα.

5 · 17 Φωσφορικὰ λιπάσματα.

Ὡς ἀνεφέρθη, ὁ φωσφόρος ἀποτελεῖ στοιχεῖον ἀπαραίτητον διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν καὶ τῶν ζώων. Ἡ ἀφομοίωσις του ὑπὸ τῶν φυτῶν γίνεται μόνον ἐφ' ὅσον εὐρίσκεται εἰς τὸ ἔδαφος ὑπὸ διαλυτὴν μορφήν. Οὕτω τὰ διαλυτὰ φωσφορικὰ ἄλατα ἀποτελοῦν μετὰ τῶν νιτρικῶν ἀλάτων βασικὸν συστατικὸν τῶν χημικῶν λιπασμάτων.

Τὸ κυριώτερον τῶν φωσφορικῶν λιπασμάτων εἶναι τὸ ὑπὸ τὸ ὄνομα *ὑπερφωσφορικόν* φερόμενον εἰς τὸ ἐμπόριον. Τοῦτο παρασκευάζεται κατὰ μεγάλα ποσὰ ἐκ φωσφορικῶν ὀρυκτῶν, ὡς ὁ ἀπατίτης, διὰ κονιοποιήσεως αὐτῶν καὶ ἀναμίξεως μετὰ θειικοῦ ὀξέος 70%. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον ὑγρὸν προϊόν ξηραίνεται βραδέως μετατρεπόμενον τελικῶς πρὸς κοκκῶδες στερεόν, τὸ ὁποῖον καὶ φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον. Τοῦτο ἀποτελεῖται ἐκ θειικοῦ ἀσβεστίου, τὸ ὁποῖον περιέχει 19% πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ δισοξίνου φωσφορικοῦ ἀσβεστίου ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$).

Ἄλλο φωσφορικὸν λίπασμα χρησιμοποιούμενον εὐρέως εἶναι τὸ δισόξινον φωσφορικὸν ἀμμώνιον ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), παρασκευαζόμενον διὰ κατεργασίας φωσφορικῶν ὀρυκτῶν μεθ' ἑικὸν ὄξυ καὶ θειικὸν ἀμμώνιον. Ἀξιόλογον ἐπίσης φωσφορικὸν λίπασμα εἶναι τὸ *γουανὸ* (πρόϊον ἐκ περιττωμάτων θαλασσιῶν πτηνῶν) συνιστάμενον κυρίως ἀπὸ φωσφορικὸν ἀσβέστιον καὶ κατὰ δεύτερον λόγον ἀπὸ ἀζωτούχους ἐνώσεις. Ὡς φωσφορικὸν λίπασμα χρησιμοποιεῖται ἐπίσης τὸ φωσφορικὸν ἀσβέστιον, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ σιδήρου ἐκ φωσφορούχων μεταλλευμάτων.

Τὸ φωσφορικὸν ἀσβέστιον ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$) ἀλέθεται καὶ φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ τὸ ὄνομα *ἄλευρον Thomas*.

Σήμερον παρατηρεῖται ἡ τάσις παραγωγῆς καὶ χρησιμοποίησεως μικτῶν νιτρο-φωσφορικῶν λιπασμάτων.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 6

ΑΝΘΡΑΞ — ΠΥΡΙΤΙΟΝ

6 · 1 Γενικά περί τῶν στοιχείων τῆς τετάρτης ομάδος.

Ἡ τετάρτη ὁμάς τοῦ περιοδικοῦ συστήματος περιλαμβάνει τὸν ἄνθρακα, τὸ πυρίτιον, τὸ γερμάνιον, τὸν κασσίτερον καὶ τὸν μόλυβδον.

Ὅλα τὰ στοιχεῖα τῆς ομάδος εἶναι τετρασθενῆ, πλὴν τοῦ κασσιτέρου καὶ μολύβδου, τὰ ὅποια ἀπαντοῦν καὶ ὡς δισθενῆ.

Ὅλα εἶναι στοιχεῖα ἀλλότροπα. Σχηματίζουν ὄξινα ὀξειδία τοῦ γενικοῦ τύπου XO_2 , τῶν ὁποίων ὁ ὄξινος χαρακτήρ μειοῦται ἐκ τοῦ ἄνθρακος πρὸς τὸν μόλυβδον οὕτως, ὥστε τὰ ὀξειδία τῶν τριῶν τελευταίων στοιχείων (γερμανίου, κασσιτέρου, μολύβδου) νὰ εἶναι ἐπαμφοτερίζοντα. Ὅλα τὰ στοιχεῖα ἐπίσης σχηματίζουν ὑδρογονούχους ἐνώσεις τοῦ τύπου XH_4 , τῶν ὁποίων ἡ σταθερότης ἐλαττοῦται καθ' ὅσον αὐξάνεται τὸ ἀτομικὸν βάρους τῶν στοιχείων.

Γενικῶς ὡς πρὸς τὸ σύνολον τῶν ἰδιοτήτων των ὁ ἄνθραξ καὶ τὸ πυρίτιον εἶναι ἀμέταλλα, ἐνῶ τὸ γερμάνιον, ὁ κασσίτερος καὶ ὁ μόλυβδος ἔχουν φυσικὰς ἰδιότητες μετάλλων.

Μεταξὺ τοῦ ἄνθρακος καὶ τοῦ πυριτίου, καθὼς καὶ τῶν ἐνώσεων των ὑπάρχουν περισσότεραι ἀναλογίαι. Ἀμφότερα ἔχουν ἐξόχως ὑψηλὰ σημεῖα τήξεως καὶ ζέσεως, δὲν διαλύονται, εἰ μὴ μόνον ἐντὸς τετηγμένων μετάλλων, καὶ παρουσιάζουν μεγάλην τάσιν νὰ ἐνοῦνται μετὰ τοῦ ἀζώτου παρέχοντα ὁ μὲν ἄνθραξ κυανιοῦχα, τὸ δὲ πυρίτιον νιτρίδια.

6 · 2 Ἄνθραξ (C).

Προέλευσις. Ὁ ἄνθραξ ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν τόσον εἰς ἐλευθέραν στοιχειακὴν κατάστασιν ὅσον καὶ ὑπὸ μορφὴν ἐνώσεων. Ὅλοι κατ' ἀρχὴν αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις εἶναι ἐνώσεις τοῦ ἄνθρακος. Εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν ἀπαντᾷ ὡς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ ἀναλογίαν 0,03 % κατ' ὄγκον. Ἡνωμένος εἰς τὸν στερεὸν φλοιὸν τῆς γῆς ἀπαντᾷ ὑπὸ μορφὴν ἀνθρακικῶν ἀλάτων, ἴδια τοῦ ἀσβεστίου καὶ τοῦ μαγνησίου (ἀσβεστόλιθος, μαγνησίτης, δολομίτης) καὶ ὑπὸ μορφὴν μιγμάτων

ύγρῶν ὑδρογονανθράκων, τὰ ὅποια ἀποτελοῦν τὸ πετρέλαιον. Εἰς τὸ ὑπέδαφος ἀπαντοῦν πλὴν τῶν καθαρῶν κρυσταλλικῶν μορφῶν αὐτοῦ, τοῦ ἀδάμαντος καὶ τοῦ γραφίτου, μεγάλαι ποσότητες ὀρυκτῶν ἀνθράκων, οἱ ὅποιοι εἶναι προϊόντα βαθμιαίας ἀπανθρακώσεως φυτικῶν ὑλῶν.

Παρασκευὴ καθαροῦ ἄνθρακος. Χημικῶς καθαρὸς ἄνθραξ ἐπιτυγχάνεται διὰ πυρογενοῦς διασπάσεως τῶν ἀερίων ὑδρογονανθράκων, π.χ. μεθανίου, αἰθανίου :



ἢ διὰ καταλυτικῆς διασπάσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἰς 450°C :



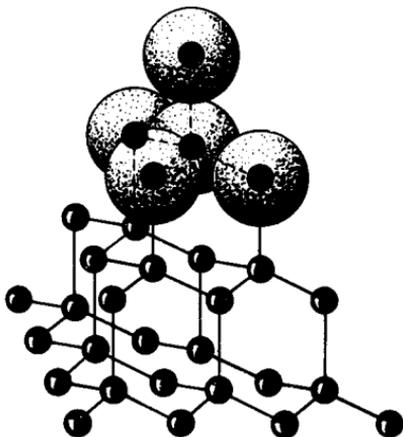
Ὁ κατὰ τὴν πρώτην διάσπασιν λαμβανόμενος ἄνθραξ ἔχει τὴν μορφήν γραφίτου, ἐνῶ ὁ κατὰ τὴν δευτέραν ἔχει ἐμφάνισιν ἄμορφον.

Ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ τοῦ ἄνθρακος.

Ὁ ἄνθραξ ἀπαντᾷ ὡς κρυσταλλικὸς καὶ ὡς ἄμορφος.

Ὡς κρυσταλλικὸς ἐμφανίζεται ὑπὸ δύο διακεκριμένας καὶ τελείως καθωρισμένας μορφάς, ὡς ἀδάμας καὶ ὡς γραφίτης. Ὡς ἄμορφος ἀφ' ἑτέρου ἀπαντᾷ ὑπὸ πλείστας μορφάς τόσο φυσικὰς (οἱ γαιάνθρακες: ἀνθρακίτης, λιθάνθραξ, λιγνίτης, τύρφη), ὅσον καὶ τεχνητῶς παρασκευαζομένας (κῶκ, ξυλάνθραξ, αἰθάλη, ζωικὸς ἄνθραξ).

Ἀδάμας. Ἀπαντᾷ κυρίως εἰς Ν. Ἀφρικὴν, Βραζιλίαν, Αὐστραλίαν, Ἰνδίας, τὰ Οὐράλια καὶ εἰς Γουϊάναν. Εἶναι λίαν διαυγὲς στερεὸν καλῶς κρυσταλλούμενον εἰς τὸ κυβικὸν σύστημα (σχ. 6·2 α), συνήθως ἄχρουν, πολλακίς δὲ δια-



Σχ. 6·2 α.

Κρυσταλλικὸν πλέγμα τοῦ ἀδάμαντος.

φοροτρόπως κεχρωσμένον ὡς κίτρινον, ρόδινον, κυανοῦν καὶ ἰδίᾳ μέλαν. Εἶναι κακὸς ἀγωγὸς τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ.

Έχει πυκνότητα 3,5, ύψηλόν δείκτην διαθλάσεως (2,42) και είναι τὸ περισσότερον σκληρόν ἐξ ὄλων τῶν γνωστῶν σωμάτων (σκληρότης 10 εἰς τὴν κλίμακα τοῦ Mohs).

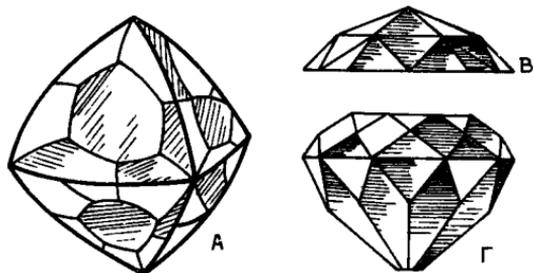
Τήκεται εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 3500⁰ C και εἶναι πιθανῶς τὸ πλέον δύστηκτον ἐξ ὄλων τῶν στοιχείων.

Χημικῶς ὁ ἀδάμας εἶναι λίαν ἀδρανής. Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς ὅλα τὰ ὑγρά. Εἰς 2000⁰ C ὀξειδοῦται πρὸς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ μίγματος διχρωμικοῦ καλίου και θειικοῦ ὀξέος. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ βολταϊκοῦ τόξου μετατρέπεται εἰς γραφίτην. Πυρούμενος εἰς τὸν ἀέρα ἢ τὸ ὀξυγόνον εἰς 700 ἕως 900⁰ C καίεται πρὸς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Εἰς τοὺς 700⁰ C προσβάλλεται ἐπίσης ὑπὸ τοῦ φθορίου πρὸς τετραφθοριούχον ἀνθρακα (CF₄).

Λόγω τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων του (ὑψηλὸς δείκτης διαθλάσεως, μεγάλη σκληρότης, μεγάλη διαύγεια, μεγάλη χημικὴ ἀδράνεια) ὁ ἀδάμας εἶναι ὁ ἀκριβότερος πολύτιμος λίθος. Διὰ τῆς κατεργασίας τῶν ἀκατεργάστων ἀδαμάντων δημιουργοῦν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτῶν ἕδρας διατεθειμένας κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ προκαλοῦν ἔντονον σκεδασμὸν τοῦ φωτός, γεγονός τὸ ὁποῖον αὐξάνει πολὺ τὴν ἐμπορικὴν ἀξίαν των. Οἱ πολυέδροι αὐτοὶ ἀδάμαντες καλοῦνται *ἐκκλαμπροὶ* (brillants) (σχ. 6 · 2 β). Ἡ ἀξία τῶν ἀδαμάντων ὑπολογίζεται κατὰ καράτιον (0,20 g).

Λόγω τῆς μεγάλης σκληρότητός των οἱ ἀδάμαντες χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν κοπὴν τῆς ὑάλου, τὴν κατασκευὴν διατρητικῶν ἐργαλείων πρὸς διάτρησιν σκληρῶν πετρωμάτων (γεωτρήσεις), τὴν ὑποστήριξιν τῶν ἀξόνων ἀρίστων χρονομέτρων, τῶν φαλάγγων ἐξαιρετικῶς εὐαισθητῶν χημικῶν ζυγῶν κ.ά.

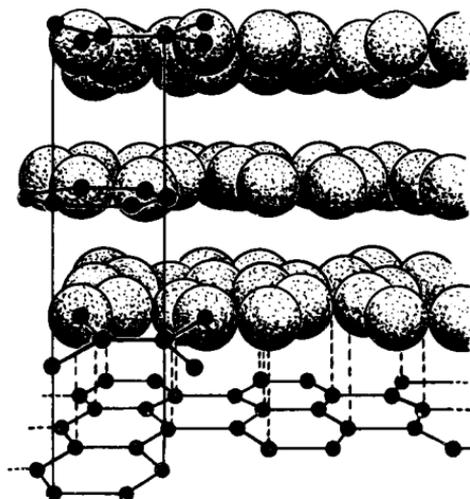
Ἡ παρασκευὴ τεχνητῶν ἀδαμάντων ἐπετεύχθη ὑπὸ τοῦ Moissan (1893) διὰ διαλύσεως ἀνθρακος προερχομένου ἐκ σακχάρου ἐντὸς τετηγμένου σιδήρου εἰς 4000⁰ C και ἀποτόμου ψύξεως αὐτοῦ δι' ἀπο-



Σχ. 6 · 2 β.

Ἄδαμαντες. Α) ἀκατεργάστος Β) ροζέτα Γ) ἐκλαμπρος.

χύσεως ἐντὸς τετηγμένου μολύβδου (327⁰ C), ὁπότε ἐξασκεῖται μεγάλη πίεσις. Μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ σιδήρου εἰς ὑδροχλωρικὸν ὀξύ παρέμειναν μικροσκοπικοὶ (διαμέτρου μικροτέρας τῶν 0,5 mm) διαφανεῖς κρύσταλλοι ἐξ ἀδάμαντος.



Σχ. 6·2 γ.

Κρυσταλλικὸν πλέγμα γραφίτου.

Γραφίτης. Ἄπαντᾶ κυρίως εἰς Σιβηρίαν, Κεϋλάνην, Βοημίαν κ.ά. Εἶναι μέλαν στερεὸν λιπῶδους ἀφῆς, κρυσταλλούμενον κατὰ τὸ ἑξαγωνικὸν σύστημα (σχ. 6·2 γ), πυκνότητος 2,25. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν ἀδάμαντα ὁ γραφίτης εἶναι πάρα πολὺ μαλακός, οἱ δὲ κρύσταλλοὶ του σχίζονται εὐκόλως καὶ ἀποσπῶνται εἰς μαλακὰ λεπίδια.

Ὁ γραφίτης εἶναι καλὸς ἀγωγὸς τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ.

Πλὴν τοῦ φυσικῶς λαμβανομένου γραφίτου, οὗτος παρασκευάζεται σήμερον τεχνητῶς. Μία ποικιλία τεχνητοῦ γραφίτου (γραφιτοειδοῦς ἄνθρακος) εἶναι ὁ γραφίτης Acheson, ὅστις ἐπιτυγχάνεται διὰ θερμάνσεως εἰς ἠλεκτρικὰς καμίνας ἀμόρφου ἄνθρακος (κῶκ) μετ' ἄμμου (SiO₂). Πιθανῶς κατὰ τὴν θέρμανσιν σχηματίζεται εἰς πρῶτον στάδιον ἄνθρακοπυρίτιον (carborundum SiC), τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ διασπᾶται πρὸς πυρίτιον καὶ ἄνθρακα ὑπὸ μορφήν γραφίτου :



καὶ



Τεχνητὸς γραφίτης ἐπίσης παρασκευάζεται κατὰ μεγάλα ποσὰ σήμερον διὰ θερμάνσεως εἰς ἠλεκτρικὰς καμίνας ἄνθρακίτου μετὰ πίσεως καὶ ἄλλων ὑλικῶν.

Κατὰ τρόπον πάντως γενικὸν ὅλα τὰ εἶδη τοῦ ἄνθρακος εἰς θερμοκρασίας λίαν ὑψηλὰς (3500⁰ C) εἶναι πτητικὰ καὶ συμπυκνοῦνται ὑπὸ μορφήν γραφίτου.

Ἐκ τῆς χημικῆς πλευρᾶς ὁ γραφίτης εἶναι λίαν ἄδρανῆς. Καίεται εἰς 700° C εἰς τὸν ἀέρα ἢ τὸ ὀξυγόνον πρὸς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ἀλλὰ δὲν προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ χλωρίου, τῶν ὀξέων ἢ τῶν τετηγμένων καυστικῶν ἀλκαλίων. Μίγμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ θειικοῦ ὀξέος τὸν ὀξειδοῖ πρὸς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος βραδέως. Πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ καὶ χλωρικὸν κάλιον ἐν μίγματι τὸν ὀξειδοῦν πρὸς μελιλιθικὸν ὀξύ ($C_6(COOH)_6$).

Ὁ γραφίτης χρησιμοποιεῖται (ἐν μίγματι μετ' ἀργίλου) εἰς τὴν κατασκευὴν χωνευτηρίων διὰ τὴν μεταλλουργίαν, εἰς τὴν κατασκευὴν ἠλεκτροδίων δι' ἠλεκτρολύσεις καὶ ἠλεκτρικὰ καμίνοια καὶ τὴν δημιουργίαν βολταϊκοῦ τόξου δι' ἰσχυρὰ φωτιστικὰ σώματα (προβολεῖς), εἰς τὴν γαλβανοπλαστικὴν πρὸς ἐπάλειψιν τῶν μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων, διὰ τὴν στίλβωσιν τῆς πυρίτιδος (ὡς εὐθερμαγωγός, διὰ τὴν μὴ παράγεται θερμότης κατὰ τὴν τριβὴν τῶν κόκκων αὐτῆς δυναμένη νὰ προκαλέσῃ αὐτανάφλεξιν), ἐν μίγματι μετὰ βαρέων ὀρυκτῶν ἐλαίων πρὸς λίπανσιν τῶν μηχανῶν, ἰδίᾳ εἰς σημεῖα αὐτῶν ὅπου λόγῳ τριβῆς ἀναπτύσσεται ὑψηλὴ θερμοκρασία κ.ά. Τέλος ὁ γραφίτης χρησιμοποιεῖται ἐν μίγματι μετ' ἀργίλου πρὸς κατασκευὴν μολυβδοκονδύλων, τῶν ὁποίων ἡ σκληρότης γραφῆς ρυθμίζεται ἐκ τῆς ἀναλογίας τοῦ γραφίτου εἰς τὸ μίγμα καὶ τῆς θερμοκρασίας πυρώσεως αὐτοῦ.

Ἄμορφοι ἄνθρακες. α) *Φυσικοὶ ἄμορφοι ἄνθρακες.* Ὡς γνωστὸν, κατὰ τὴν θέρμανσιν διαφόρων ὀργανικῶν οὐσιῶν ἀπουσία ἀέρος λαμβάνει χώραν βαθμιαία ἀπανθράκωσις αὐτῶν, δηλαδὴ ἀπομάκρυνσις τοῦ ὑδρογόνου καὶ ὀξυγόνου αὐτῶν, εἴτε ὡς στοιχείων, εἴτε ὑπὸ μορφὴν ὕδατος καὶ ἐμπλουτισμὸς τῆς οὐσίας εἰς ἄνθρακα. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ἔγινε βαθμιαία ἀπανθράκωσις τῆς καταχωσθείσης φυτικῆς ὕλης παλαιῶν γαιολογικῶν ἐποχῶν μετὰ τὴν ἐπίδρασιν ὑψηλῆς θερμοκρασίας, πίεσεως καὶ ἀναεροβίων μικροοργανισμῶν ἐντὸς τοῦ ἐδάφους, μετὰ ἀποτέλεσμα νὰ δημιουργηθοῦν τὰ διάφορα εἶδη γαιανθράκων. Οὗτοι διακρίνονται μετὰ τῶν ἀναλόγων τοῦ ποσοῦ ἄνθρακος, τὸ ὁποῖον περιέχουν, εἰς τὸν *ἀνθρακίτην*, τοὺς *λιθάνθρακας*, τοὺς *λιγνίτας* καὶ τὴν *τύρφη*.

Ἄνθρακίτης. Εἶναι τὸ περισσότερον ἐξηνθρακωμένον εἶδος γαιανθράκων καὶ περιέχει 93 ἕως 99% ἄνθρακος. Εἶναι λάμπωντος μέλανος χρώματος μετὰ ρητινωδὴς θραῦσμα. Χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς οἰ-

κιακός θερμάνσεις και εις χυτήρια μετάλλων και κραμάτων. Κατά την καύσιν του αποδίδει 8 έως 9000 kcal ανά χιλιόγραμμα.

Λιθάνθρακες. Περιέχουν κατά πολύ ολιγώτερον άνθρακα (75 έως 90%). Έχουν χρώμα μέλαν και μεταλλικήν λάμψιν ύαλώδη. Διακρίνονται εις ισχνούς και παχείς. Οί ισχνοί καίονται με μικράν φλόγα, παρέχουν κατά την θέρμανσίν των άπουσία άέρος μικρόν μόνον ποσόν άερίων, έγκαταλείπουν δε ως υπόλειμμα κώκ άμμώδους συστάσεως άκατάλληλον διά την μεταλλουργίαν. Οί παχείς άφ' έτέρου καίονται με μεγάλην σχετικώς φλόγα, κατά την θέρμανσίν των δε άπουσία άέρος αποδίδουν σημαντικόν ποσόν άερίων και έγκαταλείπουν κώκ συμπαγές κατάλληλον διά την μεταλλουργίαν και πολλές άλλας χρήσεις. Κατά την καύσιν των οί λιθάνθρακες αποδίδουν 7 έως 8000 kcal ανά χιλιόγραμμα.

Οί λιθάνθρακες άπαντοῦν κατά σημαντικά ποσά κυρίως εις 'Ηνωμένης Πολιτείας 'Αμερικῆς, εις Ρωσσίαν, Γερμανίαν, Καναδάν, Κίναν και Μεγ. Βρετανίαν. 'Υπολογίζεται ότι τα εις τὸ έδαφος υπάρχοντα κοιτάσματα λιθανθράκων υπερβαίνουν τα 4,5 δισεκατομμύρια τόννων.

Λιγνίται. Περιέχουν 45 έως 70% άνθρακος. 'Η σύστασίς των ποικίλλει σημαντικώς αναλόγως τῆς προελεύσεώς των, συνήθως δε περιέχουν σημαντικά ποσά άνοργάνων ύλών, αί όποια κατά την καύσιν τῶν λιγνιτῶν έγκαταλείπονται ως τέφρα.

Οί λιγνίται άποτελοῦν προϊόντα νεωτέρας γεωλογικῆς περιόδου, διατηροῦν πολλάκις την ύφήν τοῦ ξύλου, εκ τοῦ όποιου παρήχθησαν, έχουν χρώμα καστανόχρουν έως μέλαν και περιέχουν σημαντικά ποσά ένδιαμέσων προϊόντων άπανθρακώσεως τῆς φυτικῆς ύλης. Τα προϊόντα ταῦτα διαλύονται έν θερμῶ εις τα καυστικά άλκάλια παρέχοντα σκοτεινῶς καστανόχροα διαλύματα. Κατά την καύσιν των οί λιγνίται άποδίδουν 1300 έως 3000 kcal ανά χιλιόγραμμα. Δι' άποστάξεως και έξαερίώσεως τῶν λιγνιτῶν λαμβάνονται προϊόντα (CO, H₂ κ.ά.) λίαν χρήσιμα διά την χημικήν βιομηχανίαν. 'Εν 'Ελλάδι άπαντοῦν σημαντικά ποσά λιγνιτῶν, τῶν όποιων γίνεται κανονική εκμετάλλευσίς εις Πτολεμαίδα, 'Αλιβέριον, Μεγαλόπολιν κ.ά. Οί λιγνίται χρησιμοποιοῦνται κυρίως ως πηγή θερμικῆς ένεργείας (θερμικοί σταθμοί παραγωγῆς ηλεκτρικῆς ένεργείας). Τα σημαντικώτερα

κοιτάσματα λιγνιτών άπαντοῦν εἰς τὰς Ἠνωμένες Πολιτείας, τὸν Καναδᾶν καὶ τὴν Γερμανίαν.

Τύρφη (ἢ *ποάνθραξ*). Ἀποτελεῖ προῖον συγχρόνου γεωλογικῆς ἐποχῆς προερχόμενον ἐξ ἀποσυνθέσεως λιμναίων καὶ ἐλοβίων φυτῶν τῆ ἐπιδράσει μικροοργανισμῶν. Περιέχει 50 % περίπου ἄνθρακος, ἐνίοτε δὲ καὶ ὀλιγώτερον. Λόγω τῆς μικρᾶς θερμικῆς ἰκανότητός της (2000 ἕως 3000 kcal ἀνὰ χιλιόγραμμον) ἐλάχιστα χρησιμοποιεῖται ὡς καύσιμον. Σημαντικὰ κοιτάσματα τύρφης άπαντοῦν ἐν Ἑλλάδι εἰς Φιλίππους τῆς Μακεδονίας.

β) *Τεχνητοὶ ἄμορφοι ἄνθρακες*. Παρασκευάζονται ἐκ διαφόρων ὀργανικῶν ὑλῶν καὶ ἐκ φυσικῶν ἀνθράκων διὰ θερμάνσεως ἀπουσία ἀέρος (ξηρὰ ἀπόστασις). Κυριώτεροι ἐκ τῶν τεχνητῶν ἀνθράκων εἶναι ὁ ἄνθραξ τῶν ἀποστακτῆρων, τὸ κώκ, ὁ ξυλάνθραξ, ὁ ζωϊκὸς ἄνθραξ καὶ ἡ αἰθάλη.

Ἄνθραξ ἀποστακτῆρων. Λαμβάνεται ἐκ τῶν παρειῶν τῶν δοχείων, ἐντὸς τῶν ὁποίων θερμαίνονται οἱ λιθάνθρακες κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ φωταερίου. Σχηματίζεται ἐκ τῆς διασπάσεως τῶν ὑδρογονανθράκων, οἱ ὁποῖοι περιέχονται εἰς τὰ ἀέρια τῆς ἀποστάξεως τῶν λιθανθράκων κατὰ τὴν ἐπαφὴν αὐτῶν μὲ τὰ ὑπερθερμαινόμενα τοιχώματα τῶν δοχείων ἀποστάξεως. Ἀποτελεῖ σκληρὰς, συμπαγεῖς, ἠχητικὰς μάζας, εἶναι καλὸς ἀγωγὸς τοῦ ἠλεκτρισμοῦ, ὁμοιάζει πρὸς τὸν γραφίτην καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν ἠλεκτροδίων.

Κώκ. Ἀποτελεῖ τὸ ὑπόλειμμα τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως τῶν λιθανθράκων, εἶναι δὲ διαφόρου ποιότητος ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ ἀποσταζομένου λιθάνθρακος. Περιέχει 85 ἕως 90 % ἄνθρακος καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν μεταλλουργίαν τοῦ σιδήρου, τοῦ μολύβδου, τοῦ χαλκοῦ, τοῦ κασσιτέρου, τοῦ νικελίου καὶ ἄλλων βαρέων μετάλλων, εἰς τὰς ἀσβεστοκαμίνας, εἰς τὰς καμίνας βιομηχανίας τῶν τσιμέντων κ.ά. Διακρίνονται δύο ποικιλίαι κώκ, τὸ *μαλακὸν κώκ*, πορῶδες, μέλαν, εὐθραυστον καὶ τὸ *σκληρὸν κώκ*, τεφρομέλαν, συμπαγές, τὸ ὁποῖον γενικῶς χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν μεταλλουργίαν.

Ξυλάνθραξ. Λαμβάνεται διὰ θερμάνσεως ξύλων ἀπουσία ἀέρος, εἴτε κατὰ τὴν παλαιὰν πρωτόγονον μέθοδον τῶν σωρῶν (καμίνα), εἴτε διὰ ξηρᾶς ἀποστάξεως τῶν ξύλων. Κατὰ τὴν πρώτην μέθοδον τὰ ξύλα συγκεντρώνονται εἰς σωρούς, οἱ ὁποῖοι ἐπικαλύπτονται κατὰ

τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ ἀφίνωνται ὀπαὶ πρὸς κυκλοφορίαν περιωρισμένου ρεύματος ἀέρος, ὅτε δι' ἀναφλέξεως τῶν ξύλων καίεται μέρος μόνον αὐτῶν, ἐνῶ ἡ λοιπὴ ποσότης ἀπανθρακοῦται. Κατὰ τὴν δευτέραν μέθοδον, τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν, πλὴν τοῦ ξυλάνθρακος λαμβάνονται καὶ ὑγρὰ προϊόντα (ξύλοξος), εἰς τὰ ὁποῖα περιέχεται μεθυλικὴ ἀλκοόλη, ἀκετόνη, κρεζόλη κ.ἄ. Ὁ ξυλάνθραξ εἶναι λίαν πορώδης, διατηρεῖ τὴν ὑφὴν τοῦ ξύλου καὶ ἐπιπλέει τοῦ ὕδατος λόγῳ τοῦ ἀέρος ὁ ὁποῖος συγκρατεῖται ἐντὸς τῶν πόρων αὐτοῦ, καίτοι ἡ πυκνότης του εἶναι 1,5. Ἄντέχει εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος καὶ τῆς ὑγρασίας καὶ εἶναι χημικῶς ἀδρανὴς.

Ὁ ξυλάνθραξ χρησιμοποιεῖται ὡς καύσιμον, ἀλλὰ ἡ περισσότερον ἐκτεταμένη χρῆσις του σήμερον ὀφείλεται εἰς τὰς προσροφητικὰς ἰκανότητάς του ἔναντι ἀερίων, χρωστικῶν κολλοειδῶν οὐσιῶν καὶ ἐν διαλύσει οὐσιῶν.

Εἰδικῶς ὑπὸ τὸ ὄνομα *ἐνεργοὶ ἄνθρακες* ἀναφέρονται διάφοροι ποικιλίαι ἄνθρακος, συνήθως δὲ ξυλάνθρακος, αἱ ὁποῖαι ἐπιτυγχάνονται διὰ πυρογενοῦς διασπάσεως εἰς καλῶς καθοριζομένας θερμοκρασίας παρουσία ὀξειδωτικῶν ἢ ἀφυδατικῶν οὐσιῶν (θεικὸν ὀξύ, φωσφορικὸν ὀξύ, χλωριοῦχος ψευδάργυρος). Αἱ ποικιλίαι αὐταὶ ἔχουν ἐξόχως μεγάλην ἀπορροφητικὴν ἰκανότητα καὶ καταλυτικὴν δρᾶσιν, ἰδίᾳ δι' ἀντιδράσεως μεταξὺ ἀερίων. Οἱ ἐνεργοὶ αὐτοὶ ἄνθρακες χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν βιομηχανίαν, ὡς π.χ. διὰ τὸν ἀποχρωματισμὸν τοῦ χυμοῦ τῶν ζαχαροτεύτλων, τοῦ οἴνου καὶ ἄλλων ὑγρῶν.

Ζωικὸς ἄνθραξ. Λαμβάνεται δι' ἀπανθρακώσεως ὀστῶν ἐντὸς κλειστῶν δοχείων (ὀστεάνθραξ) ἢ αἵματος (αἱματάνθραξ). Περιέχει μέγα ποσὸν ἀνοργάνου τέφρας (φωσφορικὸν καὶ ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον), ἡ δὲ περιεκτικότης του εἰς ἄνθρακα εἶναι 10%.

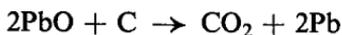
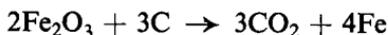
Διὰ τῆς διαλύσεως τῶν ἀνοργάνων συστατικῶν εἰς ὑδροχλωρικὸν ὀξύ καὶ ἐκπλύσεως δι' ὕδατος ἀπομένει ὁ ἄνθραξ λίαν πορώδης χρησιμοποιούμενος πρὸς τοῦτο ὡς ἐνεργὸς ἄνθραξ, ἰδίᾳ ὡς μέσον ἀποχρωματισμοῦ ὑγρῶν.

Αἰθάλη. Εἶναι τὸ προϊόν ἀτελοῦς καύσεως πλουσίων εἰς ἄνθρακα ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὡς οἱ ὑδρογονάνθρακες (πετρέλαιον, βενζόλιον, πίσσα, τερεβινθέλαιον κ.λπ.). Ἀποτελεῖ κόνιν μέλαιναν ζωηροῦ χρώματος, σταθερὰν εἰς τὸ φῶς καὶ τὸν ἀέρα. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν μελάνης διὰ τὴν τυπογραφίαν, τὴν παρασκευὴν

διαφόρων βερνικίων σινικής μελάνης, εις τήν βιομηχανίαν ἐλαστικοῦ, τήν κατασκευήν δίσκων γραμμοφώνου κ.ἄ.

Χημικαὶ ιδιότητες τοῦ ἀμόρφου ἄνθρακος. Ὅλοι αἱ μορφαὶ τοῦ ἄνθρακος εἶναι χημικῶς ἀδρανεῖς εἰς συνήθεις θερμοκρασίας. Μόνον εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἀντιδρᾷ με ὠρισμένα στοιχεῖα, ὡς τὸ φθόριον, τὸ ὕδρογόνον, τὸ ὀξυγόνον, τὸ ἄζωτον, τὸ θεῖον, τὸ πυρίτιον κ.ἄ. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν ἀδάμαντα καὶ τὸν γραφίτην, οἱ ὅποιοι, ὡς ἀνεφέρθη, καίονται εἰς θερμοκρασίας ἀνωτέρας τῶν 6500° C, οἱ ἄμορφοι ἄνθρακες καίονται εἰς 300 ἕως 5000° C πρὸς CO καὶ CO₂.

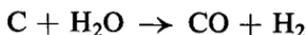
Ὁ ἄνθραξ ἀνάγει εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας πλεῖστα μεταλλικὰ ὀξειδία πρὸς μέταλλα, ὡς π.χ. τοῦ σιδήρου, τοῦ μολύβδου, τοῦ χαλκοῦ κ.ἄ. :



Ἄνάγει ἐπίσης τὸ πυκνὸν νιτρικὸν καὶ θεικὸν ὀξύ :



καθὼς ἐπίσης εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν τοὺς ὕδρατους :



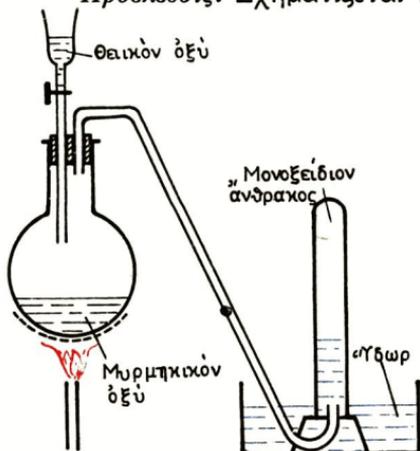
Εἰς ὑψηλὴν ἐπίσης θερμοκρασίαν σχηματίζει μετὰ τῶν μετάλλων καρβίδια, ὡς π.χ. τοῦ ἀσβεστίου CaC₂, τοῦ βαρίου BaC₂, τοῦ ἀργιλίου Al₄C₃, τοῦ σιδήρου Fe₃C, τοῦ χαλκοῦ Cu₂C₂.

Χρήσεις τοῦ ἄνθρακος. Ἐν συμπεράσματι τῶν ὄσων ἀνεφέρθησαν, ὁ ἄνθραξ ἀποτελεῖ ὑψίστης βιομηχανικῆς σημασίας στοιχεῖον. Ἐκτὸς τῶν εἰδικῶν ἐφαρμογῶν τῶν διαφόρων μορφῶν αὐτοῦ (ἀδάμας, γραφίτης, ζωικοὶ ἄνθρακες) ὁ ἄνθραξ χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα ὡς καύσιμος ὕλη τόσο δι' οἰκιακὰς ὅσον καὶ βιομηχανικὰς χρήσεις, ὡς ἀναγωγικὸν μέσον, ἰδίως εἰς τήν μεταλλουργίαν, καὶ ὡς βιομηχανικὴ πρώτη ὕλη, ἐκ τῆς ὁποίας διὰ ξηρᾶς ἀποστάξεως λαμβάνονται προϊόντα, τὰ ὅποια χρησιμεύουν ὡς ἀφετηρία διὰ τήν παρασκευὴν μεγάλου ἀριθμοῦ βιομηχανικῶν προϊόντων (πετροχημικὰ βιομηχανία).

6.3 Μονοξείδιον του άνθρακος (CO).

Ίστορικό. Άνεκαλύφθη υπό του Priestley (1772), ό δέ τύπος του καθωρίσθη υπό του Dalton (1808).

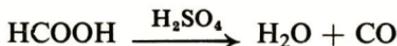
Προέλευσις. Σχηματίζεται κατά την άτελή καύσιν άνθρακος ή



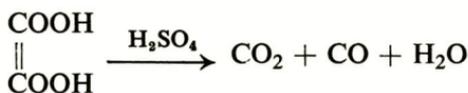
Σχ. 6.3 α.

Παρασκευή μονοξειδίου του άνθρακος δι' επιδράσεως θειικού όξέος επί μυρμηκικού όξέος.

εις μικρά ποσά εις τό έργαστήριον δι' επιδράσεως πυκνού θειικού όξέος επί μυρμηκικού όξέος (σχ. 6.3 α):



καθώς επίσης και επί του όξαλικού όξέος:



Τό κατά την δευτέραν αντίδρασιν λαμβανόμενον μίγμα διοξειδίου και μονοξειδίου διαβιβάζεται μέσω διαλύματος καυστικού άλκάλειω, τό όποϊον κατακρατεί τό διοξείδιον:



β) Βιομηχανικώς. Παρασκευάζεται κατά μεγάλα ποσά λόγω χρησιμοποίησεώς του έν μίγματι μετ' άλλων αερίων ως καυσίμου. Ούτω κατά την διαβίβασιν ρεύματος ύδρατμών μέσω διαπύρου

όργανικών ουσιών εις περιωρισμένον ρεύμα άέρος. Ούτως άνευρίσκεται εις τά άέρια τών καπνοδόχων και ιδίως εις τά άέρια τών καμίνων, όπου χρησιμοποιείται ως αναγωγικόν ό άνθραξ, λόγω αναγωγής του σχηματιζόμενου διοξειδίου του άνθρακος υπό του άνθρακος ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$), καθώς επίσης και εις τά καυσαέρια τών μηχανών έσωτερικής καύσεως. Άνευρίσκεται επίσης και εις τά άέρια ώρισμένων ήφαιστειών.

Παρασκευή. α) Έργαστηριακώς. Καθαρόν μονοξείδιον του άνθρακος δύναται νά παρασκευασθή

άνθρακος (κώκ) λαμβάνεται ισομοριακόν μίγμα μονοξειδίου του άνθρακος και ύδρογόνου:



ονομαζόμενον *ύδραέριον*. Το μίγμα τούτο άφ' ενός μόν άποτελεί καύσιμον άέριον μεγάλης θερμογόνου δυνάμεως, άφ' έτέρου δέ χρησιμεύει εις την βιομηχανικήν παρασκευήν του ύδρογόνου και την σύνθεσιν άλλων σωμάτων.

Βιομηχανικώς επίσης λαμβάνεται μονοξειδιον του άνθρακος εν μίγματι μετ' άζώτου κατά την διαβίβασιν ρεύματος άέρος μέσω άεριογόνου περιέχοντος άνθρακα (κώκ) εν έρυθροπυρώσει, όποτε το άρχικώς κατά την καύσιν του άνθρακος σχηματιζόμενον διοξειδιον του άνθρακος ανάγεται περαιτέρω ύπό του άνθρακος προς μονοξειδιον:



Η περιεκτικότης εις μονοξειδιον άνθρακος του άέριου του έξερχομένου εκ του άεριογόνου είναι 15 έως 30 %.

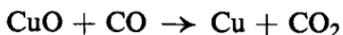
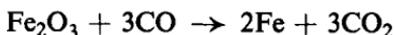
Τό ούτω λαμβανόμενον μίγμα άζώτου - μονοξειδίου του άνθρακος ονομάζεται *άνθρακαέριον* ή *πτωχόν άέριον* λόγω τής σχετικώς μικρᾶς θερμογόνου δυνάμεώς του.

Ιδιότητες. α) *Φυσικαί.* Το μονοξειδιον του άνθρακος είναι άέριον άχρουν, άοσμον και άγευστον. Ύγροποιείται εις -190°C και στερεοποιείται εις -207°C . Είναι δυσδιάλυτον εις τό ύδωρ, τὰ δέ διαλύματα του είναι ούδέτερα.

β) *Χημικαί.* Το μονοξειδιον του άνθρακος καίεται εις τον άέρα προς διοξειδιον μετὰ κυανής φλογός.

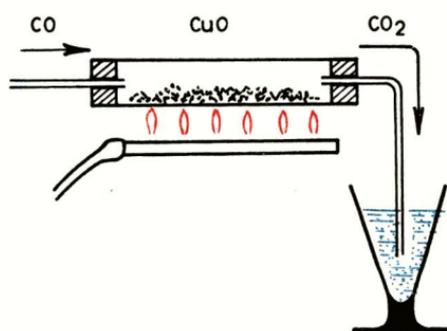
Είναι λίαν άναγωγικόν. Ούτως εν ψυχρῷ άνάγει δξίνα διαλύματα ύπερμαγγανικοῦ καλίου και διάφορα άλατα, ως του χρυσοῦ, του άργύρου κ.ά.

Εν έρυθροπυρώσει άνάγει πλείστα μεταλλικά όξειδια, ως π.χ. του σιδήρου, του χαλκοῦ κ.ά. (σχ. 6 · 3 β):

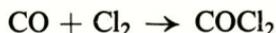


Η ιδιότης αυτή άποτελεί την βάσιν παρασκευής πλείστων μετάλλων. Δέν άνάγονται πάντως ύπό του μονοξειδίου του άνθρακος τὰ λίαν έξώθερμα όξειδια, ως του άργιλίου, μαγνησίου, πυριτίου κ.ά.

Τὸ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος παρουσιάζει ἀκόρεστον χαρακτήρα. Οὕτως ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τὸ χλώριον κατὰ τὴν ἔκθεσιν μίγματος

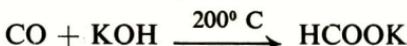


αὐτοῦ μετὰ χλωρίου εἰς τὸ ἡλιακὸν φῶς, ὅποτε σχηματίζεται φωσγένιον, τὸ ὁποῖον εἶναι ἰσχυρότατον δηλητήριο:

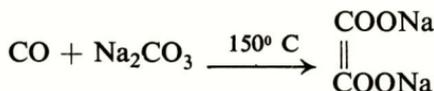


Ἐπίσης ἐνοῦται μετὰ τοῦ θείου σχηματίζον ὀξυθειοῦχον ἄνθρακα (COS).

Τὸ μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος ἀπορροφεῖται ἀπὸ τὰ καυστικά ἀλκάλια ὑπὸ πίεσιν εἰς 200° C καὶ παρέχει μυρμηκικά ἅλατα:



ἐνῶ μετὰ τῶν διαλυμάτων τῶν ἀνθρακικῶν ἁλάτων παρέχει εἰς 150° C ὀξαλικά ἅλατα, π.χ.



Κατὰ τὴν διαβίβασιν μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπεράνω μετάλλων ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ ἢ ὑπὸ πίεσιν εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν σχηματίζονται καρβονυλικαὶ ἐνώσεις τῶν μετάλλων (μεταλλοκαρβονύλια), ὡς π.χ. τοῦ σιδήρου ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) καὶ τοῦ νικελίου ($\text{Ni}(\text{CO})_4$).

γ) *Φυσιολογικαὶ ιδιότητες.* Τὸ μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος εἶναι λίαν δηλητηριώδες. Ποσότης μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸν ἀέρα ὑπὸ ἀναλογίαν 1 : 1500 εἰσπνεομένη ἐπὶ χρονικὸν διάστημα μικρότερον τῆς μιᾶς ὥρας δύναται νὰ προκαλέσῃ τὸν θάνατον. Ἡ θανατηφόρος δόσις εἶναι περίπου 10 cm³ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἀνὰ χιλιόγραμμον βάρους τοῦ σώματος. Ἡ δηλητηριώδης δρᾶσις του ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τοῦτο ἐνοῦται μετὰ τῆς αἰμοσφαιρίνης τοῦ αἵματος σχηματίζον σταθερὰν ἐνωσησιν, τὴν ἀνθρακοξυαιμοσφαιρίνην καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἀποκλείεται ἡ περαιτέρω μεταφορὰ ὑπὸ τοῦ αἵμα-

τος του όξυγόνου προς διεξαγωγή των καύσεων εις τον οργανισμόν. Αί συχνάί δέ δηλητηριάσεις δια μονοξειδίου του άνθρακος όφείλονται εις τό γεγονός ότι, λόγω των φυσικών ιδιοτήτων του (όσμον, άγευστον, άχρουν), δέν γίνεται αντιληπτόν εις την άτμόσφαιραν και επί πλέον δέν προκαλεί προειδοποιητικά συμπτώματα. Η δηλητηρίασις δια μονοξειδίου του άνθρακος έκδηλοΰται ως ζάλη, κεφαλαλγία, έμετος, τέλος δέ άναισθησία. Η θεραπεία των δηλητηριάσεων εκ μονοξειδίου του άνθρακος γίνεται δια τεχνητών άναπνοών ακολουθουμένων υπό ειςπνοών μίγματος άποτελουμένου εκ 93% όξυγόνου και 7% διοξειδίου του άνθρακος.

Χρήσεις. Το μονοξειδίου του άνθρακος χρησιμοποιείται ως κάυσιμον, ως άναγωγικόν ιδίως εις την μεταλλουργίαν και ως πρώτη ύλη δια την σύνθεσιν διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων, ως π.χ. ή μεθυλική άλκοόλη, τά μυρμηκικά άλατα, τό φωσγένιον κ.ά.

6 · 4 Διοξειδίου του άνθρακος (CO₂).

Ίστορικόν. Το διοξειδίου του άνθρακος παρεσκευάσθη τό πρώτον υπό του Van Helmont (1630). Η σύστασις του καθωρίσθη υπό του Lavoisier (1783), ό όποιος και τό ώνόμασεν όξινον άνθρακικόν άέριον λόγω του ότι, ως διεπίστωσεν, ένοΰται μετά των βάσεων.

Προέλευσις. Άποτελεί μόνιμον συστατικόν του άτμοσφαιρικού άέρος (0,03%). Άναφυσάται εκ του έδάφους εις μερικάς ήφαιστειογενείς περιοχάς, ως π.χ. τό σπήλαιον του κυνός παρά την Νεάπολιν, ή κοιλιάς του θανάτου εις Ίάβαν και έν Έλλάδι εις τό Σουσακίον τής Κορινθίας.

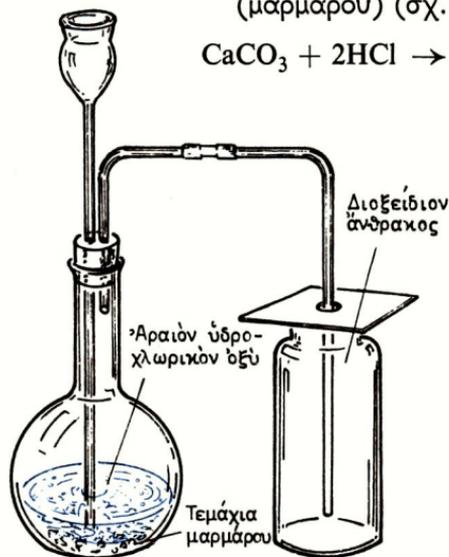
Τό διοξειδίου του άνθρακος εύρίσκεται επίσης διαλελυμένον εις πλείστα μεταλλικά ύδατα, εις μικράν αναλογίαν δέ περιέχεται και εις τό πόσιμον ύδωρ.

Ηνωμένον υπό μορφήν άνθρακικών άλάτων άποτελεί πλείστα εύρέως άπαντώντα άνθρακικά όρυκτά, ως αί διάφοροι ποικιλίαί του άνθρακικού άσβεστίου (CaCO₃: μάρμαρον, ισλανδική κρύσταλλος κ.ά.), ό δολομίτης (διπλοΰν άνθρακικόν άλας του άσβεστίου και μαγνησίου CaCO₃ · MgCO₃), ό σιδηρίτης (FeCO₃) κ.ά.

Τέλος τό διοξειδίου του άνθρακος άποτελεί προϊόν τής άναπνοής, τής καύσεως και τής άποσυνθέσεως όργανικών ουσιών.

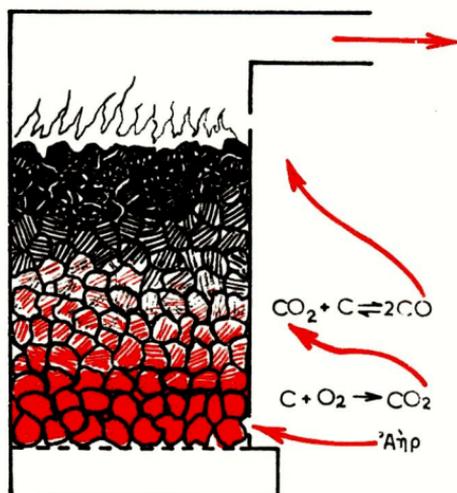
Παρασκευή. α) *Έργαστηριακώς.* Το διοξειδίου του άνθρακος

λαμβάνεται εις τὸ ἐργαστήριον εὐκόλως δι' ἐπιδράσεως ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ ἀνθρακικῶν ἀλάτων, ὡς π.χ. ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου (μαρμάρου) (σχ. 6·4 α):



Σχ. 6·4 α.

Παρασκευὴ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος δι' ἐπιδράσεως ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ μαρμάρου.



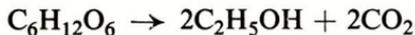
Σχ. 6·4 β.

Παρασκευὴ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐκ τῆς καύσεως ἀνθράκων.

β) *Βιομηχανικῶς*. Λαμβάνεται κατὰ μεγάλα ποσὰ διὰ καύσεως τοῦ ἀνθρακος (σχ. 6·4 β) καθὼς ἐπίσης διὰ πυρώσεως εἰς 700 ἕως 800° C ἀσβεστολίθων καὶ μαγνησίου:



Σημαντικὰ ποσὰ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος λαμβάνονται ὡς παραπροϊὸν κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τέλος ἀποτελεῖ μετὰ τοῦ ἀζώτου τὸ κύριον συστατικὸν τῶν προϊόντων καύσεως ἀνθρακούχων οὐσιῶν (κώκ). Ἐξ αὐτῶν τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἀποχωρίζεται τοῦ ἀζώτου διὰ πλύσεως δι' ὕδατος ὑπὸ πίεσιν, ὅποτε διαλύεται τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ ἐλευθεροῦται ἐκ τοῦ διαλύματος διὰ μειώσεως τῆς πίεσεως.

Ιδιότητες. α) *Φυσικαί.* Το διοξείδιον του άνθρακος είναι αέριον άχρουν, χαρακτηριστικῆς ὑποξίνου γεύσεως, βαρύτερον του αέρος (πυκνότητος 1,529), ὑγροποιούμενον εὐκόλως εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν δι' ἀπλῆς συμπίεσεως ἢ δι' ἰσχυρᾶς ψύξεως ὑπὸ 1 ἀτμόσφαιραν εἰς -78° C. Τὸ ὑγρὸν διοξείδιον του άνθρακος φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ἐντὸς κυλινδρῶν ἐκ χάλυβος. Κατὰ τὴν ἀπότομον ἐκτόνωσιν ἐκ τοῦ κυλίνδρου τοῦ ὑγροῦ διοξειδίου του άνθρακος μέρος τούτου ἐξατμιζόμενον ψύχει τὸ ὑπόλοιπον, τὸ ὁποῖον στερεοποιεῖται πρὸς χιονῶδες στερεὸν διοξείδιον του άνθρακος γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα *ξηρὸς πάγος*, λόγῳ τοῦ ὅτι κατὰ τὴν χρῆσιν του δὲν τήκεται ἀλλὰ ἐξαχνοῦται, χωρὶς νὰ ἀφίη ὑγρὸν ὡς ὁ συνήθης πάγος. Τὸ ὑγρὸν ἢ στερεὸν διοξείδιον του άνθρακος ἀναμιγνυόμενον με ἀιθέρα ἀποτελεῖ ψυκτικὸν μίγμα, τοῦ ὁποῦ ἢ θερμοκρασία κατέρχεται μέχρι -100° C.

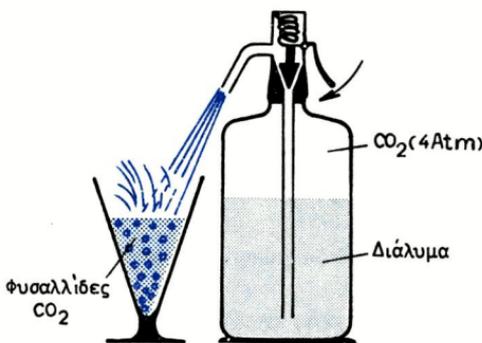
Τὸ διοξείδιον του άνθρακος εἶναι λίαν εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, εἰς τὸ ὁποῖον προσδίδει γεῦσιν ἀναψυκτικὴν, χρησιμοποιεῖται δὲ λόγῳ τῆς ιδιότητός του αὐτῆς εὐρέως εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν ἀναψυκτικῶν. Τὸ ὕδωρ Seltz εἶναι κοινὸν ὕδωρ κεκορεσμένον διὰ διοξειδίου του άνθρακος ὑπὸ πίεσιν 4 ἕως 6 ἀτμοσφαιρῶν (σχ. 6·4 γ).

β) *Χημικαί.* Τὸ διοξείδιον του άνθρακος εἶναι λίαν σταθερὰ ἔνωσις. Δι' ἰσχυρᾶς ὁμως θερμάνσεως (ἄνω τῶν 1300° C) λαμβάνει χώραν διάστασις αὐτοῦ πρὸς μονοξείδιον του άνθρακος καὶ ὀξυγόνον:

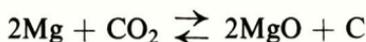


ἀνερχομένη μόνον εἰς 2% εἰς τοὺς 2000° C.

Ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας ἀνάγεται πρὸς μονοξείδιον, εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐρυθροπυρώσεως, ὑπὸ τοῦ άνθρακος (σχ. 6·4 δ), τοῦ σιδήρου, τοῦ ψευδαργύρου κ.ἄ., πρὸς άνθρακα δὲ ὑπὸ τοῦ μαγνησίου, τοῦ καλίου καὶ τοῦ νατρίου, π.χ.



Σχ. 6·4 γ.
Συσκευή ὕδατος Seltz.



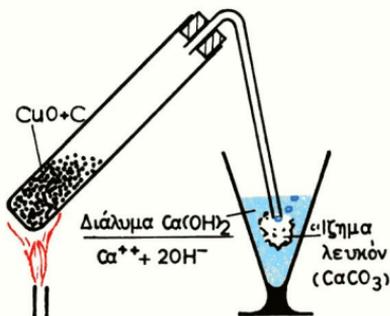
Τὰ τελευταία αὐτὰ μέταλλα ἀναφλεγόμενα ἐξακολουθοῦν νὰ καίονται εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.



Σχ. 6·4δ.

Ἀναγωγή τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος πρὸς μονοξείδιον ὑπὸ διαπύρων ἄνθράκων.

Κατὰ τὴν διαβίβασίν του μέσω διαλυμάτων καυστικῶν ἀλκαλίων τὸ διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος ἀπορροφεῖται σχηματίζον ἀνθρακικά ἅλατα (σχ. 6·4ε).



Σχ. 6·4ε.

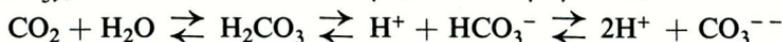
Σχηματισμός ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου κατὰ τὴν διαβίβασιν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος μέσω διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου.

Τὸ διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος δὲν εἶναι δηλητηριώδες.

Εἰς χώρους ὅμως, εἰς τοὺς ὁποίους ἀναπτύσσεται κατὰ σημαντικὰ ποσὰ (χώροι ζυμώσεων, ἀσβεστοκαμίνων κ.ἄ.), προκαλεῖ διὰ τῆς παρατεταμένης εἰσπνοῆς του κεφαλαλγίαν, ἀπώλειαν τῶν αἰσθήσεων καὶ τελικῶς εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπέλθῃ θάνατος ἐξ ἀσφυξίας. Τὰ συμπτώματα πάντως ταῦτα παρέρχονται διὰ τῆς μεταφορᾶς τῶν προσβληθέντων εἰς τὸν καθαρὸν ἀέρα.

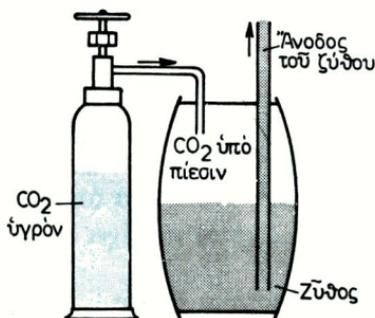
Ἄθρακικὸν ὄξύ. Τὰ διαλύματα τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸ ὕδωρ παρέχουν ἐλαφρῶς ὀξίνους ιδιότητες, αἱ ὁποῖαι ἀποδίδονται εἰς τὴν

παρουσίαν κατά μικρά ποσά του λίαν άσθενοῦς άνθρακικοῦ όξέος (H₂CO₃), τό όποῖον δίσταται πρὸς ἰόντα ὕδρογόνου :



Τό ποσοστόν πάντως του έν διαλύσει διοξειδίου του άνθρακος, τό όποῖον ένυδατοῦται πρὸς άνθρακικόν όξύ, δέν ὕπερβαίνει τό 1%.

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται διά τήν βιομηχανικήν παρασκευήν πλείστων άνθρακικῶν αλάτων, ὡς του νατρίου, του μολύβδου κ.ά. Χρησιμοποιεῖται επίσης διά τήν παρασκευήν τεχνητῶν άνθρακικῶν ὕδατων καί εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις διά δημιουργίαν πίεσεως πρὸς άνύψωσιν ὕγρων, ὡς π.χ. του ζύθου (σχ. 6 · 4 στ).

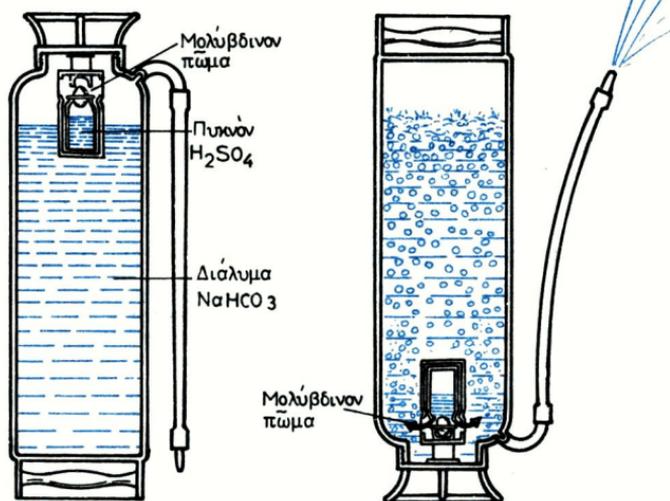


Σχ. 6 · 4 στ.

Άνύψωσις ζύθου τῆ βοήθεια διοξειδίου του άνθρακος.

Ὡς στερεόν (ξηρὸς πάγος)

εὔρισκεῖ πλείστας ἐφαρμογὰς ὡς μέσον ψύξεως. Χρησιμοποιεῖται ἐπί-



Σχ. 6 · 4 ζ.

Συσκευή κατασβέσεως πυρκαϊᾶς διά διοξειδίου του άνθρακος.

σης εἰς τήν βιομηχανίαν του χάλυβος, τήν βιομηχανίαν σακχαρώς,

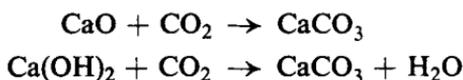
εις τήν συντήρησιν καί μεταφοράν φρούτων. Τò υγρόν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τήν αὐτόματον κίνησιν τορπιλλῶν.

Τέλος τò διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος χρησιμοποιεῖται εἰς τοὺς κατασβεστήρας πυρκαϊῶν, οἱ ὅποιοι συνήθως περιέχουν πυκνὸν διάλυμα ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου καί φιάλην περιέχουσαν πυκνὸν θεικὸν ὄξύ, ἢ ὁποία θραύεται κατὰ τὸν ἐκπωματισμὸν τοῦ κατασβεστήρος μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἀντιδρᾷ τὸ θεικὸν ὄξύ μετὰ τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου παρέχον διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος (σχ. 6 · 4 ζ). Δυνατὸν ἐπίσης οἱ πυροσβεστήρες νὰ περιέχουν θεικὸν ἀργίλιον ($Al_2(SO_4)_3$) καί ὀξινον ἀνθρακικὸν νάτριον, τὰ ὁποῖα ἐπίσης ἀντιδρῶν παρέχοντα σταθερὸν ἀφρόν, ὃ ὁποῖος περιέχει διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.

6 · 5 Ἄνθρακικὰ ἄλατα.

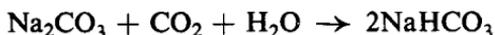
Τὸ ἀνθρακικὸν ὄξύ παρέχει δύο σειρὰς ἀλάτων. Τὰ ὄξινα ἀνθρακικὰ καί τὰ κανονικὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα.

Τὰ κανονικὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα λαμβάνονται δι' ἐπιδράσεως διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἴτε ἐπὶ βασικῶν ὀξειδίων παρουσία ὑγρασίας, ἢ ἐπὶ τῶν ὑδροξειδίων, ὡς π.χ.



Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς πάντως ὠρισμένα μέταλλα, τὸ μαγνήσιον, ὃ μόλυβδος καί ὃ χαλκός, παρέχουν βασικὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα. Ἐκ τῶν κανονικῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ εἶναι τὰ τῶν ἀλκαλίων, τὰ ὁποῖα καί εἶναι σταθερὰ ἔναντι τῆς θερμότητος. Ὅλα τὰ ἄλλα ἀνθρακικὰ ἄλατα ἢ εἶναι δυσδιάλυτα ἢ ἐλάχιστα διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ, διὰ θερμάνσεως δὲ διασπῶνται πρὸς ὀξείδια καί διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.

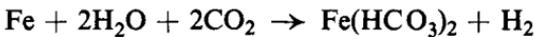
Ἐκ τῶν ὀξίνων ἀνθρακικῶν ἀλάτων σταθερὰ εἶναι τὰ τῶν ἀλκαλίων, τὰ ὁποῖα σχηματίζονται κατὰ τήν διαβίβασιν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος μέσω πυκνῶν διαλυμάτων τῶν κανονικῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων, π.χ.



Τὰ ὄξινα ἀνθρακικὰ ἄλατα τῶν ἄλλων μετάλλων εἶναι σημαντι-

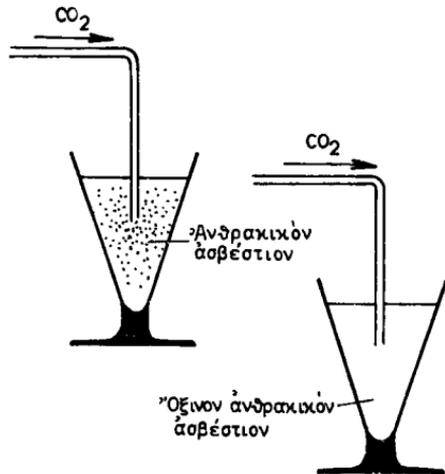
κῶς ἀσταθῆ εἰς στερεὰν κατάστασιν, δυνάμενα ὁμῶς νὰ παρασκευασθοῦν ἐν διαλύματι δι' ἐπιδράσεως ἀνθρακικοῦ ὀξέος ἐπὶ διαλυμάτων τῶν ὑδροξειδίων ἢ τῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων των. Οὕτω π.χ. διὰ διαβίβάσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς αἰώρημα ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου τοῦτο διαλύεται μετατρέπόμενον εἰς τὸ εὐδιάλυτον ὄξινον ἀνθρακικὸν ἀσβεστίον $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (σχ. 6 · 5).

Ἐρρισμένα μέταλλα, ὡς ὁ σίδηρος, προσβάλλονται ὑπὸ τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος παρέχοντα ὄξινα ἀνθρακικὰ ἄλατα, π.χ.



Τόσον τὰ κανονικὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα ὅσον καὶ τὰ ὄξινα ἀνθρακικὰ παρέχουν ἐν διαλύματι ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν συνεπεῖα ὑδρολύσεως.

Ἐν ὅλῳ τὰ ὄξινα ἀνθρακικὰ ἄλατα διὰ θερμάνσεως μετατρέπονται πρὸς τὰ κανονικὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα. Εἰς τὰ ὄξινα ἀνθρακικὰ ἄλατα (κυρίως τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου) ὀφείλεται ἡ παροδικὴ σκληρότης τοῦ ὕδατος καὶ ὁ σχηματισμὸς τῶν σταλακτιτῶν καὶ σταλαγμιτῶν.



Σχ. 6 · 5.

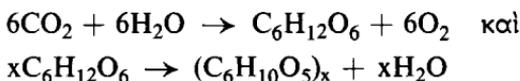
Μετατροπὴ ἀδιάλυτου ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου εἰς εὐδιάλυτον ὄξινον ἀνθρακικὸν ἀσβεστίον τῇ ἐπιδράσει διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

6 · 6 Κύκλος τοῦ ἀνθρακος ἐν τῇ φύσει.

Τὸ ποσὸν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τῆς ἀτμοσφαιρας (0,03%) παραμένει πρακτικῶς σταθερόν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι δι' ὠρισμένων χημικῶν μεταβολῶν, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς τὴν φύσιν, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀφαιρεῖται διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἐκ τῆς ἀτμοσφαιρας, ἀφ' ἑτέρου δὲ παράγεται διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον ἐπανέρχεται εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν.

Ἡ κυρία ἀντίδρασις, διὰ τῆς ὁποίας ἀφαιρεῖται διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἐκ τῆς ἀτμοσφαιρας, εἶναι ἡ *φωτοσύνθεσις*, ἐκ τῆς ὁποίας

έξαρτᾶται κάθε ζωή. Κατ' αὐτὴν εἰς τὰ πράσινα μέρη τῶν φυτῶν λαμβάνει χώραν, δι' ἀπορροφήσεως ἡλιακῆς ἐνεργείας, ἀντίδρασις μεταξὺ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ὕδατος πρὸς σχηματισμὸν ὕδατανθράκων, ὡς ἡ γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$) καὶ τὸ ἄμυλον ($C_6H_{10}O_5$)_x, ἐλευθερουμένου ὀξυγόνου κατὰ τὰς ἀντιδράσεις:



Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον τὰ φυτὰ σχηματίζουν τὰς ἐνώσεις τοῦ ἄνθρακος τὰς ἀπαραιτήτους διὰ τὴν ἀνάπτυξίν των. Ἄφ' ἑτέρου αἱ ἐνώσεις τοῦ ἄνθρακος, ἐκ τῶν ὁποίων συντίθενται τὰ σώματα τῶν ζώων, προέρχονται ἐκ τῆς βρώσεως φυτῶν ἢ ἄλλων ζώων, τὰ ὁποῖα ἔχουν προσλάβει ἄνθρακα ἐκ τῶν φυτῶν. Κατὰ βάσιν δηλαδὴ τὸ σύνολον τοῦ ἄνθρακος τῶν φυτῶν καὶ τῶν ζώων προέρχεται ἐκ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος τῆς ἀτμοσφαιρας.

Διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος ἐξ ἄλλου ἀπομακρύνεται ἐκ τῆς ἀτμοσφαιρας καὶ διὰ τοῦ ὕδατος τῆς βροχῆς, τὸ ὁποῖον τὸ μεταφέρει ἡ εἰς τὸ ἔδαφος ἢ εἰς τὴν θάλασσαν σχηματίζουν ὄξινα ἄνθρακικὰ ἄλατα. Τὰ ἄνθρακικὰ ἄλατα τῆς θαλάσσης χρησιμοποιοῦνται ὑπὸ τῶν θαλασσίων ὀργανισμῶν, οἱ ὁποῖοι μετὰ τὸν θάνατόν των σχηματίζουν στρώματα ἀσβεστολίθων καὶ κοραλιῶν.

Αἱ ἀντιδράσεις ἀφ' ἑτέρου, αἱ ὁποῖαι χορηγοῦν διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν, εἶναι ἡ ἀναπνοή, κατὰ τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν εἰς τοὺς ζῶντας ὀργανισμοὺς καῦσις τῶν ἐνώσεων τοῦ ἄνθρακος πρὸς διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος, τὸ ὁποῖον ἐλευθεροῦται εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν διὰ τῆς ἐκπνοῆς, ἢ ἀποσύνθεσις τῶν ὑπολειμμάτων τῶν ζωικῶν καὶ φυτικῶν ὀργανισμῶν, κατὰ τὴν ὁποίαν ἐπίσης ὁ ἄνθραξ τῶν ἐνώσεων τῶν ὀργανισμῶν αὐτῶν μετατρέπεται εἰς διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος καὶ τέλος ἡ καῦσις τῶν πάσης φύσεως ἀνθράκων καὶ διαφόρων καυσίμων ὑλῶν.

Διὰ τῆς ἀντισταθμίσεως τῶν ἀνωτέρω μεταβολῶν εἰς τὴν φύσιν, συμπληροῦται ὁ κύκλος τοῦ ἄνθρακος, ὁ ὁποῖος μετὰ τοῦ κύκλου τοῦ ἀζώτου ἀποτελοῦν τοὺς δύο βασικοὺς βιολογικοὺς κύκλους.

6 · 7 Πυρίτιον (Si).

Ἱστορικόν. Ἡ παρασκευὴ τῆς ὑάλου ἐκ τῶν πυριτικῶν ἀλάτων

ἦτο γνωστή ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς. Ἡ ὕπαρξις τοῦ στοιχείου τοῦ πυριτίου καὶ ὠρισμένοι τῶν ἰδιοτήτων αὐτοῦ φαίνεται ὅτι ἦσαν γνωσταὶ ἀπὸ τοῦ 16ου αἰῶνος. Διὰ πρώτην πάντως φοράν παρεσκευάσθη τὸ μὲν ἄμορφον πυρίτιον ὑπὸ τοῦ J. Berzelius (1823), τὸ δὲ κρυσταλλικὸν ὑπὸ τοῦ St. C. Deville (1854).

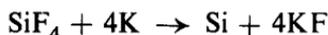
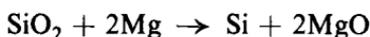
Προέλευσις. Τὸ πυρίτιον εἶναι τὸ δεύτερον μετὰ τὸ ὀξυγόνον περισσότερον διαδεδομένον ἐν τῇ φύσει στοιχείον. Ἀποτελεῖ τὸ 27 % περίπου τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς. Ἐλευθερον δὲν ἀπαντᾷ, ἀλλὰ κυρίως ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου (SiO_2) καὶ τῶν ἐξ αὐτοῦ προερχομένων πυριτικῶν ἀλάτων, τὰ ὅποια καὶ ἀποτελοῦν τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῶν πετρωμάτων τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς. Τὸ διοξείδιον τοῦ πυριτίου ἀπαντᾷ συνήθως ὡς ἄμμος, καθαρὸν δὲ κρυσταλλικὸν ἀποτελεῖ τὸν χαλαζίαν, τὸν τριδυμίτην καὶ τὸν κριστοβαλίτην. Ἐκ τῶν πυριτικῶν πετρωμάτων κυριώτερα εἶναι ὁ γρανίτης, ὁ γνεῦσις, ὁ μαρμαρυγίας, ὁ βασάλτης καὶ ὁ σχιστόλιθος, συνιστάμενος ἐκ πυριτικῶν ἀλάτων τοῦ καλίου ἢ νατρίου μετὰ τοῦ ἀργιλίου, ἀσβεστίου ἢ μαγνησίου. Διὰ τῆς βραδείας ἀποσπασθώσεως τῶν πετρωμάτων αὐτῶν τῇ ἐπιδράσει τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος παρασύρονται ὀλίγον κατ' ὀλίγον τὰ ἑλαφρὰ μέταλλα πρὸς τὰς πεδιάδας καὶ τὴν θάλασσαν, παραμένει δὲ ἔνυδρον πυριτικὸν ἀργίλιον ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς ἀργίλου, τοῦ καολίνου ἢ τοῦ πηλοῦ, ἐκ τοῦ ὁποίου μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀργιλίου παραμένει ἀδιάλυτον καὶ ἀπρόσβλητον διοξείδιον τοῦ πυριτίου ὡς ἄμμος.

Τὸ διοξείδιον τοῦ πυριτίου ἀπαντᾷ καὶ εἰς πλεῖστα φυτὰ, τὰ ὅποια τὸ ἀφομοιοῦν καὶ τὸ ἀποταμιεύουν εἰς διάφορα μέρη τοῦ ἴστού των. Οὕτω τὰ στάχυα καὶ τὰ καλάμια περιέχουν σημαντικὸν ποσὸν διοξειδίου τοῦ πυριτίου, εἰς τὸ ὁποῖον ὀφείλεται καὶ ἡ τραχεῖα ἀφή αὐτῶν, ἡ δὲ τέφρα των ἀποτελεῖται ἀπὸ 50 % περίπου διοξειδίου τοῦ πυριτίου.

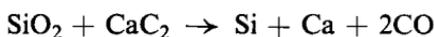
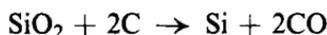
Διοξείδιον τοῦ πυριτίου ἀφομοιοῦν ἐπίσης καὶ ὠρισμένα ζῶα, ὡς τὰ ἐγχυματικά, τῶν ὁποίων ὁ ἐκ διοξειδίου τοῦ πυριτίου σκελετός, μετὰ τὸν θάνατόν των, ἀποτελεῖ ὑπὸ μορφήν γεωλογικῶν στρωμάτων τὴν γῆν διατόμων (*Kieselgur*). Τὰ πτερά τῶν πτηνῶν καὶ αἱ τρίχες περιέχουν ἐπίσης διοξείδιον τοῦ πυριτίου.

Παρασκευὴ. Τὸ πυρίτιον ὡς ἄμορφον παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς, εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, τοῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου ἢ τοῦ

τετραφθοριούχου πυριτίου (SiF_4) ὑπὸ μεταλλικοῦ νατρίου, μαγνησίου, καλίου ἢ ἀργιλίου, π.χ.



Ὡς κρυσταλλικὸν ἀφ' ἐτέρου δύναται νὰ ληφθῆ διὰ πυρώσεως διοξειδίου τοῦ πυριτίου μετ' ἄνθρακος (κῶκ) ἢ ἀνθρακασβεστίου εἰς ἠλεκτρικὰς καμίνοους :



χρησιμοποιεῖται ὅμως πάντοτε περίσσεια διοξειδίου τοῦ πυριτίου διὰ νὰ μὴ σχηματισθῆ ἀνθρακοπυρίτιον SiC (Carborundum).

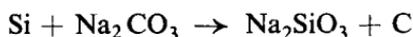
Διὰ διαλύσεως τοῦ ἀμόρφου πυριτίου εἰς τετηγμένον μέταλλον καὶ ψύξεως μέρος τοῦ πυριτίου ἀποχωρίζεται ὑπὸ κρυσταλλικῆν μορφήν.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ ἀμόρφον πυρίτιον εἶναι κόνις σκοτεινῶς καστανόχρους, εἶδ. βάρους 2,35, τηκομένη εἰς 1440°C , ἐνῶ τὸ κρυσταλλικὸν εἶναι χαλυβδοτεφρόχρου, μεταλλικῆς λάμψεως, σκληρὸν (χαράσσει τὴν ὑαλον), εἶδ. βάρους 2,42, τηκόμενον εἰς 1427°C , παρουσιάζον μικρὰν ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα.

β) *Χημικαί.* Τὸ πυρίτιον εἶναι στοιχεῖον ἀδρανές. Καίεται εἰς ὑψηλὴν μόνον θερμοκρασίαν πρὸς διοξείδιον τοῦ πυριτίου, εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὰ ὀξεᾶ, μὲ ἐξαιρέσιν μίγμα νιτρικοῦ ὀξέος καὶ ὑδροφθορίου. Διαλύεται ἐν θερμῷ εἰς τὰ καυστικά ἀλκάλια μετ' ἐκλύσεως ὑδρογόνου καὶ παρέχει πυριτικά ἅλατα, ὡς π.χ.



Πυκνὸν διάλυμα πυριτικοῦ νατρίου ἢ πυριτικοῦ καλίου ὀνομάζεται *ὕδρῳλος*. Τὸ πυρίτιον διαλύεται ἐπίσης καὶ εἰς τὰ ἀνθρακικά ἀλκάλια, π.χ.



Μετὰ τοῦ χλωρίου ἀντιδρᾷ εἰς 450°C παρέχον τετραχλωριοῦχον πυρίτιον (SiCl_4). Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἠλεκτρικῆς καμίνοου ἐνοῦται μετὰ τοῦ ἀζώτου παρέχον ἀζωτοῦχον πυρίτιον (Si_3N_4) καὶ μετὰ πλείστων μετάλλων παρέχον πυριτιούχους ἐνώσεις τῶν

μετάλλων, ὑπὸ τὰς αὐτὰς δὲ συνθήκας παρέχει μετὰ τοῦ ἄνθρακος ἄνθρακοπυρίτιον (SiC), τὸ ὁποῖον εἶναι σῶμα λίαν σκληρὸν χρησιμοποιούμενον ὡς λειαντικὴ κόνις ὑπὸ τὸ ὄνομα Carborundum.

Χρήσεις. Τὸ πυρίτιον χρησιμοποιεῖται κυρίως ὑπὸ τὴν μορφήν κρυστάλλων, ὡς τὸ σιδηροπυρίτιον, τὸ ὁποῖον εἶναι λίαν ἀνθεκτικὸν εἰς τὰ ὀξεῖα καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν συσκευῶν ἀποστάξεως ὀξέων. Κρᾶμα χάλυβος περιέχον 4 ἕως 5% πυριτίου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἠλεκτροβιομηχανίαν πρὸς κατασκευὴν μετασχηματιστῶν.

Κρᾶμα χαλκοῦ - κασιτέρου περιέχον πυρίτιον (βροῦντζος πυριτίου) χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν συρμάτων τηλεπικοινωνιῶν.

Εὐρυτάτην ἐφαρμογὴν ἔχουν καὶ πλείστα ὀργανικαὶ ἐνώσεις τοῦ πυριτίου (σιλικόναι), περὶ τῶν ὁποίων γίνεται λόγος περαιτέρω.

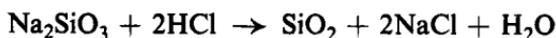
6 · 8 Διοξειδίων τοῦ πυριτίου (SiO₂).

Προέλευσις. Τὸ διοξειδίων τοῦ πυριτίου εἶναι εὐρύτατα διαδομένον ὑπὸ τρεῖς κρυσταλλικὰς μορφάς: τὸν χαλαζίαν, τὸν κρυστοβαλίτην καὶ τὸν τριδυμίτην. Αἱ κρυσταλλικαὶ αὐταὶ μορφαὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου θερμαίνόμεναι εἰς 1700⁰ C τήκονται καὶ μετατρέπονται κατὰ τὴν ψύξιν των εἰς ἄμορφον διοξειδίων τοῦ πυριτίου.

Εἰς τὴν φύσιν ἀνευρίσκονται ἐνίοτε μεγάλοι κρύσταλλοι διοξειδίου τοῦ πυριτίου ὀνομαζόμενοι *ὄρεϊα κρύσταλλος*. Τὰ διάφορα πολύτιμα ὄρυκτά, ἐκ τῶν ὁποίων κατασκευάζονται πολύτιμοι λίθοι, ὡς τὸ τοπάζιον, ὁ ὄνυξ, ὁ ἀχάτης, ὁ χαλκηδόνης, τὸ ἠλιοτρόπιον, ὁ ὀπάλιος, ὁ ἀμέθυστος, ὁ καπνίας κ.ἄ., ἀποτελοῦνται ἐκ διοξειδίου τοῦ πυριτίου μὲ ἴχνη ξένων προσμίξεων, ἔνεκα τῶν ὁποίων εἶναι χρωματισμένα. Ἐξ αὐτῶν ὁ ἀχάτης χρησιμοποιεῖται, λόγω τῆς μεγάλης σκληρότητός του, διὰ τὴν κατασκευὴν ἰγδίων.

Ἡ ἄμμος ἀποτελεῖται ἐκ διοξειδίου τοῦ πυριτίου χρωματισμένου συνεπεῖα προσμίξεως ὀξειδίου τοῦ σιδήρου (Fe₂O₃).

Παρασκευή. Τὸ διοξειδίων τοῦ πυριτίου δύναται νὰ παρασκευασθῇ εἰς καθαρὰν κατάστασιν ἐκ τῶν πυριτικῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων διὰ προσθήκης ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος:



Σχηματίζεται επίσης διὰ διασπάσεως τοῦ τετραφθοριούχου πυριτίου ὑπὸ ὕδατος καὶ θερμάνσεως τοῦ λαμβανομένου ἐνύδρου διοξειδίου τοῦ πυριτίου ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):



Ἰδιότητες. Τὸ κρυσταλλικὸν διοξείδιον τοῦ πυριτίου (χαλαζίας) εἶναι λίαν σκληρὸν χαράσσει τὴν ὕαλον, ἔχει δὲ εἶδ. βάρ. 2,65. Εἰς συνήθεις θερμοκρασίας τὸ πυρίτιον εἶναι χημικῶς ἀδρανές. Ἐκ τῶν ὀξέων τὸ προσβάλλει μόνον τὸ ὕδροφθόριον:



Διαλύεται εἰς τὰ καυστικά καὶ ἀνθρακικά ἀλκάλια παρέχον πυριτικά ἄλατα, π.χ.



Πυριτικά ἄλατα ἐπίσης σχηματίζει εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας μετὰ διαφόρων μεταλλικῶν ὀξειδίων, ὡς π.χ. τοῦ μολύβδου, τοῦ σιδήρου κ.ἄ.

Εἶναι γνωστὰ ἄλατα πυριτικά ἀντιστοιχοῦντα εἰς διάφορα πυριτικά ὀξέα δυνάμενα νὰ θεωρηθῶν ὡς προερχόμενα ἐκ τοῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου διὰ διαφόρου βαθμοῦ ἐνυδατώσεως αὐτοῦ, ὡς τὸ μεταπυριτικὸν ὄξυ (H_2SiO_3 ἢ $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), τὸ ὀρθοπυριτικὸν ὄξυ (H_4SiO_4 ἢ $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) καὶ γενικῶς τὰ πολυπυριτικά ὀξέα τοῦ γενικοῦ τύπου $\mu\text{H}_4\text{SiO}_4 - \nu\text{H}_2\text{O}$ (προερχόμενα δηλαδὴ ἐκ τοῦ ὀρθοπυριτικοῦ ὀξέος διὰ συμπυκνώσεως αὐτοῦ ὑπὸ ἀποβολὴν μορίων ὕδατος), ὡς τὸ διπυριτικὸν ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) καὶ τὸ τριπυριτικὸν ($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$).

Τὸ ἐνυδρον διοξείδιον τοῦ πυριτίου, ἐκ τοῦ ὁποίου ἔχει ἀφαιρεθῆ τὸ περισσότερον ὕδωρ, ἔχει ἀπορροφητικὴν ἰκανότητα καὶ χρησιμοποιεῖται ὑπὸ τὸ ὄνομα Silica gel ὡς ἀφυδατικὸν μέσον.

Ὡς ἀνεφέρθη, ὄλαι αἱ μορφαὶ τοῦ καθαροῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου τήκονται εἰς 1700°C καθιστάμεναι πρὸ τῆς τήξεώς των πλαστικαὶ καὶ εὐκατέργαστοι ὡς ἡ ὕαλος. Τοῦτο ἐπιτρέπει τὴν κατασκευὴν διαφόρων ὀργάνων χημικῶν, ὡς χωνευτήρια, δοκιμαστικοὶ σωληῖνες, τὰ ὁποῖα τήκονται εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 1200°C καὶ ἀντέ-

χουν εις λίαν άποτόμους μεταβολάς θερμοκρασίας. Τò ύλικόν αυτό ονομάζεται συνήθως Quarz.

Χρήσεις. Τò διοξειδιον του πυριτίου εις καθαράν κρυσταλλικήν κατάστασιν (χαλαζίαι) χρησιμοποιείται διά την κατασκευήν όπτικων όργάνων, λόγω του ότι προκαλεί διπλήν διάθλασιν του φωτός και είναι διαπερατόν υπό των ύπεριωδων ακτινων. Χρησιμοποιείται επίσης, ως άνεφέρθη, διά την κατασκευήν χημικων όργάνων, τά όποια άντέχουν εις ύψηλās θερμοκρασίας. Τò διοξειδιον του πυριτίου χρησιμοποιείται επίσης έν μίγματι μετ' άλλων όξειδιων (άργιλίου, άσβεστίου, μαγνησίου) εις την κατασκευήν πλίνθων άνθεκτικων εις ύψηλās θερμοκρασίας άπαραιτήτων διά την κατασκευήν βιομηχανικων καμινων (πυρότουβλα).

Ή πυριτιούχος άμμος άποτελεί την κυρίαν πρώτην ύλην διά την παρασκευήν τής ύάλου, των κεραμευτικων, των κονιαμάτων, των συνθετικων λίθων κ.ά. Ύπό την μορφήν τής *γής διατόμων* τò διοξειδιον του πυριτίου χρησιμοποιείται ως ύλικόν συσκευασίας, ως άπορροφητικόν μέσον και διά την παρασκευήν τής δυναμίτιδος (Nobel).

Τέλος, ως άνεφέρθη, αί διάφοροι ώραϊαι φυσικαι ποικιλιαι του διοξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιουνται διά την κατασκευήν πολυτιμων λίθων.

6 · 9 Ύαλος.

Ή ύαλος άποτελείται έκ μίγματος πυριτικων άλάτων, ίδια του νατρίου η καλίου και άσβεστίου.

Ή συνήθης ύαλος (φιαλων, παραθύρων κ.λπ.) παρασκευάζεται διά τής συντήξεως, έντός ειδικων καμινων εις 1400° C, καθαρās λευκής άμμου, άνθρακικοϋ νατρίου η καλίου και άσβεστολίθων η όξειδίου του άσβεστίου. Ή λαμβανομένη δε ύαλος έχει κατά προσέγγισιν την σύστασιν $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ και έχει χρώμα πράσινον όφειλόμενον εις την παρουσίαν όξειδιων του σιδήρου έκ των χρησιμοποιουμένων πρώτων ύλων. Προς άποχρωματισμόν της, προστίθεται εις την τετηγμένην μάζαν πυρολουσίτης, ό όποϊος όξειδοι τò πράσινον όξειδιον του σιδήρου προς άνοικτοκίτρινον τριοξειδιον αυτού, ένω ταυτοχρόνως διά του σχηματιζόμενου ροδοχρόου πυριτικοϋ μαγγανίου, χρώματος συμπληρωματικοϋ τής χροιάς του όξειδίου του σιδήρου

προκαλείται πλήρης αποχρωματισμὸς τῆς ὑάλου. Διὰ τὸν ἴδιον λόγον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης καὶ τὸ σελήνιον.

Τὰ διάφορα ἄλλα εἶδη ὑάλου προέρχονται δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ ὀξειδίου τοῦ νατρίου καὶ τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἄσβεστιοῦ τῆς κοινῆς ὑάλου ὑπὸ ὀξειδίου τοῦ καλίου καὶ ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου, τοῦ βορίου, τοῦ μολύβδου, τοῦ βαρίου, τοῦ ψευδαργύρου κ.ἄ.

Τοιοτοτρόπως ἡ *βοημικὴ ὑάλος*, ἥτις εἶναι σκληροτέρα καὶ μεγαλυτέρας ἀντοχῆς εἰς τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια καὶ περισσότερο δύστηκτος τῆς κοινῆς ὑάλου, περιέχει ὀξείδιον τοῦ καλίου ἀντὶ ὀξειδίου τοῦ νατρίου καὶ λαμβάνεται δι' ἀντικαταστάσεως εἰς τὸ ἀρχικὸν μίγμα τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου ὑπὸ ἀνθρακικοῦ καλίου. Διὰ τὴν κατασκευὴν ὀργάνων καὶ σκευῶν τόσον δι' ἐργαστηριακὰς ὅσον καὶ οἰκιακὰς χρήσεις χρησιμοποιεῖται ἡ ὑάλος Jena, ἥτις εἶναι μεγάλης σταθερότητος ἔναντι τῶν χημικῶν ἀντιδραστηρίων καὶ περισσότερο σκληρὰ καὶ δύστηκτος τῆς κοινῆς ὑάλου, περιέχει δὲ ὀλίγον ἄλκαλι καὶ μεγάλην ποσότητα ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου καθὼς ἐπίσης καὶ ὀξείδια τοῦ βαρίου, τοῦ ψευδαργύρου καὶ τοῦ βορίου. Διὰ τοὺς ἰδίους σκοποὺς χρησιμοποιεῖται σήμερον πολὺ περισσότερο ἢ ὑάλος pyrex, ἥτις εἶναι λίαν δύστηκτος καὶ ἀνθεκτικὴ εἰς τὰς κρούσεις καὶ ἡ ὁποία εἶναι μικρᾶς περιεκτικότητος εἰς ἄλκαλικὸν ὀξείδιον τοῦ ἀργιλίου, ἐνῶ περιέχει περισσότερο διοξείδιον τοῦ πυριτίου καὶ ὀξείδιον τοῦ βορίου. Ὑάλος, ἡ ὁποία ἔχει μέγαν δείκτην διαθλάσεως, περιέχει ὀξείδιον τοῦ μολύβδου ἀντὶ τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἄσβεστιοῦ. Παρομοίᾳ ὑάλος περιέχουσα ὀξείδιον τοῦ βαρίου καὶ ὀξείδιον τοῦ καλίου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν ὀπτικῶν εἰδῶν.

Ὁ χρωματισμὸς τῆς ὑάλου ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς προσθήκης εἰς τὴν τετηγμένην μάζαν τῆς ὑάλου διαφόρων μεταλλικῶν ὀξειδίων. Οὕτω π.χ. τὸ ὀξείδιον τοῦ κοβαλτίου προσδίδει εἰς τὴν ὑάλον χρῶμα βαθύ κυανοῦν (σμάλτον), τὸ ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ ἀνοικτὸν κυανοῦν, τὸ ὀξείδιον τοῦ χρωμίου πράσινον, τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ μαγγανίου ἰώδες. Πλὴν τῶν ὀξειδίων πρὸς χρωματισμὸν τῆς ὑάλου προστίθενται ἐπίσης διάφορα στοιχεῖα καὶ ἐνώσεις αὐτῶν, ὡς π.χ. τὸ σελήνιον, τὸ ὁποῖον προσδίδει εἰς αὐτὴν χρῶμα κίτρινον, ὁ μεταλλικὸς χρυσὸς ζωηρὸν ἐρυθρὸν, τὸ θειοῦχον κάδμιον κίτρινον κ.ἄ.

Διὰ προσθήκης ἀφ' ἐτέρου εἰς τὴν ὑάλον διοξειδίου τοῦ κασιτέρου, κρυσθίου ἢ φθορίτου καὶ ἀστρίου εἰς λεπτοτάτην κόνιν ἢ

κόνεως ὄστων λαμβάνεται ἡ γαλακτώδης ἀδιαφανὴς ὕαλος, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται ὑπὸ τὸ ὄνομα email πρὸς ἐπικάλυψιν σιδηρῶν σκευῶν.

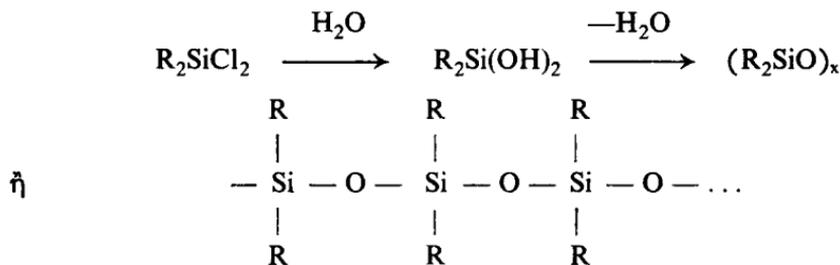
Ἡ ὕαλος ἢ χρησιμοποιουμένη διὰ τὴν κατασκευὴν ὀπτικῶν καὶ ἡ ὁποία ἀπορροφεῖ τὰς ὑπεριώδεις ἀκτῖνας τοῦ ἡλίου περιέχει συνήθως θάλιον καὶ σπανίας γαίας.

Ἡ ὕαλος τέλος, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται ὑπὸ τὸ ὄνομα Strass διὰ τὴν ἀπομίμησιν τῶν πολυτίμων λίθων, εἶναι ηὔξημένης περιεκτικότητος εἰς ὀξειδίου τοῦ μολύβδου (PbO) καὶ ὀξειδίου τοῦ βορίου (B₂O₃).

6·10 Ὄργανικαι ἐνώσεις τοῦ πυριτίου (σιλικόναι).

Ἡ ἀναλογία, τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν εἰς τὸν σχηματισμὸν χημικῶν ἐνώσεων ὁ ἄνθραξ καὶ τὸ πυρίτιον, ὠδήγησεν εἰς τὴν σκέψιν τῆς παρασκευῆς ἐνώσεων τοῦ πυριτίου ἀναλόγων πρὸς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις τοῦ ἄνθρακος. Οὕτως, ἐκτὸς τῶν ὀργανοπυριτικῶν ἐνώσεων (σιλάνια), ὡς τὸ Si(CH₃)₄, τὸ Si(C₂H₅)₄, τὸ Si(C₆H₅)₄ κ.ἄ., παρεσκευάσθησαν καὶ ἐνώσεις τοῦ πυριτίου ἀνάλογοι πρὸς τὰ ἀλογονίδια, ἀλκοόλας, ἀλδεϋδασ, κετόνας κ.ἄ., εἰς τὰς ὁποίας τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος τῶν χαρακτηριστικῶν ὁμάδων τῶν ἐν λόγῳ ἐνώσεων ἔχουν ἀντικατασταθῆ ὑπὸ ἀτόμων πυριτίου.

Αἱ σπουδαιότεραι τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἶναι αἱ *σιλικόναι*, αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται ἐκ τῶν χλωροπαραγῶγων τῶν ὀργανοπυριτικῶν ἐνώσεων, τὰ *χλωροσιλάνια*, ὡς τὸ RSiCl₃, τὸ R₂SiCl₂ καὶ τὸ R₃SiCl, δι' ἀντιδράσεων ὑδρολύσεως καὶ πολυμερισμοῦ κατὰ τὸ σχῆμα:



Ὁ πολυμερισμὸς αὐτὸς δύναται νὰ γίνῃ καὶ διὰ σχηματισμοῦ τόσοσν διακλαδιζομένων ἀλύσεων ὅσον καὶ κυκλικῶν μορίων μὲ ἕνα ἢ καὶ περισσοτέρους τοῦ ἑνὸς δακτυλίου.

Σιλικόναι παρεσκευάσθησαν τόσον εις στερεάν κατάστασιν ὅσον καὶ εις ὑγρὰν καὶ ἀέριον.

Λόγω τῶν ἰδιαζόντων ἰδιοτήτων των αἱ σιλικόναι εὐρίσκουν ἐκτεταμένας ἐφαρμογὰς.

Οὕτω κατασκευάζεται καουτσούκ (Silastex), τὸ ὁποῖον εἶναι ἀνθεκτικὸν εἰς εὐρυτάτην περιοχὴν θερμοκρασίας, διατηροῦν τὴν ἐλαστικότητά του ἀπὸ τοὺς -200°C μέχρι 200°C μὲ ἔξαιρετικὰς μονωτικὰς ἰδιότητας καὶ μεγάλην σταθερότητα ἔναντι τοῦ ὄζοντος καὶ τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων, τῶν ἐλαίων καὶ τῶν χημικῶν ἀντιδραστηρίων.

Πλὴν τοῦ καουτσούκ παρασκευάζονται ἐπίσης πλαστικά λίαν σταθερὰ εἰς τὴν θερμότητα καὶ τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια. Πλὴν τῶν στερεῶν παρασκευάζονται διάφορα λιπαντικά, τὰ ὁποῖα χαρακτηρίζονται ἀπὸ ἀσήμαντον μεταβολὴν τοῦ ἰξώδους των ἐντὸς εὐρείας περιοχῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας (ἀπὸ -100°C ἕως 200°C), καθὼς ἐπίσης καὶ ἀπὸ μεγάλην ἀντοχὴν εἰς τὴν ὀξειδωσιν καὶ τὴν παρατεταμένην θέρμανσιν. Τὰ λιπαντικά αὐτὰ ἔχουν πολὺ μεγαλυτέραν διάρκειαν ζωῆς.

Διὰ διαλύσεως ἀφ' ἑτέρου σιλικονῶν ἐντὸς ξηρανομένων ἐλαίων παρασκευάζονται βερνίκια λίαν σταθερὰ εἰς τὴν θερμότητα.

Ἐκτεταμένας ἐφαρμογὰς εὐρίσκουν ἐπίσης αἱ ὀργανικαὶ αὐταὶ ἐνώσεις τοῦ πυριτίου καὶ εἰς ἀέριον κατάστασιν. Οὕτω διάφορα ἀντικείμενα (ὑφάσματα, ἐνδύματα, χάρτινοι σάκκοι, σιγάρα κ.ἄ.) ἐκτιθέμενα εἰς ἀτμούς τοιούτων ἐνώσεων περιβάλλονται ὑπὸ προστατευτικοῦ στρώματος ἀοράτου, τὸ ὁποῖον τὰ καθιστᾷ ἀδιάβροχα. Ἐνάλογος εἶναι καὶ ἡ χρῆσις ὑγρῶν σιλικονῶν, αἱ ὁποῖαι διαποτίζουν διαφόρους ἐπιφανείας ξυλίνης, λιθίνης, μεταλλικὰς καὶ ἀφ' ἑνὸς μὲν τὰς καθιστοῦν ἀδιαβρόχους, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὰς προφυλάσσουν ἀπὸ πάσης φύσεως ἐξωτερικὰς προσβολῆς.

Μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις τοῦ πυριτίου εὐρίσκουν διαρκῶς καὶ περισσοτέρας ἐφαρμογὰς εἰς τὴν τεχνολογίαν.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 7

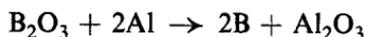
ΒΟΡΙΟΝ ΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΟΡΙΟΥ

7.1 Βόριον (B).

Ίστορικόν. Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι εὐρέθησαν ἀγγεῖα τῆς Ρωμαϊκῆς ἐποχῆς ἐστιλβωμένα δι' ἐνώσεων βορίου εἰκάζεται ὅτι ἐνώσεις τοῦ βορίου καὶ ἰδίως τὸ βορικόν ὄξύ πρέπει νὰ ἦσαν γνωσταὶ ἀπὸ τῆς ἐποχῆς αὐτῆς. Οἱ ἀλχημισταὶ ἐγνώριζον τὸν βόρακα, ὁ ὁποῖος ἀρχικῶς μὲν ἐχρησιμοποιεῖτο ὡς συλλίπασμα εἰς τὴν μεταλλουργίαν, ἀργότερον δὲ ἐχρησιμοποιήθη εἰς τὴν ἰατρικὴν. Τὸ στοιχεῖον βόριον παρεσκευάσθη διὰ πρῶτην φοράν ὑπὸ τοῦ Davy (1807) δι' ἠλεκτρολύσεως βορικοῦ ὄξεος ἀρχικῶς καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑπὸ τοῦ ἰδίου δι' ἀναγωγῆς ὀξειδίου τοῦ βορίου (B_2O_3) ὑπὸ μεταλλικοῦ καλίου.

Προέλευσις. Τὸ βόριον δὲν ἀπαντᾷ ἐλεύθερον. Εὐρίσκεται πάντοτε ὑπὸ μορφήν ὀξυγονούχων ἐνώσεων του, καὶ ἰδίᾳ ὡς βορικόν ὄξύ (H_3BO_3) εἰς τὰ ἀέρια τῶν ἠφαιστειῶν, εἰς τὰς θειωνίας τῆς Τοσκάνης (ἀέρια ἐξερχόμενα ἐκ ρωγμῶν τοῦ ἐδάφους) καὶ εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ. Ἀπαντᾷ ἐπίσης ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ βόρακος (τετραβορικόν νάτριον $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) εἰς Θιβέτ, Καλιφόρνιαν κ.ά. Ἄλλα ὄρυκτὰ τοῦ βορίου εἶναι ὁ βορακίτης ($2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$) καὶ ὁ κολεμανίτης ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$).

Παρασκευή. Τὸ βόριον λαμβάνεται ἐκ τοῦ τριοξειδίου τοῦ βορίου (B_2O_3) διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ μετὰ μεταλλικοῦ καλίου, νατρίου, μαγνησίου ἢ ἀργιλίου, π.χ.

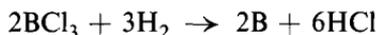


Τὸ οὕτω λαμβανόμενον βόριον εἶναι ἄμορφον (καστανόχρους ἔως μέλαινα κόνις).

Διὰ διαλύσεως τοῦ ἀμόρφου βορίου εἰς τῆγμα ἀργιλίου ἀποβάλλεται κατὰ τὴν ψύξιν τὸ κρυσταλλικόν ἢ ἀδαμαντοειδὲς βόριον.

Καθαρὸν κρυσταλλικόν βόριον λαμβάνεται διὰ σχηματισμοῦ ἠλεκτρικοῦ τόξου μεταξὺ ἠλεκτροδίων ἐκ χαλκοῦ (ψυχομένων δι'

ύδατος) εις ἀτμόσφαιραν χλωριούχου βορίου (BCl_3) καὶ ὑδρογόνου :



Ἰδιότητες. Τὸ καθαρὸν βόριον εἶναι μέλαν, κρυσταλλικὸν στερεὸν εἶδ. βάρους 2,45, λίαν σκληρὸν (ἀναλόγου σκληρότητος πρὸς τὸν ἀδάμαντα), τηκόμενον εἰς 2100°C περίπου καὶ ζέον εἰς 2550°C . Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι λίαν ἀδρανὲς προσβαλλόμενον βραδέως μόνον ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐν θερμῷ.

Τὸ ἄμορφον βόριον εἶναι κόνις καστανόχρους ἕως μέλαινα, περισσότερον δραστικὴ τοῦ κρυσταλλικοῦ βορίου. Εἰς τὸν ἀέρα θερμαινόμενον καίεται πρὸς τριοξειδίου τοῦ βορίου καὶ βοριοῦχον ἄζωτον (BN).

Ὑπὸ τοῦ πυκνοῦ νιτρικοῦ, θειικοῦ καὶ ἄλλων ὀξειδωτικῶν σωμάτων ὀξειδοῦται πρὸς βορικόν ὄξυ (H_3BO_3), π.χ.



Διαλύεται εἰς τὰ τετηγμένα καυστικά ἀλκάλια παρέχον βορικά ἄλατα καὶ ὑδρογόνον :



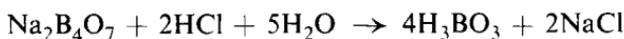
Μετὰ τῶν περισσοτέρων ἐκ τῶν μετάλλων ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας ἐν θερμῷ σχηματίζον βορίδια (βοριούχους ἐνώσεις τῶν μετάλλων). Μετὰ τοῦ ἄνθρακος εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ βολταϊκοῦ τόξου παρέχει καρβίδιον (B_6C).

Χρήσεις. Τὸ βόριον χρησιμοποιεῖται κυρίως ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἐνώσεων αὐτοῦ, ἰδίως τοῦ βορικοῦ ὀξέος, τοῦ βόρακος καὶ ἄλλων βορικών ἀλάτων.

7 · 2 Βορικόν ὄξυ (H_3BO_3).

Τὸ βόριον σχηματίζει τρία ὀξέα :
τὸ ὀρθοβορικόν (ἢ βορικόν ὄξυ) H_3BO_3 ἢ $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
τὸ μεταβορικόν ὄξυ HBO_2 ἢ $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
καὶ τὸ τετραβορικόν ὄξυ $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ἢ $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Τὸ βορικόν ὄξυ (H_3BO_3), τὸ ὁποῖον, ὡς ἀνεφέρθη, ἀπαντᾷ καὶ ἐλεύθερον εἰς τὴν φύσιν, παρασκευάζεται διὰ προσθήκης πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰς θερμὸν κεκορεσμένον διάλυμα βόρακος ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) :



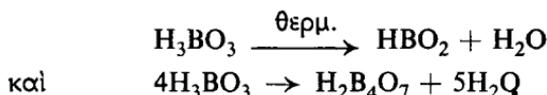
Διά ψύξεως τοῦ διαλύματος ἀποχωρίζονται κρύσταλλοι τοῦ βορικοῦ ὀξέος.

Δύναται ἐπίσης νὰ παρασκευασθῆ διὰ διαλύσεως τριοξειδίου τοῦ βορίου εἰς τὸ ὕδωρ :



Τὸ βορικὸν ὀξύ ἀποτελεῖ λευκοῦς, μαλακοῦς, στιλπνοῦς, λεπτιοειδεῖς κρυστάλλους λιπώδους ἀφῆς. Διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ 4% εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν παρέχον διαλύματα ἀσθενῶς ὀξίνων ἰδιοτήτων.

Θερμαινόμενον τὸ βορικὸν ὀξύ μετατρέπεται κατ' ἀρχὰς εἰς μεταβορικὸν ὀξύ καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς τετραβορικὸν (ἢ πυροβορικὸν) ὀξύ :



Διὰ περαιτέρω πυρώσεως (μέχρις ἐρυθροπυρώσεως) παρέχει τὸν ἀνυδρίτην αὐτοῦ, τριοξείδιον τοῦ βορίου.

Τὰ διαλύματα τοῦ βορικοῦ ὀξέος χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν θεραπευτικὴν ὡς ἥπια ἀντισηπτικά καὶ ἀντιφλογιστικά. Τὸ βορικὸν ὀξύ χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὑπὸ μορφὴν ἀλοιφῶν μετὰ βαζελίνης εἰς τὴν θεραπείαν ἐγκαυμάτων καὶ ἐκζεμάτων, καθὼς ἐπίσης ὑπὸ μορφὴν λεπτῆς κόνεως μὲ τάλκην ἐναντίον τῆς δυσσομίας τοῦ ἰδρώτους.

7 · 3 Βόραξ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Ἄπαντ' εἰς τὴν φύσιν ὡς ὄρυκτόν, ἐκ τοῦ ὁποῖου καὶ λαμβάνεται καθαρὸς βόραξ δι' ἀνακρυσταλλώσεως.

Λαμβάνεται ἐπίσης διὰ ζέσεως βορικοῦ ὀξέος μὲ ἀνθρακικὸν νάτριον :



Ὁ κρυσταλλικὸς βόραξ διὰ θερμάνσεως ἀποβάλλει τὸ κρυσταλλικὸν ὕδωρ του καὶ διογκοῦται μετατρέπόμενος εἰς ἀνυδρον βόρακα, διαφανῆ ὑαλώδη μάζαν.

Διαλύομενος εἰς τὸ ὕδωρ παρέχει διαλύματα ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως συνεπεῖα ὑδρολύσεως. Λόγω τῆς ιδιότητός του αὐτῆς καὶ τῆς μικρᾶς διαλυτότητος τῶν βορικῶν ἀλάτων τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνη-

σίου ὁ βόραξ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀφαίρεσιν τῆς σκληρότητος τοῦ ὕδατος.

Ὁ βόραξ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὑαλουργίαν καὶ τὴν κατασκευὴν ὑαλωμάτων τῆς πορσελάνης.

Τηκόμενος ὁ βόραξ ἔχει τὴν ἰκανότητα νὰ διαλύη πλεῖστα ὀξειδια μέταλλων σχηματίζων κατὰ τὴν ψύξιν ὑαλώδη, διαυγῆ, χαρακτηριστικῶς χρωματισμένα μεταβορικά ἅλατα (μαργαρίται βόρακος). Ὁ σχηματισμὸς τῶν χρωμάτων αὐτῶν χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν διὰ τὴν πυροχημικὴν ἀνίχνευσιν τῶν μετάλλων.

Λόγω τῆς ιδιότητός του αὐτῆς, νὰ ἐνοῦται μετὰ τῶν μεταλλικῶν ὀξειδίων, ὁ βόραξ χρησιμοποιεῖται εἰς τὰς συγκολλήσεις τῶν μετάλλων (καθαρίζει λόγῳ διαλύσεως τῶν ὀξειδίων τὰς πρὸς συγκόλλησιν ἐπιφανείας τῶν μετάλλων) καὶ εἰς τὴν μεταλλουργίαν ὡς συλλίπασμα.

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

8 . 1 Γενικαὶ ιδιότητες τῶν μετάλλων.

Ἡ ἀρχικὴ κατάταξις τῶν στοιχείων βάσει τῶν κοινῶν ιδιοτήτων των ὑπῆρξεν ὁ διαχωρισμὸς αὐτῶν εἰς μέταλλα καὶ ἀμέταλλα. Καίτοι ὁ διαχωρισμὸς αὐτός, τόσον βάσει τῶν φυσικῶν ὅσον καὶ τῶν χημικῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων, δὲν εἶναι ἀπόλυτος, ἐν τούτοις τὰ στοιχεῖα τὰ ἀναφερόμενα ὡς μέταλλα παρουσιάζουν σειρὰν κοινῶν χαρακτηριστικῶν ιδιοτήτων, αἱ ὁποῖαι συνθέτουν τὸν *μεταλλικὸν χαρακτήρα*, ὁ ὁποῖος κατὰ τρόπον γενικὸν εἶναι συνυφασμένος μετὸν ἠλεκτροθετικὸν χαρακτήρα. Ἡ ὁμοιότης πάντως, τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν μεταξύ των τὰ μέταλλα, εἶναι περισσότερον ἐκδηλὸς ἀπὸ τὴν ὁμοιότητα, τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν μεταξύ των τὰ ἀμέταλλα.

Αἱ κυριώτεροι κοινὰὶ ιδιότητες τῶν μετάλλων εἶναι αἱ κάτωθι:

Παρουσιάζουν γενικῶς μεταλλικὴν λάμψιν. Μὲ ἐξαιρέσειν τὸν χρυσὸν καὶ τὸν χαλκὸν εἶναι ὅλα ἀργυρόχροα. Ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ δύνανται νὰ λάβουν τὴν μορφήν μελανῶν κόνεων πλὴν τοῦ ἀργιλίου καὶ μαγνησίου, τὰ ὁποῖα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας γίνονται τεφρόχροα. Τὰ μέταλλα εἶναι ἐλατὰ (δυνάμενα δηλαδὴ νὰ δώσουν διὰ σφυρηλατήσεως λεπτὰ ἐλάσματα) καὶ ὄλκιμα (δυνάμενα δηλαδὴ νὰ ἐκταθοῦν εἰς λεπτὰ σύρματα).

Περισσότερον ἐλατὰ μέταλλα εἶναι κατὰ σειρὰν ὁ χρυσός, ὁ ἄργυρος, ὁ χαλκός, τὸ ἀργίλιον, ὁ κασσίτερος, ὁ λευκόχρυσος, ὁ ψευδάργυρος, ὁ σίδηρος, περισσότερον δὲ ὄλκιμα ὁ χρυσός, ὁ ἄργυρος, ὁ λευκόχρυσος, τὸ ἀργίλιον, ὁ σίδηρος, τὸ νικέλιον, ὁ χαλκός, ὁ ψευδάργυρος, ὁ κασσίτερος.

Ἐφ' ὅσον εὐρίσκονται εἰς στερεὰν ἢ ὑγρὰν κατάστασιν, τὰ μέταλλα εἶναι καλοὶ ἀγωγοὶ τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ. Ἡ θερμικὴ καὶ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης βαίνουν παραλλήλως εἰς τὰ διάφορα μέταλλα. Περισσότερον ἀγώγιμα εἶναι κατὰ σειρὰν ὁ ἄργυρος, ὁ χαλκός, ὁ χρυσός, τὸ ἀργίλιον, ὁ ψευδάργυρος, ὁ σίδηρος, τὸ νικέλιον, ὁ μόλυβδος, ὁ ὑδράργυρος.

Τὰ μέταλλα εἶναι ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τοὺς ἄλλους διαλύτας, διαλύονται δὲ μόνον ἐντὸς τηγμάτων ἄλλων μετάλλων.

Ἡ πυκνότης, τὸ σημεῖον τήξεως καὶ ἡ σκληρότης τῶν μετάλλων κυμαίνονται ἐντὸς εὐρυτάτων ὁρίων. Οὕτως ἡ *πυκνότης* αὐτῶν κυμαίνεται μεταξύ τῆς πυκνότητος τοῦ λιθίου καὶ τῶν ἄλλων ἀλκαλίων, τὰ ὁποῖα εἶναι ἐλαφρότερα τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ ὀσμίου, τὸ ὁποῖον εἶναι 22,5 φορές βαρύτερον τοῦ ὕδατος. Τὸ *σημεῖον τήξεως* κυμαίνεται μεταξύ τοῦ σημείου τήξεως τοῦ ὑδραργύρου ($-38,5^{\circ}\text{C}$) καὶ τοῦ βολφραμίου (3400°C), ἡ δὲ *σκληρότης* μεταξύ τῆς σκληρότητος τοῦ ὑδραργύρου, ὁ ὁποῖος εἶναι ὑγρός, τοῦ νατρίου καὶ καλίου, τὰ ὁποῖα εἶναι τόσο μαλακά, ὥστε δύνανται νὰ κοιποῦν, καὶ τοῦ ἱριδίου καὶ χρωμίου, τὰ ὁποῖα εἶναι ἀρκετὰ σκληρά, ὥστε νὰ χαράσσουν τὴν ὕαλον.

8 · 2 Γενικαὶ μέθοδοι ἐξαγωγῆς τῶν μετάλλων.

Ὡρισμένα ἐκ τῶν μετάλλων, τὰ περισσότερον ἀδρανῆ, ἀπαντοῦν ἐλεύθερα εἰς τὴν φύσιν ὡς ὁ χρυσός, ὁ λευκόχρυσος, ὁ ἄργυρος, ὁ χαλκός, τὸ βισμούθιον κ.ἄ. Τὰ παλαιότερον γνωστὰ μέταλλα ὑπῆρξαν κατὰ σειρὰν ὁ χρυσός, ὁ ἄργυρος, ὁ χαλκός, ἐν συνεχείᾳ δὲ ὁ σίδηρος, ὁ μόλυβδος, ὁ κασσίτερος καὶ ὁ ὑδράργυρος, λόγω ἀκριβῶς τοῦ ὅτι αὐτὰ ἀπαντοῦν ἐλεύθερα ἢ ἐξάγονται εὐκόλως ἐκ τῶν ὀρυκτῶν των.

Αἱ κυριώτεραι ἐνώσεις - ὀρυκτά, ἐκ τῶν ὁποίων ἐξάγονται τὰ μέταλλα. εἶναι τὰ ὀξειδία, τὰ θειοῦχα, τὰ ἀνθρακικά, τὰ θειικά καὶ εἰς μικρότερον βαθμὸν τὰ χλωριούχα ἅλατα αὐτῶν.

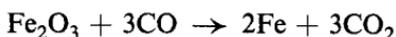
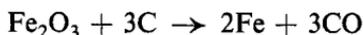
Πρὸ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ὀρυκτῶν αὐτῶν πρὸς ἐξαγωγήν τοῦ μετάλλου, λόγω τῆς ἀναμιξεύσεως των με γαιῶδεις προσμίξεις, ὑφίστανται ἐμπλουτισμόν, ὁ ὁποῖος ἀποβλέπει εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν γαιωδῶν προσμίξεων. Εἰς τὰς περισσότερας τῶν περιπτώσεων ὁ ἐμπλουτισμὸς γίνεται δι' *ἐπιπλεύσεως*, ἣτις στηρίζεται εἰς τὴν διαφορὰν εἰδικοῦ βάρους μεταξύ τοῦ ὀρυκτοῦ καὶ τῶν γαιωδῶν προσμίξεων, ἐπιτυγχάνεται δὲ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως καταλλήλου πυκνότητος ὑγρῶν.

Αἱ κυριώτεραι μέθοδοι ἐξαγωγῆς τῶν μετάλλων ἐκ τῶν προαναφερθέντων ὀρυκτῶν των εἶναι αἱ κάτωθι:

1. *Δι' ἀναγωγῆς τῶν ὀξειδίων των*, ἡ ὁποία πραγματοποιεῖται κατὰ τοὺς ἐξῆς συνήθως τρόπους:

α) Δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ ἀνθρακος.

Εἶναι ἡ παλαιότερα μέθοδος ἀναγωγῆς, διὰ τῆς ὁποίας καὶ σήμερον ἀκόμη ἐξάγονται πλεῖστα ὄσα μέταλλα ὡς ὁ σιδήρος, ὁ χαλκός, ὁ μόλυβδος, τὸ κοβάλτιον, τὸ νικέλιον, ὁ ψευδάργυρος, ὁ κασσίτερος, τὸ βισμούθιον. Ὁ ἀπαιτούμενος διὰ τὴν ἀναγωγὴν ἀνθραξ εἶναι κυρίως τὸ μεταλλουργικὸν κώκ. Ἡ ἀναγωγή πραγματοποιεῖται συνήθως ἐντὸς εἰδικῶν καμίνων, ἐκ τῆς βάσεως τῶν ὁποίων εἰσάγεται θερμὸς ἀήρ, ὅποτε καίεται ὁ ἀνθραξ πρὸς μονοξειδίον τοῦ ἀνθρακος καὶ παράγεται ἡ ἀπαραίτητος διὰ τὴν ἀντίδρασιν ὑψηλὴ θερμοκρασία. Ἡ ἀναγωγή τοῦ μεταλλικοῦ ὀξειδίου πραγματοποιεῖται τόσον ὑπὸ τοῦ ἀνθρακος ὅσον καὶ ὑπὸ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν π.χ. τοῦ σιδήρου λαμβάνουν χώραν αἱ ἀντιδράσεις:



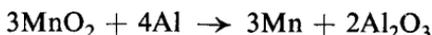
β) Δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ ὑδρογόνου.

Πλεῖστα μέταλλα εἶναι δυνατὸν νὰ ἀναχθοῦν ἐκ τῶν ὀξειδίων των διὰ θερμάνσεως παρουσίας ὑδρογόνου. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ π.χ. εἶναι δυνατὴ ἡ παρασκευὴ σιδήρου ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ ἐκ τοῦ ὀξειδίου του:



γ) Δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ ἀργιλίου (μέθοδος Goldschmidt 1903).

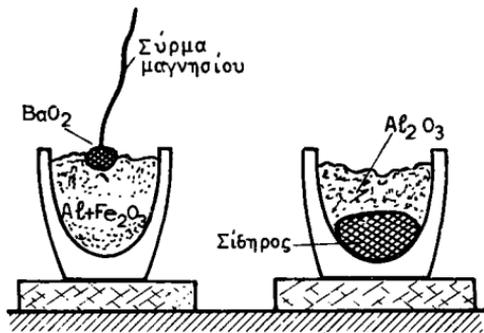
Λεπτῶς διαμερισμένον ἀργίλιον δύναται νὰ ἀναγάγῃ τὰ ὀξειδια πλείστων μετάλλων. Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ ἀναγωγή δι' ἀνθρακος λόγω σχηματισμοῦ καρβιδίων, δηλαδὴ ἐνώσεων τῶν μετάλλων μετὰ τοῦ ἀνθρακος. Μεταξὺ τῶν μετάλλων, τὰ ὁποῖα λαμβάνονται κατὰ τὴν μέθοδον αὕτην, εἶναι τὸ μαγγάνιον, τὸ χρώμιον, τὸ μολυβδαίνιον, τὸ βολφράμιον, τὸ τιτάνιον καὶ τὸ βαννάδιον, π.χ.



Ἡ μέθοδος ὀνομάζεται ἀργιλιοθερμικὴ λόγω τοῦ μεγάλου ποσοῦ θερμότητος, τὸ ὁποῖον ἐλευθεροῦται κατ' αὐτήν, τὸ δὲ μίγμα τοῦ ἀργιλίου μετὰ τοῦ πρὸς ἀναγωγὴν μεταλλικοῦ ὀξειδίου ὀνομάζεται θερμίτης.

Ἡ ἀντίδρασις τῆς ἀναγωγῆς πραγματοποιεῖται δι' ἀναμίξεως

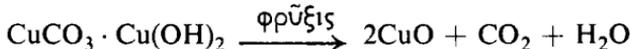
τοῦ ὀξειδίου μετὰ τῆς ἀπαιτουμένης ποσότητος ρινισμάτων ἀργιλίου ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πυριμάχου ὑλικοῦ, ἀναφλέξεως δὲ δι' εἰδικοῦ ἐναύσματος ἐκ σύρματος μαγνησίου, τὸ ὁποῖον καταλήγει εἰς



Σχ. 8·2.

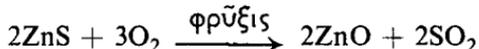
Ἀναγωγή ὀξειδίου σιδήρου εἰς μεταλλικὸν σίδηρον ἀργιλιθερμικῶς.

δαργύρου, μολύβδου, νικελίου, καδμίου, ἀντιμονίου, κοβαλτίου κ.ἄ. ὑφίστανται κατ' ἀρχὴν φρῦξιν, ὅποτε τὸ ἀνθρακικὸν ἢ θειοῦχον ὀρυκτὸν μετατρέπεται εἰς ὀξείδιον, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ ἀνάγεται ὑπὸ ἀνθρακος. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ δύναται π.χ. νὰ ἐξαχθῆ ὁ χαλκὸς ἐκ τοῦ μαλαχίτου ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$):



καὶ $2\text{CuO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{CO}_2$

καὶ ὁ ψευδάργυρος ἐκ τοῦ σφαλερίτου (ZnS):



καὶ $2\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Zn} + \text{CO}_2$

3. Δι' ἠλεκτρολυτικῆς ἀναγωγῆς.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἠλεκτρολύονται συνήθως τήγματα τῶν ἀλάτων ἢ τῶν ὑδροξειδίων τῶν μετάλλων. Ἀποκλειστικῶς δι' ἠλεκτρολύσεως λαμβάνονται τὰ ἐλαφρὰ μέταλλα ὡς τὸ νάτριον, τὸ κάλιον, τὸ μαγνήσιον, τὸ ἀσβέστιον, τὸ ἀργίλιον. Διὰ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἐπίσης μεθόδου καθαρίζονται πλήρως τὰ δι' ἀναγωγῆς λαμβανόμενα βάρεια μέταλλα καὶ ἴδια ὁ χαλκός, ὁ ἀργυρος, τὸ νικέλιον, ὁ κασσίτερος, ὁ ψευδάργυρος κ.ἄ.

τὸ μίγμα τοῦ θερμίτου. Εἰς τὸ σημεῖον δὲ τοῦ θερμίτου, ὅπου καταλήγει τὸ σύρμα μαγνησίου, ἔχει προσεθεῖ ὀλίγη κόνις μαγνησίου ἐν μίγματι μεθ' ὑπεροξειδίου τοῦ βαρίου (σχ. 8·2).

2. Διὰ φρῦξεως καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀναγωγῆς δι' ἀνθρακος.

Τὰ ἀνθρακικὰ καὶ θειοῦχα ὀρυκτὰ πλείστων μετάλλων ὡς τοῦ χαλκοῦ, ψευ-

Πλήν τῶν ἀνωτέρω περιγραφεισῶν γενικῶν μεθόδων διὰ τὴν ἐξαγωγήν μετάλλων, χρησιμοποιοῦνται καὶ ἄλλαι εἰδικαὶ μέθοδοι (π.χ. ἡ μέθοδος κυανιούχων διὰ τὸν χρυσόν, ἡ καθίζησις χαλκοῦ ὑπὸ σιδήρου ἐκ τῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων του κ.ἄ.), αἱ ὁποῖαι καὶ περιγράφονται εἰς τὰ ἐπὶ μέρους μέταλλα, ὅπου καὶ ἐφαρμόζονται.

8 · 3 Γενικά περί κραμάτων.

Κατὰ τὴν σύντηξιν δύο ἢ περισσοτέρων μετάλλων λαμβάνεται συνήθως ὁμογενὲς τῆγμα, τὸ ὁποῖον διὰ στερεοποίησεως παρέχει *κρᾶμα*. Ὡς κρᾶμα δηλαδὴ δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν *κάθε μεταλλικὸν σῶμα ἀποτελούμενον ἀπὸ περισσότερα τοῦ ἐνὸς μέταλλα, ἐνὼ εἰς πλείστας περιπτώσεις εἰς τὴν κατασκευὴν τοῦ κράματος συμμετέχουν καὶ ἀμέταλλα στοιχεῖα* (π.χ. ὁ ἄνθραξ εἰς τὸν χάλυβα).

Τὰ κράματα τοῦ ὕδραργύρου ὀνομάζονται γενικῶς *ἀμαλγάματα*.

Ἡ μελέτη τῆς κατασκευῆς τῆς μεταλλικῆς καταστάσεως πραγματοποιεῖται διὰ τῶν ἐξῆς κυρίως μεθόδων:

α) *Τῆς θερμικῆς ἀναλύσεως*. Αὕτη συνίσταται εἰς τὴν τῆξιν τοῦ μετάλλου ἢ κράματος καὶ παρακολούθησιν τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ κατὰ τὴν ψύξιν, συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Ἐκ τῆς μορφῆς δὲ τῶν λαμβανομένων καμπυλῶν δυνάμεθα νὰ ἀποφανθῶμεν περὶ τῆς συνθέσεως τοῦ μεταλλικοῦ σώματος.

β) *Τῆς μικροσκοπικῆς ἐξετάσεως*. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἐπὶ στιλπνῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου ἢ κράματος ἐπιδρῶμεν διὰ διαφόρων ἀντιδραστηρίων, ὅπότε ἀναφαίνονται οἱ μεταλλικοὶ κρύσταλλοι, τοὺς ὁποίους καὶ παρατηροῦμεν δι' εἰδικῶν μικροσκοπίων. Ἐκ τοῦ εἶδους δὲ τῶν παρατηρουμένων κρυστάλλων δυνάμεθα νὰ συναγάγωμεν συμπεράσματα περὶ τῆς συνθέσεως καὶ τῶν ιδιοτήτων τοῦ μεταλλικοῦ σώματος.

γ) *Τῆς ἐρεύνης δι' ἀκτίνων X*.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν μελετῶνται τὰ φάσματα ἀκτίνων X τὰ παρεχόμενα ὑπὸ τοῦ μεταλλικοῦ σώματος. Ἐκ τῆς μελέτης δὲ αὐτῆς δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν τὸν τρόπον κατασκευῆς τοῦ μεταλλικοῦ στερεοῦ.

Ἡ βάσει τῶν ἀνωτέρω μεθόδων μελέτη τῶν κραμάτων ἀπέδειξεν ὅτι τὰ κράματα δύνανται νὰ εἶναι i) *μίγματα*, ii) *στερεὰ διαλύματα* καὶ iii) *ἐνώσεις καθωρισμένης συστάσεως*.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μίγματος, κατὰ τὴν στερεοποίησιν τοῦ τήγματος τῶν συστατικῶν τοῦ κράματος ταῦτα δὲν ἀντιδρῶν μεταξὺ των, ἀλλὰ σχηματίζουν λεπτόκοκκον μίγμα τῶν μετάλλων.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ στερεοῦ διαλύματος τὸ λαμβανόμενον κράμα ἀποτελεῖται ἐκ μικτῶν κρυστάλλων. Τέλος, εἰς τὴν τρίτην περίπτωσιν τὰ συστατικά τοῦ κράματος σχηματίζουν ὑπὸ ὠρισμένης ἀναλογίας καθωρισμένην διαμεταλλικὴν ἔνωσιν, ὅπως π.χ. τὸ μαγνήσιον καὶ ὁ ψευδάργυρος ($MgZn_2$). Ἀναλόγως δὲ τῶν λαμβανομένων ποσοτήτων ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ κράματος, τοῦτο ἀποτελεῖται εἴτε ἐκ τῆς καθαρᾶς διαμεταλλικῆς ἐνώσεως εἴτε ἐκ μίγματος τῆς διαμεταλλικῆς ἐνώσεως μετὰ τοῦ συστατικοῦ τοῦ κράματος, τὸ ὁποῖον ἐλήφθη ἐν περισσεΐα.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 9

ΝΑΤΡΙΟΝ — ΚΑΛΙΟΝ

9 · 1 Γενικά περί τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλίων.

Τὰ στοιχεῖα τῆς πρώτης κυρίας ομάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, τὰ ὅποια καὶ ἀποτελοῦν τὴν ομάδα τῶν ἀλκαλίων εἶναι τὸ λίθιον, νάτριον, κάλιον, ρουβίδιον καὶ καίσιον.

Τὰ ἀλκάλια ἀπαντοῦν ἀπὸ κοινοῦ εἰς τὴν φύσιν καὶ ἰδίως τὸ νάτριον καὶ τὸ κάλιον. Εἶναι μέταλλα μονοθενῆ, μαλακά, ἐλαφρά (τὰ λίθιον, νάτριον καὶ κάλιον εἶναι ἐλαφρότερα τοῦ ὕδατος), χαμηλοῦ σημείου τήξεως. Τὰ σημεῖα τήξεως καὶ ζέσεως τῶν ἀλκαλίων μειοῦνται, ἐνῶ ἡ πυκνότης των αὐξάνεται, αὐξανομένου τοῦ ἀτομικοῦ βάρους των.

Τὰ ἀλκάλια εἶναι τὰ πλέον ἠλεκτροθετικά στοιχεῖα. Ἡ ἠλεκτροθετικότης των αὐξάνεται μὲ τὸ ἀτομικὸν βᾶρος των. Εἰς τὸν ἀέρα ὀξειδοῦνται εὐκόλως ἀποβάλλοντα τὴν μεταλλικὴν λάμψιν των ἐπικαλυπτόμενα ὑπὸ στρώματος ἐξ ὀξειδίου καὶ ἀνθρακικοῦ ἄλατος αὐτῶν. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν φυλάσσονται ὑπὸ στιβάδα πετρελαίου. Διασποῦν ἐν ψυχρῷ τὸ ὕδωρ (πλὴν τοῦ λιθίου), ὅποτε σχηματίζονται τὰ ὑδροξειδιά των (τὰ ὅποια εἶναι λίαν ἰσχυραὶ βάσεις) καὶ ἐλευθεροῦται ὕδρογόνον.

Τὰ ἀλκάλια εἶναι ἰσχυρῶς ἀναγωγικά στοιχεῖα.

Πλὴν ὀλίγων ἐξαιρέσεων τὰ ἄλατα τῶν ἀλκαλίων εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ.

Αἱ κοιναὶ μέθοδοι παρασκευῆς τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλίων εἶναι:

1) Ἠλεκτρόλυσις τετηγμένων ὑδροξειδίων ἢ χλωριούχων ἢ κυανιούχων ἀλάτων αὐτῶν καὶ 2) ἡ ἀναγωγή τῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων των ὑπὸ ἀνθρακος εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Ἐκ τῶν ἀλκαλίων τὰ σημαντικώτερα εἶναι τὸ νάτριον καὶ κάλιον, ἐνῶ τὰ ἄλλα εἶναι μᾶλλον στοιχεῖα σπάνια.

9 · 2 Νάτριον (Na).

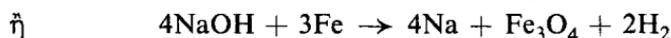
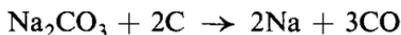
Ἱστορικόν. Τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον ἦτο γνωστὸν ἀπὸ παλαιο-

τάτης εποχής, αναφέρεται δὲ εἰς τὴν Παλαιὰν Διαθήκην ὑπὸ τὴν Ἑβραϊκὴν ὀνομασίαν *Neter* ὡς οὐσία χρησιμοποιουμένη πρὸς καθαρισμὸν. Ἀναφέρεται ἐπίσης καὶ ὑπὸ τῶν Αἰγυπτίων, ἀρχαίων Ἑλλήνων (Ἀριστοτέλης, Διοσκουρίδης) καὶ Λατίνων (Πλίνιος). Διὰ πρώτην φοράν τὸ μεταλλικὸν νάτριον παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Davy (1807) δι' ἠλεκτρολύσεως καυστικοῦ νατρίου με' κάθοδον ὕδραργύρου. Δι' ἀποστάξεως δὲ τοῦ ληφθέντος ἀμαλγάματος ἔλαβε τὸ μέταλλον, τὸ ὁποῖον ὠνόμασε *νάτριον*.

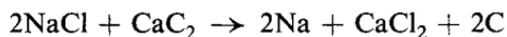
Προέλευσις. Αἱ ἐνώσεις τοῦ νατρίου εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένα εἰς τὴν φύσιν. Τὸ νάτριον ἀποτελεῖ τὰ 2,6% τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς Γῆς. Τὰ κυριώτερα τῶν ἀλάτων του εἶναι τὸ χλωριούχον νάτριον, τὸ ὁποῖον ἀπαντᾷ εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ (2,5 ἕως 3%) καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν ὄρυκτοῦ ἄλατος, προελθόντος ἐκ τῆς ἐξατμίσεως θαλασσῶν ἢ λιμνῶν, ὁ κρυόλιθος ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$), τὸ νιτρικὸν νάτριον (νίτρον Χιλῆς: NaNO_3), τὸ θεικὸν νάτριον (Na_2SO_4), τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον (Na_2CO_3), ὁ βόραξ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) καὶ διάφορα πολύπλοκα πυρρῆτικὰ ὄρυκτά, ὡς π.χ. ἡ μίκα.

Περιέχεται ἐπίσης ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου (NaHCO_3) εἰς τὰ ἀλκαλικά μεταλλικά ὕδατα. Τέλος τὰ θαλάσσια φυτὰ περιέχουν σημαντικά ποσὰ ἀλάτων τῶν ὀργανικῶν ὀξέων, ἰδίᾳ τοῦ ὀξαλικοῦ, μετὰ τοῦ νατρίου. Ὁ ὀρρὸς ἐπίσης τοῦ αἵματος περιέχει χλωριούχον νάτριον.

Παρασκευή. Παλαιότερον τὸ μεταλλικὸν νάτριον παρεσκευάζετο δι' ἀναγωγῆς τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου ἢ τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου ὑπὸ ἀνθρακος ἢ ὑπὸ σιδήρου :

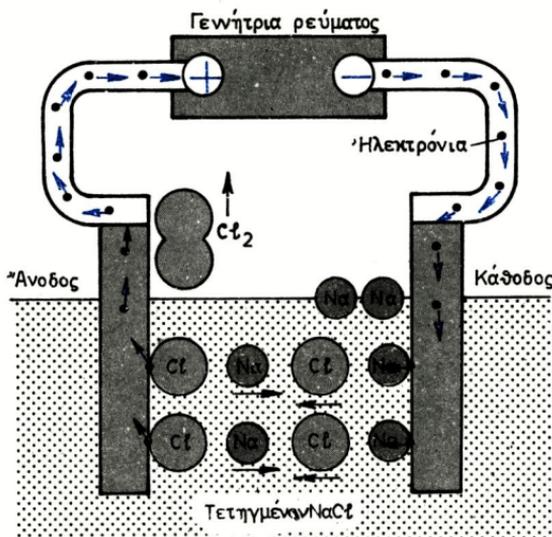
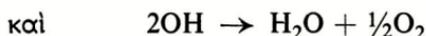
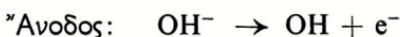
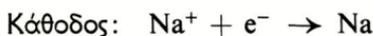


Ἐπίσης δι' ἀναγωγῆς τοῦ χλωριούχου νατρίου ὑπὸ μαγνησίου, ἀσβεστίου ἢ ἀργιλίου ἢ ὑπὸ ἀνθρακασβεστίου (εἰς 700°C) :



Σήμερον τὸ μεταλλικὸν νάτριον παρασκευάζεται ἀποκλειστικῶς δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου καὶ ἰδίᾳ τετηγμένου χλωριούχου νατρίου (σχ. 9 · 2 α).

Ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ τετηγμένου ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου πραγματοποιεῖται κατὰ τὴν μέθοδον Castner. Ὡς κάθοδος χρησιμοποιεῖται σίδηρος, ὡς ἄνοδος δὲ νικέλιον. Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι:



Σχ. 9 · 2 α.

Ἡλεκτρόλυσις τετηγμένου χλωριούχου νατρίου.

Τὸ σχηματιζόμενον ὅμως ὕδωρ διαχεόμενον ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ μεταλλικὸν νάτριον, ποῦ ἀποτίθεται εἰς τὴν κάθοδον, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν διάσπασιν τοῦ ὕδατος καὶ ἀπώλειαν τοῦ μεταλλικοῦ νατρίου, τὸ ὁποῖον μετατρέπεται εἰς ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου:

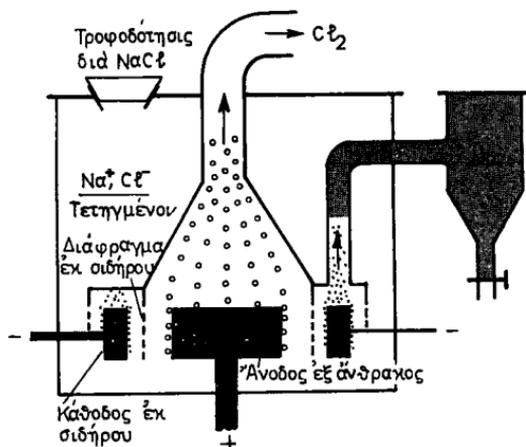


Εἰς τὴν μέθοδον Castner, πρὸς περιορισμὸν τῆς ἀνωτέρω δευτερευούσης ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν σημαντικὴν αὔξησιν τῆς καταναλώσεως ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας, ἡ ἄνοδος χωρίζεται τῆς καθόδου διὰ νικελίνου πλέγματος.

Τὸ μεγαλύτερον ποσὸν τοῦ μεταλλικοῦ νατρίου παρασκευά-

ζεται δι' ηλεκτρολύσεως τετηγμένου χλωριούχου νατρίου, λόγω του ότι η μέθοδος αυτή είναι κατά πολύ οικονομικότερα τῆς προηγούμενης.

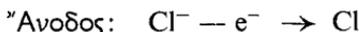
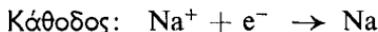
Ἡ ηλεκτρόλυσις πραγματοποιεῖται ἐντὸς χαλυβδίνων δοχείων μὲ ἄνοδον γραφίτην καὶ κάθοδον χάλυβα (σχ. 9 · 2 β). Λόγω τοῦ ὑψηλοῦ σημείου τήξεως τοῦ χλωριούχου νατρίου (800° C) δὲν ηλεκτρο-



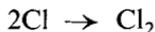
Σχ. 9 · 2 β.

Βιομηχανικὴ παρασκευὴ μεταλλικοῦ νατρίου δι' ηλεκτρολύσεως χλωριούχου νατρίου.

νάτριον περιέχει ἐλάχιστα μόνον ποσὰ ἀσβεστίου ὡς πρόσμιξις. Αἱ λαμβάνουσαι χώραν κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν ἀντιδράσεις εἶναι:



καὶ

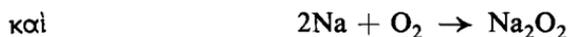
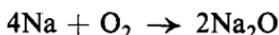


Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ νάτριον εἶναι μέταλλον ἀργυρόλευκον, εἶναι λίαν μαλακὸν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν (σκληρότης 0,4 εἰς τὴν κλίμακα Mohs), ἐνῶ εἰς 0° C σκληρύνεται καθιστάμενον εὐθραυστον. Τὸ εἶδ. βάρος του εἶναι 0,97, τήκεται εἰς 97,5° C καὶ ζεεῖ εἰς 883° C.

β) *Χημικαί.* Ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὑδρογόνου εἰς 360 ἕως 430° C σχηματίζον ὑδρογονοῦχον νάτριον (NaH). Μετὰ τοῦ φθορίου ἐνοῦται ἐν ψυχρῶ, ἐνῶ μετὰ τοῦ χλωρίου ἐν θερμῶ. Ἐνοῦται ζωηρῶς μετὰ

πλείστων αμετάλλων στοιχείων ὡς τὰ θεῖον, σελήνιον, τελούριον, φωσφόρος, ἄρσενικόν, ἀντιμόνιον.

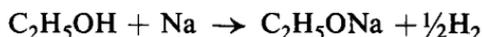
Εἰς τὸν ἀέρα ὀξειδοῦται παρουσία ὑγρασίας, καλυπτόμενον ταχύτατα ὑπὸ ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου. Δὲν ὀξειδοῦται ἐν ψυχρῷ εἰς τὸν ξηρὸν ἀέρα. Θερμαινόμενον ὅμως εἰς τὸν ἀέρα ἢ τὸ ὀξυγόνον μετατρέπεται εἰς ὀξειδιον Na_2O ἢ Na_2O_2 :



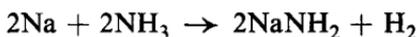
Διασπᾶ τὸ ὕδωρ ἐν ψυχρῷ παρέχον ὕδρογόνον :



Ἐφιστάμενον κατεργασίαν μετ' ἀλκοόλης παρέχει ἀλκοολικὸν ἄλας :

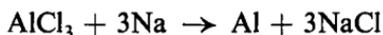


Τὸ νάτριον ἀντικαθιστᾶ τὸ ὕδρογόνον πολλῶν ἄλλων ἐνώσεων, μὴ ὀξέων. Οὕτω κατὰ τὴν διαβίβασιν ξηρᾶς ἀμμωνίας ὑπεράνω θερμαινόμενου εἰς 300 ἕως 400° C νατρίου σχηματίζεται νατραμίδιον :



τὸ ὁποῖον διασπᾶται ζωηρῶς ὑπὸ τοῦ ὕδατος παρέχον ἀμμωνίαν καὶ ὕδροξειδιον τοῦ νατρίου.

Τὸ νάτριον ἀνάγει πλείστα ὀξείδια ὡς τοῦ βορίου, πυριτίου ἐν θερμῷ, καθὼς ἐπίσης καὶ ὠρισμένα μέταλλα ἐκ τῶν χλωριούχων ἀλάτων τῶν ὡς τὸ ἀργίλιον καὶ μαγνήσιον, π.χ.



Τὸ νάτριον διαλύεται εἰς τὸν ὑδράργυρον σχηματίζον ὑγρὸν ἀμάλαμα νατρίου, ἐνῶ σχηματίζει καὶ στερεὰς ἐνώσεις μετ' αὐτοῦ ὡς ἢ NaHg_2 ἧτις τήκεται εἰς 360° C.

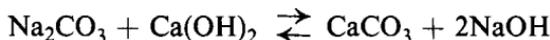
Χρήσεις. Τὸ νάτριον χρησιμοποιεῖται ὡς ἀναγωγικὸν εἰς τὴν μεταλλουργίαν (π.χ. εἰς τὴν ἐξαγωγήν τιτανίου), καὶ εἰς τὰ ἐργαστήρια. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν πλείστων ἐνώσεων, ὡς ὁ τετρααιθυλικὸς μόλυβδος, τὸ Ἰνδικόν, τὰ κυανιοῦχα, ἢ ἀντιπυρίνη, τὸ συνθετικὸν καουτσούκ, τὸ ὑπεροξειδιον τοῦ νατρίου (Na_2O_2) κ.ἄ.

Τὸ μεταλλικὸν νάτριον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ἐντὸς χαλυβδίων σωλήνων ὡς ἀγωγὸς διὰ ρεύματα μεγάλης ἐντάσεως.

9.3 Ύδροξείδιον τοῦ νατρίου (NaOH - καυστικὸν νάτριον).

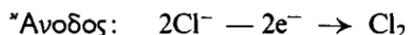
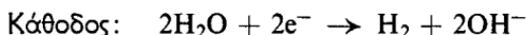
Παρασκευή. Τὸ καυστικὸν νάτριον παρασκευάζεται βιομηχανικῶς κατὰ δύο μεθόδους:

α) *Διὰ διπλῆς διασπάσεως* μεταξύ ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου (καυστικοποίησης τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου):



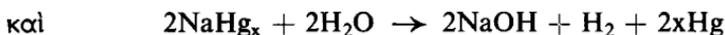
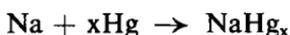
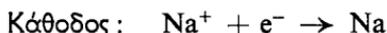
Εἰς τὴν πρᾶξιν ἡ μετατροπὴ ἐπιτυγχάνεται διὰ θερμάνσεως ὑδατικοῦ διαλύματος ἀνθρακικοῦ νατρίου (10 ἕως 12%) μετὰ γάλακτος ἀσβέστου ἐντὸς χυτοσιδηρῶν λεβήτων. Διὰ συμπτυκνώσεως ἐν συνεχείᾳ τοῦ προκύπτοντος διαλύματος ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν λαμβάνεται τὸ ὑδροξείδιον τοῦ νατρίου.

β) *Δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου.* Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν αὐτὴν εἰς μὲν τὴν κάθοδον ἐκλύεται ὑδρογόνον μὲ ταυτόχρονον σχηματισμὸν ἰόντων OH^- , εἰς δὲ τὴν ἄνοδον χλώριον κατὰ τὰς ἀντιδράσεις:



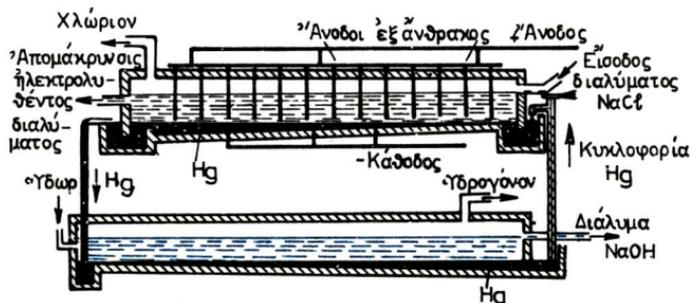
Τὸ εἰς τὴν ἄνοδον σχηματιζόμενον χλώριον ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ἰόντων OH^- (δηλαδὴ πρακτικῶς μετὰ τοῦ διαλύματος τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου), σχηματίζον ὑποχλωριώδη (ClO^-) ἢ καὶ χλωρικά (ClO_3^-) ἰόντα, ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Διὰ τὴν ἀποφευχθῆ τοῦτο χωρίζεται ἡ ἄνοδος ἀπὸ τὴν κάθοδον διὰ διαφράγματος ἢ κώδωνος ἢ γίνεται ἠλεκτρόλυσις μὲ κάθοδον ἀπὸ ὑδράργυρον (σχ. 9.3), ὅποτε γίνεται εἰς αὐτὴν ἐκφόρτισις τῶν ἰόντων νατρίου καὶ σχηματίζεται ἀμάλγαμα νατρίου ὑγρὸν, τὸ ὅποσον διὰ καταλλήλου κυκλοφορίας ἐξέρχεται τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ δοχείου καὶ διασπᾶται ὑπὸ ὕδατος σχηματιζομένου ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου.

Αἱ λαμβάνουσαι δηλαδὴ χῶραν ἀντιδράσεις εἶναι:



Ίδιότητες. Τὸ ὑδροξείδιον τοῦ νατρίου ἀποτελεῖ λευκὸν κρυ-

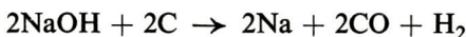
σταλλικόν στερεόν τηκόμενον εἰς 318⁰ C. Εἶναι λίαν εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, διαρρέον εἰς τὸν ἀέρα παρουσία ὑγρασίας, μετατρεπόμενον βραδέως πρὸς ἀνθρακικὸν συνεπεία ἀπορροφήσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐκ τῆς ἀτμοσφαιρας. Τὸ ὕδροξείδιον τοῦ νατρίου διαλύεται ἐπίσης εἰς τὴν μεθυλικὴν καὶ τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην.



Σχ. 9.3.

Βιομηχανικὴ παρασκευὴ ὕδροξειδιου τοῦ νατρίου δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου χρησιμοποιουμένης καθόδου ἀργύρου.

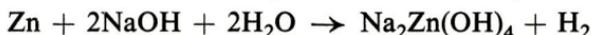
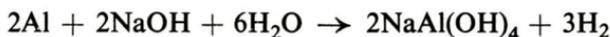
Εἶναι λίαν σταθερὰ ἔνωσις, μὴ μετατρεπομένη διὰ θερμάνσεως πρὸς ὀξειδιον. Θερμαινόμενον ζωηρῶς μετ' ἀνθρακος παρέχει μεταλλικὸν νάτριον, μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ὕδρογόνον :



Καταβυθίζει πλείστα μεταλλικὰ ἰόντα πρὸς ὕδροξείδια λόγῳ διαστάσεώς του πρὸς OH^- , π.χ.



᾽Ωρισμένα μέταλλα ὡς τὸ ἀργίλιον καὶ ὁ ψευδάργυρος διαλύονται ὑπὸ θερμῶν διαλυμάτων καυστικῶ νατρίου πρὸς ἀργιλικὰ καὶ ψευδαργυρικά ἄλατα :



Ἄλλα μέταλλα προσβάλλονται ὑπὸ τοῦ τετηγμένου καυστικῶ νατρίου παρουσία ὀξυγόνου, ἐνῶ τὸ νικέλιον καὶ τὰ εὐγενῆ μέταλλα δὲν προσβάλλονται ὑπ' αὐτοῦ.

Μετὰ τοῦ χλωρίου τὰ διαλύματα τοῦ καυστικῶ νατρίου παρέχουν ὑποχλωριώδη ἢ χλωρικά ἄλατα ἀναλόγως τῆς συγκεντρώ-

σεως τοῦ διαλύματος καὶ τῆς θερμοκρασίας. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ἀντιδρῶν καὶ μετὰ τοῦ βρωμίου καὶ ἰωδίου :



Τὸ θεῖον, ὁ φωσφόρος καὶ τὸ πυρίτιον ἀντιδρῶν ἐπίσης ἐν θερμῷ μετὰ τοῦ καυστικοῦ νατρίου.

Τὰ πυκνὰ διαλύματα τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου εἶναι ἐξόχως καυστικὰ ὑγρά προσβάλλοντα ταχέως τοὺς ζωικούς καὶ φυτικούς ἰστούς. Εἰς τὸ γεγονός δὲ αὐτὸ ὀφείλεται καὶ ἡ ὀνομασία του *καυστικὸν νάτριον* (ἢ καυστικὴ σόδα). Τὰ διαλύματα αὐτὰ προσβάλλουν ἐπίσης βραδέως τὴν ὕαλον καὶ τὴν πορσελάνην.

Χρήσεις. Τὸ ὕδροξειδιον τοῦ νατρίου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν σκληρῶν σαπῶνων, τὴν παρασκευὴν τοῦ μεταλλικοῦ νατρίου, τὴν βιομηχανίαν τῆς βισκόζης, τῶν συνθετικῶν χρωμάτων, τὴν κατεργασίαν τοῦ βάμβακος, τὸν καθαρισμὸν πετρελαίου, τὴν ἐξαγωγήν τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἐκ τοῦ βωξίτου, τὴν παρασκευὴν πλείστων χημικῶν προϊόντων καὶ ὡς ἀντιδραστήριον εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημίαν.

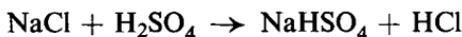
9. 4 Ἀνθρακικὸν νάτριον (Na_2CO_3 - σόδα).

Γενικά. Τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον ἐξανθεῖ ἐπὶ τοῦ ἐδάφους εἰς τινὰς περιοχάς. Ἀφθονεῖ εἰς τὴν τέφραν θαλασσίων φυτῶν ἰδίως φυκῶν. Ἀπαντᾷ ἐπίσης ὡς ὄξινον ἀνθρακικὸν ἄλας εἰς μεταλλικὰς πηγὰς.

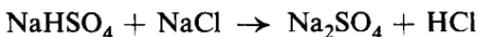
Παρασκευὴ. Ἡ παρασκευὴ τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου ἀποτελεῖ μίαν ἀπὸ τὰς πλέον σημαντικὰς βιομηχανίας.

Μέχρι τοῦ τέλους τοῦ 18ου αἰῶνος τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον προήρχετο ἐκ τῶν φυσικῶν κοιτασμάτων ἢ ἐκ τῆς τέφρας τῶν θαλασσίων φυτῶν.

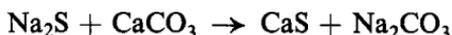
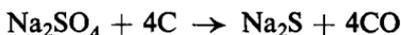
Ἀπὸ τὴν ἀρχὴν τοῦ 19ου αἰῶνος ἤρχισε νὰ παρασκευάζεται εἰς μεγάλην κλίμακα κατὰ τὴν μέθοδον Leblanc, ἐνῶ σήμερον παρασκευάζεται ἀποκλειστικῶς κατὰ τὴν μέθοδον Solvay. Ἡ μέθοδος Leblanc εἰς πρῶτον στάδιον περιλαμβάνει μετατροπὴν τοῦ χλωριούχου νατρίου εἰς θεικὸν νάτριον τῇ ἐπιδράσει πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος:



καὶ

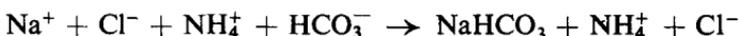


Ἐν συνεχείᾳ τὸ θεικόν νάτριον ἀνάγεται ὑπὸ ἀνθρακος πρὸς θειοῦχον νάτριον (Na₂S), τὸ ὁποῖον μετατρέπεται εἰς ἀνθρακικόν νάτριον διὰ διπλῆς διασπάσεως μετ' ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου :



Τὸ σχηματιζόμενον ἀνθρακικόν νάτριον ἀποχωρίζεται δι' ὕδατος καὶ τελικῶς διὰ κρυσταλλώσεως αὐτοῦ λαμβάνεται ἔνυδρον ἀνθρακικόν νάτριον Na₂CO₃ · 10H₂O.

Ἡ μέθοδος Solvay (ἡ μέθοδος ἀμμωνίας) στηρίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι κατὰ τὴν διαβίβασιν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐν περισσεΐᾳ μέσω διαλύματος χλωριούχου νατρίου περιέχοντος ἀμμωνίαν, τὸ ὄξιον ἀνθρακικόν ἀμμώνιον, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται ἀρχικῶς, ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ χλωριούχου νατρίου παρέχον τὸ δυσδιάλυτον εἰς τὸ ἀλατοῦχον διάλυμα ὄξιον ἀνθρακικόν νάτριον. Αἱ λαμβάνουσαι χῶραν ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :



ἢ συνολικῶς $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

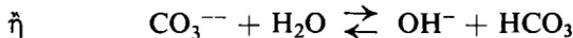
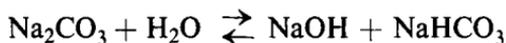
Εἰς τὴν πράξιν ἡ παρασκευὴ αὐτὴ ἐπιτυγχάνεται διὰ κορεσμοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου ὑπὸ ἀμμωνίας καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Τὸ λαμβανόμενον κατ' αὐτὴν ὄξιον ἀνθρακικόν νάτριον διὰ θερμάνσεως παρέχει τὸ κανονικόν ἄλας :



Ὅπως ἀνεφέρθη, ἡ μέθοδος ἀμμωνίας εἶναι σήμερον ἢ κατ' ἀποκλειστικότητα χρησιμοποιουμένη λόγω τοῦ μικροτέρου κόστους καὶ τῆς καθαρότητος τοῦ προϊόντος, τὸ ὁποῖον παρέχει. Τὸ σχῆμα 9 · 4 παριστᾷ διάγραμμα τῆς μεθόδου Solvay.

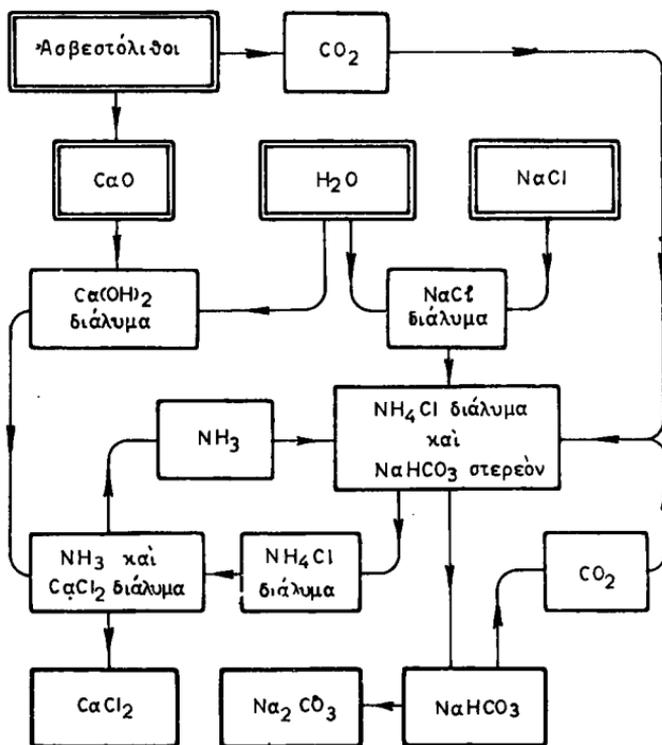
Ἰδιότητες. Τὸ ἔνυδρον ἀνθρακικόν νάτριον εἶναι λευκὴ κόνις τηκομένη εἰς 860⁰ C. Μετὰ τοῦ ὕδατος παρέχει τρία ἔνυδρα κρυσταλλικά ἔχοντα ἓνα, ἑπτὰ καὶ δέκα μόρια ὕδατος ἀντιστοίχως. Τὸ τελευταῖον (Na₂CO₃ · 10H₂O) εἶναι τὸ κρυσταλλικόν ἀνθρακικόν νάτριον τοῦ ἐμπορίου, τηκόμενον εἰς 32,5⁰ C. Τὰ διαλύματα τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου παρέχουν ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν συνεπεὶα ὑδρολύσεως :



Δι' έκθέσεως εις τὸν ἀέρα τὰ διαλύματά του ἀπορροφῶν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος μετατρέπόμενα εις ὄξινα ἀνθρακικά:



Χρήσεις. Τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν τῆς ὑάλου, εἰς τὴν παρασκευὴν σαπῶνων, εἰς τὴν βαφικὴν,



Σχ. 9. 4.

Διάγραμμα παρασκευῆς σόδας κατὰ τὴν μέθοδον ἀμμωνίας (Solvay).

τὴν χαρτοποιίαν, τὴν παρασκευὴν καυστικῆς νάτρου, τὴν παρασκευὴν ἄλλων ἀλάτων τοῦ νάτρου, τὴν ἀποσκλήρυνσιν ὑδάτων, ὡς μέσον καθαρισμοῦ κ. ἄ.

9 · 5 Ήξιον άνθρακικόν νάτριον (NaHCO₃).

Λαμβάνεται, ώς άνεφέρθη, ώς άρχικόν προϊόν κατά την παρασκευήν άνθρακικοῦ νατρίου διά τῆς μεθόδου Solvay. Εἰς μικρά ποσά δύναται νά παρασκευασθῆ εἰς τὸ ἐργαστήριον διά διαβιβάσεως διοξειδίου τοῦ άνθρακος μέσω κεκορεσμένου διαλύματος κρυσταλλικοῦ άνθρακικοῦ νατρίου (Na₂CO₃ · 10H₂O), ὁπότε ἀποβάλλεται τὸ περισσότερο δυσδιάλυτον ὄξιον άνθρακικόν νάτριον.

Τὸ ὄξιον άνθρακικόν νάτριον εἶναι λευκόν κρυσταλλικόν. Τὰ ὕδατικά διαλύματά του παρέχουν συνεπέα ὕδρολύσεως ἀσθενῶς ἀλκαλικήν ἀντίδρασιν. Διά θερμάνσεώς των παρέχουν τὸ κανονικόν άνθρακικόν ἄλας τοῦ νατρίου λόγω ἀπομακρύνσεως διοξειδίου τοῦ άνθρακος:



Τὸ στερεόν ὄξιον άνθρακικόν νάτριον διασπᾶται διά θερμάνσεως ἄνω τῶν 100⁰ C. Μεταξὺ 250⁰ C καὶ 270⁰ C μετατρέπεται εἰς καθαρὸν ἀνυδρον άνθρακικόν νάτριον.

Τὸ ὄξιον άνθρακικόν νάτριον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἀρτοποιίαν καὶ κυρίως εἰς τὴν ἰατρικὴν (πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῶν ὑγρῶν τοῦ στομάχου).

9 · 6 Χλωριούχον νάτριον (NaCl).

Γενικά. Τὸ χλωριούχον νάτριον ἀπαντᾷ ἐν διαλύσει εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ (2,5 ἕως 3 % καὶ εἰς μεγαλυτέραν ἀναλογίαν εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις, ὡς ἡ Νεκρὰ θάλασσα, ἥτις περιέχει 20 %) καὶ ὡς ὄρυκτὸν ἄλας. Εἰς μικρὰν ἀναλογίαν τὸ χλωριούχον νάτριον ἀπαντᾷ εἰς τὰ φυτὰ καὶ τὰ ζωικὰ ὑγρά.

Τὸ χλωριούχον νάτριον ἐξάγεται εἴτε ἐκ τοῦ θαλασίου ὕδατος δι' ἐξατμίσεως εἴτε ἐκ τοῦ ὄρυκτοῦ ἄλατος δι' ὀρύξεως καὶ καθάρσεως.

Διὰ τὴν ἐξαγωγήν τοῦ χλωριούχου νατρίου ἐκ τοῦ θαλασίου ὕδατος τοῦτο φέρεται διαδοχικῶς εἰς σειρὰν ἀλυκῶν, ὅπου συμπυκνῶνται προοδευτικῶς δι' ἐξατμίσεως ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἡλιακῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἀνέμου. Εἰς μίαν πρώτην ἀλυκὴν ἀποτίθενται τὰ ἀδιάλυτα συστατικά (ἄμμος καὶ ἄργιλος), ἐν συνεχείᾳ ἀποβάλλεται θεικὸν ἀσβέστιον (CaSO₄) (σχ. 9 · 6 α) καὶ διὰ περαιτέρω συμπυκνώσεως λαμβάνεται ἄλας περιέχον 96 % χλωριούχου νατρίου, ἐνῶ

παραμένει άλμόλοιπον, τὸ ὁποῖον διὰ περαιτέρω κρυσταλλώσεως παρέχει ἄλας πλούσιον εἰς θειικὸν μαγνήσιον ($MgSO_4$) καὶ τελικῶς καρναλλίτην ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$).



Σχ. 9·6 α.

Ἀποβολὴ τῶν ἐν διαλύσει εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ ἁλάτων κατὰ τὴν ἐξάτμισιν αὐτοῦ.

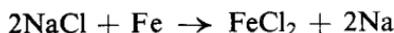
Εἰς τὰ λίαν ψυχρὰ κλίματα τὸ χλωριούχον νάτριον λαμβάνεται ἐκ τοῦ θαλασσίου ὕδατος διὰ πήξεως, ὅποτε ἀρχικῶς ἀποβάλλεται πάγος, τὸ δὲ παραμένον ὕδωρ ἐμπλουτίζεται εἰς χλωριούχον νάτριον. Τελικῶς δὲ τὸ χλωριούχον νάτριον

λαμβάνεται ἐκ τοῦ πυκνοῦ αὐτοῦ διαλύματος δι' ἐξατμίσεως.

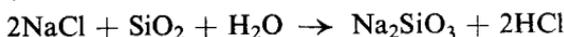
Προκειμένου περὶ ὀρυκτοῦ ἁλάτος τοῦτο ἐξάγεται δι' ἀπλῆς ὀρύξεως, κονιοποιήσεως καὶ ἀνακρυσταλλώσεως, ἐφ' ὅσον τὸ κοίτασμα εἶναι ἐπιφανειακόν. Ἐὰν τοῦτο εὑρίσκεται εἰς βᾶθος, τότε ἐξάγεται διὰ διαλύσεως δι' ὕδατος φερομένου μέχρι τοῦ κοιτάσματος καὶ ἀναρροφήσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος ὑπὸ ἀντλιῶν. Ἐκ τοῦ διαλύματος δὲ αὐτοῦ λαμβάνεται τὸ χλωριούχον νάτριον δι' ἐξατμίσεως. Καθαρὸν χλωριούχον νάτριον δύναται νὰ ληφθῆ διὰ διοχετεύσεως ὑδροχλωρίου εἰς κεκορεσμένον διάλυμα ἀκαθάρτου ἁλάτος.

Ἰδιότητες. Τὸ χλωριούχον νάτριον κρυσταλλοῦται εἰς ἀχρόους διαφανεῖς κύβους. Τήκεται εἰς $801^{\circ} C$ καὶ ζεεῖ εἰς $1418^{\circ} C$. Διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ (35,7% εἰς $0^{\circ} C$). Παρουσιάζει μικρὰν ὑγροσκοπικότητα ὀφειλομένην εἰς ξένας προσμίξεις καὶ ἰδίως εἰς τὸ χλωριούχον μαγνήσιον.

Τὸ χλωριούχον νάτριον ἀνάγεται ὑπὸ πλείστων μετάλλων εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, ὡς π.χ. ὑπὸ τοῦ ἀσβεστίου, μαγνησίου, ἀργιλίου, σιδήρου κ.λπ.

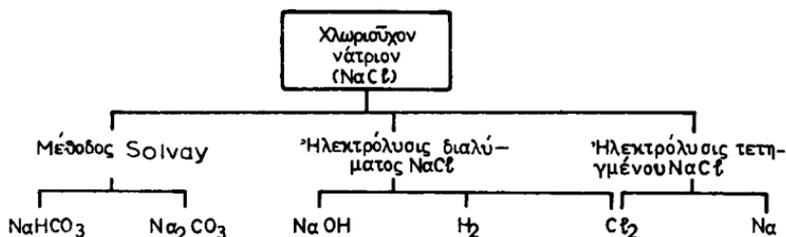


Ἐν ἐρυθροπυρώσει ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου σχηματίζον πυριτικά ἅλατα:



Χρήσεις. Τὸ χλωριούχον νάτριον ἀποτελεῖ τὴν πρώτην ὕλην παρασκευῆς σχεδὸν ὄλων τῶν ἁλάτων τοῦ νατρίου, τοῦ ὑδροχλωρίου, τοῦ χλωρίου κ.ἄ. Τὸ χλωριούχον νάτριον εἶναι βασικὸν συστατικὸν τῶν τροφῶν τοῦ ἀνθρώπου καὶ τῶν ζώων. Χρησιμεύει εἰς τὴν

συντήρησιν ιχθύων καὶ τροφίμων καὶ γενικῶς ἀποτελεῖ ἀπαραίτητον συστατικὸν παντὸς ζῶντος ὄργανισμοῦ. Ἡ κατανάλωσις φυσιολογικοῦ ἐνηλίκου ἀνθρώπου εἰς χλωριούχον νάτριον ἀνέρχεται εἰς 8 kg ἑτησίως. Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 9·6 β ἀναφέρονται τὰ κυριώτερα προϊόντα τὰ λαμβανόμενα ἀπὸ πρώτην ὕλην τὸ χλωριούχον νάτριον.



Σχ. 9·6 β.

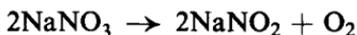
Κυριώτερα προϊόντα λαμβανόμενα ἐκ τοῦ χλωριούχου νατρίου.

9·7 Νιτρικὸν νάτριον (NaNO₃).

Τὸ νιτρικὸν νάτριον συναντᾶται ἀφθόνως κατὰ μῆκος τῶν ἀκτῶν τῆς Χιλῆς καὶ τοῦ Περού, διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν καλεῖται *νίτρον τῆς Χιλῆς*.

Τὸ νιτρικὸν νάτριον λαμβάνεται ἐκ τοῦ ὀρυκτοῦ νίτρου διὰ διαλύσεως καὶ ἀνακρυσταλλώσεως.

Ἀποτελεῖ λευκοὺς ὑγροσκοπικοὺς κρυστάλλους λίαν εὐδιαλύτους εἰς τὸ ὕδωρ. Δι' ἰσχυρᾶς θερμάνσεως ἀποβάλλει ὀξυγόνον μετατρεπόμενον εἰς νιτρῶδες νάτριον :



Χρήσεις. Τὸ νιτρικὸν νάτριον χρησιμοποιεῖται ὡς ἀζωτοῦχον λίπασμα. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, τοῦ νιτρῶδους νατρίου, τοῦ νιτρικοῦ καλίου, τὴν παρασκευὴν νιτροπαραγῶγων, τὴν παρασκευὴν πυροτεχνημάτων κ.ἄ.

9·8 Κάλιον (K).

Ἱστορικόν. Τὸ ἀνθρακικὸν κάλιον (ποτάσσα) ἦτο τὸ παλαιότερον γνωστὸν ἄλας τοῦ καλίου λαμβανόμενον ἐκ τῆς τέφρας τῶν ρυτῶν. Μέχρι τῶν μέσων τοῦ 18ου αἰῶνος συνεχέετο μετὰ τῆς σό-

δας. Διὰ πρώτην φοράν τὸ μεταλλικὸν κάλιον παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Davy (1807) δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου καυστικοῦ καλίου.

Προέλευσις. Τὸ κάλιον, ὅπως καὶ τὸ νάτριον, εἶναι στοιχεῖον εὐρύτατα διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν. Ἀπαντᾷ κυρίως ὡς συστατικὸν πλείστων πυριτικῶν πετρωμάτων ὡς οἱ ἄστριοι καὶ μαρμαρυγαί, ἐκ τῆς ἀποσαθρώσεως τῶν ὁποίων παράγονται τὰ διαλυτὰ ἅλατα αὐτοῦ, τὰ ὁποῖα παρασύρονται ὑπὸ τῶν ὑδάτων καὶ συγκρατοῦνται ὑπὸ τῶν ἑδαφῶν ἀποτελοῦντα ἄριστον λίπασμα διὰ τὰ φυτά. Τὸ κάλιον ἀπαντᾷ εἰς ἅλατουχα κοιτάσματα ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ συλβίνου (KCl) καὶ διπλῶν χλωριούχων ἀλάτων καὶ θειικῶν μετὰ τοῦ μαγνησίου, ὡς ὁ καρναλλίτης ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), ὁ καϊνίτης ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$), ὁ σχοινίτης ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$) κ.ἄ. Εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ περιέχονται ἅλατα τοῦ καλίου εἰς ἀναλογία μικροτέραν τοῦ 0,1%, ἐνῶ ἡ περιεκτικότης τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς εἰς κάλιον εἶναι περίπου 2%.

Ἄλλα σχεδὸν τὰ φυτά περιέχουν κάλιον, τὸ ὁποῖον δὲν δύναται νὰ ὑποκατασταθῇ διὰ νατρίου. Οὕτως εἰς τοὺς χυμούς φρούτων περιέχεται ὄξινον τρυγικὸν κάλιον ($KHC_4H_4O_6$) ἢ ὄξινον ὀξαλικὸν κάλιον (KHC_2O_4), ἡ δὲ τέφρα τῶν φυτῶν περιέχει σημαντικὰ ποσὰ ἀνθρακικοῦ καλίου (K_2CO_3).

Παρασκευή. Παλαιότερον τὸ κάλιον ἐλαμβάνετο ἐκ τοῦ ἀνθρακικοῦ καλίου διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ μετὰ ξυλάνθρακος μέχρι λευκοπυρώσεως :



ἡ μέθοδος ὅμως αὐτὴ εἶναι ἐπικίνδυνος λόγῳ τοῦ ὅτι ἐὰν ἡ ψῆξις γίνῃ βραδέως, δυνατὸν νὰ σχηματισθῇ τὸ ἐκρηκτικὸν καρβονύλιον $K(CO)_6$.

Ἄλλαι χημικαὶ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ καλίου, εἶναι ἡ ἀναγωγή τοῦ καυστικοῦ καλίου ὑπὸ μαγνησίου, νατρίου ἢ ἀνθρακος καθὼς ἐπίσης ἡ ἀναγωγή τοῦ χλωριούχου καλίου ὑπὸ ἀσβεστίου, νατρίου ἢ ἀνθρακασβεστίου.

Τὸ κάλιον παρασκευάζεται ἐπίσης δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου καυστικοῦ καλίου εἰς θερμοκρασίαν 330 ἕως 396° C εἰς ἠλεκτρολυτικὰ διατάξεις ἀναλόγους τῆς ἠλεκτρολυτικῆς παρασκευῆς τοῦ νατρίου. Αἱ ποσότητες πάντως τοῦ μεταλλικοῦ καλίου, αἱ ὁποῖα παρασκευάζονται, εἶναι περιωρισμέναι, διότι εἰς τὰς περισσοτέρας χρήσεις του ἀντικαθίσταται ὑπὸ τοῦ νατρίου.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ κάλιον εἶναι ἀργυρόλευκον, μαλακὸν μέταλλον μὲ ἔντονον λάμψιν. Τήκεται εἰς 63,6⁰ C καὶ ζέει εἰς 758⁰ C. Εἶναι ἑλαφρότερον τοῦ ὕδατος (εἶδ. βάρους 0,86). Μὲ τὸ νάτριον σχηματίζει εὐτηκτικὸν κρᾶμα ἀποτελούμενον ἐξ 22% νατρίου καὶ 77% καλίου τηκόμενον εἰς -12,5⁰ C.

β) *Χημικαί.* Τὸ κάλιον ὁμοιάζει ὡς πρὸς τὰς χημικὰς ἰδιότητάς του πρὸς τὸ νάτριον, εἶναι ὁμῶς δραστικώτερον αὐτοῦ. Λόγω τοῦ ὅτι ὀξειδοῦται εὐκόλως εἰς τὸν ἀέρα φυλάσσεται καὶ αὐτὸ ὑπὸ τὸ πετρέλαιον. Ταχέως πάντως καλύπτεται ἐπιφανειακῶς ὑπὸ στρώματος ἐξ ὀξειδίου καὶ ἀνθρακικοῦ ἄλατός του.

Διασπᾶ τὸ ὕδωρ ἐν ψυχρῶ σχηματίζον ὕδροξείδιον τοῦ καλίου καὶ ὕδρογόνον, ἐκλύεται δὲ τόση θερμότης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, ὥστε τὸ ὕδρογόνον ἀναφλέγεται μετ' ἐκρήξεως :



Διὰ διαβιβάσεως ὕδρογόνου ὑπεράνω θερμαινομένου εἰς 360⁰ C μεταλλικοῦ καλίου σχηματίζεται ὕδρογονοῦχον κάλιον (ΚΗ).

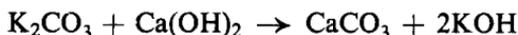
Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ νάτριον διαλύεται εἰς ἄνυδρον ὑγρὰν ἀμμωνίαν παρέχον κυανοῦν διάλυμα, ἐνῶ διὰ θερμάνσεως εἰς ρεῦμα ἀμμωνίας παρέχει καλιοαμίδιον. Μετὰ τῶν ἀλογόνων ἐνοῦται ζωηρότερον τοῦ νατρίου. Μετὰ τοῦ ὕδραργύρου σχηματίζει ὑγρὸν ἀμάλαμα, ἐφ' ὅσον περιέχεται εἰς αὐτὸ εἰς μικρὰν ποσότητα.

Χρήσεις. Αἱ χρήσεις τοῦ μεταλλικοῦ καλίου εἶναι λίαν περιορισμέναι καίτοι πλεῖστα ἄλατα αὐτοῦ καὶ ἰδίως τὰ ἀνθρακικά, θεικὰ, νιτρικά, φωσφορικά χρησιμοποιοῦνται εὐρέως. Τὸ κάλιον πάντως χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν φωτοκυττάρων καθὼς ἐπίσης καὶ κρᾶμα αὐτοῦ μετὰ νατρίου διὰ τὴν παρασκευὴν ὀξυλίθου μεγαλύτερας περιεκτικότητος εἰς ὀξυγόνον (ΚΝαΟ₃).

9 · 9 Ύδροξείδιον τοῦ καλίου (ΚΟΗ - καυστικὸν κάλιον).

Παρασκευή. Τὸ ὕδροξείδιον τοῦ καλίου παρασκευάζεται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ ὕδροξείδιον τοῦ νατρίου :

α) *Διὰ διπλῆς διασπάσεως* μεταξὺ ἀνθρακικοῦ καλίου καὶ ὕδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου (καυστικοποίησης τοῦ ἀνθρακικοῦ καλίου) :



β) *Δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου νατρίου.* Ἡ ἠλε-

κτρόλυσις γίνεται υπό τὰς αὐτὰς συνθήκας καὶ εἰς τὰς αὐτὰς ἠλεκτρολυτικὰς συσκευάς, πού χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ χλωριούχου νατρίου πρὸς παρασκευὴν ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου.

Ἰδιότητες. Τὸ ὑδροξείδιον τοῦ καλίου εἶναι λευκὸν κρυσταλλικὸν στερεὸν λιπώδους ἀφῆς, τηκόμενον εἰς $360,4^{\circ}$ C καὶ ζέον εἰς 1320° C.

Εἶναι λίαν ὑγροσκοπικὸν καὶ περισσότερον εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ ἀπὸ τὸ ὑδροξείδιον τοῦ νατρίου, διὰ τοῦτο καὶ τὰ διαλύματά του χρησιμοποιοῦνται περισσότερον τῶν διαλυμάτων τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου πρὸς ἀπορρόφησην τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Διαλύεται ἐπίσης εἰς τὴν ἀλκοόλην.

Κατὰ τὰς χημικὰς ἰδιότητάς του εἶναι ἀπολύτως ὅμοιον πρὸς τὸ ὑδροξείδιον τοῦ νατρίου. Ἡ ὀνομασία του καυστικὸν κάλιον ὀφείλεται εἰς τὴν μεγάλην καυστικότητα τῶν πυκνῶν διαλυμάτων του.

Χρήσεις. Τὸ ὑδροξείδιον τοῦ καλίου χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν σαπωνοποιίαν πρὸς παρασκευὴν μαλακῶν σαπῶνων καὶ σαπῶνων πολυτελείας. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς μέσον ἀπολιπάνσεως καὶ γενικῶς ἔχει ἀναλόγους πρὸς τὸ ὑδροξείδιον τοῦ νατρίου χρήσεις, τὸ ὁποῖον μάλιστα καὶ ἀντικαθιστᾷ εἰς πλείστας περιπτώσεις λόγω τῆς μεγαλυτέρας διαλυτότητός του.

9 · 10 Ἀνθρακικὸν κάλιον (K_2CO_3 - ποτάσσα).

Παρασκευή. Τὸ ἀνθρακικὸν κάλιον, ὡς ἀνεφέρθη (παράγρ. 9 · 8), ἦτο γνωστὸν ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς. Ἀρχικῶς ἐλαμβάνετο ἐκ τῆς τέφρας τῶν ξύλων δι' ἐκχυλίσεως αὐτῆς μεθ' ὕδατος καὶ ἐξατμίσεως μέχρι ξηροῦ τοῦ λαμβανομένου διαλύματος.

Δύναται νὰ παρασκευασθῇ ἐκ τοῦ χλωριούχου καλίου κατὰ τὴν μέθοδον Leblanc, ἐνῶ δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ χρησιμοποίησις τῆς μεθόδου Solvay λόγω τῆς μεγάλης διαλυτότητος τοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ καλίου. Εἶναι πάντως δυνατὴ ἡ παρασκευὴ ἀνθρακικοῦ καλίου δι' ἀναλόγου πρὸς τὴν Solvay μεθόδου, ἐὰν ἀντὶ τῆς ἀμμωνίας χρησιμοποιηθῇ τριμεθυλαμίνη ($(CH_3)_3N$).

Σήμερον τὸ ἀνθρακικὸν κάλιον παρασκευάζεται διὰ τῆς μεθόδου τῆς μαγνησίας, ἡ ὁποία στηρίζεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι κατὰ τὴν διαβίβασιν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος μέσω διαλύματος χλωριούχου καλίου περιέχοντος ἐν αἰωρήσει ἀνθρακικὸν μαγνήσιον καθιζάνει κρυσταλλικὸν διπλοῦν ὀξινον ἀνθρακικὸν ἄλας τοῦ καλίου καὶ μαγνησίου :



τὸ ὁποῖον ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως καὶ ὑφίσταται κατεργασίαν διὰ θερμοῦ ὕδατος (140⁰ C) ὑπὸ πίεσιν (2,5 ἀτμοσφαιρῶν), ὅποτε διασπᾶται:



Διὰ διηθήσεως λαμβάνεται διάλυμα ἀνθρακικοῦ καλίου, τὸ ὁποῖον δι' ἔξατμίσεως παρέχει τὸ ἄλας.

Τὸ ἀνθρακικὸν κάλιο λαμβάνεται ἐπίσης σήμερον, εἰς περιωρισμένην κλίμακα, ἐκ τῆς βυνάσσης τῶν σακχαροτεύτλων (τῶν ἐργοστασίων σακχάρεως), ἐκ τῆς τέφρας φυτῶν καὶ ἐκ τῶν ὑδάτων ἐκπλύσεως τῶν ἐρίων.

Ἰδιότητες. Τὸ ἀνθρακικὸν κάλιο εἶναι λευκὴ κοκκώδης κόνις τηκομένη ἄνευ ἀποσυνθέσεως εἰς 891⁰ C, λίαν εὐδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ, διαρρέουσα εἰς τὸν ὑγρὸν ἀέρα. Ἐκ τῶν διαλυμάτων του διὰ κρυσταλλώσεως ἀποχωρίζονται κρύσταλλοι μὲ δύο μόρια ὕδατος (K₂CO₃ · 2H₂O) ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον, τὸ ὁποῖον κρυσταλλοῦται μὲ δέκα μόρια ὕδατος. Διὰ τῆς ἐκθέσεώς του εἰς τὸν ἀέρα μετατρέπεται εἰς ὄξινο ἀνθρακικὸν κάλιο.

Αἱ χημικαὶ ἰδιότητές του εἶναι ἀνάλογοι τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου.

Χρήσεις. Τὸ ἀνθρακικὸν κάλιο χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν δυστήκτου ὑάλου εἰς τὴν ὑαλουργίαν, μαλακῶν σαπῶνων, τὴν παρασκευὴν τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ καλίου, ὡς μέσον ἀπολιπάνσεως δραστικώτερον τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου (βαφικὴν, ἐκπλυσιν ἐρίου κ.ἄ.) καθὼς καὶ διὰ τὴν σύνθεσιν ἄλλων χημικῶν προϊόντων.

9 · 11 Όξινο ἀνθρακικὸν κάλιο (KHCO₃).

Παρασκευάζεται διὰ διοχετεύσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς πυκνὸν διάλυμα ἀνθρακικοῦ καλίου:



Εἶναι ἀνάλογον τοῦ ὄξινου ἀνθρακικοῦ νατρίου, λευκόν, κρυσταλλικόν στερεόν, περισσότερον εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ. Διὰ θερμάνσεώς του εἰς 100 ἕως 200⁰ C μετατρέπεται πρὸς κανονικὸν ἀνθρακικὸν κάλιο:



9 · 12 Χλωριούχον κάλιον (KCl).

Γενικά. Ἀπαντᾷ ὡς *συλβίνης* (KCl) καὶ ὡς *καρναλλίτης* ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) εἰς τὰ ἀλατωρυχεῖα τῆς Στασφοῦρτης μαζί μὲ χλωριούχον νάτριον καὶ ἄλλα ἄλατα. Ἡ ἐκχύλισις τοῦ χλωριούχου καλίου ἐκ τοῦ ὀρυκτοῦ ἄλατος στηρίζεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἐνῶ τὸ χλωριούχον κάλιον εἶναι πολὺ περισσότερον διαλυτὸν εἰς τὸ θερμὸν ὕδωρ παρά εἰς τὸ ψυχρὸν, τὸ χλωριούχον νάτριον ἔχει τὴν ἴδιαν περὶ τοῦ διαλυτότητά ἐν ψυχρῶ καὶ ἐν θερμῶ.

Προκειμένον ἐπίσης περὶ *καρναλλίτου*, ἡ διαλυτότης τοῦ χλωριούχου μαγνησίου εἶναι μεγαλυτέρα τῆς διαλυτότητος τοῦ χλωριούχου καλίου. Αἱ διαφοραὶ δὲ αὐταὶ εἰς τὴν διαλυτότητα τῶν ἀλάτων τοῦ ὀρυκτοῦ ἄλατος ἐπιτρέπουν τὴν ἐκχύλισιν δι' ὕδατος ἐξ αὐτοῦ καὶ χωρισμὸν τοῦ χλωριούχου καλίου ἐκ τῶν ἄλλων ἀλάτων.

Ἰδιότητες. Εἶναι λευκὸν κρυσταλλικὸν στερεόν, τηκόμενον εἰς $776^{\circ} C$ καὶ ἐξαχνούμενον εἰς $1500^{\circ} C$. Εἶναι περισσότερον δυσδιάλυτον ἀπὸ τὸ χλωριούχον νάτριον εἰς τὸ ὕδωρ, εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, καὶ περισσότερον εὐδιάλυτον ἀπὸ αὐτό, εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας.

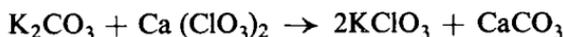
Χρήσεις. Σημαντικὰ ποσὰ χλωριούχου καλίου χρησιμοποιοῦνται ὡς λίπασμα, εἰς τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ καλίου καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν ἄλλων ἀλάτων τοῦ καλίου ὡς τὸ ἀνθρακικόν, νιτρικόν κ.ἄ.

9 · 13 Χλωρικὸν κάλιον (KClO₃).

Παρασκευή. Παρασκευάζεται διὰ διαβίβασεως περισσείας χλωρίου ἐντὸς θερμοῦ, πυκνοῦ διαλύματος ὕδροξειδίου τοῦ καλίου :



ἢ διὰ διπλῆς διασπάσεως μεταξὺ ἀνθρακικοῦ καλίου καὶ χλωρικοῦ ἄσβεστίου :



Δύναται ἐπίσης νὰ παρασκευασθῆ δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου καλίου καὶ ἀλληλεπιδράσεως ἐν θερμῶ (ἄνω τῶν $50^{\circ} C$) τῶν προϊόντων τῆς ἠλεκτρολύσεως χλωρίου καὶ ὕδροξειδίου τοῦ καλίου.

Ἰδιότητες. Τὸ χλωρικὸν κάλιον εἶναι λευκὸν κρυσταλλικὸν στε-

ρεόν, τηκόμενον εἰς 368,4⁰ C. Θερμαινόμενον· διασπᾶται εἰς 400⁰ C πρὸς ὀξυγόνον καὶ χλωριούχον κάλιον δι' ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ ὑπερχλωρικοῦ καλίου:



Λόγω δὲ τῆς διασπάσεώς του αὐτῆς εἶναι ἰσχυρὸν ὀξειδωτικόν. Θερμαινόμενον μετὰ θείου, φωσφόρου καὶ ὠρισμένων ὀργανικῶν οὐσιῶν ἐκρήγνυται ἐντόνως.

Χρήσεις. Τὸ χλωρικόν κάλιον χρησιμοποιεῖται γενικῶς ὡς ὀξειδωτικόν εἰς τὰ Ἔργαστήρια, εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν πυρείων, εἰς τὴν παρασκευὴν ἐκρηκτικῶν πυροτεχνημάτων κ.ά. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τὴν ἱατρικὴν διὰ γαργαρισμούς.

9 · 14 Νιτρικόν κάλιον (KNO₃).

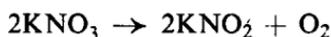
Παρασκευή. Τὸ νιτρικόν κάλιον (νίτρον) ἀπαντᾷ εἰς φυσικὴν κατάστασιν εἰς διαφόρους περιοχὰς ὡς τὸ προϊόν τῆς σήψεως τῶν ἀζωτούχων ὀργανικῶν οὐσιῶν, κυρίως εἰς θερμὰς καὶ ἀνύδρους χώρας (Αἴγυπτος, Βόρειος Ἀφρικὴ κ.ά.). Σήμερον παρασκευάζεται κατὰ μεγάλην ποσὰ διὰ μετατροπῆς τοῦ χλωριούχου καλίου εἰς νιτρικόν κάλιον ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ νατρίου (νίτρον Χιλῆς):



Πρὸς τοῦτο κεκορεσμένον διάλυμα νιτρικοῦ νατρίου ἀναμιγνύεται μὲ ἰσοδύναμον ποσότητα χλωριούχου καλίου καὶ συμπυκνοῦται διὰ θερμάνσεως μέχρι εἰδικοῦ βάρους 1,50, ὅποτε σχεδὸν τὸ σύνολον τοῦ νατρίου ἀποχωρίζεται ὡς χλωριούχον νάτριον. Διὰ ψύξεως ἐν συνεχείᾳ τοῦ παραμένοντος διαλύματος κρυσταλλοῦται τὸ νιτρικόν κάλιον.

Δύναται ἐπίσης νὰ παρασκευασθῇ δι' ἐπιδράσεως νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ ὕδροξειδίου τοῦ καλίου ἢ ἀνθρακικοῦ καλίου.

Ἰδιότητες. Τὸ νιτρικόν κάλιον εἶναι ἄχρουν κρυσταλλικόν στερεόν, τηκόμενον εἰς 334⁰ C. Θερμαινόμενον ἄνω τοῦ σημείου τήξεώς του ἀποβάλλει ὀξυγόνον μετατρεπόμενον εἰς νιτρῶδες κάλιον:



Όπως όλα τὰ νιτρικά ἄλατα, εἶναι σῶμα ὀξειδωτικόν. Οὕτω π.χ. ὀξειδοῖ τὸ θεῖον καὶ τὸν ἄνθρακα:



Χρήσεις. Τὸ νιτρικὸν κάλιον χρησιμοποιεῖται εὐρέως ὡς λίπασμα, καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς μαύρης πυρίτιδος, τῆς ὁποίας ἡ σύνθεσις εἶναι 62 ἕως 75 % νιτρικὸν κάλιον, 12,5 ἕως 18 % ξυλάνθραξ καὶ 12,5 ἕως 20 % θεῖον, καὶ ἡ ὁποία κατὰ τὴν ἔκρηξιν τῆς παρέχει ἄεριον μῖγμα ἐκ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ἄζωτου, ἐγκαταλείπει δὲ ὑπόλειμμα ἐκ θειοῦχου καλίου, θειικοῦ καλίου καὶ ἀνθρακικοῦ καλίου. Ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων, μετρηθέντων ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας, τὰ ὁποῖα παρέχει ἡ μαύρη πυρίτις, εἶναι 250 l/kg, ἡ ἐλευθερουμένη κατὰ τὴν ἔκρηξιν θερμότης 700 kcal/kg, ἡ δὲ θερμοκρασία δύναται νὰ ἀνέλθῃ εἰς 3000° C.

Τὸ νιτρικὸν κάλιον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τὴν πυροτεχνίαν, εἰς τὴν κατασκευὴν ψυκτικῶν μιγμάτων, εἰς τὴν συντήρησιν κρεάτων καὶ εἰς τὴν θεραπευτικὴν ὡς διουρητικόν.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 10

ΜΑΓΝΗΣΙΟΝ — ΑΣΒΕΣΤΙΟΝ

10 · 1 Γενικά περί τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν.

Ἡ δευτέρα κυρία ὁμάς τοῦ περιοδικοῦ συστήματος περιλαμβάνει τὰ στοιχεῖα βηρύλλιον (Be), μαγνήσιον (Mg), ἀσβέστιον (Ca), στρόντιον (Sr), βάριον (Ba) καὶ ράδιον (Ra). Μὲ ἐξαιρέσιν τὸ βηρύλλιον τὰ στοιχεῖα αὐτὰ εἶναι γνωστὰ καὶ ὡς *μέταλλα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν*, λόγῳ τοῦ ὅτι τὰ ὀξειδιά των παρουσιάζουν ἐνδιαμέσους ιδιότητας τῶν ὀξειδίων τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν «γαιῶν». Οἱ παλαιότεροι δὲ χημικοὶ ἐχαρακτήριζον ὡς γαίας τὰ ἀδιάλυτα καὶ δύστηκτα ὀξειδια ὡς τοῦ ἀργιλίου, σιδήρου κ.ἄ.

Μὲ ἐξαιρέσιν τὸ ράδιον, τοῦ ὁποῖου τὸ εἶδ. βάρος εἶναι 5, τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν εἶναι ἕλαφρά (εἶδ. βάρη 1,55 ἕως 3,5). Τὰ σημεῖα τήξεως καὶ ζέσεως αὐτῶν εἶναι κατὰ πολὺ ὑψηλότερα τῶν σημείων τήξεως τῶν ἀλκαλίων. Εἶναι ἐπίσης μέταλλα μαλακὰ καὶ ἀπαντοῦν ἀπὸ κοινοῦ εἰς τὴν φύσιν.

Τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν εἶναι τὰ περισσότερον, μετὰ τὰ ἀλκάλια, ἠλεκτροθετικὰ στοιχεῖα. Εἶναι ὅλα δισθενῆ, ἢ δὲ δραστηκότης των αὐξάνεται ἀπὸ τοῦ βηρυλλίου πρὸς τὸ ράδιον. Οὕτω τὸ βηρύλλιον εἶναι σταθερὸν εἰς τὸν ἀέρα, τὸ μαγνήσιον ἐπικαλύπτεται ὑπὸ προστατευτικοῦ στρώματος ὀξειδίου του, τὰ δὲ ὑπόλοιπα ὀξειδοῦνται εἰς τὸν ἀέρα καὶ διασποῦν τὸ ὕδωρ ἐν ψυχρῷ. Σχηματίζουν σταθερὰ ὀξειδια καὶ ὕδροξειδια τοῦ τύπου MO καὶ M(OH)₂ ἀντιστοίχως. Ἡ διαλυτότης καὶ ἡ βασικότης τῶν ὀξειδίων αὐτῶν, μικρότερα τῆς τῶν ὀξειδίων τῶν ἀλκαλίων, αὐξάνεται μετὰ τοῦ ἀτομικοῦ βάρους των.

Τὰ ἅλατα τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν μετὰ τῶν ἀλογόνων (πλὴν τοῦ φθορίου) καθὼς καὶ τὰ νιτρικὰ ἅλατα αὐτῶν εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Τὰ φθοριοῦχα, θειικά, φωσφορικά καὶ ἀνθρακικά ἅλατα αὐτῶν ἢ εἶναι ἀδιάλυτα ἢ διαλύονται ἐλάχιστα εἰς τὸ ὕδωρ, ἢ διαλυτότης δὲ αὐτῶν μειοῦται μετὰ τοῦ ἀτομικοῦ βάρους των.

Τὰ ὕδροξειδια καὶ τὰ ἀνθρακικὰ ἄλατὰ των διασπῶνται διὰ τῆς θερμάνσεως.

Μετὰ τοῦ ἀνθρακος σχηματίζουν καρβίδια τοῦ γενικοῦ τύπου MC_2 , τὰ ὁποῖα ἀντιδροῦν μετὰ τοῦ ὕδατος παρέχοντα ὕδρογονάνθρακος.

Ἐνοῦνται ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ὕδρογόνου σχηματίζοντα ὕδρογονούχους ἐνώσεις τοῦ τύπου MH_2 καὶ μετὰ τοῦ ἀζώτου σχηματίζοντα νιτρίδια τοῦ τύπου M_3N_2 .

Κατὰ τρόπον γενικὸν τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν παρασκευάζονται δι' ἠλεκτρολύσεως τῶν τετηγμένων χλωριούχων ἢ φθοριούχων ἀλάτων αὐτῶν ἢ τῶν τετηγμένων ὕδροξειδίων των.

10 · 2 Μαγνήσιον (Mg).

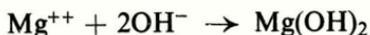
Ἱστορικόν. Τὸ ἀνθρακικὸν μαγνήσιον καὶ τὸ ὀξειδιον τοῦ μαγνησίου ἦσαν γνωστὰ ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς. Τὸ 1754 ὁ Black διὰ πυρώσεως τοῦ ἀνθρακικοῦ μαγνησίου ἀπέδειξεν ὅτι τοῦτο διασπᾶται πρὸς διοξειδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ὀξειδιον τοῦ μαγνησίου. Τὸ μεταλλικὸν μαγνήσιον παρεσκευάσθη κατ' ἀρχὴν ἀκάθαρτον ὑπὸ τοῦ Davy (1802). Ὁ Bussy (1829) τὸ παρεσκεύασε διὰ θερμάνσεως ἀνύδρου χλωριούχου μαγνησίου μετὰ καλίου, ὁ δὲ Bunsen (1852) δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου χλωριούχου μαγνησίου.

Προέλευσις. Τὸ μαγνήσιον εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένον στοιχεῖον, καθ' ὅσον ἀποτελεῖ τὰ 2,24% τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς κυρίως ὑπὸ μορφήν ἀνθρακικῶν καὶ πυριτικῶν ἀλάτων. Τὰ κυριώτερα τῶν ἀνθρακικῶν ὀρυκτῶν του εἶναι ὁ μαγνησίτης ($MgCO_3$) καὶ ὁ δολομίτης ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ἢ $MgCa(CO_3)_2$), ἐνῶ ἐκ τῶν πυριτικῶν ὀρυκτῶν σπουδαιότερα εἶναι ὁ τάλκης ($Mg_3H_2(SiO_3)_4$), ὁ ἀμίαντος ($CaMg_3(SiO_3)_4$), ὁ σερπεντίνης ($Mg_3H_4Si_2O_9$), ὁ αἰγίτης, ὁ ὀλιβίνης κ.ἄ. Τὸ μαγνήσιον ἀπαντᾷ ἐπίσης καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν θειικῶν καὶ χλωριούχων ἀλάτων ὡς ὁ καϊνίτης ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$), ὁ καρναλίτης ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), ὁ κιζερίτης ($MgSO_4 \cdot H_2O$) κ.ἄ. Ἄλατα τοῦ μαγνησίου ἀπαντοῦν ἐπίσης ἐν διαλύσει εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ καὶ τὰ ὕδατα μεταλλικῶν πηγῶν.

Τέλος, τὸ μαγνήσιον εἶναι στοιχεῖον ἀπαραίτητον διὰ τοὺς ζῶντας ὀργανισμούς. Ἀποτελεῖ συστατικὸν τῆς χλωροφύλλης, ἡ δὲ τέφρα τῶν πρασίνων φυτῶν δύναται νὰ περιέχῃ μέχρι 15% μαγνή-

σιον. Εἰς μικρὰ ποσὰ ἀνευρίσκεται καὶ εἰς τοὺς ἰστούς τῶν ζώων.

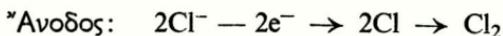
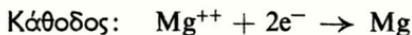
Παρασκευή. Τὸ μαγνήσιον παρασκευάζεται δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου χλωριούχου μαγνησίου, λαμβανομένου ἐκ τοῦ θαλασσίου ὕδατος ἢ ἐκ τοῦ καρναλλίτου. Εἰδικῶς ἡ παρασκευὴ τοῦ μαγνησίου ἐκ τοῦ θαλασσίου ὕδατος, τὸ ὁποῖον περιέχει 0,127% μαγνήσιον ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἰόντων Mg^{++} , ἔχει ἀποκτήσει ἰδιαίτεραν σημασίαν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη καὶ πραγματοποιεῖται ὡς ἑξῆς: Προστίθεται κατ' ἀρχὴν εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ μικρὰ περίσσεια ὕδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου ($Ca(OH)_2$). Τοῦτο καταβυθίζει τὰ ἰόντα τοῦ Mg^{++} ὑπὸ μορφήν ὕδροξειδίου:



τὸ ὁποῖον καὶ ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως.

Ἐν συνεχείᾳ τὸ ὕδροξείδιον τοῦ μαγνησίου τυγχάνει κατεργασίας μετὰ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὅποτε μετατρέπεται πρὸς χλωριούχον μαγνήσιον, τὸ ὁποῖον καθαρίζεται, ξηραίνεται καὶ ἠλεκτρολύεται. Διὰ τὴν παρασκευὴν δὲ τοῦ μαγνησίου ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ τοῦ χλωριούχου μαγνησίου ἠλεκτρολύεται εὐτηκτικὸν μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ 25% χλωριούχον μαγνήσιον, 15% χλωριούχον ἀσβέστιον καὶ 60% χλωριούχον νάτριον. Ἡ ἠλεκτρόλυσις

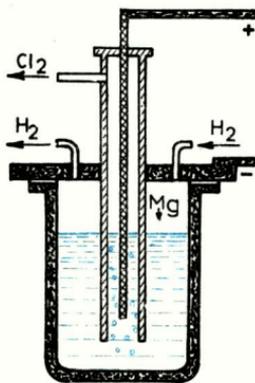
πραγματοποιεῖται ἐντὸς σιδηρῶν δοχείων μὲ ἀνοδὸν ἄνθρακα καὶ κάθοδον σίδηρον (σχ. 10·2). Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν εἶναι:



Τὸ μαγνήσιον δύναται ἐπίσης νὰ παρασκευασθῇ διὰ θερμάνσεως τοῦ ὀξειδίου του μετ' ἄνθρακος εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 2000°C



καὶ ταχείας συμπυκνώσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ σχηματιζομένου μαγνησίου ἐντὸς ἀερίου ὕδρογόνου πρὸς ἀποφυγὴν ἐπανοξειδώσεως των. Ἡ μέθοδος ὁμως αὐτὴ εἶναι πολὺ περισσότερον δαπανηρὰ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς.



Σχ. 10 · 2.

Ἡλεκτρολυτικὴ παρασκευὴ τοῦ μαγνησίου.

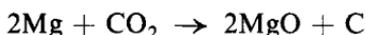
Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ μαγνήσιον εἶναι μέταλλον ἀργυρόλευκον, στιλπνόν, μαλακόν, ἔλατὸν εἰς 450⁰ C, εἶδ. βάρους 1,74, τηκόμενον εἰς 650⁰ C καὶ ζέον εἰς 1100⁰ C. Λόγω τῆς ἐλαφρότητός του χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν κραμάτων.

β) *Χημικαί.* Τὸ μαγνήσιον καίεται εἰς τὸν ἀέρα πρὸς ὀξειδίον μετὰ λευκοῦ φωτός λίαν λαμπροῦ καὶ πλουσίου εἰς ἰώδεις καὶ ὑπεριώδεις ἀκτῖνας.

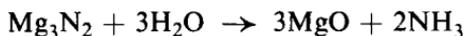
Λόγω τῆς μεγάλης θερμότητος σχηματισμοῦ τοῦ ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου, τὸ μαγνήσιον εἶναι ἰσχυρὸν ἀναγωγικὸν μέσον καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς πλείστας περιπτώσεις διὰ τὴν ἐξαγωγήν διαφόρων στοιχείων ἐκ τῶν ὀξειδίων των, ὡς π.χ. τὸ πυρίτιον :



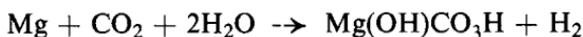
Ἡ συγγένεια τοῦ μαγνησίου πρὸς τὸ ὀξυγόνον εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε ὅταν ἀναφλεγῆ συνεχίζει νὰ καίεται καὶ εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος :



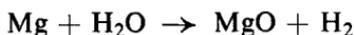
Κατὰ τὴν καῦσιν του εἰς τὸν ἀέρα ταυτοχρόνως πρὸς τὸ ὀξειδίον αὐτοῦ σχηματίζονται καὶ μικρὰ ποσὰ τοῦ νιτριδίου του (Mg_3N_2), τὸ ὁποῖον καὶ σχηματίζεται κανονικῶς κατὰ τὴν διαβίβασιν ἀζώτου ὑπεράνω θερμαινομένου μαγνησίου. Τὸ νιτρίδιον τοῦ μαγνησίου διασπᾶται ὑπὸ τοῦ ὕδατος πρὸς ὕδροξείδιον τοῦ μαγνησίου ἐλευθερομένης ἀμμωνίας :



Εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν τὸ μαγνήσιον δὲν προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ ξηροῦ ἀέρος οὔτε ὑπὸ ὕδατος ἀπηλλαγμένου τελείως ἐκ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος αὐτοῦ. Παρουσία ὅμως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τὸ μαγνήσιον προσβάλλεται τόσον ὑπὸ τοῦ ὕδατος ὅσον καὶ ὑπὸ ἀέρος περιέχοντος ὕδρατμούς :

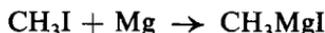


ὁπότε σχηματίζεται ὕδρογόνον καὶ βασικὸν ἀνθρακικὸν ἄλας. Τὸ μαγνήσιον διασπᾶ βραδέως τὸ ζέον ὕδωρ, ἐνῶ διασπᾶ ζωηρῶς τοὺς ὕδρατμούς ἐν θερμῷ :



Επίσης ελευθερώνει υδρογόνο εκ των διαλυμάτων των οξέων, συμπεριλαμβανομένου και του άραιου νιτρικού οξέος, ενώ δεν διαλύεται εις τα καυστικά αλκάλια.

Το μεταλλικόν μαγνήσιον διαλύεται εις άνυδρα αίθερικά διαλύματα άλκυλαλογονιδίων (ώς π.χ. το μεθυλοϊωδίδιον CH₃I) παρέχον τας ένώσεις Grignard, π.χ.



αί όποια είναι μεγάλης σημασίας δια την Όργανικήν Χημείαν.

Χρήσεις. Λόγω τής ελαφρότητός του το μαγνήσιον χρησιμοποιείται δια την κατασκευήν ελαφρών κραμάτων (άεροπλάνων κ.ά.). Τα κράματα αυτά περιέχουν, πλήν του μαγνησίου, 3 έως 10% άργίλιον και μικρά ποσά ψευδαργύρου και άλλων μετάλλων. Πλείστα των κραμάτων αυτών, εν αντίθεσει προς το καθαρόν μαγνήσιον, είναι λίαν άνθεκτικά εις την διάβρωσιν τής άτμοσφαιρας και των άλατούχων ύδάτων, ιδίως όσάκις επικαλύπτονται υπό λεπτού προστατευτικού έπιστρώματος δι' ήλεκτρολυτικής όξειδώσεως ή χημικής κατεργασίας.

Το μαγνήσιον χρησιμοποιείται επίσης ως άναγωγικόν καθώς επίσης εις την πυροτεχνίαν και εις την φωτογραφικήν προς παραγωγήν φωτός. Ούτω κόνις μαγνησίου εν μίγματι μετά κόνεως χλωρικού καλίου ή ύπεροξειδίου του βαρίου καίεται δια κρούσεως παράγουσα λευκόν φώς. Δια τον αυτών σκοπόν δύναται επίσης να χρησιμοποιηθη μίγμα μαγνησίου μετ' άμόρφου διοξειδίου του πυριτίου. Τέλος χρησιμοποιείται δια την παρασκευήν έκρηκτικών βομβών και όβιδων.

10 · 3 Όξειδιον του μαγνησίου (MgO - μαγνησία).

Σχηματίζεται κατά την καύσιν του μεταλλικού μαγνησίου. Παρασκευάζεται δια πυρώσεως του άνθρακικού μαγνησίου (μαγνησίτου):



καθώς επίσης του ύδροξειδίου του μαγνησίου και του νιτρικού μαγνησίου.

Είναι κόνις λευκή, ελαφρά, πρακτικώς άδιάλυτος εις το ύδωρ. Κατά την προσθήκην πάντως οξειδίου του μαγνησίου εις το ύδωρ λαμβάνει χώραν άλκαλική αντίδρασις λόγω σχηματισμού ύδροξειδίου. Το όξειδιον του μαγνησίου είναι λίαν δύστηκτον, δια τον λόγον

δὲ αὐτὸν χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν πυριμάχων πλίνθων δι' ἐπένδυσιν ἠλεκτρικῶν καμίνων κ.ά. Ὅταν πυρωθῇ τὸ ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου εἰς τὴν ὀξυδρικήν φλόγα, ἐκπέμπει λίαν ζωηρὸν φῶς.

Τὸ ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν θεραπευτικὴν ἐσωτερικῶς ὡς ἡπιον καθαρτικόν, καθὼς καὶ διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῆς ἠύξημένης ὀξύτητος τοῦ στομάχου καὶ ὡς ἀντίδοτον εἰς τὰς δηλητηριάσεις ὑπὸ ὀξέων καὶ ὠρισμένων μετάλλων.

Κατὰ τὴν προσθήκην καυστικοῦ νατρίου εἰς διάλυμα ἄλατος μαγνησίου περιέχοντος ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου σχηματίζεται λευκὸν ἔνυδρον ὑπεροξειδίου τοῦ μαγνησίου ($MgO_2 \cdot 2H_2O$) χρησιμοποιούμενον ὡς ἀποχρωστικόν καὶ ὡς ἀπολυμαντικόν μέσον, ἰδίως εἰς τὴν κατασκευὴν ὀδοντοκρεμῶν.

10 · 4 Ὑδροξειδίου τοῦ μαγνησίου ($Mg(OH)_2$).

Παρασκευάζεται διὰ προσθήκης ὑδροξειδίου τοῦ καλίου ἢ νατρίου εἰς διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου. Εἶναι κόνις λευκὴ, ἐλάχιστα διαλυτὴ εἰς τὸ ὕδωρ, ἐνῶ διαλύεται εἰς τὰ διαλύματα τῶν ἀλάτων τοῦ ἄμμωνίου:



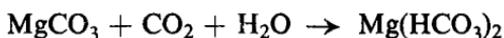
Τὸ ὑδροξειδίου τοῦ μαγνησίου δὲν διαλύεται εἰς τὰ καυστικὰ ἀλκάλια.

Σχηματίζει μετὰ τοῦ καλαμοσακχάρου ἀδιάλυτον ἔνωσιν, διὰ τοῦτο καὶ χρησιμοποιεῖται πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ καλαμοσακχάρου ἐκ τῆς μελάσσης.

10 · 5 Ἀνθρακικὸν μαγνήσιον ($MgCO_3$).

Τὸ ἀνθρακικὸν μαγνήσιον ἀπαντᾷ εὐρέως εἰς τὴν φύσιν ὡς μαγνησίτης. Ἐν Ἑλλάδι ἀπαντᾷ εἰς Εὐβοίαν εἰς λίαν καθαρὰν κατάστασιν ὡς *λευκόλιθος*. Ἀπαντᾷ ἐπίσης μετὰ τοῦ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου ὡς δολομίτης ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Τὸ ἀνθρακικὸν μαγνήσιον δύναται νὰ σχηματισθῇ κατὰ τὴν προσθήκην ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου εἰς διάλυμα ἄλατος μαγνησίου. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν προσθήκην ἀνθρακικοῦ νατρίου ἀποβάλλεται βασικὸν ἄλας τοῦ μαγνησίου μεταβλητῆς συστάσεως ($xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot H_2O$). Τὸ κανονικὸν ἀνθρακικὸν

μαγνήσιον μετατρέπεται πρὸς ὄξινον ἄλας αὐτοῦ ὑπὸ διαλύματος διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος :



Διὰ θερμάνσεως δὲ τῶν διαλυμάτων τοῦ ὄξινου ἀνθρακικοῦ μαγνησίου ἐπανακαθίζανει τὸ κανονικὸν ἀνθρακικὸν ἄλας αὐτοῦ.

Τὰ βασικὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα τοῦ μαγνησίου (Magnesia alta) χρησιμοποιοῦνται εὐρέως εἰς τὴν φαρμακευτικὴν (ἐξουδετέρωσις ὀξέων, κατασκευὴ ὀδοντοκρεμῶν).

10 · 6 Χλωριούχον μαγνήσιον (MgCl₂).

Τὸ χλωριούχον μαγνήσιον λαμβάνεται ἀνυδρὸν διὰ θερμάνσεως μεταλλικοῦ μαγνησίου εἰς χλώριον ἢ εἰς ξηρὸν ὕδροχλώριον. Δι' ἐπιδράσεως ἀραιοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐπὶ ἀνθρακικοῦ μαγνησίου καὶ κρυσταλλώσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος λαμβάνεται τὸ ἔνυδρον ἄλας MgCl₂ · 6H₂O.

Κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ἐνύδρου ἁλατος πρὸς παρασκευὴν ἀνύδρου χλωριούχου μαγνησίου λαμβάνει χώραν ὑδρόλυσις πρὸς ὀξυ-χλωριούχον μαγνήσιον :



τὸ ὁποῖον διὰ περαιτέρω θερμάνσεως ἀποβάλλει χλώριον καὶ μεταπίπτει εἰς ὄξειδιον μαγνησίου.

*Ανυδρὸν χλωριούχον μαγνήσιον λαμβάνεται ἐπίσης διὰ προσθήκης χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς διάλυμα ἐνύδρου χλωριούχου μαγνησίου, ὁπότε σχηματίζεται τὸ διπλοῦν ἄλας MgCl₂ · NH₄Cl · 6H₂O τὸ ὁποῖον κρυσταλλοῦται καὶ διὰ θερμάνσεως παρέχει ἀνυδρὸν χλωριούχον μαγνήσιον. Βιομηχανικῶς τὸ χλωριούχον μαγνήσιον λαμβάνεται ὡς παραπροῖον κατὰ τὴν ἐξαγωγήν τοῦ χλωριούχου καλίου ἐκ τοῦ καρναλλίτου.

Διὰ τῆς προσθήκης ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου εἰς πυκνὸν διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου σχηματίζεται ἀρχικῶς πλαστικὴ μάζα, ἢ ὁποία προοδευτικῶς σκληρύνεται πρὸς λευκὴν στίλβουσαν ὕλην τῆς συνθέσεως MgCl₂ · 5MgO · 17H₂O, ἣτις καλεῖται *κονίαμα Sorel* καὶ ἢ ὁποία χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὀδοντοτεχνικὴν, εἰς τὴν κατασκευὴν λευκοπλαστῶν κ.ἀ., ἐνῶ δι' ἀναμίξεως τῆς ὕλης αὐτῆς μετὰ πριονιδίων ξύλου ἢ ἀπορριμμάτων φελλοῦ προκύπτει ὁ *ξυλόλιθος*, ὁ ὁποῖος

χρησιμοποιείται διὰ τὴν ἐπίστρωσιν δαπέδων κ.ά., διὰ προσθήκης δὲ ἰνῶν ἐρίου ἢ ξυλαλεύρου λαμβάνεται καλυτέρας ποιότητος ὕλη ὁμοιάζουσα πρὸς τὸ ἔλεφαντοστοῦν.

10·7 Θεικὸν μαγνήσιον ($MgSO_4$).

'Απαντᾷ εἰς τὴν φύσιν ὡς ὄρυκτὸν κιζερίτης ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Εἶναι τὸ σημαντικώτερον τῶν ἀλάτων τοῦ μαγνησίου. Παρασκευάζεται ἐργαστηριακῶς διὰ διαλύσεως τοῦ ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου ἢ τοῦ βασικοῦ ἀνθρακικοῦ ἄλατος αὐτοῦ εἰς ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ καὶ ἔξατμίσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος. Εἰς μεγάλην κλίμακα ἢ παρασκευῆ του γίνεται διὰ ζέσεως μαγνησίου ἢ δολομίτου μετὰ ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος, διηθήσεως τοῦ ἀδιαλύτου θεικοῦ ἀσβεστίου (εἰς τὴν περίπτωσιν χρησιμοποιήσεως δολομίτου), ἔξατμίσεως καὶ ψύξεως τοῦ διαλύματος, ὅποτε ἀποβάλλονται κρύσταλλοι τοῦ ἑπταενύδρου ἄλατος $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, τὸ ὁποῖον ὀνομάζεται ἄλας τοῦ Erpson ἢ πικρὸν ἄλας. Τὸ ἄλας αὐτὸ λαμβάνεται ἐπίσης ἐκ τοῦ φυσικοῦ κιζερίτου διὰ διαλύσεως εἰς θερμὸν ὕδωρ καὶ κρυσταλλώσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος.

Τὸ θεικὸν μαγνήσιον ἀποτελεῖ συστατικὸν πολλῶν ἱαματικῶν πηγῶν, εἰς τὸ ὕδωρ τῶν ὁποίων προσδίδει πικρὰν γεῦσιν καὶ καθαρτικὰς ἰδιότητας. Χρησιμοποιεῖται ὡς καθαρτικόν, καθὼς ἐπίσης ὡς πρόστυμμα εἰς τὴν βαφικὴν, διὰ τὴν ἐπιβάρυνσιν τοῦ βάμβακος, εἰς τὴν χαρτοποιίαν, τὴν κατασκευὴν σμάλτων κ.ά.

10·8 'Ασβέστιον (Ca).

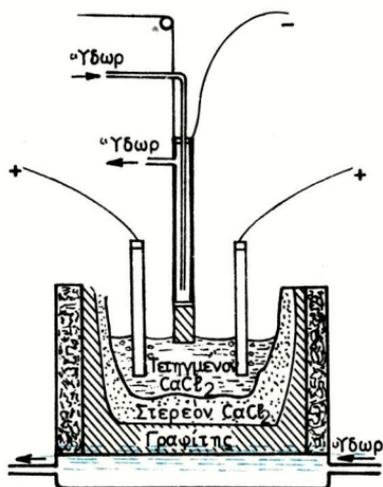
Ἱστορικόν. Ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀνθρακικῶν ὄρυκτῶν του (ἀσβεστόλιθος, μάρμαρα κ.ά.) τὸ ἀσβέστιον ἦτο γνωστὸν ἀπὸ παλαιότητας ἐποχῆς. Ἡ παρασκευὴ τῆς ἀσβέστου διὰ πυρώσεως τῶν ἀσβεστολίθων ἀνάγεται εἰς ἐποχὴν πρὸ τῆς Ρωμαϊκῆς. Τὸ μεταλλικὸν ἀσβέστιον παρεσκευάσθη διὰ πρῶτην φοράν ὑπὸ τοῦ Davy (1808) ἠλεκτρολυτικῶς. Ἀργότερον ὁ Moissan (1898) τὸ παρεσκεύασεν ἐκ τοῦ φθοριούχου ἀσβεστίου διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ μετὰ νατρίου μεταλλικοῦ.

Προέλευσις. Τὸ ἀσβέστιον δὲν ἀπαντᾷ ἐλεύθερον εἰς τὴν φύσιν, ἐνῶ εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένον εἰς τὸν στερεὸν φλοιὸν τῆς γῆς ὑπὸ τὴν μορφήν κυρίως τῶν ἀνθρακικῶν, θεικῶν, φωσφορικῶν καὶ φθο-

ριούχων ἀλάτων του. Ὡς ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον ἀπαντᾷ ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀσβεστολίθων, μαρμάρων, κιμωλίας, ἀραγωνίτου, ἀσβεστίτου καὶ μετὰ τοῦ ἀνθρακικοῦ μαγνησίου ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ δολομίτου ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Ὡς θειικὸν ἀσβέστιον ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἀνυδρίτου ($CaSO_4$) καὶ τῆς γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Ὡς φωσφορικὸν ἀσβέστιον ἀποτελεῖ κυρίως τὸν φωσφορίτην ($Ca_3(PO_4)_2$) καὶ ἀπατίτην ($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$). Ὡς φθοριούχον ἀσβέστιον τὸν φθορίτην (CaF_2).

Τὰ ἄλατα τοῦ ἀσβεστίου εἶναι ὅλως ἰδιαιτέρας σημασίας διὰ τὸ ζωικὸν καὶ φυτικὸν βασίλειον, καθ' ὅσον ἀποτελοῦν βασικὰ συστατικὰ τῶν σκελετῶν. Οὕτω τὰ ὀστᾶ ἀποτελοῦνται κυρίως ἐκ φωσφορικοῦ ἀσβεστίου, ἐνῶ τὰ κελύφη τῶν ὠδῶν, τῶν ὀστράκων, τὰ κοράλλια κ.ἄ. ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον. Τὰ διάφορα ἐπίσης φυσικὰ ὕδατα περιέχουν ἐν διαλύσει ἄλατα τοῦ ἀσβεστίου.

Παρασκευὴ. Τὸ μεταλλικὸν ἀσβέστιον παρασκευάζεται ἀποκλειστικῶς δι' ἡλεκτρολύσεως τήγματος χλωριούχου ἀσβεστίου μετὰ φθοριούχου ἀσβεστίου εἰς θερμοκρασίαν $700^{\circ} C$. Ἡ ἡλεκτρόλυσις πραγματοποιεῖται ἐντὸς δοχείου ἀπὸ γραφίτην. Ἡ ἄνοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ πλάκας γραφίτου, ἡ δὲ κάθοδος ἀπὸ κενὴν σιδηρᾶν ράβδον ψυχομένην ἐσωτερικῶς δι' ὕδατος καὶ ἡ ὁποία μόλις ἀγγίζει τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ τετηγμένου ἡλεκτρολυομένου μίγματος. Τὸ ἀποβαλλόμενον κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν μεταλλικὸν ἀσβέστιον ἀποτίθεται εἰς τὸ κατώτατον ἄκρον τῆς καθόδου, ὅπου καὶ στερεοποιεῖται (σχ. 10·8). Κατὰ τὴν διάρκειαν δὲ τῆς ἡλεκτρολύσεως ἡ κάθοδος ἀνυφούται βραδέως μηχανικῶς πρὸς τὰ ἄνω οὐτως, ὥστε εἰς τὴν βᾶσιν αὐτῆς σχηματίζεται διὰ τῆς συνεχοῦς ἐναποθέσεως ἀσβεστίου μία ράβδος μεταλλικοῦ ἀσβεστίου, τῆς ὁποίας τὸ ἄκρον εὐρίσκεται πάν-



Σχ. 10·8.

Ἡλεκτρολυτικὴ παρασκευὴ μεταλλικοῦ ἀσβεστίου.

τοτε έν έπαφή μετά τής έπιφανείας του ήλεκτρολυτικού τήγματος. Το λαμβανόμενον άσβέστιον είναι καθαρότητος 99% με προσμίξεις 1% άποτελουμένης εκ πυριτίου, άργιλίου και σιδήρου. Περαιτέρω κάθαρσις του άσβεστίου γίνεται διά τήξεως αυτού μέχρις 900° C παρουσία χλωριούχου άσβεστίου.

Ίδιότητες. α) *Φυσικάί.* Το άσβέστιον είναι άργυρόχρουν λαμπρόν μέταλλον, είδ. βάρ. 1,55, μαλακόν, τηκόμενον εις 810° C.

β) *Χημικάί.* Είναι λίαν δραστικόν μέταλλον. Ένοϋται μετά του ύδρογόνου εις 300° έως 400° C παρέχον ύδρογονούχον άσβέστιον (ύδρογενίτης ή ύδρόλιθος), τό όποιον διασπάται υπό του ύδατος παρέχον ύδρογόνον :



Ένοϋται ζωηρώς με τό φθόριον εις την συνήθη θερμοκρασίαν, ένω εις άτμόσφαιραν χλωρίου άναφλέγεται εις 400° C καθώς έπίσης και εις τους άτμούς βρωμίου και ίωδίου. Εις την συνήθη θερμοκρασίαν δέν προσβάλλεται υπό του ξηρου άέρος. Παρουσία όμως ύγρασίας άμαυροϋται κατά την παραμονήν του εις τον άέρα, διασπᾶ δέ τό ύδωρ έν ψυχρῶ με έκλυσιν ύδρογόνου :



Θερμαινόμενον εις τον άέρα καίεται προς μίγμα όξειδίου και νιτριδίου αυτού (Ca₃N₂), τό όποιον κατά τρόπον άνάλογον προς τό νιτρίδιον του μαγνησίου διασπᾶται υπό του ύδατος παρέχον άμμωνίαν. Το νιτρίδιον του άσβεστίου σχηματίζεται και κατά την διαβίβασιν ρεύματος άζώτου υπεράνω θερμαινόμενου μεταλλικού άσβεστίου. Το άσβέστιον ένοϋται μετά του άνθρακος παρέχον άνθρακασβέστιον (CaC₂), διά τον λόγον δέ αυτόν δέν είναι δυνατή ή παρασκευή μεταλλικού άσβεστίου εκ του όξειδίου του δι' άναγωγής υπό άνθρακος.

Τό μεταλλικόν άσβέστιον άνάγει τά πλείστα των όξειδίων των μετάλλων και άμετάλλων, καθώς έπίσης και χλωριούχους και φθοριούχους ένώσεις των άλκαλίων, δι' ισχυρᾶς δέ θερμάνσεως εις άτμόσφαιραν διοξειδίου του άνθρακος παρέχει όξειδιον του άσβεστίου και άνθρακασβέστιον. Διαλύεται εύκόλως εις τά όξέα παρέχον άλατα του άσβεστίου, ένω δέν άντιδρᾶ μετά των καυστικών άλκαλίων.

Χρήσεις. Το άσβέστιον χρησιμοποιείται εις τά έργαστήρια ως

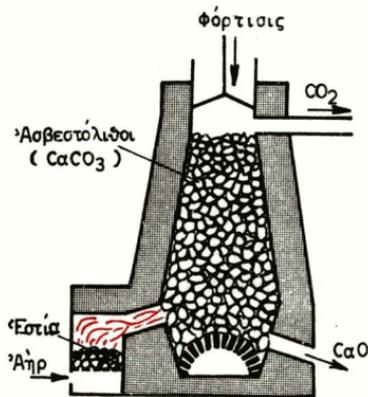
άναγωγικόν και άφυδατικόν μέσον (π.χ. άπαλλαγή τής άλκοόλης εκ τής ύγρασίας). Χρησιμοποιείται διά τήν παρασκευήν του ύδρολίθου, διά τήν παρασκευήν του άργου εκ του άτμοσφαιρικού άερος και τήν δημιουργίαν ύψηλου κενου. Είς πλείστας περιπτώσεις προστίθεται είς μέταλλα και κράματα, πρό τής χύσεως αυτών, διά τήν άπομάκρυνσιν των φυσαλλίδων άερος και του θείου.

10 · 9 Όξειδιον του άββεστιού (CaO - άββεστος).

Καθαρόν όξειδιον του άββεστιού δύναται νά παρασκευασθῆ είς τό έργαστήριον διά πυρώσεως άνθρακικού άββεστιού:



ή νιτρικού άββεστιού ή ύδροξειδίου του άββεστιού. Βιομηχανικώς είς μεγάλην κλίμακα λαμβάνεται διά θερμάνσεως άββεστολίθων (CaCO_3) έντός άββεστοκαμίνων (σχ. 10 · 9) ή έντός περιστροφικων καμίνων όμοίων προς τας χρησιμοποιουμένας είς τήν βιομηχανίαν τσιμέντου. Διά πλήρη μετατροπήν του άνθρακικού άββεστιού είς όξειδιον ή θερμοκρασία πυρώσεως πρέπει νά άνέλθη είς τους 1000° C περίπου με ταυτόχρονον άπομάκρυνσιν του διοξειδίου του άνθρακος τῆ βοηθεία ρεύματος άερος. Το όξειδιον του άββεστιού είναι λευκή, άμορφος κόνις, τηκομένη είς λίαν ύψηλήν θερμοκρασίαν (2570° C), είδ.



Σχ. 10 · 9.

Άββεστοκάμιнос.

βάρους 3,3. Διά πυρώσεως είς τήν όξυυδρικήν φλόγα παρέχει λευκόν λίαν λαμπρόν φώς. Άντιδρά ζωηρώς μετά του ύδατος μετ' έκλύσεως θερμότητος και σχηματισμού ύδροξειδίου του άββεστιού:



το όποϊον είναι λευκή κόνις έλάχιστα διαλυτή είς το ύδωρ παρέχουσα γάλα τής άββεστού (άββεστόνερο). Το ύδροξειδιον του άββεστιού καλεϊται και έσβεσμένη άββεστος. Το όξειδιον του άββεστιού εκτιθέμενον είς τον άερα άντιδρά τόσο μετ' του ύδατος όσον και μετ' του

διοξειδίου του άνθρακος παρέχον άνθρακικόν άσβέστιον. Ένοῦται μετὰ του διοξειδίου του θείου παρέχον θειώδες άσβέστιον (CaSO_3) και μετὰ του χλωρίου παρέχον χλωράσβεστον (CaOCl_2). Τελείως ξηρόν πάντως τὸ όξειδιον του άσβεστίου δέν προσβάλλεται ὑπό τῶν προαναφερθέντων άερίων.

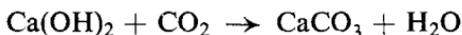
Τὸ όξειδιον του άσβεστίου εύρίσκει έκτεταμένας εφαρμογάς, ὡς εἰς τήν παρασκευήν τῆς χλωρασβέστου, τήν παρασκευήν τῆς σόδας, καυστικῆς και άνθρακικῆς, εἰς τήν κάθαρσιν του φωταερίου, τήν κάθαρσιν του καλαμοσακχάρου, τήν ὕαλουργίαν, τήν γεωργίαν και ἰδία εἰς τήν κατασκευήν τσιμέντου και άσβεστοκονιαμάτων.

Διὰ προσθήκης ὑπεροξειδίου του ὕδρογόνου εἰς άσβέστιον ὕδωρ ἢ διὰ προσθήκης ὑπεροξειδίου του νατρίου εἰς διάλυμα χλωριούχου άσβεστίου λαμβάνεται λευκόν, ὀγκῶδες ἴζημα ἐνύδρου ὑπεροξειδίου του άσβεστίου ($\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), τὸ ὁποῖον μετατρέπεται εἰς ἄνυδρον διὰ συμπυκνώσεως του διαλύματος ἄνω τῶν 40°C . Τὸ ὑπεροξειδιον του άσβεστίου διὰ θερμάνσεως παρέχει ὀξυγόνον και χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντισηπτικόν.

10 · 10 Ὑδροξειδιον του άσβεστίου (Ca(OH)_2 - έσβεσμένη ἄσβεστος).

Ὡς ἀνεφέρθη, λαμβάνεται διὰ προσθήκης ὕδατος εἰς όξειδιον του άσβεστίου ἢ διὰ καταβυθίσεως ἐκ διαλύματος ἄλατος του άσβεστίου με τήν προσθήκην διαλυτοῦ ὕδροξειδίου.

Εἶναι λευκή, ἄμορφος κόνις, ἐλάχιστα διαλυτή εἰς τὸ ὕδωρ (0,17% κατὰ βάρος εἰς 10°C) παρέχουσα ἄλκαλικόν διάλυμα, ἢ δὲ διαλυτότης της μειοῦται αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας. Δι' έκθέσεως τῶν διαλυμάτων της εἰς τὸν ἄερα ταῦτα ἀποβάλλουν ἀδιάλυτον άνθρακικόν άσβέστιον λόγω ἀπορροφήσεως διοξειδίου του άνθρακος :



Διὰ πυρώσεώς του ἄνω τῶν 400°C μετατρέπεται πρὸς όξειδιον του άσβεστίου.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ όξειδιον του άσβεστίου, ἀπορροφεῖ πλεῖστα ὀξινα ἄερια καθὼς και χλώριον παρέχον χλωράσβεστον.

Εύρίσκει ἀναλόγους πρὸς τὸ όξειδιον του άσβεστίου χρήσεις.

10 · 11 Ἄνθρακικὸν ἀσβέστιον (CaCO₃).

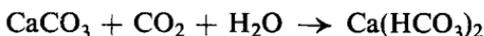
Εἶναι, ὡς ἀνεφέρθη, τὸ περισσότερον διαδεδομένον ὄρυκτὸν τοῦ ἀσβεστίου. Ὡς κρυσταλλικὸν ἀπαντᾷ ὑπὸ δύο μορφάς: ὡς ἀραγωνίτης κρυσταλλούμενος κατὰ τὸ ρομβικὸν σύστημα, εἶδ. βάρους 2,93 καὶ συνηθέστερον ὡς ἀσβεστίτης κρυσταλλούμενος κατὰ τὸ ἑξαγωνικὸν σύστημα, εἶδ. βάρους 2,71, τοῦ ὁποίου λίαν καθαρὰ διαφανῆς μορφή ἀποτελεῖ τὴν ἰσλανδικὴν κρύσταλλον, ἢ ὁποία χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν ὀπτικῶν ὀργάνων. Τὸ μάρμαρον καὶ ὁ ἀσβεστόλιθος ἀποτελοῦνται ἐπίσης ἀπὸ κρυσταλλοφύεῶς ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον.

Καθαρὸν ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον δύναται νὰ ληφθῆ διὰ διαλύσεως μαρμάρου εἰς ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὄξύ, ἀπομακρύνσεως τοῦ σιδήρου καὶ τῶν ἄλλων μεταλλικῶν ἀκαθαρσιῶν δι' ἀμμωνίας, καὶ προσθήκης ἐν συνεχείᾳ ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου:



Ἐπίσης διὰ διαβιβάσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος μέσω διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου.

Τὸ ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον εἶναι λίαν δυσδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ (πρακτικῶς ἀδιάλυτον), διαλύεται ὅμως εἰς ὕδωρ κεκορεσμένον διὰ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος λόγω σχηματισμοῦ εὐδιαλύτου ὀξίνου ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου:



Ὁ σχηματισμὸς ἐξ ἄλλου τῶν σταλακτιτῶν καὶ σταλαγμιτῶν εἰς τὰ σπήλαια ὀφείλεται εἰς τὴν ἀπόθεσιν ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου ἐκ τῶν σκληρῶν ὑδάτων τῶν περιεχόντων ἐν διαλύσει ὀξίνου ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον δι' ἀπωλείας διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Ὡς γνωστὸν, ἡ ποσότης τῶν ὀξίνων ἀνθρακικῶν ἀλάτων τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου, ἢ ὁποία ἀποβάλλεται κατὰ τὴν ζέσιν τοῦ ὕδατος ὡς ἀδιάλυτα ἀνθρακικὰ ἄλατα, ἀποτελεῖ τὴν παροδικὴν σκληρότητα τοῦ ὕδατος.

Τὸ ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον ἔχει εὐρυτάτας ἐφαρμογᾶς. Ὡς μάρμαρον χρησιμοποιεῖται ἀπὸ παλαιστάτης ἐποχῆς ὡς οἰκοδομικὸν ὕλικόν, χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς κιμωλία, ὡς ἀσβεστίτης διὰ τὴν κατασκευὴν ὀπτικῶν ὀργάνων (πρίσματα) καὶ ὡς ἀσβεστόλιθος διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἀσβέστου. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς πρώτη ὕλη

εις τήν ύαλουργίαν, ώς συλλίπασμα εις τήν μεταλλουργίαν, τήν παρασκευήν τών καυστικῶν ἀλκαλίων κ.ά.

10 · 12 Θεικόν ἀσβέστιον (CaSO₄).

Τò θεικόν ἀσβέστιον ἀπαντᾷ εις τήν φύσιν ώς ἀνυδρίτης (CaSO₄) καί ώς γύψος (CaSO₄ · 2H₂O), τῆς ὁποίας λίαν καθαρὰ κοκκώδης μορφή εἶναι τò *ἀλάβαστρον*. Τò θεικόν ἀσβέστιον εὐρίσκεται ἐπίσης ἐν διαλύσει εις τὰ φυσικά ὕδατα καί δημιουργεῖ κατά βάσιν τήν μόνιμον σκληρότητα αὐτῶν.

Θεικόν ἀσβέστιον δύναται νά παρασκευασθῆ διὰ προσθήκης θεικκοῦ ὀξέος ἢ διαλύματος θεικκοῦ ἄλατος εις διάλυμα ἄλατος τοῦ ἀσβεστίου.

Διὰ θερμάνσεώς της ἡ γύψος εις 1300 C περίπου ἀποβάλλει μέρος τοῦ κρυσταλλικοῦ ὕδατός της μετατρεπομένη εις τήν πλαστικήν γύψον (2CaSO₄ · H₂O), ἐνῶ διὰ περαιτέρω θερμάνσεως εις 2000 C μετατρέπεται εις ἀνυδρον θεικόν ἀσβέστιον. Ἡ πλαστική γύψος διαβρεχομένη ὑπὸ ὕδατος παρέχει πολτόν, ὃ ὁποῖος σκληρύνεται ταχέως μέ ταυτόχρονον μικράν διόγκωσιν τῆς μάζης του καί μικράν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας του λόγω ἀπορροφήσεως ὕδατος πρὸς μετατροπήν του εις τò διένυδρον κρυσταλλικόν ἄλας. Λόγω τῆς ιδιότητός της αὐτῆς ἡ πλαστική γύψος χρησιμοποιεῖται εις τήν κατασκευήν ἐκμαγείων, εις τήν ἱατρικήν διὰ τήν κατασκευήν ἐπιδέσμων κ.ά. Θερμαινομένη ἄνω τῶν 2000 C ἡ γύψος μετατρέπεται εις νεκράν γύψον, ἡ ὁποία στερεῖται πλέον τῆς ἰκανότητος νά μετατραπῆ διὰ προσλήψεως ὕδατος εις ἐνυδρον κρυσταλλικόν θεικόν ἀσβέστιον.

Τò θεικόν ἀσβέστιον θερμαινόμενον ἄνω τῶν 9660 C διασπᾶται πρὸς ὀξειδιον τοῦ ἀσβεστίου, διοξειδιον τοῦ θείου καί ὀξυγόνον :



ἡ διάσπασις δὲ αὐτῆ πραγματοποιεῖται εις χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν παρουσία διοξειδίου τοῦ πυριτίου, τριοξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἢ τριοξειδίου τοῦ σιδήρου.

Τò θεικόν ἀσβέστιον παρουσία ὕδατος μετατρέπεται τῆ ἐπιδράσει διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καί ἀμμωνίας εις θεικόν ἀμμώνιον, διὰ τήν παρασκευήν τοῦ ὁποίου καί χρησιμοποιεῖται.

Προστιθεμένη εις τò τσιμέντον ἡ γύψος ἐπιβραδύνει τήν σκλήρυνσιν αὐτοῦ.

10 · 13 Χλωριούχον άσβέστιον (CaCl₂).

Παρασκευάζεται κατά μεγάλα ποσά ως παραπροϊόν τῆς βιομηχανίας παρασκευῆς τῆς σόδας κατά τὴν μέθοδον Solvay. Δύναται ἐπίσης νὰ παρασκευασθῆ διὰ διαλύσεως ὀξειδίου τοῦ άσβεστίου ἢ άνθρακικοῦ άσβεστίου εἰς ὕδροχλωρικόν ὄξύ και ἐξατμίσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος μέχρι σιροπιώδους συστάσεως, ὅποτε ἀποβάλλονται ἔνυδροι κρύσταλλοι τοῦ τύπου CaCl₂ · 6 H₂O τηκόμενοι εἰς 300 C, λίαν ὕγροσκοπικοί. Διὰ θερμάνσεως των εἰς 2000 C μετατρέπονται πρὸς τὸ διένυδρον ἄλας: CaCl₂ · 2H₂O, ἐνῶ διὰ περαιτέρω θερμάνσεως μετατρέπονται εἰς ἄνυδρον χλωριούχον άσβέστιον (CaCl₂), τὸ ὁποῖον περιέχει, συνεπεῖα ὕδρολύσεως, μικρὰ ποσά ὀξειδίου τοῦ άσβεστίου. Διὰ τὴν παρασκευὴν δὲ τελείως καθαροῦ ἄνυδρου ἄλατος πρέπει ἡ θέρμανσις τοῦ ἔνυδρου ἄλατος νὰ γίνῃ εἰς ρεῦμα ξηροῦ ἀερίου ὕδροχλωρίου.

Τὸ ἄνυδρον χλωριούχον άσβέστιον εἶναι λίαν ὕγροσκοπικόν και χρησιμοποιεῖται εὐρέως ὡς μέσον ξηράνσεως εἰς τὰ ἔργαστήρια. Δὲν δύναται πάντως νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν ξήρανσιν ἄμμωνίας, ἀμινοπαράγωγων και ἄλκοόλης λόγω τοῦ ὅτι σχηματίζει μετ' αὐτῶν προϊόντα προσθήκης τοῦ τύπου CaCl₂ · 8NH₃ και CaCl₂ · 4C₂H₅OH ἀντιστοίχως.

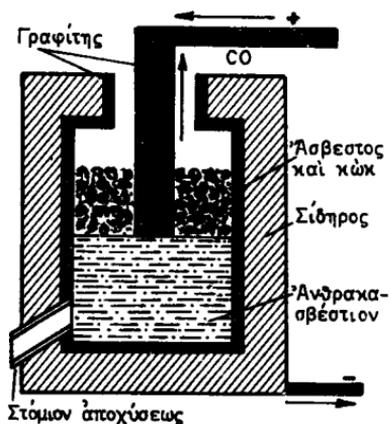
10 · 14 Άνθρακασβέστιον (CaC₂).

Παρασκευάζεται κατά μεγάλα ποσά διὰ θερμάνσεως κονιοποιημένου μίγματος άσβεστού και κώκ εἰς ἠλεκτρικὰς καμίνας (1800 C) (σχ. 10 · 14):



τὸ λαμβανόμενον δὲ προϊόν περιέχει ὀξείδιον τοῦ άσβεστίου, άνθρακα, φωσφόρον και θεῖον ὡς ἀκαθαρσίας. Εἰς καθαρὰν κατάστασιν ἀποτελεῖ

ἄχρους διαφανεῖς κρυστάλλους, ἐνῶ τὸ βιομηχανικῶς λαμβανόμενον ὡς ἄνωτέρω προϊόν εἶναι τεφρόχρουν, χονδροκοκκῶδες.



Σχ. 10 · 14.

Ἡλεκτρικὴ καμίνη παρασκευῆς άνθρακασβεστίου.

Τὸ ἀνθρακασβέστιον ἀντιδρᾷ ἐν ψυχρῷ μετὰ τοῦ ὕδατος παρέχον ἄκετυλένιον :



ἡ παρασκευὴ τοῦ ὁποίου ἀποτελεῖ μίαν τῶν κυριωτέρων χρήσεων τοῦ ἀνθρακασβεστίου. Μία ἄλλη χρῆσις αὐτοῦ εἶναι ἡ παρασκευὴ τῆς κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου (CaCN_2) διὰ θερμάνσεως τοῦ ἀνθρακασβεστίου εἰς ρεῦμα ἀζώτου εἰς 1000^0 C περίπου :



Ἡ κυαναμίδη τοῦ ἀσβεστίου ἐλευθερώνει εἰς τὸ ἔδαφος βραδέως ἄμμωνίαν :

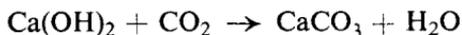


καὶ ὡς ἐκ τούτου χρησιμοποιεῖται ὡς λίπασμα.

Ἡ ἰδίᾳ ἀντίδρασις διασπάσεως τῆς κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου, ἀλλὰ πραγματοποιουμένη δι' ἐπιδράσεως ὑπερθέρμων ὕδρατμῶν (180^0 C), λαμβάνει χώραν ταχέως, ἐχρησιμοποιεῖτο δὲ παλαιότερον διὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τῆς ἄμμωνίας.

10 · 15 Κονιάματα.

Κονιάματα γενικῶς εἶναι μίγματα χρησιμεύοντα ὡς συνδετικά ὕλαι τεχνικῶν κατασκευῶν σκληρυνόμενα ταχέως ἢ βραδέως καὶ διακρινόμενα εἰς ἀεροπαγῆ καὶ ὕδατοπαγῆ. Εἰς τὰ ἀεροπαγῆ κονιάματα ἀνήκει τὸ κοινὸν κονίαμα τῶν οἰκοδομῶν, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ πολτῶδες μίγμα ἀσβέστου, λεπτῆς ἄμμου καὶ ὕδατος. Τὸ κονίαμα τοῦτο ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ σκληρύνεται μετὰ πάροδον χρόνου καὶ νὰ συνδέη στερεῶς τοὺς λίθους τῶν οἰκοδομῶν, μεταξὺ τῶν ὁποίων παρεμβάλλεται κατὰ τὴν δομὴν. Ἡ σκλήρυνσις τοῦ κοινοῦ κονιάματος ὀφείλεται εἰς τὴν ἀπορρόφησιν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐκ τοῦ ἀέρος καὶ μετατροπὴν τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου εἰς κρυσταλλικὸν ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον ὑπὸ ταυτόχρονον ἀποβολὴν ὕδατος :

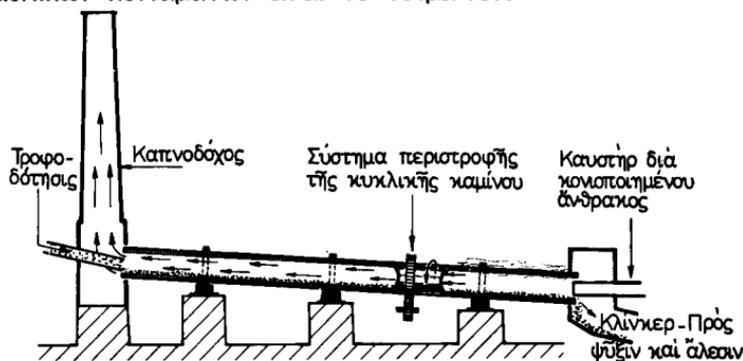


Ἡ σκλήρυνσις τοῦ κονιάματος λαμβάνει χώραν βραδέως καὶ προχωρεῖ ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ τῶν τοίχων πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν αὐτῶν, τὸ δὲ κατὰ τὴν προαναφερθεῖσαν ἀντίδρασιν σχηματιζόμενον ὕδωρ

ἀποβάλλεται ἐπὶ τῶν τοίχων καὶ καθιστᾷ οὕτω τοὺς νεοκτίστους χώρους ὑγροῦς.

Ἡ προστιθεμένη εἰς τὸ κονίαμα ἄμμος δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὸ χημικὸν φαινόμενον τῆς σκληρύνσεως αὐτοῦ. Ἡ προσθήκη τῆς ἀποβλέπει εἰς τὴν διευκόλυνσιν τῆς εἰσχωρήσεως τοῦ ἀέρος ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ κονιάματος, ὥστε τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος αὐτοῦ νὰ ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μὲ ὅλην τὴν ποσότητα τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ἄσβεστιοῦ τοῦ κονιάματος καὶ ὄχι μόνον μετὰ τοῦ εὕρισκομένου εἰς τὴν ἐξωτερικὴν ἐπιφάνειαν αὐτοῦ. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐπιτυγχάνεται γενικὴ σκλήρυνσις τοῦ κονιάματος, οἱ δὲ κόκκοι τῆς ἄμμου ἐνσωματοῦνται ἐντὸς τοῦ σχηματιζομένου ἀνθρακικοῦ ἄσβεστιοῦ.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ κοινὸν κονίαμα, τὸ ὁποῖον σκληρύνεται κατὰ τὴν ἐπαφὴν του μετὰ τοῦ ἀέρος (ἀεροπαγές), τὰ ὕδατοπαγῆ κονιάματα, τὰ ὁποῖα ὀνομάζονται *ὕδραυλικά κονιάματα*, σκληρύνονται ὅταν ἔλθουν εἰς ἐπαφὴν μετὰ τοῦ ὕδατος. Κύριον συστατικὸν τῶν ὕδραυλικῶν κονιαμάτων εἶναι τὸ τσιμέντον.



Σχ. 10 · 15.

Κάμινος παρασκευῆς τσιμέντου.

Εὐρύτατα χρησιμοποιεῖται ὁ τύπος τσιμέντου *Πόρτλαντ*. Τοῦτο παρασκευάζεται διὰ πυρώσεως μίγματος ἀποτελουμένου ἐξ 75 % ἀνθρακικοῦ ἄσβεστιοῦ καὶ 25 % ἀργίλου εἰς 1550° C ἐντὸς ἐπιμήκων περιστρεφόμενων καμίνων μήκους 30 ἕως 150 m καὶ διαμέτρου 2,5 ἕως 4,5 m (σχ. 10 · 15). Τὸ προϊόν τὸ ἐξερχόμενον τῆς καμίνου ὀνομάζεται *κλίνκερ*. Τοῦτο ὑφίσταται λεπτὴν ἄλεσιν καὶ μίγνυται μὲ μικρὰν ποσότητα γύψου (3% περίπου) διὰ τὴν διευκόλυνσιν τῆς πήξεως αὐτοῦ.

Τὸ τσιμέντον Πόρτλαντ ἀποτελεῖται ἀπὸ μίγμα πυριτικῶν καὶ

ἀργιλικῶν ἀλάτων τοῦ ἀσβεστίου, εἰς τὸ ὁποῖον περιέχονται μικραὶ ποσότητες ἐλευθέρου ὀξειδίου τοῦ ἀσβεστίου, τριοξειδίου τοῦ σιδήρου καὶ ὀξειδίων τῶν ἀλκαλίων.

Ἡ σκλήρυνσις τοῦ τσιμέντου κατὰ τὴν προσθήκην εἰς αὐτὸ ὕδατος ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐνύδρων κρυσταλλικῶν ἀλάτων, τῶν προαναφερθέντων ἀργιλικῶν καὶ πυριτικῶν ἀλάτων τοῦ ἀσβεστίου διὰ τῆς προσλήψεως ὕδατος.

Μίγμα τσιμέντου, ἄμμου, χαλίκων (σκύρων) καὶ ὕδατος ἀποτελεῖ τὸ *σκυροκονίαμα* (beton), διὰ τῆς τοποθετήσεως δὲ ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ σκυροκονιάματος ὀπλισμοῦ ἐκ σιδηρῶν ράβδων καταλλήλου διαμέτρου προκύπτει τὸ *σιδηροπαγὲς* σκυροκονίαμα ἢ *ὠπλισμένον σκυρόδεμα* (beton armé). Τὰ ὑδραυλικά δὲ ταῦτα κονιάματα ἀποτελοῦν τὰ σημαντικώτερα κατασκευαστικὰ ὑλικά τῆς συγχρόνου ἐποχῆς. Δεδομένου ὅτι διὰ τὴν πῆξιν καὶ σκλήρυνσιν τῶν ὑδραυλικῶν κονιαμάτων δεῖν ἀπαιτεῖται τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος τῆς ἀτμοσφαιρας ἀλλὰ ὕδωρ, ταῦτα χρησιμοποιοῦνται καὶ διὰ κατασκευὰς ὑπὸ τὸ ὕδωρ, ὡς τὰ λιμενικὰ ἔργα.

Ἐνα ἄλλο ὑλικὸν τὸ ὁποῖον ἔχει ὡς βάσιν τὸ τσιμέντον καὶ τὸ ὁποῖον εὐρίσκει σήμερον ἐκτεταμένως ἐφαρμογὰς εἶναι τὸ *ἀμιαντοτσιμέντον*. Τοῦτο παρασκευάζεται δι' ἀναμίξεως τσιμέντου καὶ ἀμιάντου (20%) μεθ' ὕδατος. Παρουσιάζει σημαντικὴν ἀντοχὴν εἰς τὰς χημικὰς διαβρώσεις καὶ τὰς καιρικὰς ἐπιδράσεις. Διὰ τὸν λόγον δὲ τοῦτον χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν κατασκευὴν πλακῶν διὰ τὴν ἐπικάλυψιν στεγῶν (έτερνίτ) καὶ τὴν κατασκευὴν σωλῆνων ἀποχετεύσεως.

ΑΡΓΙΛΙΟΝ — ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ — ΜΟΛΥΒΔΟΣ

11 · 1 Ἀργίλιον (Al).

Ἱστορικόν. Ἐνώσεις τοῦ ἀργιλίου καὶ ἰδίως ἡ στυπτηρία ἦσαν γνωσταὶ ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς. Ἡ στυπτηρία ἀναφέρεται ὑπὸ τοῦ Ἡροδότου, ἐνῶ κατὰ τὴν Ρωμαϊκὴν ἐποχὴν ἐχρησιμοποιεῖτο ὡς πρόστυμμα εἰς τὴν βαφικὴν. Αἱ ἰδιότητες καὶ ἡ χρησιμοποίησις τῆς ἀναφέρονται εἰς τὸν Πλίνιον. Τὸ ὀξειδιον τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3) ἀπεμονώθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Marggraf (1754). Τὸ μεταλλικὸν ἀργίλιον παρεσκευάσθη ἀρχικῶς ὑπὸ τοῦ Oersted (1824) δι' ἀναγωγῆς τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ὑπὸ ἀμαλγάματος καλίου. Ὁ Wohler (1827) βελτιώσας τὴν προηγουμένην μέθοδον ἐπέτυχε τὴν παρασκευὴν του δι' ἀναγωγῆς τοῦ ἀνύδρου χλωριούχου ἀργιλίου ὑπὸ μεταλλικοῦ καλίου. Ἡλεκτρολυτικῶς παρεσκευάσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Bunsen (1854) δι' ἠλεκτρολύσεως χλωριούχου νατριο-ἀργιλίου.

Ἡ πρώτη βιομηχανικὴ παρασκευὴ του ὀφείλεται εἰς τὸν St. Claire Deville (1854) δι' ἀναγωγῆς τοῦ χλωριούχου νατριο-ἀργιλίου ὑπὸ μεταλλικοῦ νατρίου. Ἡ σύγχρονος βιομηχανικὴ μέθοδος παρασκευῆς του ἠλεκτρολυτικῶς, ἐκ τοῦ τριοξειδίου τοῦ ἀργιλίου διαλελυμένου εἰς τετηγμένον κρυόλιθον, ἐπραγματοποιήθη τὸ 1886 ταυτοχρόνως ὑπὸ τοῦ Héroult ἐν Γαλλίᾳ καὶ τοῦ Hall ἐν Ἀμερικῇ.

Προέλευσις. Τὸ ἀργίλιον εἶναι τὸ περισσότερον ἐν τῇ φύσει διαδεδομένον μέταλλον καὶ τὸ τρίτον κατὰ σειράν, μετὰ τὸ ὀξυγόνον καὶ τὸ πυρίτιον, στοιχείον, πού ἀπαντᾷ ἀφθονώτερον εἰς τὸν στερεὸν φλοιὸν τῆς γῆς, τοῦ ὁποίου ἀποτελεῖ τὸ 7,3% τοῦ βάρους. Δὲν ἀπαντᾷ ἐλεύθερον. Ἀποτελεῖ συστατικὸν πλείστων πυριτικῶν πετρωμάτων, ἰδίως τῶν ἀστρίων καὶ μαρμαρυγιῶν. Διὰ τῆς ἀποσαθρώσεως δὲ τῶν ἀργιλούχων πετρωμάτων προῆλθον ἔνυδρα πυριτικά ἅλατα τοῦ ἀργιλίου, ὡς ἡ ἄργιλος, τῆς ὁποίας καθαρωτέρα μορφή εἶναι ὁ καολίνης ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Γενικῶς τὰ πυριτικά, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὰς ἀργιλώδεις ἐκτάσεις, ἀποτελοῦνται βασικῶς ἀπὸ διοξειδιον τοῦ πυριτίου καὶ τριοξειδιον τοῦ ἀργιλίου, συνοδευόμενα ὑπὸ μικρῶν πο-

σοτήτων ὀξειδίων τοῦ ἄσβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου καὶ ἀλκαλίων. Καθαρὸν κρυσταλλικὸν τριοξείδιον τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3) ἀποτελεῖ τὸ κορούνδιον, οἱ διάφοροι δὲ πολύτιμοι λίθοι, ρουμπίνιον, ἀμέθυστος, σάπφειρος, τοπάζιον, ἀποτελοῦνται ἀπὸ τριοξείδιον τοῦ ἀργιλίου χρωματισμένον ἀπὸ ἴχνη ὀξειδίων σιδήρου, κοβαλτίου, χρωμίου, μαγνίου καὶ τιτανίου. Τὸ τουρκουάζ ἀφ' ἑτέρου εἶναι βασικὸν φωσφορικὸν ἀργίλιον χρωματισμένον κυανοῦν ὑπὸ θεικοῦ χαλκοῦ. Τὸ πλεόν σημαντικὸν πάντως ὄρυκτον τοῦ ἀργιλίου, ἐκ τοῦ ὁποίου ἀποκλειστικῶς ἐξάγεται τὸ ἀργίλιον, εἶναι ὁ βωξίτης ἀποτελούμενος ἀπὸ τὰ ἔνυδρα ὀξείδια τοῦ ἀργιλίου, διάσπορον ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) καὶ ὕδραργιλίτην ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) μετὰ προσμίξεων ὀξειδίων τοῦ σιδήρου, τοῦ τιτανίου καὶ τοῦ πυριτίου. Εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ ἀργιλίου χρησιμοποιεῖται ἐπίσης καὶ τὸ ὄρυκτον αὐτοῦ κρούλιθος, διπλοῦν φθοριούχον ἄλας νατρίου ἀργιλίου (Na_3AlF_6).

Παρασκευή. Μέχρι σήμερον δὲν ἔχει ἐπιτευχθῆ οἰκονομικὴ μέθοδος ἐξαγωγῆς τοῦ ἀργιλίου ἐκ τῶν ἀφθονούντων πυριτικῶν ὄρυκτων του. Τὸ μεταλλικὸν ἀργίλιον λαμβάνεται ἀποκλειστικῶς δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου μίγματος κρυσθίου καὶ καθαροῦ τριοξειδίου τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3 - ἄλουμίνα). Ἡ ἄλουμίνα παρασκευάζεται ἐκ τοῦ βωξίτου δι' ἀποχωρισμοῦ τοῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου καὶ τριοξειδίου τοῦ σιδήρου, τὰ ὅποια περιέχονται εἰς αὐτόν, διὰ τῆς μεθόδου Bayer.

Πρὸς τοῦτο λεπτῶς κονιοποιημένος βωξίτης θερμαίνεται ὑπὸ πίεσιν 5 ἕως 6 Atm εἰς 150°C μετὰ πυκνοῦ διαλύματος ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, ὅποτε τὸ τριοξείδιον ἀργιλίου τοῦ βωξίτου μετατρέπεται εἰς εὐδιάλυτον ἀργιλικὸν ἄλας :

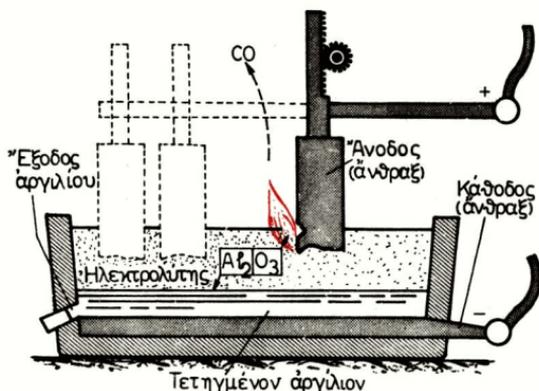


ἢ



Τὸ διοξείδιον τοῦ πυριτίου διαλύεται ἐπίσης σχηματίζον πυριτικὸν ἰόν (SiO_3^{--}), ἐνῶ τὸ τριοξείδιον τοῦ σιδήρου (Fe_2O_3) παραμένει ἀδιάλυτον ὡς μὴ ἐπαμφοτερίζον, καὶ διὰ διηθήσεως ἀποχωρίζεται. Δι' ἀναπαράξεως τοῦ διηθήματος μετ' ἀέρος καὶ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος κρυσταλλικοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἀποβάλλεται τὸ μέγιστον τοῦ ἀργιλίου τοῦ διαλύματος ὑπὸ μορφήν ὕδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου, ἐνῶ τὸ πυριτικὸν παραμένει εἰς τὸ διάλυμα. Διὰ πυρώσεως

του λαμβανομένου υδροξειδίου εις 200 έως 300⁰ C τοῦτο ἀφυδατοῦται παρέχον καθαρὰν ἀλουμίαν (Al_2O_3) περιέχουσαν μικρὰ ποσὰ διοξειδίου τοῦ πυριτίου (ὀλιγώτερον τοῦ 0,2%) καὶ τριοξειδίου τοῦ σιδήρου (ὀλιγώτερον τοῦ 0,04%) καὶ ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν πρώτην ὕλην διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν τοῦ ἀργιλίου.



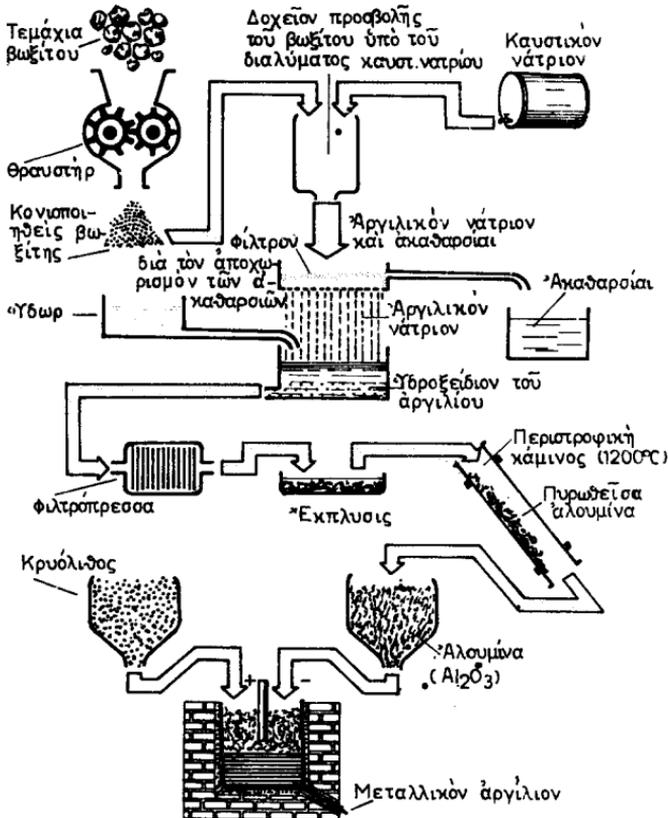
Σχ. 11 · 1 α.

Ἡλεκτρολυτικὴ παρασκευὴ ἀργιλίου.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις ἐν συνεχείᾳ γίνεται ἐντὸς σιδηρῶν δοχείων ἐπενδεδυμένων μετὰ ἀνθρακα, ὁ ὁποῖος χρησιμεύει ὡς κάθοδος (σχ. 11 · 1 α). Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιοῦνται ράβδοι ἐξ ἀνθρακος, αἱ ὁποῖαι βυθίζονται ἐντὸς τοῦ τήγματος. Τὸ ἠλεκτρολυτικὸν τήγμα ἀποτελεῖται ἀπὸ κρυσθίθου περιέχοντα 10 ἕως 20% περίπου ἀλουμίαν. Ἡ θερμοκρασία ἠλεκτρολύσεως εἶναι περίπου 800 ἕως 900⁰ C, ἡ δὲ πυκνότης τοῦ τήγματος διατηρεῖται χαμηλοτέρα τῆς πυκνότητος τοῦ ἀργιλίου (2,7). Τὸ διερχόμενον ρεῦμα θερμαίνει ἀρχικῶς τὸ μίγμα μέχρι τήξεως, ἀκολούθως δὲ γίνεται ἠλεκτρόλυσις ὑπὸ τάσιν 5 V καὶ ἔντασιν ἕως 60 000 A. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν εἰς μὲν τὴν κάθοδον ἐλευθεροῦται τὸ ἀργίλιον, τὸ ὁποῖον συλλέγεται ὑγρὸν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου, εἰς δὲ τὴν ἄνοδον ἐλευθεροῦται ὀξυγόνον, τὸ ὁποῖον καίει τὰς ράβδους ἀνθρακος τῆς ἀνόδου, αἱ ὁποῖαι ἀναπληροῦνται συνεχῶς. Λόγω τοῦ μικροῦ ἰσοδυναμοῦ βάρους τοῦ ἀργιλίου ἢ κατανάλωσις ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας διὰ τὴν παρασκευὴν του εἶναι λίαν ὑψηλὴ.

Τὸ ἠλεκτρολυτικῶς λαμβανόμενον ἀργίλιον εἶναι καθαρότητος

99% μὲ κυριωτέρας ἀκαθαρσίας σίδηρον, χαλκόν, τριοξειδιον τοῦ ἀργιλίου καὶ διοξειδιον τοῦ πυριτίου. Διὰ νέας δὲ ἠλεκτρολύσεως δύναται νὰ καθαρισθῆ μέχρι περιεκτικότητος 99,99%. Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 11·1 β παρίσταται ἡ ὄλη πορεία τῆς μεταλλουργίας τοῦ ἀργιλίου.



Σχ. 11·1β.

Διάγραμμα μεταλλουργίας τοῦ ἀργιλίου.

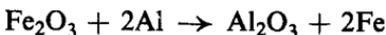
Ἰδιότητες. α) **Φυσικαί.** Τὸ ἀργίλιον εἶναι μέταλλον ἀργυρόλευκον, στιλπνόν, λίαν ἐλαφρὸν (εἰδ. βάρ. 2,7), τηκόμενον εἰς 659,70° C καὶ ζέον εἰς 1800° C. Εἶναι λίαν δλκιμον καὶ ἐλατὸν δυνάμενον εἰς 100° ἕως 150° C νὰ ἐκταθῆ εἰς λεπτότατα ἐλάσματα καὶ νὰ ἐλαθῆ εἰς λεπτὰ φύλλα. Ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης τοῦ ἀργιλίου εἶναι μεγάλη δυναμένη νὰ συγκριθῆ πρὸς ἐκείνην τοῦ χαλκοῦ καὶ διὰ τοῦτο

χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν κατασκευὴν ἠλεκτρικῶν ἀγωγῶν.

β) *Χημικαί.* Τὸ ἀργίλιον εἶναι ἀναλλοίωτον εἰς τὸν ξηρὸν ἀέρα, διότι σχηματίζει προστατευτικὸν ὀξειδίου. Ἐνω τῶν 800° C καίεται εἰς τὸν ἀέρα πρὸς τριοξείδιον τοῦ ἀργιλίου καὶ πρὸς ἀζωταργίλιον (AlN). Παρουσιάζει ἐξόχως με-

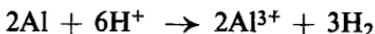
γάλην χημικὴν συγγένειαν πρὸς τὸ ὀξυγόνον καὶ ὡς ἐκ τούτου δρᾷ ὡς ἰσχυρὸν ἀναγωγικὸν μέσον εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, δυνάμενον νὰ ἀναγάγῃ πλείστα ὅσα δυσκόλως ἀναγόμενα ὀξειδια, ὡς τοῦ χρωμίου, τοῦ μαγανίου, τοῦ σιδήρου κ.ἄ., καθὼς ἐπίσης θειοῦχα πρὸς μέταλλα.

Ἡ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιουμένη μέθοδος, ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὰς γενικὰς μεθόδους ἐξαγωγῆς τῶν μετάλλων, ὀνομάζεται *ἀργιλιοθερμική*. Οὕτω π.χ. εἶναι δυνατὴ ἡ συγκόλλησις δύο τεμαχίων σιδήρου δι' ἀναγωγῆς ὀξειδίου τοῦ σιδήρου ἀργιλιοθερμικῶς (σχ. 11 · 1 γ):



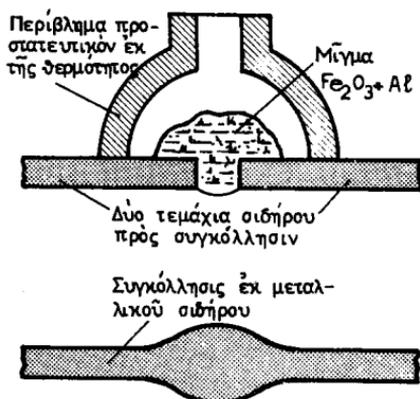
Τὸ καθαρὸν ὕδωρ προσβάλλει μόνον ἐπιφανειακῶς τὸ ἀργίλιον, ἐνῶ τὸ θαλάσσιον ὕδωρ προκαλεῖ διάβρωσιν αὐτοῦ.

Τὸ ἀργίλιον δὲν ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ἀραιοῦ θειικοῦ καὶ ἀραιοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, ἐνῶ προσβάλλεται, ἐκλύον ὕδρογόνον, ὑπὸ θερμοῦ ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ὑπὸ τοῦ θειικοῦ ὀξέος 60 % :



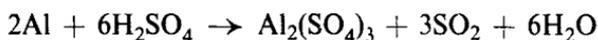
Ἡ συμπεριφορὰ αὕτη τοῦ ἀργιλίου ἐναντι τοῦ ὕδατος καὶ τῶν ὀξέων ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, ὡς ἀνεφέρθη, τὸ ἀργίλιον εἰς τὸν ἀέρα καλύπτεται ὑπὸ λεπτοῦ προστατευτικοῦ στρώματος ἐξ ὀξειδίου του, τὸ ὁποῖον διαλύεται μόνον εἰς τὸ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ καὶ τὸ σχετικῶς πικνὸν θειικὸν ὀξύ.

Τὸ πικνὸν θειικὸν ὀξύ προσβάλλει τὸ ἀργίλιον βραδέως παρέχον θειικὸν ἀργίλιον καὶ διοξείδιον τοῦ θείου :

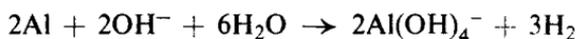


Σχ. 11 · 1 γ.

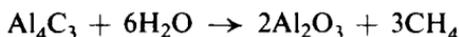
Συγκόλλησις δύο τεμαχίων σιδήρου ἀργιλιοθερμικῶς.



Τὸ ἀργίλιον ἐπίσης διαλύεται εἰς τὰ ἀραιὰ διαλύματα καυστικῶν ἀλκαλίων παρέχον διαλυτὰ ἀργιλικὰ ἄλατα καὶ ὑδρογόνον :



Τὸ ἀργίλιον ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ θείου καὶ τοῦ χλωρίου. Μετὰ τοῦ ἀζώτου παρέχει ἀζωταργίλιον (AlN), τὸ ὁποῖον διασπᾶται ὑπὸ τοῦ ὕδατος παρέχον ἀμμωνίαν. Μετὰ τοῦ ἄνθρακος παρέχει καρβίδιον (ἀνθρακαργίλιον Al_4C_3), τὸ ὁποῖον μετὰ τοῦ ὕδατος παρέχει μεθάνιον :



Χρήσεις. Τὸ μεταλλικὸν ἀργίλιον χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν ἠλεκτρικῶν καλωδίων καὶ λεπτῶν φύλλων (πάχους 0,1 ἕως 0,01 mm) χρησιμοποιουμένων εὐρέως εἰς τὴν συσκευασίαν τροφίμων. Λόγω τοῦ μικροῦ εἰδικοῦ βάρους του χρησιμοποιεῖται εἰς μεγάλην κλίμακα διὰ τὴν κατασκευὴν ἐλαφρῶν κραμάτων, εἰς τὴν βιομηχανίαν ἀεροπλάνων καὶ γενικῶς ὀχημάτων. Λόγω ἐπὶ πλεόν τῆς ἀντοχῆς του εἰς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν διάβρωσιν τὸ ἀργίλιον χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα εἰς τὴν οἰκοδομικὴν (στέγαι, πλαίσια παραθύρων κ.ἄ.).

Τὰ κυριώτερα τῶν κραμάτων του, τὰ ὁποῖα εὐρίσκουν ἐκτεταμένης ἐφαρμογᾶς, εἶναι τὸ μαγνάλιον, τὸ ντουραλουμίνιον, ὁ βροῦντζος ἀλουμίνιου κ.ἄ.

Τὸ ἀργίλιον χρησιμοποιεῖται εἰς μεγάλην κλίμακα διὰ τὴν κατασκευὴν οἰκιακῶν σκευῶν. Κόνις ἀργιλίου διεσπαρμένη ἐντὸς τερεβινθελαίου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν προστατευτικὴν ἐπίχρισιν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν.

11 · 2 Ὁξειδίου τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3 - Ἀλουμίνα).

Ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν ὡς κορούνδιον, σάπφειρος, ρουμπίνιον, τοπάζιον, ἀμέθυστος, ὑπὸ μορφήν κρυστάλλων χρωματισμένων συνεπέα προσμίξεως μεταλλικῶν ὀξειδίων. Οἱ πολῦτιμοι οὔτοι λίθοι παρασκευάζονται καὶ συνθετικῶς ἐκ τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου καὶ τῶν ἀντιστοιχῶν μεταλλικῶν ὀξειδίων. Οὕτω τὰ τεχνητὰ ρουμπίνια παρασκευάζονται διὰ τήξεως εἰς τὴν ὀξυδρικήν φλόγα τριοξειδίου τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3) μετὰ τριοξειδίου τοῦ χρωμίου (Cr_2O_3) εἰς ἀνα-

λογίαν περίπου 2,5%. 'Ο τεχνητός σάπφειρος άφ' έτέρου παρασκευάζεται διά συντήξεως κατ' άνάλογον τρόπον όξειδίου του άργιλίου μετ' όξειδίου του σιδήρου (Fe₂O₃) εις άναλογίαν 1% και όξειδίου του τιτανίου (TiO₂) εις άναλογίαν 0,5%. Τό όξειδιον του άργιλίου άπαντá υπό την μορφήν τής σμύριδος (έν 'Ελλάδι εις τήν Νάξον), ητις είναι κοκκώδης παραλλαγή έν μίγματι μετ' όξειδίου του σιδήρου και όξειδίου του πυριτίου.

Τό κορούνδιον λαμβάνεται τεχνητώς ώς παραπροϊόν τής μεταλλουργίας κατá τήν χρησιμοποίησιν τής άργιλιοθερμικής μεθόδου. Τόσον δέ τό τεχνητόν τουτο κορούνδιον όσον και ή σμύρις λόγω τής μεγάλης σκληρότητός των χρησιμοποιούνται ώς λειαντική κόνις.

Τό όρυκτόν τριοξειδιον του άργιλίου παρουσιάζει μεγάλην σκληρότητα (9 εις τήν κλίμακα του Mohs).

Τό τριοξειδιον του άργιλίου δύναται νά παρασκευασθή έκ τών διαλυμάτων τών άλάτων του άργιλίου διά καταβυθίσεως αύτών τή προσθήκη άλκάλεως (ούχι έν περισειά) πρós ύδροξειδιον (Al(OH)₃) και έν συνεχεία πυρώσεως αύτου, όποτε άρχικώς εις 800° C λαμβάνεται ή ένωσις Al₂O₃ · 2H₂O, εις 2300° C ή ένωσις Al₂O₃ · H₂O και τελικώς διά περαιτέρω θερμάνσεως λαμβάνεται καθαρόν όξειδιον (Al₂O₃).

Τό τριοξειδιον του άργιλίου διαλύεται εις τá όξέα καθώς έπίσης εις τá διαλύματα τών άλκαλιών :



σχηματιζομένων άργλικών άλάτων, τά όποια ύδρολύονται εύκόλως. Διαλύεται έπίσης εις τά τετηγμένα άλκάλια. Τό όξειδιον του άργιλίου έχει λίαν ύψηλόν σημειόν τήξεως (2050° C). Παρουσιάζει καταλυτικás ιδιότητας έξαρτωμένας έκ του τρόπου παρασκευής του.

11 · 3 Θεικόν άργίλιον (Al₂(SO₄)₃).

Τό θεικόν άργίλιον δύναται νά παρασκευασθή διά διαλύσεως όξειδίου ή ύδροξειδίου του άργιλίου εις πυκνόν θερμόν θεικόν όξύ και ψύξεως, όποτε άποβάλλονται ένυδροι κρύσταλλοι Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O.

Βιομηχανικώς παρασκευάζεται διά κατεργασίας άργίλου ή βωξίτου μετá πυκνοϋ θειικοϋ όξέος και προσθήκης έν συνεχεία ύδατος, τό όποϊον διαλύει τό σχηματισθέν θεικόν άργίλιον, όχι όμως τό διοξειδιον του πυριτίου και τás άλλας προσμίξεις.

Τό θεικόν άργίλιον χρησιμοποιείται κατá μεγάλα ποσά εις τήν

βιομηχανίαν τοῦ χάρτου διὰ τὴν στίλβωσιν αὐτοῦ, εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ τεχνητοῦ κρυσθίου διὰ συντήξεως αὐτοῦ μετὰ φθοριούχου νατρίου :



καὶ ὡς πρόστυμμα εἰς τὴν βαφικὴν. Ἡ χρησιμοποίησις του ὡς πρόστυμματος στηρίζεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὸ ὑδατικὸν διάλυμά του ὑδρολυόμενον παρέχει ὑδροξείδιον τοῦ ἄργιλίου ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ, τὸ ὁποῖον ἀποτίθεται ἐπὶ τῶν ἰνῶν τοῦ ὑφάσματος καὶ τὸ ὁποῖον σχηματίζει μετὰ τοῦ χρώματος τῆς βαφῆς χρωστικὴν λάκκαν. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου διευκολύνεται ἡ πρόσφυσις τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν ἐπὶ τοῦ ὑφάσματος.

11 · 4 Στυπτηρία.

Ὁ ὅρος στυπτηρία ἐδόθη ἀρχικῶς εἰς τὸ διπλοῦν θεικὸν ἄλας τοῦ καλίου - ἄργιλίου τοῦ τύπου : $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ἢ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὴν κοινὴν στυπτηρίαν (στῦψιν). Ὡς στυπτηρία δὲ γενικῶς χαρακτηρίζονται διπλᾶ θεικὰ ἄλατα τοῦ τύπου : $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}'_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ἢ $\text{MM}'(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ὅπου Μ καὶ Μ' εἶναι ἀντιστοιχῶς μονοσθενῆ καὶ τρισθενῆ μέταλλον. Αἱ στυπτηρία εἶναι σώματα ἰσόμορφα κρυσταλλούμενα εἰς ὀκτάεδρα. Εἰς ὑδατικά διαλύματα δίστανται πρὸς τὰ ἰόντα, ἐκ τῶν ὁποίων ἀποτελοῦνται, π.χ.



καὶ



Ἡ στυπτηρία καλίου (κοινὴ στυπτηρία) εἶναι ἐκ τῶν παλαιότερον γνωστῶν ἀλάτων χρησιμοποιομένη εἰς τὴν βαφικὴν καὶ δεψικὴν. Ἀπαντᾷ εἰς ἠφαιστειογενεῖς περιοχάς, προελθοῦσα κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τῶν θειωδῶν ἀτμῶν τῶν ἠφαιστείων ἐπὶ ἀστρίων.

Λόγω τῶν στυπτικῶν ἰδιοτήτων τῆς χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν θεραπευτικὴν.

11 · 5 Πυριτικά ἄλατα τοῦ ἄργιλίου.

Ὡς ἀνεφέρθη, τὰ πυριτικά ἄλατα τοῦ ἄργιλίου μετὰ τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν εἶναι εὐρύτατα διαδε-

δομένα εις τήν φύσιν, ἀποτελοῦντα τοὺς ἀστρίους, μαρμαρυγίας, γρανίτην κ.ἄ.

Διὰ τῆς μακροχρονίου ἐπιδράσεως τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τῆς ἀτμοσφαιράς ἐπὶ τῶν πετρωμάτων αὐτῶν προκαλεῖται ἀποσύνθεσις των, πρὸς κύριον προϊόν τὸ ἔνυδρον πυριτικὸν ἀργίλιον, τὸ ὁποῖον μὲ διαφόρους προσμίξεις ἀποτελεῖ τὴν ἀργίλον, εἰς καθαρὰν δὲ κατάστασιν τὸν καολίνην ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Λίαν ἀκάθαρτον εἶδος τῆς ἀργίλου λόγω προσμίξεων ὀξειδίων τοῦ σιδήρου, ἄμμου καὶ ἀνθρακικῶν ἀλάτων τοῦ ἀσβεστίου καὶ τοῦ μαγνησίου ἀποτελεῖ τὸν πηλόν.

Ἐκτὸς αὐτῶν ἀπαντᾷ εἰς τήν φύσιν ὁ λαζούλιθος (Lapis Lazuli), πυριτικὸν ἄλας τοῦ ἀργιλίου καὶ νατρίου, περιέχον καὶ θεῖον ὑπὸ μορφήν ὄχι ἀπολύτως γνωστὴν καὶ τοῦ ὁποίου οἱ κρύσταλλοι ἀποτελοῦν πολυτίμους λίθους λαμπροῦ κυανοῦ χρώματος. Τεχνητῶς παρασκευαζομένη μορφή αὐτοῦ ὀνομάζεται οὐλτραμαρίνον (λουλάκι). Πρὸς τοῦτο συντήκεται μίγμα καολίνου, σόδας, θείου, θειικοῦ νατρίου καὶ ξυλάνθρακος ἢ ρητίνης. Ἐὰν ἡ πύρρωσις γίνῃ ἀπουσία ἀέρος, λαμβάνεται λευκὸν οὐλτραμαρίνον, ἐνῶ παρουσία ἀέρος σχηματίζεται πράσινον οὐλτραμαρίνον. Ἐὰν τὸ λευκὸν ἢ τὸ πράσινον οὐλτραμαρίνον ἀναμιχθῇ μετὰ κόνεως θείου καὶ πυρωθῇ εἰς τὸν ἀέρα λαμβάνεται τὸ κοινὸν ἐμπορικὸν κυανοῦν οὐλτραμαρίνον. Τοῦτο διὰ θερμάνσεως εἰς ρεῦμα χλωρίου ἢ ὑδροχλωρίου παρέχει ἀρχικῶς ἰῶδες καὶ τελικῶς ἐρυθρὸν οὐλτραμαρίνον.

Τὸ οὐλτραμαρίνον χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων ζωγραφικῆς, πρὸς λεύκανσιν τοῦ χάρτου καὶ τῶν ὑφασμάτων κ.ἄ. Εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὰ γνωστὰ διαλύτεα καὶ σταθερὸν ἔναντι τοῦ φωτός, ἐνῶ εἶναι ἐξαιρετικῶς εὐαίσθητον ἔναντι τῶν ὀξέων, τὰ ὁποῖα τὸ διασποῦν μετ' ἐκλύσεως ὑδροθείου.

11 · 6 Κεραμειτική.

Ἡ παρασκευὴ τῶν διαφόρων ἀντικειμένων ἀργιλοπλαστικῆς καὶ κεραμικῆς στηρίζεται εἰς τὴν ιδιότητα τὴν ὁποῖαν ἔχουν τὰ διάφορα εἶδη ἀργίλου νὰ παρέχουν μετὰ τοῦ ὕδατος πλαστικὴν μάζαν, ἢ ὁποῖα δύναται νὰ διαμορφωθῇ εἰς διάφορα ἀντικείμενα, τὰ ὁποῖα δι' ἐψήσεως εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν $600^{\circ}C$ σκληρύνονται καὶ μετατρέπονται εἰς ἀνθεκτικὰ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὕδατος.

Ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας τῆς ἐψήσεως τὰ λαμβανόμενα ἀντικείμενα εἶναι ἢ πορώδη (οἱ πόροι δημιουργοῦνται λόγω διαφυγῆς τοῦ ὕδατος) ἢ συμπαγῆ, ἐὰν ἡ θερμοκρασία ἀνυψωθῆ μέχρις ἐνάρξεως τήξεως (1400°C), ὅποτε τὰ πλέον εὐτήκτα συστατικά τοῦ μίγματος τήκονται καὶ πληροῦν τοὺς πόρους.

Τὰ εἶδη πορσελάνης προέρχονται ἐκ καθαροῦ καολίνου, κόνεως λευκῆς ἄμμου καὶ ἀστρίου, ἡ θερμοκρασία ἐψήσεως ἀνέρχεται εἰς 1400°C , τὸ δὲ λαμβανόμενον προϊόν εἶναι συμπαγές, ἡμιδιαφανές καὶ λίαν σκληρόν.

Τὰ φαγεντιανὰ εἶδη (Faïence) ἀφ' ἐτέρου λαμβάνονται δι' ἐψήσεως εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν καὶ διὰ τοῦτο εἶναι πορώδη. Διὰ καλύψεως τῆς ἐπιφανείας των ὑπὸ εὐτήκτου μίγματος ὀξειδίων, συνήθως τοῦ μολύβδου, ψευδαργύρου καὶ κασσιτέρου, καὶ ἐκ νέου ἐψήσεως τὸ μίγμα τοῦτο τήκεται πρὸς συμπαγές ὑάλωμα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀντικειμένου, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ καθίσταται τοῦτο ἀδιαπέραστον ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ σκληρόν.

Τὰ ἀντικείμενα τῆς κοινῆς ἀγγειοπλαστικῆς λαμβάνονται ἐκ κοινῆς ἀργίλου διὰ προσμίξεων ὀξειδίου τοῦ σιδήρου. Ἡ θερμοκρασία ἐψήσεως των δὲν ὑπερβαίνει τοὺς 900°C . Συνήθως εἶναι πορώδη, ἡ ὑάλωσις των δὲ πραγματοποιοῖται διὰ προσθήκης ἁλατος (NaCl) ἐπὶ τοῦ πυρομένου ἀντικειμένου, ὅποτε σχηματίζεται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ λεπτὸν στρώμα συμπαγοῦς ἀργιλοπυριτικοῦ νατρίου.

Τέλος τὰ διάφορα εἶδη οἰκοδομικῆς, πλίνθοι, κέραμοι κ.ἄ., παρασκευάζονται ἐπίσης ἐκ κοινῆς ἀργίλου, ἡ ὁποία λόγω τῶν προσμίξεων τῆς ποικίλλει εἰς χρῶμα ἐκ τοῦ ἐρυθροῦ πρὸς τὸ κίτρινον καὶ τεφρόν. Ἡ θερμοκρασία ἐψήσεως των εἶναι 1000°C περίπου, τὰ δὲ προϊόντα εἶναι πορώδη.

11 · 7 Κασσίτερος (Sn).

Ἱστορικόν. Ὁ κασσίτερος ἦτο γνωστός ἀπὸ παλαιότητας ἐποχῆς. Ἀναφέρεται εἰς αἰγυπτιακὰ ἱερογλυφικὰ κείμενα, εἰς τὴν Παλαιὰν Διαθήκην καθὼς καὶ ὑπὸ τοῦ Ὁμήρου. Εἰς αἰγυπτιακοὺς τάφους ἀνευρέθησαν ἀντικείμενα ἐκ κασσιτέρου χρονολογούμενα ἀπὸ τοῦ 1400 π.Χ. Οἱ Λατῖνοι τὸν ὀνόμαζον Stannum, ὀνομασία εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλει καὶ τὸ σύμβολόν του Sn.

Προέλευσις. Ὁ κασσίτερος ἀπαντᾷ σπανιώτατα εἰς τὴν φύσιν ὡς αὐτοφυῆς, ὡς π.χ. εἰς Σιβηρίαν, Γουϊάναν, Νιγηρίαν κ.ά. Τὸ κυριώτερον ὄρυκτόν του εἶναι τὸ ὀξειδίου τοῦ κασσιτέρου, ὁ κασσιτερίτης (SnO_2). Σπανιώτερον ἀπαντᾷ ὡς σταννίτης ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$).

Παρασκευή. Ὁ κασσίτερος παρασκευάζεται ἐκ τοῦ κασσιτερίτου. Ὅρυκτὰ δὲ αὐτοῦ περιέχοντα ἄνω τοῦ 1% ὀξειδίου κασσιτέρου δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν πρὸς ἐξαγωγήν τοῦ μετάλλου. Εἰς πρῶτον στάδιον τὸ ὄρυκτόν ἀλέθεται καὶ ἐμπλουτίζεται δι' ἐπιπλεύσεως. Τὸ προϊόν τῆς ἐπιπλεύσεως, τὸ ὁποῖον ἔχει ἀπαλλαγῆ ἀπὸ τὰς γαιώδεις προσμίξεις, φρύσσεται ἐντὸς περιστροφικῶν καμίνων πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀρσενικοῦ καὶ θείου ὑπὸ τὴν μορφήν πτητικῶν ὀξειδίων. Ἐν συνεχείᾳ ὑφίσταται μαγνητικὸν διαχωρισμὸν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ βολφραμίου καὶ τυχόν ἄλλων μαγνητικῶν προσμίξεων. Μετὰ ταῦτα πλύνεται δι' ὕδατος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν σχηματισθέντων εὐδιαλύτων προϊόντων ὀξειδώσεως, ὡς π.χ. ὁ θεικὸς χαλκός. Διάφορα ἄλλα ὀξειδία, τὰ ὁποῖα τυχόν ὑπάρχουν, ἀπομακρύνονται διὰ κατεργασίας δι' ὑδροχλωρικοῦ ἢ θειικοῦ ὀξέος.

Τὸ προκῦπτον ὑπόλειμμα τῶν ὡς ἄνω κατεργασιῶν, γνωστὸν ὡς *μέλας κασσίτερος*, ἀναμιγνύεται μετ' ἀνθρακίτου καὶ ἀνάγεται ἐντὸς περιστροφικῶν καμίνων:



εἰς θερμοκρασίαν μεταξὺ 750⁰ C καὶ 1000⁰ C. Τὸ λαμβανόμενον μέταλλον εἶναι καθαρότητος 90 ἕως 97%. Τοῦτο καθαρίζεται περαιτέρω διὰ τήξεως, ὅποτε ὁ κασσίτερος ὡς περισσότερον εὐτηκτος τῶν μεταλλικῶν προσμίξεων τήκεται πρῶτος καὶ ἀπομακρύνεται, ἢ δι' ὀξειδωτικῆς τήξεως, ὅποτε ὀξειδοῦνται κατὰ προτίμησιν αἱ ξένοι προσμίξεις καὶ ἀπομακρύνονται.

Λίαν καθαρὸς κασσίτερος λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολυτικῆς καθάρσεως.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Ὁ κασσίτερος εἶναι ἀργυρόλευκον, σιληπνόν, μαλακὸν μέταλλον τηκόμενον εἰς 232⁰ C καὶ ζέον εἰς 2270⁰ C. Εἶναι λίαν ἐλατὸς καὶ ὀλκιμος δυνάμενος νὰ ἐλαθῆ εἰς λεπτότατα φύλλα. Εἶναι σῶμα ἀλλότροπον. Κάτω τῶν 13,2⁰ C εἰς σταθερωτέραν μορφήν εἶναι ὡς κόνις τεφρόχρους (α-κασσίτερος). Μεταξὺ 13,2⁰ C καὶ 161⁰ C ἐμφανίζεται, ὡς ἀνεφέρθη, ὡς ἀργυρόλευκον ἐλατὸν μέταλ-

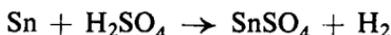
λον (β-κασσίτερος), ἐνῶ εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν μεταπίπτει εἰς εὐθρυπτον μορφήν (γ-κασσίτερος).

β) *Χημικαί.* Ὁ κασσίτερος παραμένει ἀμετάβλητος τόσον εἰς τὸν ξηρὸν ἀέρα ὅσον καὶ παρουσία ὑγρασίας. Θερμαίνόμενος ὁμοῦ εἰς τὸν ἀέρα μετατρέπεται πρὸς ὀξειδίου τοῦ κασσίτερου. Ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ χλωρίου πρὸς τετραχλωριοῦχον κασσίτερον (SnCl_4). Δὲν ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ἄζωτου καὶ ἄνθρακος.

Διαλύεται βραδέως μὲν εἰς τὸ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὄξύ, ταχέως δὲ εἰς τὸ πυκνὸν θερμὸν παρέχων ὑδρογόνον καὶ διχλωριοῦχον κασσίτερον :



Διαλύεται ἐπίσης βραδέως εἰς τὸ ἀραιὸν θεικὸν ὄξύ μετ' ἐκλύσεως ὑδρογόνου καὶ σχηματισμοῦ δισθενοῦς θεικοῦ κασσίτερου :



καὶ εἰς τὸ θερμὸν πυκνὸν θεικὸν ὄξύ μετ' ἐκλύσεως διοξειδίου τοῦ θείου καὶ σχηματισμοῦ τετρασθενοῦς θεικοῦ κασσίτερου :

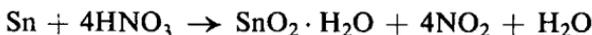


Τὸ ἀραιὸν ψυχρὸν νιτρικὸν ὄξύ τὸν διαλύει πρὸς νιτρικὸν δισθενῆ κασσίτερον καὶ νιτρικὸν ἀμμώνιον :

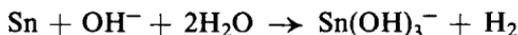


ἐνῶ σχηματίζεται ταυτοχρόνως καὶ τετρασθενῆς νιτρικὸς κασσίτερος καὶ πρωτοξείδιον τοῦ ἄζωτου (N_2O).

Τὸ πυκνὸν νιτρικὸν ὄξύ μετατρέπει τὸν κασσίτερον πρὸς ἔνυδρον ὀξειδίου αὐτοῦ :



Ὑπὸ τῶν πυκνῶν καυστικῶν ἀλκαλίων ὁ κασσίτερος διαλύεται πρὸς κασσιτερικά ἄλατα μὲ ἔκλυσιν ὑδρογόνου :



Χρήσεις. Ὁ κασσίτερος εὐρίσκει πλείστας ἐφαρμογὰς λόγω τῆς ἀντοχῆς του εἰς τὸν ἀέρα, καὶ ἐπειδὴ δὲν ὀξειδοῦται εὐκόλως. Οὕτω μεγάλα ποσὰ αὐτοῦ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἐπικασσιτέρωσιν τοῦ σιδήρου, ἐπιτυγχανομένης συνήθως δι' ἐμβαπτίσεως σιδήρου ἐντὸς

τετηγμένου κασσιτέρου. Ὁ ἐπικασσιτερωθεὶς σίδηρος, κοινὸς λευκοσίδηρος (τενεκὲς) διακρίνεται διὰ τὴν μεγάλην ἀντοχήν του ἔναντι τοῦ ἀέρος, τῆς ὑγρασίας καὶ τοῦ ὕδατος, χρησιμεύει δὲ διὰ τὴν κατασκευὴν δοχείων καὶ κυτίων κονσερβῶν, συρμάτων κ.ἄ. Πλὴν τοῦ σιδήρου ἐπικασσιτεροῦνται καὶ ἄλλα μέταλλα, ὡς ὁ χαλκὸς (π.χ. τῶν χαλκίνων μαγειρικῶν σκευῶν καὶ τῶν χαλκίνων συρμάτων).

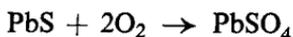
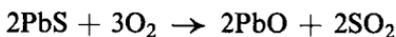
Ὁ κασσίτερος ἀποτελεῖ συστατικὸν πλείστων κραμάτων, ὡς ὁ βροῦντζος (Cu καὶ 8 ἕως 10% Sn), τὸ συγκολλητικὸν κρᾶμα (καλάϊ: 30 ἕως 70% Sn καὶ 70 ἕως 30% Pb), τὸ μέταλλον Britannia (Sn — Sb — Cu) κ.ἄ. Σημαντικαὶ ποσότητες κασσιτέρου χρησιμοποιοῦνται ὑπὸ μορφὴν λεπτῶν φύλλων πρὸς συσκευασίαν τροφίμων καὶ κατασκευὴν ἠλεκτρικῶν πυκνωτῶν.

11 · 8 Μόλυβδος (Pb).

Ἱστορικόν. Ὁ μόλυβδος εἶναι ἐκ τῶν παλαιωτέρων γνωστῶν μετάλλων. Ἀναφέρεται εἰς τὴν Παλαιὰν Διαθήκην. Πρέπει νὰ ἦτο πρὸ 3000 ἐτῶν γνωστὸς εἰς τοὺς Αἰγυπτίους καὶ τοὺς Βαβυλωνίους. Οἱ Ρωμαῖοι τὸν ἐχρησιμοποιοῦν διὰ τὴν κατασκευὴν σωλῆνων διὰ τὴν διοχέτευσιν ὑδάτων καὶ δεξαμενῶν. Οἱ ἀρχαῖοι Ἕλληνες ἐλάμβανον τὸν μόλυβδον ἐκ τῶν μεταλλίων τοῦ Λαυρίου.

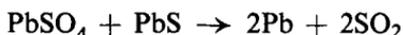
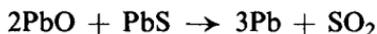
Προέλευσις. Ἀπαντᾷ σπανίως, αὐτοφυῆς. Τὸ σπουδαιότερον ὄρυκτόν του εἶναι ὁ γαληνίτης (PbS), ἐκ τοῦ ὁποίου καὶ κυρίως ἐξάγεται. Ἐν Ἑλλάδι γαληνίτης ἀπαντᾷ εἰς Λαύριον. Ἄλλα ὄρυκτὰ τοῦ μολύβδου εἶναι ὁ ἀγγλεζίτης (PbSO₄), ὁ ψιμμυθίτης (PbCO₃), ὁ κροκοίτης (PbCrO₄), ὁ βουλφενίτης (PbMoO₄), ὁ πυρομορφίτης (3Pb₃(PO₄)₂ · PbCl₂) κ.ἄ.

Παρασκευή. Ὁ μόλυβδος ἐξάγεται ἀποκλειστικῶς ἐκ τοῦ γαληνίτου. Εἰς μεταλλεύματα πλούσια εἰς μόλυβδον καὶ μικρᾶς περιεκτικότητος εἰς πυριτικά ἄλατα ἐφαρμόζεται ἡ φρῦξις, διὰ τῆς ὁποίας μέρος τοῦ γαληνίτου μετατρέπεται πρὸς ὀξειδίου καὶ πρὸς θεικόν μόλυβδον, τὸ δὲ θεῖον αὐτοῦ πρὸς διοξειδίου τοῦ θείου:

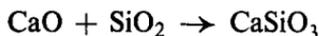


Μετὰ τὸ πέρασ τῆς φρῦξεως περιορίζεται τὸ ρεῦμα ἀέρος καὶ αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία, ὅποτε τὸ ὀξειδίου τοῦ μολύβδου καὶ ὁ θει-

κός μόλυβδος ἐπιδροῦν ἐπὶ τοῦ παραμείναντος θειούχου μολύβδου μὲ ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν μεταλλικοῦ μολύβδου :



Διὰ προσθήκης δὲ ὀξειδίου τοῦ ἄσβεστιοῦ σχηματίζεται μετὰ τῶν πυριτικῶν προσμίξεων εὐτήκτος πυριτική σκωρία :



ἡ ὁποία ἐπιπλέει τοῦ τετηγμένου μετάλλου καὶ ἀπομακρύνεται.

Ὁ μόλυβδος ἐξάγεται ἐκ τῶν πτωχῶν ὀρυκτῶν του εἰς γαληνίτην, ἀλλὰ πλουσίων εἰς πυριτικά καὶ ἄλλα θειοῦχα ὀρυκτά, διὰ πλήρους φρύξεως καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀναγωγῆς ὑπὸ ἄνθρακος. Πρὸς τοῦτο τὰ λειοτριβηθέντα ὀρυκτά φρύσσονται παρουσία περισσεΐας ἀέρος μέχρι πλήρους μετατροπῆς πρὸς ὀξειδία, ὅποτε τὸ διοξείδιον τοῦ θείου (SO_2) καὶ τὰ ὀξειδία τοῦ ἀρσενικοῦ (As_2O_3) καὶ ἀντιμονίου (Sb_2O_3) ἀφίπτανται ὡς πτητικά. Τὸ προϊόν τῆς φρύξεως μίγνυται ἐν συνεχείᾳ μετὰ καταλλήλου ποσότητος ὀξειδίου τοῦ ἄσβεστιοῦ (πρὸς σχηματισμὸν εὐτήκτου πυριτικῆς σκωρίας) καὶ κῶκ καὶ θερμαίνεται ἐντὸς φρεατοκαμίνων, ὅποτε ὁ μόλυβδος ἀνάγεται πρὸς μεταλλικὸν μόλυβδον.

Ὁ κατὰ τὰς ἀνωτέρω μεθόδους λαμβανόμενος μόλυβδος περιέχει ὡς ἀκαθαρσίας χαλκόν, ἀντιμόνιον, ἀρσενικόν, ψευδάργυρον, σίδηρον, κασσίτερον καὶ ἄλλα ἐνδεχομένως μέταλλα. Πρὸς κάθαρσίν του τήκεται εἰς ρεῦμα ἀέρος, τὸ ὁποῖον ὀξειδοῖ τὰ ἄλλα πλὴν αὐτοῦ μέταλλα, τὰ ὁποῖα ἐπιπλέουν ὡς ὀξειδία καὶ ἀπομακρύνονται. Περαιτέρω κάθαρσίς του δύναται νὰ γίνῃ ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ διαλύματος φθοριοπυριτικοῦ μολύβδου (PbSiF_6) μὲ ἀνοδον μὲν τὸν ἀκάθαρτον μόλυβδον καὶ κάθοδον πλάκα καθαροῦ μολύβδου.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Ὁ μόλυβδος εἶναι μέταλλον ἀργυρόλευκον μετὰ ὑποκυανίζουσης λάμπεως εἰς πρόσφατον τομήν, λίαν μαλακὸν δυνάμενον νὰ κοπῆ διὰ μαχαιριδίου, λίαν ἑλατόν, μεγάλου εἰδ. βάρους (11,34) καὶ εὐτήκτον τηκόμενον εἰς 327,40 C, ζέον δὲ εἰς 1750⁰ C.

β) *Χημικαί.* Ὁ μόλυβδος ὀξειδοῦται εὐκόλως εἰς τὸν ἀέρα. Πρόσφατος λάμπουσα ἐπιφάνειά του θαμποῦται εἰς τὸν ἀέρα καλυπτομένη ὑπὸ σχηματιζομένου λεπτοτάτου ἐπιστρώματος ἐξ ὀξειδίου καὶ ἀν-

θρακικοῦ μολύβδου, τὸ ὁποῖον προστατεύει τὸ μέταλλον ἐκ τῆς περαιτέρω προσβολῆς του. Τὸ τετηγμένον μέταλλον ὀξειδοῦται βραδέως εἰς τὸν ἀέρα πρὸς λιθάργυρον (PbO), ὃ ὁποῖος διὰ περαιτέρω πυρώσεως μετατρέπεται πρὸς μίνιον (Pb₃O₄).

Ὁ μόλυβδος ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ χλωρίου παρέχων χλωριοῦχον μόλυβδον (PbCl₂) καὶ μετὰ τοῦ θείου σχηματίζων θειοῦχον μόλυβδον (PbS). Δὲν ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ἄνθρακος καὶ τοῦ ἀζώτου. Δὲν προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ καθαροῦ ὕδατος, ἐνῶ παρουσία ἀέρος (ὀξυγόνου) μετατρέπεται βραδέως πρὸς ὕδροξειδιον



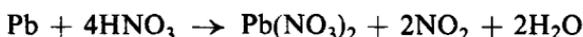
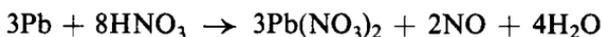
τὸ ὁποῖον παρουσία καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸν ἀέρα μετατρέπεται πρὸς τὸν ἀσταθῆ ὄξινον ἀνθρακικὸν μόλυβδον Pb(HCO₃)₂.

Ἀντιθέτως ἢ παρουσία ἐν διαλύσει εἰς τὸ ὕδωρ ἀνθρακικῶν ἢ θεικῶν ἀλάτων ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν ἀνθρακικοῦ μολύβδου (PbCO₃) καὶ θεικοῦ μολύβδου (PbSO₄) ἀδιαλύτων εἰς τὸ ὕδωρ, γεγονός τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τὴν περαιτέρω προσβολὴν τοῦ μολύβδου ὑπὸ τοῦ ὕδατος. Ὡς ἐκ τούτου τὸ πόσιμον ὕδωρ, τὸ ὁποῖον εἶναι σκληρόν, δύναται νὰ διοχετευεῖται ἀσφαλῶς μέσω σωλήνων ἐκ μολύβδου.

Ἀπουσία ἀέρος ὃ μεταλλικὸς μόλυβδος δὲν προσβάλλεται ὑπὸ τῶν μὴ ὀξειδωτικῶν ὀξέων. Ἀντιθέτως παρουσία ἀέρος προσβάλλεται ἀκόμη καὶ ὑπὸ τῶν ἀσθενῶν ὀξέων, ὡς τὸ ἀνθρακικόν, τὸ ὀξεικόν καὶ τὰ ἄλλα ὀργανικὰ ὀξέα.

Προσβάλλεται βραδέως ὑπὸ τοῦ πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος μὲ ἐκλυσιν ὕδρογόνου. Ὑπὸ τοῦ ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος προσβαλλόμενον παρέχει ἀρχικῶς θεικὸν μόλυβδον (PbSO₄), ὃ ὁποῖος εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐμποδίζεται ἡ περαιτέρω προσβολὴ τοῦ μολύβδου. Ἀντιθέτως ὃ θεικὸς μόλυβδος εἶναι διαλυτὸς εἰς τὸ πυκνὸν θεικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον ὡς ἐκ τούτου συνεχίζει νὰ διαλύη τὸν μεταλλικὸν μόλυβδον.

Τὸ ἀραιὸν καὶ πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ διαλύουν τὸν μόλυβδον πρὸς νιτρικὸν μόλυβδον μετ' ἐκλύσεως ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου, π.χ.



Αἱ ἐνώσεις τοῦ μολύβδου εἶναι γενικῶς δηλητηριώδεις, λαμβανόμεναι δὲ κατὰ μικρὰ ποσὰ εἴτε διὰ συνεχοῦς ἐσωτερικῆς λήψεως αὐτῶν εἴτε διὰ συνεχοῦς εἰσπνοῆς κόνεως ἐνώσεων αὐτοῦ αἰωρουμένης εἰς τὸν ἀέρα (π.χ. εἰς τὰς βιομηχανίας χρωμάτων μολύβδου ἢ εἰς τὰς μεταλλουργίας μολύβδου) ὀδηγοῦν εἰς χρονίας δηλητηριάσεις.

Χρήσεις. Ὁ μεταλλικός μόλυβδος χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὴν κατασκευὴν σωλῆνων ὑδρεύσεως, σωλῆνων προστασίας ἠλεκτρικῶν ἀγωγῶν, τὴν κατασκευὴν συσσωρευτῶν μολύβδου, διὰ τὴν πλήρωσιν βλημάτων πυροβόλων, τὴν παρασκευὴν τῶν ἐνώσεων του καὶ ἰδία τοῦ λιθαργύρου, τοῦ μινίου, τοῦ ἀνθρακικοῦ καὶ τοῦ τετρααιθυλικοῦ μολύβδου (προσθετικοῦ εἰς τὴν βενζίνη τῶν κινητήρων ἐσωτερικῆς καύσεως) καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν κραμάτων αὐτοῦ.

Τὰ κυριώτερα τῶν κραμάτων τοῦ μολύβδου εἶναι τὸ συγκολλητικὸν κρᾶμα (καλαί) ἀποτελούμενον ἐκ μολύβδου καὶ κασσιτέρου. Τὸ κρᾶμα τῶν τυπογραφικῶν στοιχείων (Pb - Sn - Sb) καὶ τὰ εὐτηκτικὰ κράματα, ὅπως π.χ. τὸ κρᾶμα Newton, σημ. τήξεως 94,50 C (Bi - Pb - Sn), τὸ κρᾶμα Roose, σημ. τήξ. 93,70 C (Bi - Pb - Sn) καὶ τὸ κρᾶμα Wood, σημ. τήξ. 600 C (Bi - Pb - Sn - Cd). Οἱ χόνδροι (σκάγια) εἶναι μόλυβδος περιέχων 1% ἀρσενικοῦ.

11 · 9 Ἐνώσεις τοῦ μολύβδου.

Ὁ μόλυβδος σχηματίζει δύο σειρὰς ἐνώσεων, τοῦ δισθενοῦς καὶ τοῦ τετρασθενοῦς μολύβδου. Ἐξ αὐτῶν σπουδαιότεραι καὶ σταθερώτεραι εἶναι αἱ ἐνώσεις τοῦ δισθενοῦς μολύβδου. Ἀπὸ πλευρᾶς χρήσεως κυριώτεραι εἶναι τὰ ὀξειδία τοῦ μολύβδου καὶ ὁ ἀνθρακικός μόλυβδος.

11 · 10 Ὄξειδια τοῦ μολύβδου.

Τὰ κυριώτερα ὀξειδία τοῦ μολύβδου εἶναι τὸ μονοξείδιον (λιθάργυρος PbO), τὸ τετροξείδιον (μίνιον Pb₃O₄) καὶ τὸ διοξείδιον (PbO₂).

Μονοξείδιον τοῦ μολύβδου (λιθάργυρος PbO). Τὸ ὀξείδιον τοῦ μολύβδου δύναται νὰ ληφθῇ διὰ πυρώσεως τοῦ ἀνθρακικοῦ ἢ νιτρικοῦ μολύβδου, π.χ.



Βιομηχανικῶς λαμβάνεται διὰ θερμάνσεως τοῦ μολύβδου εἰς

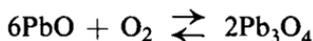
θερμοκρασίαν άνωτέραν του σημείου τήξεώς του (περίπου εις 6000 C) παρουσία άέρος.

Λαμβάνεται επίσης ως παραπροϊόν κατά την κυπέλλωσιν (κατά την έξαγωγήν του άργύρου). Κατά την ψύξιν του σχηματιζόμενου ως άνωτέρω όξειδίου λαμβάνεται μία κιτρινέρυθρος κρυσταλλική μάζα γνωστή υπό τὸ όνομα λιθάργυρος. Όλα δὲ τὰ άλλα όξειδία του μολύβδου παρέχουν λιθάργυρον κατά την θέρμανσιν των άνω των 4700 C εις τὸν άέρα.

Τὸ μονοξειδιον του μολύβδου είναι δίμορφον. Άνω των 4890 C είναι σταθερά κιτρινή κρυσταλλική μορφή όνομαζομένη Massicot, ενώ κάτω τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς είναι σταθερά έρυθρά κρυσταλλική μορφή.

Ό έμπορικὸς λιθάργυρος είναι συνήθως μίγμα των δύο τούτων μορφών λόγω τῆς μὴ πλήρους μετατροπῆς κατά την ψύξιν τῆς μιάς μορφῆς εις την άλλην. Ό λιθάργυρος χρησιμοποιεΐται εις την ύαλουργίαν, εις την κεραμευτικήν (κατασκευή ύαλωμάτων), εις την άγγειοπλαστικήν καθὼς καί εις την ζωγραφικήν ως χρώμα.

Τετροξειδιον του μολύβδου (μίνιον Pb₃O₄). Είναι κόνις με λαμπρὸν έρυθρὸν χρώμα σχηματιζομένη εκ τῆς όξειδώσεως του άνθρακικοῦ μολύβδου ἢ του μονοξειδίου του μολύβδου εις τὸν άέρα εις 4300 C:



Δύναται επίσης νά ληφθῆ διὰ θερμάνσεως του μεταλλικοῦ μολύβδου εις την αὐτήν θερμοκρασίαν. Κατά την θέρμανσιν του με άραιὸν νιτρικὸν όξύ παρέχει αδιάλυτον διοξειδιον του μολύβδου. Αί χημικαί ιδιότητές του άποκαλύπτουν ότι ὁ τύπος του άντιστοιχεΐ εις άλλας του ὀρθομολυβδικου όξέος μετά μολύβδου, ἦτοι Pb₂PbO₄.

Τὸ μίνιον χρησιμοποιεΐται ως έρυθρὸν χρώμα εις μίγμα μετά λινελαίου διὰ την βαφήν σιδηρών κατασκευών πρὸς προστασίαν του σιδήρου εκ τῆς σκωριάσεως, καθὼς επίσης καί εις την ύαλουργίαν.

Διοξειδιον του μολύβδου (PbO₂). Είναι καστανόχρους κόνις λαμβανομένη κατά την έπίδρασιν νιτρικοῦ όξέος επί μινίου ἢ δι' όξειδώσεως των άλάτων του δισθενούς μολύβδου υπό χλωρίου, ύποχλωριωδών άλάτων ἢ χλωρασβέστου, π.χ.



Καθαρὸν διοξειδίου τοῦ μολύβδου δύναται νὰ ληφθῆ εἰς τὴν ἄνοδον κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὀξίνου διαλύματος ἄλατος τοῦ μολύβδου μὲ ἠλεκτρόδια ἀπὸ λευκόχρυσον.

Εἶναι ἰσχυρὸν ὀξειδωτικόν. Διὰ θερμάνσεώς του διασπᾶται πρὸς μονοξειδίου τοῦ μολύβδου καὶ ὀξυγόνον. Διὰ συντήξεώς του μετὰ τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων παρέχει μολυβδώδη ἄλατα, π.χ.



Τὸ διοξειδίου τοῦ μολύβδου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν τῶν πυρείων, ὡς ὀξειδωτικὸν εἰς πλείστας ἀντιδράσεις καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν συσσωρευτῶν μολύβδου.

11 · 11 Ἄνθρακικὸς μολύβδος (PbCO_3).

Ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν ὡς ψιμμουθίτης. Δύναται νὰ παρασκευασθῆ διὰ διοχετεύσεως διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος μέσω διαλύματος ὀξέως μολύβδου ἢ καὶ διὰ προσθήκης ὀξέως ἢ νιτρικοῦ μολύβδου ἐντὸς διαλύματος ἀνθρακικοῦ ἄλατος ἀλκαλίου.

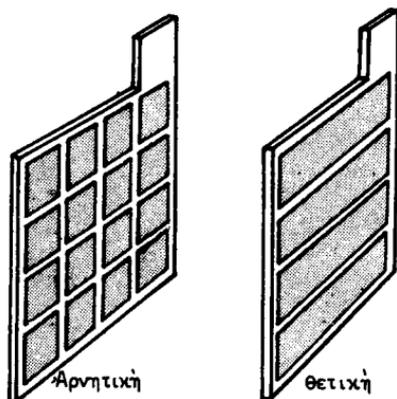
Κατὰ τὴν καθίζησιν ἐκ διαλυμάτων ἀλάτων τοῦ μολύβδου ἐν θερμῷ ὑπὸ ἀνθρακικῶν ἀλκαλίων λαμβάνεται βασικὸς ἀνθρακικὸς μολύβδος. Οὗτος εἰς καθαρὰν κατάστασιν ἔχει τὴν σύστασιν $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, καλεῖται δὲ λευκὸν τοῦ μολύβδου (στουπέτσι) καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς ἐλαιόχρωμα μεγάλης καλυπτικῆς ἰκανότητος.

Βιομηχανικῶς ὁ βασικὸς ἀνθρακικὸς μολύβδος παρασκευάζεται κατὰ μεγάλα ποσὰ δι' ἐπιδράσεως ὀξέως ὀξέος καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἐπὶ λεπτῶν φύλλων μολύβδου (μέθοδος Dutch).

Καίτοι τὸ λευκὸν τοῦ μολύβδου πλεονεκτεῖ τῶν ἄλλων χρωμάτων λόγῳ τῆς μεγαλυτέρας ἐπικαλυπτικῆς ἰκανότητός του, ἐν τούτοις μειονεκτεῖ κατὰ τὸ ὅτι εἶναι τοξικὸν καὶ εὐπρόσβλητον ὑπὸ τοῦ ὕδροθείου, τὸ ὁποῖον τὸ ἀμαυρώνει λόγῳ σχηματισμοῦ μέλανος θειούχου μολύβδου. Διὰ τοὺς λόγους τούτους πλὴν τοῦ λευκοῦ τοῦ μολύβδου χρησιμοποιοῦνται καὶ ἄλλα λευκὰ χρώματα, κυριώτερα τῶν ὁποίων εἶναι τὸ λευκὸν τοῦ ψευδαργύρου (ZnO), τὸ λευκὸν τοῦ τιτανίου (TiO_2) καὶ τὸ λιθοπόνιον ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$), τὰ ὁποῖα παρὰ τὴν μικροτέραν ἐπικαλυπτικὴν ἰκανότητά των στεροῦνται τῶν προαναφερθέντων μειονεκτημάτων τοῦ λευκοῦ τοῦ μολύβδου.

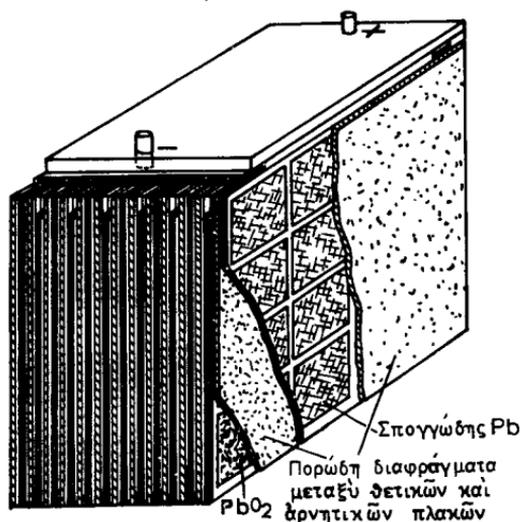
11·12 Συσσωρευταί μολύβδου.

Οί ηλεκτρικοί συσσωρευταί αποτελοῦν μέσα μετατροπῆς χημικῆς ἐνεργείας εἰς ηλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ γαλβανικά στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα μετὰ τὴν παροχὴν ὑπ' αὐτῶν τῆς ηλεκτρικῆς ἐνεργείας καταστρέφονται λόγω φθορᾶς τῶν ηλεκτροδίων αὐτῶν, οἱ συσσωρευταί δύνανται νὰ ἐπανέλθουν μετὰ τὴν ἐκφόρτισίν των εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασίν των δι' ἀναστροφῆς τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἣ ὁποῖα λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν λειτουργίαν αὐτῶν. Οἱ συσσωρευταί μολύβδου (σχ. 11·12 α καὶ 11·12 β) ἀποτελοῦνται ἀπὸ δύο διατρήτους πλάκας ἐκ μολύβδου, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μὲν μία εἶναι πληρωμένη ἀπὸ



Σχ. 11·12 α.

Θετικὴ καὶ ἀρνητικὴ πλάξ συσσωρευτοῦ μολύβδου.



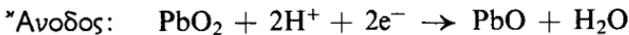
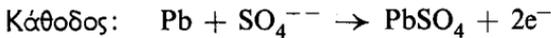
Σχ. 11·12 β.

Συσσωρευτῆς μολύβδου.

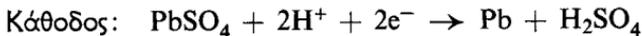
ἡ μὲν μία εἶναι πληρωμένη ἀπὸ σπογγώδη μολύβδον, ἣ δὲ ἄλλη ἀπὸ διοξειδίου τοῦ μολύβδου (PbO_2), ἀμφότεραι δὲ εἶναι ἐμβαπτισμέναι ἐντὸς διαλύματος θειικοῦ ὀξέος περιεκτικότητος 30% κατὰ βάρος (εἰδ. βάρους 1,24). Ἡ τάσις, τὴν ὁποῖαν παρουσιάζει ὁ συσσωρευτῆς οὔτος ἰσοῦται πρὸς 2 V περίπου. Ἐὰν ὁ συσσωρευτῆς συνδεθῆ εἰς κύκλωμα, τότε ρεεῖ ρεῦμα μέχρις ἐκφορτίσεως του. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐκφορτίσεως τὰ ἰόντα SO_4^{--} τοῦ θειικοῦ ὀξέος ὀδεύουν

πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ ἡ πλάξ μετὰ τὸν σπογγώδη

μόλυβδον, τὸν ὁποῖον μετατρέπουν πρὸς θεικὸν μόλυβδον. Τὰ ἰόντα ὑδρογόνου ἐξ ἄλλου ὀδεύουν πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ ἡ πλάξ μὲ τὸ διοξειδίου τοῦ μολύβδου, τὸ ὁποῖον ἀνάγεται πρὸς ὀξειδίου τοῦ μολύβδου καὶ μετατρέπεται ἐν συνεχείᾳ πρὸς θεικὸν μόλυβδον τῆ ἐπιδράσει τοῦ θεικοῦ ὀξέος τοῦ διαλύματος. Συνεπῶς κατὰ τὴν ἐκφόρτισιν λαμβάνουν χώραν αἱ ἀκόλουθοι χημικαὶ ἀντιδράσεις:



Πρὸς φόρτισιν τοῦ συσσωρευτοῦ καὶ ἐπαναφορὰν του εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασίν του διαβιβάζεται εἰς αὐτὸν ἠλεκτρικὸν ρεῦμα κατ' ἀντίθετον κατεύθυνσιν. Δηλαδή ἡ μὲν ἄνοδος τοῦ συσσωρευτοῦ συνδέεται μὲ τὸν θετικὸν πόλον ἠλεκτρικῆς μηχανῆς, ἡ δὲ κάθοδος αὐτοῦ μετὰ τοῦ ἀρνητικοῦ πόλου τῆς μηχανῆς. Αἱ κατὰ τὴν φόρτισιν λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:



Διὰ τῶν ἀντιδράσεων τούτων αἱ πλάκες τοῦ συσσωρευτοῦ ἐπανερχονται εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασίν των καὶ ὁ συσσωρευτὴς εἶναι καὶ πάλιν ἔτοιμος διὰ λειτουργίαν. Συνεπῶς κατὰ τὴν διάρκειαν μὲν τῆς φορτίσεως τοῦ συσσωρευτοῦ ἡ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια μετατρέπεται εἰς χημικὴν ἐνέργειαν, ἡ ὁποία ἀποθηκεύεται εἰς τὸν συσσωρευτὴν, ἐνῶ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐκφορτίσεως ἡ χημικὴ ἐνέργεια ἡ ἐναποθηκευμένη εἰς αὐτὸν μετατρέπεται εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 12

ΧΑΛΚΟΣ — ΑΡΓΥΡΟΣ — ΧΡΥΣΟΣ

12 · 1 Γενικά.

Ὁ χαλκός, ὁ ἄργυρος καὶ ὁ χρυσὸς ἀποτελοῦν τὰ στοιχεῖα τῆς δευτερευούσης ομάδος τῶν ἀλκαλίων. Ἡ μόνη δὲ ὁμοιότης των πρὸς τὰ στοιχεῖα τῆς κυρίας ομάδος (τὰ ἀλκάλια) εἶναι τὸ ὅτι καὶ τὰ τρία ταῦτα στοιχεῖα ἐμφανίζονται ὡς μονοσθενῆ, καίτοι παρουσιάζονται καὶ εἰς μεγαλύτερα σθένη καὶ δὴ ὁ χαλκὸς δισθενῆς, ὁ ἄργυρος δισθενῆς καὶ ὁ χρυσὸς τρισθενῆς.

Καὶ τὰ τρία εἶναι μέταλλα βαρέα, σταθερὰ εἰς τὸν ἀέρα καὶ ἔναντι τοῦ ὕδατος, ἄριστοι ἀγωγοὶ τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ καὶ ὀλιγώτερον ἠλεκτροθετικὰ τοῦ ὑδρογόνου. Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως δὲν εἶναι πολὺ ἐνεργά, ἡ δὲ δραστικότης των ἐλαττοῦται ἐκ τοῦ χαλκοῦ πρὸς τὸν χρυσόν.

Ἀπαντοῦν καὶ τὰ τρία ἐλεύθερα εἰς τὴν φύσιν, λαμβάνονται δὲ εὐκόλως δι' ἀναγωγῆς τῶν ἐνώσεών των.

12 · 2 Χαλκὸς (Cu).

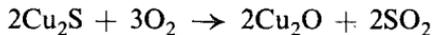
Ἱστορικόν. Ὁ χαλκὸς ἦτο γνωστὸς ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς (περίπου πρὸ 6000 ἐτῶν) τόσον ἐλεύθερος ὅσον καὶ ὑπὸ μορφὴν κραμάτων (ὀρειχαλκίνη ἐποχὴ) χρησιμεύων εἰς τὴν κατασκευὴν ὄπλων, σκευῶν, κοσμημάτων κ.ἄ. πρὸ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ σιδήρου. Οἱ Ἕλληνες καὶ οἱ Ῥωμαῖοι ἐλάμβανον τὸν χαλκὸν ἐκ τῆς Κύπρου, εἰς τὴν ὁποίαν καὶ σήμερον ὑπάρχουν μεταλλεῖα χαλκοῦ καὶ ἐκ τῆς ὁποίας ἔλαβε καὶ τὸ ὄνομά του ὁ χαλκὸς (Cuprum).

Προέλευσις. Ὁ χαλκὸς ἀπαντᾷ αὐτοφυτῆς εἰς Σιβηρίαν, Β. Ἀμερικὴν (Ἀνωτέραν Λίμνην) κ.ἄ. Ὑπὸ μορφὴν ὄρυκτῶν ἀπαντᾷ εἰς πλείστας χώρας καὶ ἰδίως εἰς Ἀμερικὴν, Κογκό, Σιβηρίαν, Ἰαπωνίαν. Τὰ κυριώτερα τῶν ὄρυκτῶν του εἶναι ὁ κυπρίτης (Cu₂O), ὁ μαλαχίτης (CuCO₃ · Cu(OH)₂), ὁ χαλκοπυρίτης (Cu₂S · Fe₂S₃), ὁ χαλκοσίνης (Cu₂S), ὁ ἀζουρίτης (2CuCO₃ · Cu(OH)₂). Ὁ χαλκὸς ἀπαντᾷ ἐπίσης εἰς τὸ ζωικὸν καὶ φυτικὸν βασίλειον, ὅπου παίζει σημαντικόν

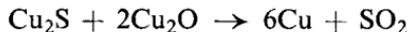
βιολογικὸν ρόλον. Οὕτως ἀνευρίσκεται εἰς τὸ αἷμα τῶν μαλακίων, τὴν χρωστικὴν οὐσίαν τῶν ἐρυθρῶν πτερῶν ὠρισμένων πτηνῶν καθὼς ἐπίσης εἰς διάφορα φυτὰ ἰδίως εἰς χαλκούχους περιοχάς.

Παρασκευή. Ἡ ἔξαγωγή τοῦ χαλκοῦ ἐκ τῶν ὀρυκτῶν του πραγματοποιεῖται διὰ τῆς ξηρᾶς καὶ διὰ τῆς ὑγρᾶς ὁδοῦ.

Κατὰ τὴν ξηρὰν ὁδὸν τὰ μεταλλεύματα τοῦ χαλκοῦ, λόγῳ τῆς μικρᾶς περιεκτικότητός των, ὑφίστανται ἀρχικῶς ἐμπλουτισμὸν κυρίως δι' ἐπιπλεύσεως. Ἐν συνεχείᾳ προκειμένου περὶ θειοῦχου ὀρυκτοῦ, συνήθως χαλκοπυρίτου, ὑποβάλλεται τοῦτο κατ' ἀρχὰς εἰς ἀτελῆ φρῦξιν, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ μεγαλύτερου ποσοστοῦ θείου καὶ μετατροπὴν τοῦ σιδήρου κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς ὀξειδίου σιδήρου (Fe_2O_3), ἐνῶ ὁ χαλκὸς παραμένει ὡς Cu_2S . Τὸ ἐκ τῆς φρύξεως λαμβανόμενον προῖον θερμαίνεται ἐν συνεχείᾳ εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἐντὸς ἐιδικῶν φλογοβόλων καμίνων μετ' ὀλίγου ἄνθρακος καὶ συλλιπασμάτων πλουσίων εἰς διοξείδιον τοῦ πυριτίου, ὅποτε ὁ σίδηρος μετατρέπεται πρὸς εὔτηκτον σκωρίαν πυριτικοῦ σιδήρου, ἐνῶ ὁ χαλκὸς παραμένει ὡς Cu_2S περιέχων ὀλίγον σίδηρον (ὑπὸ τὴν μορφήν θειοῦχου σιδήρου FeS) καὶ ὀνομάζεται *χαλκόλιθος*. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς πυριτικῆς σκωρίας ὁ χαλκόλιθος ὑποβάλλεται ἐκ νέου εἰς ὀξειδωτικὴν τῆξιν, ὅποτε λαμβάνεται σχετικῶς καθαρὸς Cu_2S . Οὗτος θερμαίνεται ἐκ νέου εἰς κάμινον (μετατροπέα Bessemer) με ρεῦμα ἀέρος, ὅποτε μέρος αὐτοῦ ὀξειδοῦται πρὸς ὀξειδίου Cu_2O , τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ με τὸν ὑπόλοιπον μὴ ὀξειδωθέντα θειοῦχον χαλκὸν καὶ δίδει μεταλλικὸν χαλκόν:



καὶ



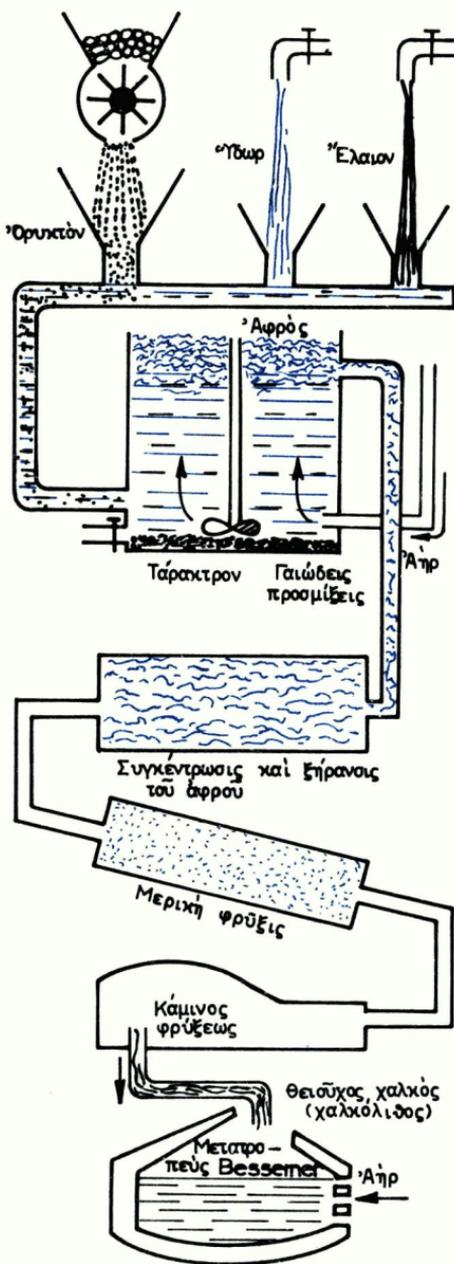
Τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 12 · 2 παριστᾷ τὰ διάφορα στάδια τῆς μεταλλουργίας χαλκοῦ.

Ὁ οὕτω λαμβανόμενος χαλκὸς περιέχει 2 ἕως 3% περίπου ἀκαθαρσίας, κυρίως θεῖον καὶ σίδηρον. Κατὰ τὴν ὑγρὰν ὁδὸν, ἡ ὁποία ἐφαρμόζεται κυρίως εἰς τὰ πτωχὰ ὀρυκτὰ τοῦ χαλκοῦ (κυρίως πυρίται), ταῦτα ἐκτίθενται εἰς τὸν ἀέρα καὶ τὴν βροχὴν ἐπὶ μακρόν, ὅποτε λαμβάνει χώραν βραδεῖα ὀξειδωσις αὐτῶν πρὸς θεικὸν χαλκὸν (CuSO_4) καὶ θεικὸν σίδηρον ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Δι' ἐκπλύσεως ἐν συνεχείᾳ με ὕδωρ παραλαμβάνεται ὁ θεικὸς χαλκὸς ἐκ τοῦ διαλύματος, ἀκολούθως δὲ καθιζάνει ὁ χαλκὸς διὰ προσθήκης μεταλλικοῦ σιδήρου:



Ὁ κατὰ τὰς προηγουμένας μεθόδους λαμβανόμενος μεταλλικός χαλκός καθαρίζεται κυρίως ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ διαλύματος θεικοῦ χαλκοῦ (15 ἕως 20% περιέχοντος καὶ 5 ἕως 10% H_2SO_4) μὲ κάθodon πλάκα ἐκ καθαροῦ χαλκοῦ καὶ ἄνοδον τὸν ἀκάθαρτον χαλκόν. Ὁ οὕτω λαμβανόμενος ἠλεκτρολυτικός χαλκός εἶναι καθαρότητος 99,96 ἕως 99,99% καὶ χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν κατασκευὴν ἠλεκτρικῶν ἀγωγῶν.

Ἰδιότητες. α) **Φυσικαί.** Ὁ χαλκός εἶναι μέταλλον ἐρυθρόν, σκληρόν, ἰσχυρᾶς μεταλλικῆς λάμπειας, λίαν ὀλικιμον καὶ ἐλατόν, εἶδ. βάρ. 8,93, τηκόμενον εἰς 1083° C καὶ ζέον εἰς 2310° C. Εἶναι τὸ πλέον εὐθερμαγωγόν καὶ εὐηλεκτραγωγόν μέταλλον μετὰ τὸν ἄργυρον, μικραὶ δὲ ποσότητες ξένων προσμίξεων εἰς αὐτόν, ἰδίως πυριτίου καὶ ἀρσενικοῦ, μειώνουν αἰσθητῶς τὴν ἀγωγιμότητά του. Ἔνεκα τούτου διὰ τὴν κατασκευὴν ἠλεκτρικῶν ἀγωγῶν χρησιμοποιεῖται ἠλεκτρολυτικός χαλκός. Ἐν τετηκυία καταστάσει ἀπορροφεῖ ἀέρια, τὰ ὅποια ἀποδίδει



Σχ. 12.2.

Διάγραμμα μεταλλουργίας χαλκοῦ.

κατά την ψύξιν υπό μορφήν φυσαλλίδων και διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ὁ καθαρὸς χαλκὸς εἶναι ἀκατάλληλος διὰ τὴν κατασκευὴν χυτῶν ἀντικειμένων.

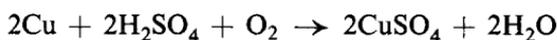
β) *Χημικαί.* Ὁ χαλκὸς εἶναι σταθερὸς εἰς τὸν ξηρὸν ἀέρα εἰς συνήθεις θερμοκρασίας. Παρουσία ὁμως ὑγρασίας οὗτος τῇ ἐπιδράσει τοῦ ὀξυγόνου καὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τοῦ ἀέρος καλύπτεται ὑπὸ βασικοῦ ἀνθρακικοῦ χαλκοῦ ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Θερμαινόμενος εἰς τὸν ἀέρα ἐνοῦται μετὰ τοῦ ὀξυγόνου παρέχων ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ (CuO), ἐνῶ ἄνω τῶν 1100°C σχηματίζεται ὑποξείδιον τοῦ χαλκοῦ (Cu_2O).

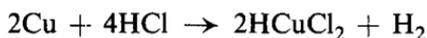
Ὁ χαλκὸς δὲν ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ὑδρογόνου, προσβάλλεται δὲ ὑπὸ τῶν ὑδρατμῶν μόνον εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς λευκοπυρώσεως, ὅποτε προκαλεῖται μικρὰ ὀξειδωσις αὐτοῦ, πιθανῶς ὡς τὸ ἀποτέλεσμα τῆς διασπάσεως τοῦ ὕδατος, εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτήν, πρὸς ὑδρογόνον καὶ ὀξυγόνον.

Ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τῶν ἀλογόνων, τοῦ φωσφόρου, τοῦ θείου, τοῦ ἀρσενικοῦ καὶ τοῦ πυριτίου. Λόγω δὲ τῆς ἀσθενοῦς ἠλεκτροθετικότητος του δὲν ἀντικαθιστᾶ τὸ ὑδρογόνον τῶν ὀξέων.

Τὸ ἀραιὸν θεικὸν ὄξύ καὶ τὸ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὄξύ δὲν ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ χαλκοῦ. Παρουσία ὁμως ἀέρος τὸ μέταλλον διαλύεται βραδέως εἰς τὸ ἀραιὸν θεικὸν ὄξύ μετὰ σχηματισμοῦ ὕδατος ἀντὶ ὑδρογόνου:



Διαλύεται ἐπίσης βραδέως εἰς τὸ πυκνὸν θερμὸν ὑδροχλωρικὸν ὄξύ πρὸς ὄξύ τοῦ τύπου HCuCl_2 :

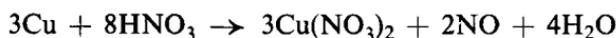


Τὸ πυκνὸν θεικὸν ὄξύ διαλύει ἐπίσης τὸν χαλκὸν μετὰ ἔκλυσιν διοξειδίου τοῦ θείου:



ἐνῶ ταυτοχρόνως μετὰ τὸν θεικὸν χαλκὸν σχηματίζονται καὶ μικρὰ ποσὰ θειούχου χαλκοῦ.

Τὸ ἀραιὸν νιτρικὸν ὄξύ διαλύει τὸν χαλκὸν μετὰ ἔκλυσιν μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου (NO):



ἐνῶ κατὰ τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος σχηματίζεται διοξειδίου τοῦ ἄζωτου:



Παρουσία ἀέρος ὁ χαλκός προσβάλλεται καὶ ὑπὸ τῶν ἀσθενῶν ὀξέων, ὡς π.χ. τὸ ὀξεικὸν ὀξύ.

Χρήσεις. Ὁ χαλκός εἶναι ἐκ τῶν πλέον σημαντικῶν μετάλλων. Χάρης εἰς τὴν ἀρίστην ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητά του, τὴν ἀντοχήν του εἰς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα καὶ τὴν ιδιότητά του νὰ παρέχη μέγαν ἀριθμὸν ἀνθεκτικῶν κραμάτων ὁ χαλκός εὕρισκει ἐκτεταμένης ἐφαρμογᾶς τόσον δι' ἠλεκτρικὰ κατασκευὰς ὅσον καὶ διὰ τὰς πάσης φύσεως μεταλλικὰς κατασκευὰς.

Τὰ κυριώτερα κράματα τοῦ χαλκοῦ εἶναι:

α) Ὁ *βροῦντζος* (κρατέρωμα) ἀποτελούμενος κυρίως ἀπὸ χαλκὸν καὶ κασσίτερον μὲ μικρὸν ποσὸν ψευδαργύρου, κρᾶμα λίαν ἀνθεκτικὸν καὶ σκληρόν.

β) Ὁ *βροῦντζος ἀργιλίου* (περιέχων μέχρι 10% ἀργίλιον), χρυσοκίτρινον κρᾶμα, λίαν ἀνθεκτικὸν εἰς κρούσεις καὶ ἀτμοσφαιρικὰς διαβρώσεις.

γ) Ὁ *ὀρειχαλκος*, κρᾶμα χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου.

δ) Τὸ *μέταλλον Delta*, κρᾶμα χαλκοῦ, ψευδαργύρου (μὲ περιεκτικότητα εἰς ψευδάργυρον κατὰ πολὺ μεγαλυτέραν τοῦ ὀρειχάλκου) καὶ σιδήρου, λίαν ἀνθεκτικὸν εἰς τὴν διάβρωσιν τοῦ θαλασσοῦ ὕδατος.

ε) Τὸ *μέταλλον Monel* (Cu - Ni - Fe), ὁ *γερμανικὸς ἀργυρος* (Cu - Zn - Sn - Fe), τὸ *μέταλλον Muntz* (Cu - Zn), τὸ *μέταλλον Constantan* (Cu - Ni - Mn) κ.ἄ.

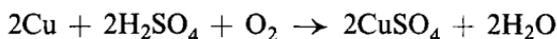
Ὁ χαλκός ἐπίσης χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν τῶν κραμάτων τῶν νομισμάτων (χάλκινα, νικέλινα, ἀργυρᾶ, χρυσᾶ). Τέλος ὁ χαλκός χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν ἀλάτων του.

12.3 Θεϊκός χαλκός (CuSO₄ · 5H₂O).

Ὁ θεϊκός χαλκός ἢ κοινῶς γαλαζόπετρα ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν ὡς *χαλκάνθη*. Εἶναι τὸ πλέον σημαντικὸν ἀπὸ τὰ ἄλατα τοῦ χαλκοῦ.

Παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως μεταλλικοῦ χαλκοῦ εἰς πυκνὸν θεϊκὸν ὀξύ ἢ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ εἰς ἀραιὸν θεϊκὸν ὀξύ.

Βιομηχανικῶς λαμβάνεται εἰς μεγάλην κλίμακα διὰ θερμάνσεως ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος καὶ χαλκοῦ παρουσία ἀέρος:



Ἐκ τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων του ἀποβάλλονται κυανοῖ κρύσταλλοι τοῦ πεντα-ἐνύδρου ἄλατος ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Οὗτοι διὰ θερμάνσεως ἀποβάλλουν προοδευτικῶς τὸ κρυσταλλικὸν ὕδωρ των μεταπίπτοντες διαδοχικῶς εἰς τριένυδρον ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), μονοένυδρον ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) καὶ τελικῶς ἄνω τῶν 250°C εἰς ἄνυδρον ἄλας (CuSO_4), τὸ ὁποῖον εἶναι ἄχρους κόνις. Εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν (650 ἕως 700°C) ὁ θειικὸς χαλκὸς διασπᾶται πρὸς ὀξειδίου χαλκοῦ (CuO), ὀξειδία τοῦ θείου καὶ ὀξυγόνον.

Ὁ ἄνυδρος θειικὸς χαλκὸς χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ὕδατος λόγῳ τοῦ ὅτι τὸ ἀπορροφεῖ ἀμέσως μετατρεπόμενος εἰς κυανοῦν.

Ὁ θειικὸς χαλκὸς χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βαφικὴν ὡς πρόστυμμα, εἰς τὴν παρασκευὴν ἀνοργάνων χρωμάτων, πρὸς διαπότισιν ξυλίνων στύλων (κατὰ τῆς εὐρωπαισέως), ἐν μίγματι μετ' ἀσβέστου πρὸς καταπολέμησιν τοῦ περονοσπόρου (βορδιγάλλειος πολτός), εἰς τὴν γαλβανοπλαστικὴν πρὸς παρασκευὴν λουτρῶν ἐπιχαλκώσεως, πρὸς πλήρωσιν ἠλεκτρικῶν στοιχείων, εἰς τὴν βυρσοδεφικὴν, εἰς τὴν κτηνιατρικὴν, εἰς τὴν γεωπονίαν (διαχάλκωσις τῶν σιτηρῶν πρὸς ἀνάπτυξιν τῆς ἰκανότητος τοῦ φύτρου) κ.ἀ.

12 · 4 Ἄργυρος (Ag).

Ἱστορικόν. Ὁ ἄργυρος ἦτο γνωστὸς ἀπὸ τῆς πρὸ τῆς Δυναστείας τῆς Αἰγύπτου ἐποχῆς (4000 π.Χ.). Εἰς τὸ Μουσεῖον τοῦ Λούβρου εὐρίσκεται ἀγγεῖον ἐξ ἀργύρου χρονολογούμενον ἀπὸ τοῦ 2850 π.Χ. Ὁ παλαιότερος ἄργυρος προέρχεται πιθανῶς ἐκ τῆς Μικρᾶς Ἀσίας καὶ τῆς Βορείου Συρίας. Τὰ ὄρυχεῖα ἀργύρου τῆς Ἰσπανίας εἶναι γνωστὰ ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς.

Προέλευσις. Ὁ ἄργυρος ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν αὐτοφυῆς ἄλλοτε καθαρὸς καὶ ἄλλοτε περιέχων χαλκὸν καὶ χρυσὸν (Οὐράλια, Μεξικόν, Χιλὴ, Περού, Καλιφόρνια κ.ἀ.).

Τὰ κυριώτερα ὄρυκτὰ ἀργύρου εἶναι ὁ ἀργυρίτης (Ag_2S), ὁ πυραργυρίτης ($\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$), ὁ προυσιτίτης ($3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) καὶ ὁ

κεραργυρίτης (AgCl). 'Ο θειούχος άργυρος συνοδεύει πάντοτε τόν γαληνίτην (PbS), πρὸς τόν ὅποιον εἶναι ἰσόμορφος. Εἰς πλείστας περιπτώσεις άπαντοῦν γαληνίται περιέχοντες 2 ἕως 3 kg άργύρου ἀνά τόννον γαληνίτου, άποτελοῦν δέ οὔτοι τήν κυριωτέραν πηγήν έξαγωγῆς άργύρου.

Αἱ κυριώτεραι χῶραι παραγωγῆς άργύρου εἶναι αἱ Η.Π. Ἀμερικῆς, τὸ Μεξικόν, τὸ Περού, ἡ Νορβηγία, ἡ Βολιβία κ.ά. Μικρά ποσά άργύρου άπαντοῦν ἐπίσης εἰς τοὺς σιδηροπυρίτας καὶ χαλκοπυρίτας. Τέλος κατὰ μικρά ποσά ὁ άργυρος περιέχεται εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ (10^{-5} g/l), εἰς τὸ ὄρυκτὸν άλας καὶ εἰς ὠρισμένα εἶδη φυκῶν καὶ φυτῶν ὡς καὶ εἰς τὸν βαρυτίτην τῆς Μήλου.

Παρασκευή. 'Ο άργυρος έξάγεται κατὰ τὰς άκολουθους μεθόδους:

Διὰ τῆς ξηρᾶς ὁδοῦ, διὰ τῆς ὑγρᾶς ὁδοῦ καὶ ἠλεκτρολυτικῶς.

α) *Ξηρὰ ὁδός.* Εἶναι γνωστὴ καὶ ὡς *μέθοδος μολύβδου* λόγω τοῦ ὅτι ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιοῦνται κυρίως οἱ άργυροῦχοι γαληνίται. Στηρίζεται εἰς τήν άναγωγήν τῶν μεταλλευμάτων τοῦ μολύβδου, ὅποτε ὁ άργυρος ὁ περιεχόμενος εἰς αὐτὰ μετατρέπεται εἰς κρᾶμα μετὰ τοῦ μολύβδου. Ἐκ τοῦ κράματος τούτου, άφοῦ προηγουμένως ὑποστῆ ἔμπλουτισμὸν εἰς άργυρον, έξάγεται ὁ άργυρος καθαρὸς διὰ κυπελλώσεως.

'Ο ἔμπλουτισμὸς εἰς άργυρον τοῦ άρχικοῦ κράματος γίνεται κατὰ δύο τρόπους: Κατὰ τήν μέθοδον Pattinson καὶ κατὰ τήν μέθοδον Parkes (ἡ τοῦ ψευδαργύρου).

i) *Μέθοδος Pattinson.* Ἀποτελεῖ μίαν κλασματικὴν κρυστάλλωσιν. Τήκεται τὸ άρχικὸν κρᾶμα τοῦ μολύβδου - άργύρου καὶ ἀφίεται νὰ κρυσταλλωθῆ βραδέως, ὅποτε άρχικῶς άποβάλλονται κρυσταλλοὶ μολύβδου, οἱ ὅποιοι άπομακρύνονται. Ἡ κλασματικὴ αὐτῆ κρυστάλλωσις ἔπαναλαμβάνεται ἐφ' ὅσον οἱ άποχωριζόμενοι κρυσταλλοὶ μολύβδου περιέχουν άργυρον ὀλιγώτερον τοῦ 0,001 %. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον τὸ παραμένον κρᾶμα μολύβδου - άργύρου ἔμπλουτίζεται μέχρι 3% εἰς άργυρον, περιεκτικότης ἡ ὁποία εἶναι ἡ μεγίστη δυνατὴ, διότι ὑπὸ τήν άναλογίαν ταύτην ὁ μολύβδος καὶ ὁ άργυρος άποτελοῦν εὐτηκτικὸν κρᾶμα. Τὸ κρᾶμα τοῦτο ἐν συνεχείᾳ ὕφίσταται κυπέλλωσιν.

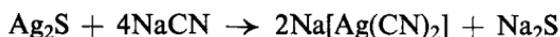
ii) *Μέθοδος Parkes* (ἡ *μέθοδος ψευδαργύρου*). Εἶναι ἡ περισ-

σότερον χρησιμοποιουμένη μέθοδος. Στηρίζεται εις τὸ γεγονός ὅτι ὁ μόλυβδος καὶ ὁ ψευδάργυρος ἐν τετηκνία καταστάσει ἐλάχιστα μίγνυνται, ὁ δὲ ἄργυρος διαλύεται περισσότερο ἐν τὸν ψευδάργυρον παρὰ εἰς τὸν μόλυβδον. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην προστίθεται εἰς τὸν ἀρχικῶς λαμβανόμενον μόλυβδον ἐν τετηκνία καταστάσει, εἰς 500° C, περίπου 10 % μεταλλικὸς ψευδάργυρος. Κατὰ τὴν ψύξιν τοῦ μίγματος λαμβάνονται δύο στιβάδες. Ἐξ αὐτῶν ἡ ἄνωτέρα καὶ ἐλαφροτέρα ἀποτελεῖται ἀπὸ κρᾶμα μολύβδου - ψευδαργύρου - ἀργύρου, ποὺ περιέχει τὸ σύνολον σχεδὸν τοῦ ἀργύρου τοῦ ἀρχικοῦ κράματος, ἐνῶ ἡ κατωτέρα στιβὰς ἀποτελεῖται ἀπὸ μόλυβδον μὲ ἐλάχιστον ἄργυρον. Δι' ἀποστάξεως τῆς ἀνωτέρας στιβάδος ἀφίπταται ὁ ψευδάργυρος καὶ παραμένει κρᾶμα μολύβδου καὶ ἀργύρου περιέχον 10 - 12 % ἀργύρου. Τὸ κρᾶμα τοῦτο ὑφίσταται ἐν συνεχείᾳ κυπέλλωσιν.

Κυπέλλωσις. Εἶναι ἡ ἀρχαιοτέρα μέθοδος ἐξαγωγῆς ἀργύρου ἀναφερομένη εἰς τὴν Βίβλον. Κατ' αὐτὴν 10 ἕως 15 τόννοι κράματος μολύβδου ἐμπλουτισμένου εἰς ἄργυρον ὑφίστανται ὀξειδωτικὴν τήξιν ἐντὸς καμίνου. Τὰ τοιχώματα τοῦ χώρου τῆς καμίνου, εἰς τὸν ὁποῖον τοποθετεῖται τὸ κρᾶμα (χῶρος κυπελλώσεως) ἀποτελοῦνται ἀπὸ πορῶδες ὑλικὸν (ἀργιλοῦχος ἄσβεστος, τέφρα ὀστῶν κ.ἄ.). Ἡ τήξις τοῦ κράματος πραγματοποιεῖται δι' ἐμφυσήσεως ρεύματος ἀέρος, τὸ ὁποῖον κατευθύνει τὰς φλόγας τῆς ἐστίας ὑπεράνω τοῦ τήγματος. Ὁ μόλυβδος ὀξειδοῦται πρὸς ὀξειδιον μολύβδου (PbO), τὸ ὁποῖον τήκεται παραλαμβάνον καὶ τὰ τυχόν ὀξειδία ἄλλων μετάλλων καὶ ἀπομακρύνεται διὰ ροῆς ἐκτὸς τῆς καμίνου ἢ ἀπορροφεῖται ὑπὸ τῶν τοιχωμάτων τῆς καμίνου, ἐνῶ ὁ ἄργυρος παραμένει ἀμετάβλητος. Ἡ κυπέλλωσις θεωρεῖται περατωθεῖσα, ὅταν μετὰ τὴν πλήρη ἀπομάκρυνσιν τοῦ μολύβδου ἐμφανίζεται εἰς τὸν πυθμένα τοῦ χώρου κυπελλώσεως ἡ στίλβουσα μεταλλικὴ ἐπιφάνεια τοῦ τετηγμένου καθαροῦ ἀργύρου, ὁ καλούμενος *βασιλίσκος*. Τὸ λαμβανόμενον μέταλλον εἶναι καθαρότητος 99,7 ἕως 99,8 % εἰς ἄργυρον, καθαρίζεται δὲ ἔτι περαιτέρω διὰ κυπελλώσεως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, ὁπότε τὰ περιεχόμενα εἰς μικρὰ ποσὰ μέταλλα (ὁ χαλκός, ὁ μόλυβδος, τὸ βισμούθιον) ὀξειδοῦνται καὶ λαμβάνεται ἄργυρος περιεκτικότητος μεγαλύτερας τοῦ 99,9 %.

β) Ἰγρὰ ὁδός. Ἡ σημαντικώτερα μέθοδος ἐξαγωγῆς ἀργύρου δι' ὑγρᾶς ὁδοῦ εἶναι ἡ μέθοδος τῶν *κναιούχων*. Κατ' αὐτὴν τὰ ἀργυ-

ροῦχα ὀρυκτὰ κονιοποιοῦνται καλῶς καὶ προστίθενται ἐντὸς λίαν ἀραιοῦ διαλύματος (0,5%) κυανιοῦχου νατρίου. Εἰς τὸ προκῦπτον μίγμα ἐμφυσᾶται ἀήρ ἐπὶ ἀρκετὰς ἡμέρας, ὥστε τόσον ὁ μεταλλικός ὅσον καὶ ὁ θειοῦχος ἢ χλωριοῦχος ἄργυρος τῶν ὀρυκτῶν νὰ διαλυθῆ μετατρεπόμενος πρὸς σύμπλοκον ἀργυροκυανιοῦχον:



Τὸ προκῦπτον μίγμα διηθεῖται καὶ λαμβάνεται διάλυμα περιέχον τὸ σύμπλοκον ἀργυροκυανιοῦχον, ἐκ τοῦ ὁποῖου καταβυθίζεται ὁ ἄργυρος διὰ προσθήκης μεταλλικοῦ ψευδαργύρου ἢ ἀργιλίου:



Ὁ καταβυθισθεὶς ἄργυρος συλλέγεται διὰ διηθήσεως, ξηραίνεται καὶ τήκεται παρουσία νιτρικοῦ καλίου πρὸς ὀξειδωσιν τῶν ἀκαθαρσιῶν μολύβδου καὶ ψευδαργύρου, ἐν συνεχείᾳ δὲ καθαρίζεται ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου ὀξεινωθέντος διὰ νιτρικοῦ ὀξέος μὲ κάθοδον πλάκα καθαροῦ ἀργύρου καὶ ἀνοδον τοῦ ἀκαθάρτου ἀργύρου.

γ) Ἡλεκτρολυτικῶς. Σημαντικὰ ποσὰ ἀργύρου ἀνακτῶνται ἐκ τῆς ἰλύος τῆς ἀποτιθεμένης εἰς τὴν ἀνοδον κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν κάθαρσιν τοῦ χαλκοῦ. Ἡ ἰλύς τήκεται εἰς τύπους καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑφίσταται κατεργασίαν διὰ θειικοῦ ὀξέος, ὅποτε διαλύεται ὁ εἰς αὐτὴν περιεχόμενος ἄργυρος, ἐνῶ παραμένει ἀδιάλυτος ὁ ὑπάρχων χρυσός. Ὁ μεταλλικός ἄργυρος λαμβάνεται ἐκ τοῦ διαλύματος διὰ καταβυθίσεως τῆ προσθήκη μεταλλικοῦ σιδήρου ἢ χαλκοῦ:



Ἰδιότητες. α) Φυσικαί. Ὁ ἄργυρος εἶναι λευκὸν μέταλλον ἰσχυρᾶς μεταλλικῆς λάμπειως, μαλακὸν (σκληρότητος 2,7), τηκόμενον εἰς 960,5° C καὶ ζέον εἰς 1927° C. Εἶναι λίαν ἐλατὸν καὶ ὀλκιμον δυνάμενον νὰ μετατραπῆ εἰς λεπτὰ ἡμιδιαφανῆ φύλλα πάχους 0,0003 mm καὶ εἰς λεπτότατα σύρματα (1 g ἀργύρου δύναται νὰ μετατραπῆ εἰς σύρμα μήκους μεγαλυτέρου τῶν 2000 m). Εἶναι ἐξ ὅλων τῶν μετάλλων ὁ καλύτερος ἀγωγὸς τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ. Κατὰ τὴν ἀναγωγὴν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων του ὑπὸ μετάλλων περισ-

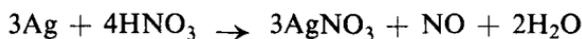
σότερον ηλεκτροθετικῶν λαμβάνεται ὑπὸ μορφὴν κρυσταλλικῆς κό-
νεως φαιοῦ ἢ μέλανος χρώματος.

Ἐν τετηκυία καταστάσει ὁ μεταλλικὸς ἄργυρος διαλύει σημαν-
τικά ποσὰ ὀξυγόνου, χωρὶς νὰ ἀντιδρᾷ μετ' αὐτοῦ, τὸ ὁποῖον καὶ
ἀποδίδει κατὰ τὴν πῆξιν του ὑπὸ ταυτόχρονον ἐκτίναξιν σταγονι-
δίων ἐκ τοῦ τήγματος, διὰ τοῦτο ὁ ἄργυρος εἶναι ἀκατάλληλος διὰ
τὴν κατασκευὴν χυτῶν ἀντικειμένων.

β) *Χημικαί.* Ὁ ἄργυρος εἶναι σταθερὸς εἰς τὸν ἀέρα. Ἄμαυροῦ-
ται ὑπὸ τοῦ ὄζοντος λόγω σχηματισμοῦ ὑπεροξειδίου (Ag_2O_2).
Προσβάλλεται εὐκόλως ὑπὸ τῶν ἀλογόνων. Τῆ ἐπιδράσει ὑδροχλω-
ρικοῦ ὀξέος καλύπτεται ὑπὸ λεπτοτάτου στρώματος χλωριούχου
ἀργύρου ἀδιαλύτου εἰς τὸ ὑδροχλωρικὸν ὄξύ, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει
περαιτέρω προσβολήν.

Ἐπὶ τοῦ ὕδροθειοῦ καὶ τῶν θειούχων ἀλκαλίων ἀμαυροῦται
λόγω σχηματισμοῦ θειούχου ἀργύρου (Ag_2S). Εἰς τὸ γεγονός δὲ
τοῦτο ὀφείλεται καὶ ἡ μελάνωσις τῶν ἀργυρῶν ἀντικειμένων μετὰ
τὴν πάροδον τοῦ χρόνου.

Τόσον τὸ νιτρικὸν ὄξύ (ἀραιὸν ἢ πυκνὸν) ὅσον καὶ τὸ πυκνὸν
θερμὸν θειικὸν ὄξύ διαλύουν τὸν ἄργυρον :



Ὁ ἄργυρος εἶναι ἀπρόσβλητος ὑπὸ τῆς ἀμμωνίας, τῶν τετη-
γμένων καυστικῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν διαλυμάτων αὐτῶν.

Χρήσεις. Ὁ μεταλλικὸς ἄργυρος χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατα-
σκευὴν νομισμάτων, κοσμημάτων, ἀντικειμένων τέχνης καὶ οἰκιακῶν
σκευῶν. Ὁ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιούμενος ἄργυρος οὐδέποτε εἶναι
καθαρὸς ἀλλὰ κρᾶμα αὐτοῦ μετὰ χαλκοῦ, νικελίου ἢ ψευδαργύρου.
Οὔτω τὸ σύνηθες κρᾶμα νομισμάτων ἀργύρου ἀποτελεῖται ἐκ
50% Ag - 40% Cu - 5% Ni - 5% Zn, ἐνῶ τὸ κρᾶμα κοσμημάτων ἐξ
92,5% Ag καὶ 7,5% Cu. Ἡ προσθήκη τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸν ἄργυρον
τὸν καθιστᾷ περισσότερον σκληρόν, εὐτηκτον καὶ εὐχυτον. Ἡ εἰς
εὐγενῆ μέταλλα περιεκτικότης τῶν κραμάτων ἐκφράζεται ἐπὶ τοῖς
χιλίοις. Οὔτω τὰ ἀργυρᾶ κοσμήματα εἶναι περιεκτικότητος 900 -
950 0/100, τὰ δὲ ἀργυρᾶ σκευῆ 800 0/100 εἰς ἄργυρον.

Ὁ ἄργυρος χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τὴν κατασκευὴν κατό-

πτρων, εις τήν γαλβανοπλαστικήν δι' έπαργυρώσεις, διά τήν παρασκευήν τών άλμάτων του, ώρισμένα τών όποιων χρησιμοποιούνται εις τήν φωτογραφικήν. Τέλος εις τήν ιατρικήν χρησιμοποιούνται διάφορα παρασκευάσματα κολλοειδοϋς άργύρου υπό τό όνομα Protagol, Collargol, Argol ως άντισηπτικά.

Κατασκευή κατόπτρων άργύρου. Άμμωνιακά διαλύματα νιτρικού άργύρου (AgNO_3) περιέχοντα έν διαλύσει τόν άργυρον υπό τήν μορφήν τών συμπλόκων άμμωνιακών ίόντων $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ δύνανται νά όξειδώσουν πλείστας όργανικάς ένώσεις, ως π.χ. γλυκόζην, τρυγικόν άμμώνιον κ.ά. Κατά τās όξειδώσεις αύτάς ό άργυρος άνάγεται πρós μεταλλικόν άργυρον, εάν δέ ή αναγωγή του άργυρούχου διαλύματος γίνη έντός ύαλίνου δοχείου ή έν έπαφή με ύαλίνην πλάκα άποβάλλεται λαμπρόν μεταλλικόν κάτοπτρον άργύρου.

Έπαργύρωσις (γαλβανοπλαστική). Παλαιότερον ή έπικάλυψις μεταλλικών άντικειμένων (έκ χαλκού, όρειχάλκου κ.ά.) υπό λεπτότατου στρώματος μεταλλικού άργύρου έγινετο κατά τās άκολουθούς μεθόδους:

α) Δι' έπιθέσεως επί του πρós έπαργύρωσιν άντικειμένου λεπτού φύλλου έξ άργύρου και συμπίσεως εις ύψηλήν θερμοκρασίαν.

β) Διά καλύψεως του άντικειμένου υπό άμαλάματος άργύρου και έλαφράς έν συνεχεία πυρώσεως, όπότε άφίπταται ό ύδράργυρος και παραμένει λεπτόν στρώμα έξ άργύρου.

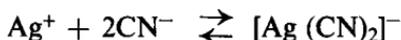
γ) Δι' ίσχυράς τριβής παρουσία ύδατος του πρós έπαργύρωσιν άντικειμένου διά μίγματος άποτελουμένου έκ προσφάτως καταβυθισθέντος χλωριούχου άργύρου, χλωριούχου νατρίου, κιμωλίας και άνθρακικού καλίου.

δ) Τά πρós έπαργύρωσιν άντικείμενα έκαθαρίζοντο διά διαλύματος νιτρικού όξέος, έν συνεχεία έφέροντο επί χρονικόν διάστημα έντός ζέοντος διαλύματος χλωριούχου άργύρου εις ύποθειώδες νάτριον και κατόπιν έτρίβοντο διά κιμωλίας.

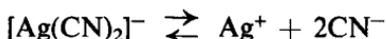
Αί άνωτέρω μέθοδοι έχουν άντικατασταθή υπό τής γαλβανικής έπαργυρώσεως.

Κατά τήν ήλεκτρολυτικήν έναπόθεσιν μεταλλικού άργύρου έκ διαλυμάτων νιτρικού άργύρου ό άργυρος άποτίθεται εις χονδροκοκώδη άνώμαλον έπίστρωσιν. Άντιθέτως, εάν ή έναπόθεσις πραγματοποιήται έκ διαλυμάτων άργύρου, που περιέχουν έλαχίστην συγκέν-

τρωσιν Ιόντων άργύρου, τότε αυτή είναι λίαν συνεκτική και στυλπνή. Τοῦτο έπιτυγχάνεται διά τής χρησιμοποιήσεως κατά τήν έπαργύρωσιν διαλυμάτων άργύρου προερχομένων εκ τής προσθήκης περισσειάς κυανιούχου καλίου (KCN) εις διάλυμα νιτρικού άργύρου, όποτε ό άργυρος μετατρέπεται εις τό λίαν σταθερόν άργυροκυανιοῦχον σύμπλοκον αυτού :



τό όποϊον δίσταται έλάχιστα πρós Ιόντα άργύρου και Ιόντα κυανίου :



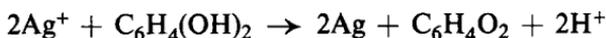
μέ αποτέλεσμα ή συγκέντρωσις τών έλευθέρων Ιόντων άργύρου εις τό διάλυμα νά είναι πάρα πολύ μικρά.

Τά πρós έπαργύρωσιν άντικείμενα τοποθετοῦνται εις τήν κάθοδον τοῦ ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ένῶ ώς άνοδος χρησιμοποιοῦνται πλάκες καθαροῦ άργύρου. Κατά τήν δίοδον τοῦ ρεύματος τά Ιόντα άργύρου τοῦ διαλύματος αποτίθενται εις τήν κάθοδον, ένῶ τά Ιόντα κυανίου οδεύουν πρós τήν άνοδον, αποθέτουν τό φορτίον των και προσβάλλουν τόν άργυρον πρós κυανιοῦχον άργυρον, ό όποϊος ὑπό τής περισσειάς τών Ιόντων κυανίου τοῦ διαλύματος μετατρέπεται πρós τό σύμπλοκον άργυροκυανιοῦχον Ιόν. Οὔτω διατηρεΐται καθ' όλην τήν διάρκειαν τής ηλεκτρολύσεως λίαν περιωρισμένη ή συγκέντρωσις τών Ιόντων άργύρου.

12.5 Φωτογραφική.

Στηρίζεται εις τήν ευαισθησίαν εις τό φῶς ώρισμένων μεταλλικών αλάτων και ίδια τών άλογονούχων αλάτων τοῦ άργύρου.

Τά συνήθη φωτογραφικά φίλμς περιέχουν αίώρημα βρωμιούχου άργύρου εις ζελατίαν. Κατά τήν έκθεσιν αυτών εις τό φῶς σχηματίζεται άόρατος είκων, πιθανῶς εκ τής αναγωγής πρós μεταλλικόν άργυρον τών Ιόντων άργύρου τοῦ άλατος, επί τών όποϊων προσπίπτει τό φῶς. Η άόρατος αυτή είκων έν συνεχεία *εμφανίζεται* διά τής έμβαπτίσεως τοῦ φίλμ έντός αναγωγικοῦ διαλύματος, π.χ. ὑδροκινόνης ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), τό όποϊον είναι Ικανόν νά αναγάγη πρós μεταλλικόν άργυρον μόνον τούς κόκκους τοῦ βρωμιούχου άργύρου τοῦ φίλμ, οι όποϊοι φέρουν πυρήνας μεταλλικοῦ άργύρου προελθόντος εκ τής προαναφερθείσης επιδράσεως τοῦ φωτός :



Τοιουτοτρόπως δημιουργείται μία άρνητική εικόνα, ή όποια σταθεροποιείται εις τὸ φῶς διὰ στερεώσεώς της, δηλαδή διὰ τῆς διαλύσεως τοῦ μὴ ἀναχθέντος βρωμιούχου ἀργύρου (ὁ ὅποιος ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι εὐπαθὴς εἰς τὸ φῶς) ὑπὸ διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):



Τὸ φιλμ κατόπιν πλύνεται καλῶς διὰ νὰ ἀπομακρυνθῆ τελείως τὸ ὑποθειῶδες νάτριον καὶ στεγνώνεται.

Ἡ θετική εἰκὼν λαμβάνεται δι' ἐκθέσεως τοῦ ἀρνητικοῦ φιλμ (ἢ πλακὸς) εἰς τὸ φῶς, ἀφοῦ προηγουμένως καλυφθῆ ὑπὸ καταλλήλου φωτογραφικοῦ χάρτου. Ὁ χάρτης οὗτος φέρει στρῶμα βρωμιούχου ἀργύρου (ἢ χλωριούχου ἀργύρου εὐαισθητοποιηθέντος διὰ κιτρικοῦ ἀργύρου). Μετὰ τὴν ἐκθεσιν εἰς τὸ φῶς, ἡ λαμβανομένη θετική εἰκὼν πλύνεται ὑπὸ διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου πρὸς διάλυσιν τοῦ μὴ προσβληθέντος ὑπὸ τοῦ φωτὸς βρωμιούχου νατρίου. Ἐπειδὴ ἡ οὕτω λαμβανομένη εἰκὼν ἔχει χρῶμα καστανέρυθρον ὄχι εὐχάριστον, ἐμβαπτίζεται ἐντὸς διαλύματος χλωριούχου χρυσοῦ (AuCl_3) ἢ χλωριοχρυσικοῦ καλίου ($\text{KAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ἢ ἐντὸς χλωριολευκοχρυσικοῦ καλίου (K_2PtCl_4), διὰ τῶν ὁποίων ἡ φωτογραφία ἀποκτᾶ ὠραῖον καστανὸν ἢ φαιὸν (γκρίζο) χρῶμα λόγῳ καλύψεως τοῦ ἀργύρου τῆς εἰκόνος ὑπὸ τοῦ χρυσοῦ ἢ λευκοχρῦσου:



Δι' ἐκπλύσεως ἐκ νέου τῆς φωτογραφίας διὰ διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου ἀπομακρύνεται ὁ σχηματισθεὶς χλωριούχος ἄργυρος.

12.6 Χρυσός (Au).

Ἱστορικόν. Ὁ χρυσός εἶναι πιθανῶς τὸ παλαιότερον γνωστὸν μέταλλον ἀπὸ τῆς προϊστορικῆς ἐποχῆς. Ἔχουν δὲ εὐρεθῆ κοσμήματα ἀπὸ χρυσὸν τῆς νεολιθικῆς ἐποχῆς. Παραστάσεις χαραγμέναι ἐπὶ αἰγυπτιακῶν μνημείων χρονολογούμεναι ἀπὸ τοῦ 2500 π.Χ. ἀναφέρονται εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ χρυσοῦ δι' ἐκπλύσεως χρυσοφόρων ἄμμων καὶ εἰς τὴν μετέπειτα κάθαρσιν αὐτοῦ διὰ τήξεως. Ὁ μῦθος τοῦ χρυσο-

μάλλον δέρατος έχει πιθανώς την προέλευσίν του εις την χρῆσιν, κατά την ἀρχαιότητα, τῆς δορᾶς εις τὰς ὄχθας ποταμῶν φερόντων χρυσοφόρους ἄμμους διὰ τὴν κατακράτησιν τῶν κόκκων τοῦ χρυσοῦ κατά τὴν ροὴν τοῦ ὕδατος.

Προέλευσις. Ὁ χρυσὸς ἀπαντᾷ κατὰ κανόνα αὐτοφυῆς περιέχων ἄργυρον ἀπὸ 0,4 ἕως 35%. Ὁ αὐτοφυῆς χρυσὸς ἀνεύρισκεται κυρίως εἰς λεπτότατα ψήγματα ἐντὸς χαλαζιακῶν πετρωμάτων, κατὰ τὴν ἀποσάθρωσιν τῶν ὁποίων μεταφέρεται ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ ἀποτίθεται λόγω τοῦ βάρους του ἐντὸς τῆς ἄμμου τῶν ποταμῶν. Ὁ χρυσὸς ἀπαντᾷ ἐπίσης ὡς πρόσμιξις εἰς ἄλλα μέταλλα, ὡς π.χ. εἰς τὸν χαλκὸν καὶ μόλυβδον, λόγω τῆς παρουσίας του εἰς τὰ θειοῦχα ὀρυκτὰ ἐκ τῶν ὁποίων ἐξάγονται τὰ μέταλλα ταῦτα, λαμβάνεται δὲ ὡς παραπροϊὸν κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν κάθαρσιν τῶν μετάλλων τούτων.

Ἐνίοτε ὁ χρυσὸς ἀπαντᾷ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν τελλουριούχων ἐνώσεων, ὡς ὁ συλβανίτης (AuAgTe_2). Τέλος σημαντικαὶ ποσότητες χρυσοῦ μεταφέρονται διὰ τῶν ποταμῶν εἰς τὴν θάλασσαν, τὸ ὕδωρ τῆς ὁποίας περιέχει ἀναλόγως τῆς περιοχῆς 0,01 ἕως 0,05 mg Au ἀνὰ m^3 ὕδατος.

Ἐξαγωγή. Ὁ χρυσὸς ἐξάγεται κατὰ τὰς ἀκολουθοῦσας μεθόδους:

α) *Διὰ μηχανικῆς κατεργασίας.* Κατ' αὐτὴν τὰ χρώματα τῶν χρυσοφόρων προσχώσεων συντρίβονται καὶ ἐξακοντίζεται ἐπ' αὐτῶν ὕδωρ, τὸ ὁποῖον παρασύρει τοὺς κόκκους χρυσοῦ μετὰ ποσότητος ἄμμου. Διὰ διαβιβάσεως τοῦ ρεύματος τοῦ ὕδατος μέσω καταλλήλων ξυλίνων σκαφῶν ὁ χρυσὸς ὡς βαρύτερος καθιζάνει, ἐνῶ ἡ ἐλαφροτέρα ἄμμος παρασύρεται. Ὁ χρυσὸς ἐν συνεχείᾳ ἀποχωρίζεται τῶν ἀκαθαρσιῶν, αἱ ὁποῖαι τὸν συνοδεύουν, δι' ἀμαλγαμώσεως. Ἡ μέθοδος αὕτη πάντως εἶναι ἀντιοικονομικὴ λόγω τοῦ ὅτι τὸ ρεῦμα τοῦ ὕδατος παρασύρει τοὺς πολὺ λεπτοὺς κόκκους χρυσοῦ.

β) *Δι' ἀμαλγαμώσεως.* Τὰ χρυσοφόρα πετρώματα λειοτριβοῦνται καὶ ὑφίστανται κατεργασίαν μὲ ὑδράργυρον, ὅποτε τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ χρυσοῦ μετατρέπεται εἰς ἀμάλαμα, ἐκ τοῦ ὁποίου δι' ἀποστάξεως ἀπομακρύνεται ὁ ὑδράργυρος καὶ παραμένει ὁ μεταλλικὸς χρυσός. Ἡ ἐργασία τῆς ἀμαλγαμώσεως ἐπαναλαμβάνεται συνήθως διὰ δευτέραν καὶ τρίτην φορὰν πρὸς παραλαβὴν τοῦ συνόλου τοῦ χρυσοῦ.

γ) *Διὰ χλωρίσεως.* Ἐφαρμόζεται κυρίως εἰς πεφρυγμένα με-

ταλλεύματα. Συνίσταται εις τήν διαβίβασιν αερίου χλωρίου, ὁπότε ὁ περιεχόμενος χρυσός μετατρέπεται εις χλωριούχον χρυσόν (AuCl_3), ὁ ὁποῖος ἀπομακρύνεται διὰ διαλύσεως εις τὸ ὕδωρ καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀνάγεται πρὸς μεταλλικὸν χρυσὸν διὰ τῆς προσθήκης δισθενοῦς θειικοῦ σιδήρου :



ἢ διηθεῖται τὸ διάλυμα τοῦ χλωριούχου χρυσοῦ μέσω στρώματος ξυλάνθρακος, ὁπότε ὁ χρυσός συγκρατεῖται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ξυλάνθρακος. Διὰ καύσεως ἐν συνεχείᾳ αὐτοῦ παραμένει εις τήν τέφραν του ὁ μεταλλικὸς χρυσός.

δ) *Διὰ καταργασίας μετὰ κυανιούχων.* Κατὰ τήν μέθοδον ταύτην, διὰ τῆς ὁποίας ἐξάγεται τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τοῦ χρυσοῦ, τὰ κονιοποιηθέντα καλῶς χρυσοῦχα ὄρυκτά ὑφίστανται καταργασίαν μετ' ἀραιοῦ διαλύματος (0,35%) κυανιούχου καλίου ἢ νατρίου παρουσία ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου, ὁπότε ὁ χρυσός διαλύεται πρὸς σύμπλοκον κυανιούχων :



Ἐκ τοῦ προκύπτοντος διαλύματος καταβυθίζεται μεταλλικὸς χρυσός διὰ διαβίβάσεως μέσω ξυλίνου δοχείου περιέχοντος τορνεύματα ψευδαργύρου :



Ἐν τῇ ἀντιδράσει ψευδαργυρὸς διαλύεται ὑπὸ ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος, παραμένει δὲ ὁ χρυσός, ὁ ὁποῖος πλύνεται, ξηραίνεται καὶ τήκεται μετατρέπόμενος εἰς μεταλλικὸν χρυσὸν περιεκτικότητος 85 ἕως 90%.

Κάθαρσις τοῦ χρυσοῦ. Ὁ κατὰ τὰς ἀνωτέρω μεθόδους λαμβανόμενος χρυσός περιέχει συνήθως σημαντικὰ ποσὰ ἀργύρου καὶ μικρὰς ποσότητες ἄλλων μετάλλων. Οὗτος δύναται νὰ καθαρῶσθῃ δι' ἠλεκτρολύσεως ἢ διὰ καταργασίας μετὰ χλωρίου.

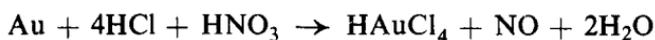
Κατὰ τήν ἠλεκτρολυτικὴν μέθοδον ὁ πρὸς κάθαρσιν χρυσός ἀποτελεῖ τὴν ἀνοδον, ἐνῶ ἡ κάθοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ πλάκα καθαρῶν χρυσοῦ. Ὡς ἠλεκτρολυτικὸν δὲ λουτρὸν χρησιμοποιεῖται διάλυμα (2,5 ἕως 6%) χλωριούχου χρυσοῦ ἐντὸς ἀραιοῦ (2 ἕως 5%) ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Κατὰ τήν χλωρίωσιν διαβιβάζεται μέσω τοῦ τετηγμένου πρὸς κάθαρσιν μετάλλου ἀέριον χλώριον, ὁπότε ὁ περιεχόμενος ἄργυρος καὶ αἱ ἄλλαι μεταλλικαὶ προσμίξεις μετατρέπονται πρὸς χλωριούχους ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἢ εἶναι πτητικαὶ ἢ (ὡς ὁ χλωριούχος ἄργυρος) ἐπιπλέουν τοῦ τετηγμένου μετάλλου καὶ ἀπομακρύνονται. Ὁ μεταλ-

λικός χρυσός μένει ανέπαφος κατὰ τὴν χλωρίωσιν, καθ' ὅσον αἱ χλωριοῦχοι ἐνώσεις του διασπῶνται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τήξεως τοῦ χρυσοῦ (1100° C περίπου).

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Ὁ χρυσός εἶναι λαμπρόν, κιτρίνου χρώματος μέταλλον, λίαν ἑλατὸν καὶ ὄλκιμον, εἶδ. βάρους 19,3, τηκόμενον εἰς 1063° C καὶ ζέον εἰς 2160° C. Δύναται νὰ μετατραπῆ εἰς λεπτότατα φύλλα πάχους μόλις 0,0001 mm, μέσω τῶν ὁποίων διαφαίνεται τὸ φῶς μετὰ πρασίνης χροιάς, καὶ εἰς λεπτότατα σύρματα (1 g χρυσοῦ δύναται νὰ μετατραπῆ εἰς σύρμα μήκους μεγαλυτέρου τῶν 3000 m).

β) *Χημικαί.* Ὁ χρυσός δὲν προσβάλλεται ἀκόμη καὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου. Δὲν διαλύεται εἰς τὰ ὀξέα. Τὸ βασιλικὸν ὕδωρ τὸν μετατρέπει εἰς χλωριοχρυσικὸν ὀξύ (H₂AuCl₄) :



Εἶναι ἀπρόσβλητος ὑπὸ τοῦ θείου. Δὲν προσβάλλεται ἐπίσης ὑπὸ τοῦ τετηγμένου χλωρικοῦ καλίου, ἐνῶ προσβάλλεται ὑπὸ τῶν τετηγμένων καυστικῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν τετηγμένων νιτρικῶν ἀλάτων. Προσβάλλεται ταχέως ὑπὸ τοῦ χλωρίου καὶ βρωμίου εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν καὶ διαλύεται εἰς τὰ διαλύματα κυανιοῦχων ἀλκαλίων παρουσία ἀέρος.

Ὁ χρυσός σχηματίζει δύο σειρὰς ἐνώσεων, τοῦ μονοσθενοῦς καὶ τοῦ τρισθενοῦς χρυσοῦ.

Χρήσεις. Λόγω τῆς μαλακότητός του (σκληρότης 2,5) ὁ χρυσός χρησιμοποιεῖται σχεδὸν πάντοτε ὑπὸ μορφὴν κραμάτων. Καθαρὸς χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν φύλλων χρυσοῦ καὶ τὴν παρασκευὴν τῶν ἀλάτων του, δι' ἐπιχρυσώσεις αἱ ὁποῖαι πραγματοποιοῦνται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰς ἐπαργυρώσεις. Ἡ ἀναλογία τοῦ χρυσοῦ ἐντὸς τῶν κραμάτων του (κυρίως μετὰ τοῦ χαλκοῦ καὶ ἀργύρου) ἐκφράζεται εἰς καράτια. Ὁ καθαρὸς χρυσός εἶναι 24 καρατίων. Τὰ καράτια δηλαδὴ ἀντιπροσωπεύουν τὰ μέρη βάρους καθαροῦ χρυσοῦ τὰ περιεχόμενα εἰς 24 μέρη βάρους τοῦ κράματος αὐτοῦ. Οὕτω χρυσός 12, 14, 18 καὶ 22 καρατίων περιέχει ἀντιστοίχως 50%, 58,3%, 75% καὶ 90% κατὰ βῆρος καθαρὸν χρυσόν. Τὰ κράματα τοῦ χρυσοῦ εἶναι σκληρότερα τοῦ καθαροῦ χρυσοῦ, τὸ δὲ χρῶμα των ποικίλλει ἀναλόγως τοῦ μετάλλου μετὰ τοῦ ὁποῖου ἀποτελεῖ κράμα. Οὕτως ὁ

ἄργυρος καθιστᾶ τὸ κίτρινον χρῶμα τοῦ χρυσοῦ ἀνοικτότερον, ὃ δὲ χαλκὸς τὸ καθιστᾶ περισσότερο ἐρυθρόν. Ἡ περιεκτικότης τῶν κραμάτων τοῦ χρυσοῦ εἰς χρυσὸν ἀνευρίσκεται ἐμπειρικῶς διὰ τῆς παρατηρήσεως τῆς ἐπιδράσεως διαλύματος νιτρικοῦ ὀξέος (εἶδ. βάρους 1,36) ἐπὶ τῆς γραμμῆς, τὴν ὁποῖαν ἀφίνει τὸ κρᾶμα χρυσοῦ προστριβόμενον ἐπὶ σκληροῦ μελανοῦ λίθου (λυδίας λίθου).

Τὸ ἥμισυ περίπου τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς χρυσοῦ (1000 τόννοι περίπου ἑτησίως) καταλήγει εἰς τὰ θησαυροφυλάκια τῶν τραπεζῶν ὡς ἀντίκρουσμα τοῦ κυκλοφοροῦντος χαρτονομίσματος. Τὸ ὑπόλοιπον τοῦ χρυσοῦ χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς τὴν κοσμηματοποιίαν, τὴν κατασκευὴν νομισμάτων, τὴν ὀδοντοτεχνικὴν καὶ τὴν παρασκευὴν τῶν ἀλάτων του, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται κυρίως εἰς τὴν γαλβανοπλαστικὴν, τὴν φωτογραφικὴν καὶ τὴν χρῶσιν τῆς ὑάλου.

ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ — ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ — ΧΡΩΜΙΟΝ — ΜΑΓΓΑΝΙΟΝ

13 · 1 Ψευδάργυρος (Zn).

Ίστορικόν. Ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν κραμάτων του μετὰ τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ κασσιτέρου (ὀρείχαλκος) ἦτο γνωστὸς ἀπὸ παλαιότητας ἐποχῆς. Ἡ χρῆσις δὲ τῶν κραμάτων τούτων ἀναφέρεται ὑπὸ τοῦ Ὀμήρου. Τὸ ὀξειδίου τοῦ ψευδαργύρου ἦτο γνωστὸν εἰς τοὺς Ἄραβας. Ὁ Στράβων ἀναφέρει τὸν ψευδάργυρον ὡς *ψευδῆ ἄργυρον* καὶ περιγράφει τὴν ἐξαγωγήν αὐτοῦ ἐκ τοῦ ὀξειδίου του διὰ θερμάνσεως μετ' ἀνθρακος. Εἶναι ἐπίσης πιθανὸν ὅτι ἡ ἐξαγωγή τοῦ ψευδαργύρου ἐγένετο εἰς Κίναν ἀπὸ παλαιότητας ἐποχῆς. Κατὰ τὸν Παράκελσον ὁ ψευδάργυρος εἰσῆχθη εἰς τὴν Δύσιν ἐκ Κίνας κατὰ τὸν 13ον αἰῶνα. Διὰ πρώτην φοράν παρεσκευάσθη ἐν Εὐρώπῃ εἰς Ἀγγλίαν (1730) ἐκ τοῦ σμιθσονίτου.

Προέλευσις. Ὁ ψευδάργυρος δὲν ἀπαντᾷ ἐλεύθερος εἰς τὴν φύσιν. Τὰ κυριώτερα ὄρυκτά του εἶναι ὁ σφαλερίτης (ZnS), παρουσιάζομενος συνήθως ὡς ἐρυθρὸς, κίτρινος ἢ φαιὸς λόγω προσμίξεων σιδήρου, ὁ σμιθσονίτης ἢ καλαμίνα (ZnCO₃), ὁ ζιγκίτης (ZnO), ὁ βιλλεμίτης (Zn₂SiO₄) κ.ἄ.

Τὰ σημαντικώτερα κοιτάσματα ψευδαργύρου εὐρίσκονται εἰς Η. Π. Ἀμερικῆς, Βέλγιον, Σιλεσίαν, Καναδᾶν, Ροδεσίαν κ.ἄ.

Παρασκευή. Ὁ ψευδάργυρος ἐξάγεται ἐκ τῶν ὄρυκτῶν του διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀποστάξεως καὶ διὰ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς μεθόδου.

α) *Μέθοδος ἀποστάξεως.* Κατ' αὐτὴν τὰ ὄρυκτά τοῦ ψευδαργύρου, κυρίως ὁ σφαλερίτης καὶ σμιθσονίτης, μετὰ τὸν ἐμπλουτισμὸν των δι' ἐπιπλεύσεως ὑφίστανται φρῦξιν, ἐνῶ λαμβάνεται πρόνοια, ὥστε νὰ σχηματισθῆ μόνον ὀξειδίου τοῦ ψευδαργύρου καὶ ὄχι θεικὸς ψευδάργυρος (προκειμένου περὶ σφαλερίτου):



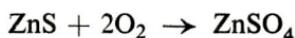
καὶ



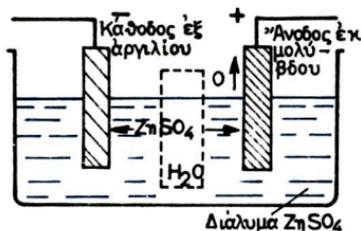
Τὸ σχηματιζόμενον ὀξειδίου ψευδαργύρου ἀναμιγνύεται μετ' ἀν-

θρακος και θερμαίνεται εις 1200^o C εντός σωλήνων, όποτε λαμβάνει χώραν αναγωγή του όξειδίου προς μεταλλικόν ψευδάργυρον, ό όποίος άποσταζει και συμπυκνουται εντός ύποδοχέων είτε προς ύγρον ψευδάργυρον είτε προς κόνιν ψευδαργύρου αναλόγως της θερμοκρασίας συμπυκνώσεως (σχ. 13.1 α).

β) Ήλεκτρολυτική μέθοδος. Κατά την μέθοδον αυτήν, προκειμένου περι σφαλερίτου, ούτος ύφίσταται φρύξιν κατά τρόπον ώστε ό ψευδάργυρος να μετατραπή κατά τό μέγιστον δυνατόν εις θεικόν ψευδάργυρον :



Τό προϊόν της φρύξεως διαλύεται έν συνεχεία εις άραιόν θεικόν όξύ και μετατρέπεται τοιουτοτρόπως εις θεικόν άλας και τό ταυτοχρόνως κατά την φρύξιν σχηματισθέν όξειδιον του ψευδαργύρου. Τό προϊόν της διαλύσεως έξουδετερουται με την προσθήκη γάλακτος άσβέστου, τό όποίον καταβυθίζει τον σίδηρον και άργίλιον (τά όποία

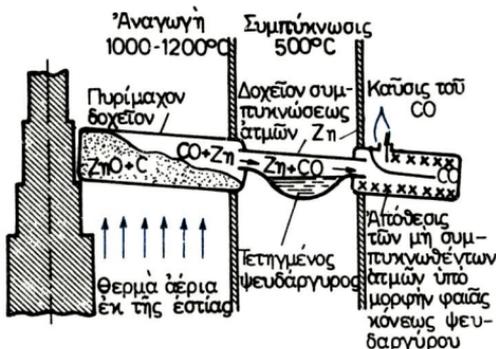


Σχ. 13.1 β.

Ήλεκτρολυτική έξαγωγή του ψευδαργύρου.

δου μέν πλακός άργιλίου, άνόδου δέ πλακός μολύβδου (σχ. 13.1 β).

Ή ήλεκτρολυτική μέθοδος χρησιμοποιείται σήμερα εύρύτατα λόγω του ότι παρέχει ψευδάργυρον μεγίστης καθαρότητας(99,999%),



Σχ. 13.1 α.

Τμήμα καίνου έξαγωγής ψευδαργύρου εκ του όξειδίου του ψευδαργύρου δι' αναγωγής δι' άνθρακος.

ή όποία δέν δύναται νά έπιτευχθή βιομηχανικῶς δι' άλλα μέταλλα.

Ίδιότητες. Φυσικά. Ὁ ψευδάργυρος εἶναι λευκοκυανίζον μέταλλον κρυσταλλικῆς ὕφης, εἶδ. βάρους 7,14, τηκόμενον εἰς 419,40 C καί ζέον εἰς 907⁰ C. Εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι σκληρός καί εὐθραυστος. Μεταξὺ 100 ἕως 150⁰ C καθίσταται ἔλατὸς καί ὀλκιμος δυνάμενος νά ὑποστῆ κατεργασίαν διὰ σφυρηλατήσεως καί νά μετατραπῆ εἰς φύλλα, ἐνῶ εἰς ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν (200 ἕως 300⁰ C) καθίσταται ἔκ νέου σκληρός καί τόσον εὐθραυστος, ὥστε δύναται νά κοινοποιηθῆ.

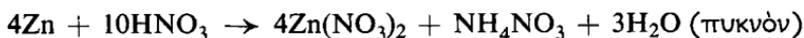
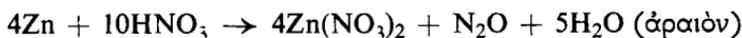
β) *Χημικά.* Ὁ ἄηρ προσβάλλει ἐλάχιστα τόν ψευδάργυρον λόγω τοῦ ὅτι σχηματίζεται ἀρχικῶς στρῶμα ἐκ βασικοῦ ἀνθρακικοῦ ψευδαργύρου ($ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$), τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ προστατευτικὸν ἐπίστρωμα ἐναντι περαιτέρω προσβολῆς αὐτοῦ. Ὁ ξηρὸς ἄηρ ἀπηλλαγμένος διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος δέν τόν προσβάλλει. Δι' ἰσχυρᾶς θερμάνσεως εἰς τὸν ἀέρα καίεται μὲ ὑποπράσινον λευκὴν φλόγα πρὸς νέφος ὀξειδίου τοῦ ψευδαργύρου (*Lana Philosophica* ἢ *χνοῦς φιλοσόφων*). Τὸ ὄξειδιον τοῦ ψευδαργύρου σχηματίζεται ἐπίσης διὰ θερμάνσεως ψευδαργύρου εἰς ρεῦμα ὕδρατμῶν. Παρὰ τὸ ὅτι εἶναι λίαν ἠλεκτροθετικὸν μέταλλον εὐρισκόμενος εἰς λίαν καθαρὰν κατάστασιν, ὁ ψευδάργυρος δέν ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ὕδατος καί τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων τῶν ὀξέων. Παρουσία ὅμως ἀκαθαρσιῶν εἰς αὐτὸν ἢ διὰ προσθήκης στεγόνος διαλύματος θειικοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ διάλυμα τοῦ ὀξέος ὁ ψευδάργυρος διαλύεται ζωηρῶς, π.χ.



Μετὰ τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος παρέχει θειικὸν ψευδάργυρον καί διοξειδιον τοῦ θείου :



Τόσον τὸ ἀραιὸν ὅσον καί τὸ πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ διαλύουν τόν ψευδάργυρον πρὸς τὸ νιτρικὸν ἄλας αὐτοῦ :



Ὁ ψευδάργυρος διαλύεται εἰς τὰ θερμὰ διαλύματα τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων παρέχων ψευδαργυρικὰ ἄλατα καί ὕδρογόνον :



Έν θερμῷ ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μὲ τὸ χλώριον παρέχων χλωριοῦχον ψευδάργυρον καὶ μὲ τὸ θεῖον θειοῦχον ψευδάργυρον, ἐνῶ δὲν ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μὲ τὸ ὕδρογόνον, τὸν ἀνθρακα καὶ τὸ ἄζωτον.

Χρήσεις. Ἡ πλέον σημαντικὴ χρῆσις τοῦ ψευδαργύρου συνίσταται εἰς τὴν ἐπιψευδαργύρωσιν σιδηρῶν φύλλων (*γαλβανισμένοι λαμαρίναι*). Αὕτη πραγματοποιεῖται διὰ τῆς ἐμβαπτίσεως τῶν φύλλων ἢ συρμάτων ἐκ σιδήρου ἐντὸς τετηγμένου ψευδαργύρου ἢ ἠλεκτρολυτικῶς, ὅποτε ὁ πρὸς γαλβανισμόν σιδηρὸς τοποθετεῖται εἰς τὴν κάθοδον, εἰς τὴν ἄνοδον τοποθετεῖται ψευδάργυρος, τὸ δὲ ἠλεκτρολυτικὸν λουτρὸν ἀποτελεῖται ἐκ διαλύματος θειικοῦ ψευδαργύρου. Ὁ γαλβανισμὸς τοῦ σιδήρου ἀποβλέπει εἰς τὸ νὰ προφυλάξῃ αὐτὸν ἔναντι τῆς σκωριάσεως καθ' ὅσον, ὡς ἀνεφέρθη, ὁ ψευδάργυρος εἶναι σταθερὸς ἔναντι τῶν ἀτμοσφαιρικῶν ἐπιδράσεων.

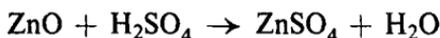
Ὁ ψευδάργυρος χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν μεταλλουργίαν τοῦ ἀργύρου (πρὸς παραλαβὴν αὐτοῦ ἐκ τοῦ κράματός του μετὰ τοῦ μολύβδου), εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ χρυσοῦ (διὰ τὴν ἀνάκτησιν αὐτοῦ ἐκ τῶν συμπλόκων κυανιοῦχων διαλυμάτων του), εἰς τὴν κατασκευὴν ἠλεκτρικῶν στοιχείων, διὰ τὴν καθοδικὴν προστασίαν μεταλλικῶν κατασκευῶν καὶ εἰς τὴν κατασκευὴν διαφόρων κραμάτων του, ὡς ὁ ὀρείχαλκος (Cu - Zn), ὁ γερμανικὸς ἄργυρος (Cu - Zn - Ni) κ.ἄ. Σημαντικαὶ ποσότητες, τέλος, τοῦ ψευδαργύρου μετατρέπονται εἰς ὀξειδιον τοῦ ψευδαργύρου, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εὐρέως ὡς λευκὸν χρῶμα.

13·2 Όξειδιον του ψευδαργύρου (ZnO).

Ἄπαντ' εἰς τὴν φύσιν ὡς ὀρυκτὸν ζιγκίτης. Παρασκευάζεται βιομηχανικῶς εἰς μεγάλην κλίμακα διὰ τῆς καύσεως ἀτμῶν ψευδαργύρου. Δύναται ἐπίσης νὰ παρασκευασθῇ διὰ τῶν γενικῶν μεθόδων παρασκευῆς τῶν μεταλλικῶν ὀξειδίων (πύρωσις ἀνθρακικῶν, νιτρικῶν, θειούχων, ὕδροξειδίων κ.ἄ.).

Ἀποτελεῖ λευκὴν κόνιν ἄμορφον, ἢ ὁποῖα διὰ θερμάνσεως μετατρέπεται εἰς κιτρίνην καὶ ἢ ὁποῖα διὰ ψύξεως μετατρέπεται ἐκ νέου εἰς λευκὴν.

Εἶναι ἐπαμφοτερίζον ὀξειδιον διαλυόμενον τόσον εἰς τὰ ὀξέα ὅσον καὶ εἰς τὰ καυστικά ἀλκάλια παρέχον ἅλατα ψευδαργύρου καὶ ψευδαργυρικά ἅλατα ἀντιστοίχως :



καί



Χρησιμοποιείται εύρεως ὡς λευκὸν χρῶμα εἰς ἀντικατάστασιν τοῦ λευκοῦ τοῦ μολύβδου, τοῦ ὁποῖου πλεονεκτεῖ κατὰ τὸ ὅτι δὲν ἀμαυροῦται εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν καὶ δὲν εἶναι δηλητηριῶδες. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν πλείστων πλαστικῶν προϊόντων ὡς ἐπιβαρυντικὸν τῆς μάζης αὐτῶν καθὼς καὶ εἰς τὴν ἰατρικὴν διὰ τὴν κατασκευὴν ἐπιδέσμων (elastoplaste).

13·3 Ύδράργυρος (Hg).

Ἱστορικόν. Ὁ ὑδράργυρος ἦτο γνωστὸς εἰς τὴν ἀρχαιότητα. Ἀναφέρεται ὑπὸ τοῦ Ἀριστοτέλους, Θεοφράστου καὶ Διοσκουρίδου, οἱ ὅποιοι περιγράφουν τὸν τρόπον ἀπομονώσεώς του ἐκ τοῦ κινναβάρους.

Οἱ ἀλχημισταὶ ἐχρησιμοποιοῦν τὸν ὑδράργυρον, τὸν ὁποῖον καὶ θεώρουν ὡς μόνιμον συστατικὸν τῶν μετάλλων. Κατὰ τὴν περιόδον τῆς ἰατροχημείας εἰσῆχθησαν τὸ πρῶτον πλείσται ἐνώσεις τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὴν ἰατρικὴν.

Προέλευσις. Ὁ ὑδράργυρος ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν ἐλεύθερος κατὰ μικρὰ ποσά, συνήθως ὑπὸ τὴν μορφήν σταγόνων ἔγκλειστος ἐντὸς ὄρυκτῶν καθὼς καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν ἀμαλαγμάτων. Τὸ κυριώτερον τῶν ὄρυκτῶν του, ἐκ τοῦ ὁποῖου καὶ ἐξάγεται ἀποκλειστικῶς, εἶναι τὸ κιννάβρι (HgS), τὸ ὁποῖον ἀπαντᾷ εἰς Ἰσπανίαν, Ἰταλίαν, Καλλιφόρναν, Μεξικόν, Περὺ, Κίναν, Ἰαπωνίαν. Κατὰ μικρὰ ποσὰ ἀπαντοῦν ἐπίσης ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις του (Hg₂Cl₂, Hg₂I₂).

Παρασκευή. Πρὸς ἐξαγωγήν τοῦ ὑδραργύρου τὸ κιννάβρι φρύσσεται εἰς ρεῦμα ἀέρος, ὅτε τοῦτο δὲν παρέχει ὀξειδιον ἀλλὰ μεταλλικὸν ὑδράργυρον :



Παλαιότερον ὁ ὑδράργυρος ἐξήγετο διὰ θερμάνσεως τοῦ κινναβάρους παρουσία μεταλλικοῦ σιδήρου ἢ ὀξειδίου τοῦ ἀσβεστίου, ὁπότε καὶ πάλιν ἐγίνετο ἀναγωγή τοῦ ὑδραργύρου πρὸς μεταλλικὸν ὑδράργυρον.

Σήμερον ὁ ὑδράργυρος ἐξάγεται κυρίως διὰ θερμάνσεως μίγματος καλῶς κονιοποιοθέντος ὄρυκτοῦ (HgS) καὶ ἀνθρακος ἐντὸς φρεατο-

καμίνων, εκ τῆς βάσεως τῶν ὁποίων ἐμφυσᾶται ἀήρ. Οἱ σχηματιζόμενοι ἀτμοὶ ὑδραργύρου ἐξέρχονται μετὰ τῶν ἀερίων ἐκ τῆς καμίνου καὶ συμπυκνοῦνται διὰ διαβιβάσεως αὐτῶν μέσω ὕδατος.

Ὁ ὡς ἄνω λαμβανόμενος ὑδράργυρος καθαρίζεται δι' ἀποστάξεως ἐντὸς σιδηρῶν δοχείων με ὀλίγην κιμωλίαν ἢ σίδηρον πρὸς διάσπασιν οἰασδήποτε ἐνώσεως ὑδραργύρου καὶ διηθήσεως ἐν συνεχείᾳ μέσω δέρματος. Εἰς τὸ ἐργαστήριον ὁ ὑδράργυρος δύναται νὰ καθαρισθῆ ἐκ τῶν μεταλλικῶν ξένων προσμίξεων, αἱ ὁποῖαι τὸν συνοδεύουν (Pb, Bi, Zn, Cu κ.ἄ.), διὰ διαβιβάσεώς του κατὰ σταγόνας μέσω σωλῆνος περιέχοντος ἀραιὸν νιτρικὸν ὀξύ (5%), εἰς τὸ ὁποῖον διαλύονται αἱ ἐν λόγῳ προσμίξεις, ἐνῶ ὁ ὑδράργυρος παραμένει ἀπρόσβλητος. Ἡ πλέον πάντως ἀποτελεσματικὴ μέθοδος καθάρσεως τοῦ ὑδραργύρου εἶναι ἡ ἀπόσταξις αὐτοῦ ὑπὸ κενόν.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Ὁ ὑδράργυρος εἶναι ἀργυρόχρουν μέταλλον ὑγρὸν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, εἰδ. βάρους 13,59, (τὸ βαρύτερον γνωστὸν ὑγρὸν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν). Τήκεται εἰς $-38,850^{\circ}\text{C}$ καὶ ζέει εἰς $357,250^{\circ}\text{C}$ πρὸς μονοατομικοὺς ἀτμούς, οἱ ὁποῖοι εἶναι δηλητηριώδεις.

β) *Χημικαί.* Εἰς τὸν ἀέρα ὁ ὑδράργυρος παραμένει ἀναλλοίωτος. Θερμαινόμενος ὁμως πλησίον τοῦ σημείου ζέσεώς του παρέχει ἐρυθρὸν ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου (HgO), τὸ ὁποῖον διὰ περαιτέρω θερμάνσεως εἰς τοὺς 4000°C διασπᾶται πρὸς μεταλλικὸν ὑδράργυρον.

Ὑπὸ τοῦ ὄζοντος ὀξειδοῦται ἐπιφανειακῶς εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν.

Ὁ μεταλλικὸς ὑδράργυρος εἶναι ἀπρόσβλητος ὑπὸ τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων τοῦ ὑδροχλωρικοῦ καὶ θειικοῦ ὀξέος καὶ τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων, ἐνῶ διαλύεται εὐκόλως εἰς τὸ θερμὸν πυκνὸν θειικὸν ὀξύ παρέχων θειικὸν ὑδράργυρον :



Εἰς τὸ ἀραιὸν νιτρικὸν ὀξύ ὁ ὑδράργυρος διαλυόμενος παρέχει ἀρχικῶς νιτρώδη ὑφιδράργυρον (Hg₂(NO₂)₂), ἐκ τοῦ ὁποίου διὰ περαιτέρω ἐπιδράσεως νιτρικοῦ ὀξέος λαμβάνεται διαδοχικῶς νιτρικὸς ὑφιδράργυρος (Hg₂(NO₃)₂), διάφορα βασικά νιτρικά ἅλατα τοῦ ὑδραργύρου καὶ τελικῶς νιτρικὸς ὑδράργυρος (Hg(NO₃)₂). Τὸ πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ τὸν μετατρέπει ἀπ' εὐθείας εἰς νιτρικὸν ὑδράργυρον. Εἰς τὸ

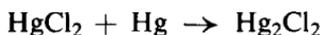
βασιλικόν ὕδωρ ὁ ὑδράργυρος διαλύεται εὐκόλως πρὸς χλωριούχον ὑδράργυρον (HgCl_2). Ὁ ὑδράργυρος ἀντιδρᾷ εὐκόλως μετὰ τῶν ἀλογόνων καὶ τοῦ θείου. Πλεῖστα μέταλλα διαλύονται εἰς τὸν ὑδράργυρον σχηματίζοντα ἀμαγάλματα, τὰ ὅποια συνήθως εἶναι ἐνώσεις τοῦ ὑδραργύρου μετὰ τοῦ ἐν διαλύσει μετάλλου. Ὁρισμένα ἀμαγάλματα εἶναι ὑγρά, ἐνῶ ἄλλα εἶναι στερεὰ καὶ σκληρά. Ὁ σίδηρος δὲν σχηματίζει ἀπ' εὐθείας ἀμάλαμα μετὰ τοῦ ὑδραργύρου, διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν ὁ ὑδράργυρος φυλάσσεται ἐντὸς σιδηρῶν δοχείων. Τὸ ἀμάλαμα σιδήρου λαμβάνεται διὰ κατεργασίας μεταλλικοῦ σιδήρου μετὰ χλωριούχου ὑδραργύρου.

Χρήσεις. Ὁ ὑδράργυρος χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἐξαγωγήν ἀργύρου καὶ χρυσοῦ (διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀμαλαγώσεως), εἰς τὴν κατασκευὴν ὀργάνων καὶ συσκευῶν (βαρόμετρα, θερμομέτρα, ἀντλίας κενοῦ κ.ἄ.), εἰς τὰς ὁποίας ἀπαιτεῖται ὑγρὸν ὑψηλῆς πυκνότητος, καλῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος καὶ χαμηλῆς τάσεως ἀτμῶν. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εἰς τὴν κατασκευὴν ἠλεκτρικῶν λυχνιῶν (φωτὸς πλουσίου εἰς ὑπεριώδεις ἀκτίνες), διὰ τὴν παρασκευὴν ἀμαλαγμάτων διαφόρων μετάλλων, τὴν παρασκευὴν τεχνητοῦ κινναβάρεως (διὰ χρώματα), τὴν παρασκευὴν βροντώδους ὑδραργύρου ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) χρησιμοποιουμένου ὡς ἐναύσματος εἰς τὴν κατασκευὴν καφυλλίων κ.ἄ. Ἐνώσεις τέλος τοῦ ὑδραργύρου (HgO , Hg_2Cl_2 καὶ HgCl_2) χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἱατρικὴν.

13.4 Ἐνώσεις τοῦ ὑδραργύρου.

Ὁ ὑδράργυρος σχηματίζει δύο σειρὰς ἐνώσεων, εἰς τὰς ὁποίας συμπεριφέρεται ὡς μονοσθενῆς (ἐνώσεις ὑφιδραργύρου) καὶ ὡς δισθενῆς ἀντιστοιχῶς. Κυριώτεροι τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἶναι αἱ χλωριούχοι (Hg_2Cl_2 καὶ HgCl_2).

α) *Χλωριούχος ὑφιδράργυρος ἢ καλομέλας* (Hg_2Cl_2). Ἀπαντᾷ κατὰ μικρὰ ποσὰ εἰς τὴν φύσιν. Παρασκευάζεται διὰ θερμάνσεως χλωριούχου ὑδραργύρου (HgCl_2) καὶ μεταλλικοῦ ὑδραργύρου ἐντὸς σιδηροῦ δοχείου:



δι' ἀποστάξεως μίγματος θειικοῦ ὑδραργύρου, μεταλλικοῦ ὑδραργύρου καὶ χλωριούχου νατρίου:



καθώς επίσης δι' επιδράσεως χλωρίου επί περισσείας υδραργύρου ή δι' επιδράσεως υδροχλωρικού όξέος ή διαλυμάτων χλωριούχων αλάτων επί διαλυμάτων αλάτων μονοσθενοϋς υδραργύρου.

Είναι λευκή κρυσταλλική κόνις, σχεδόν άδιάλυτος εις τό ύδωρ και τά περισσότερα όξέα. Διαλύεται εις τό πυκνόν νιτρικόν όξύ και εις τό βασιλικόν ύδωρ. Χρησιμοποιεΐται εις τήν Ιατρικήν ώς καθαρτικόν και διά τόν λόγον αυτόν πρέπει νά είναι τελείως άπηλλαγμένος διχλωριούχου υδραργύρου, ό όποΐος είναι λίαν δηλητηριώδης.

β) *Διχλωριούχος υδράργυρος (HgCl₂)*. Όνομάζεται κοινώς άχνη τοϋ υδραργύρου (*Sublimé corrosif*). Παρασκευάζεται δι' άπ' ευθείας ένώσεως μεταλλικϋ υδραργύρου μετά περισσείας χλωρίου ή διά διαλύσεως μεταλλικϋ υδραργύρου εις τό βασιλικόν ύδωρ. Βιομηχανικώς λαμβάνεται κυρίως διά διαλύσεως υδραργύρου εις θερμόν θειικόν όξύ και θερμάνσεως τοϋ σχηματιζόμενου θειικϋ υδραργύρου μετά χλωριούχου νατρίου, όπότε ό χλωριούχος υδράργυρος έξαχνοϋται:



Άποτελεΐ λευκόν κρυσταλλικόν στερεόν εύκόλως έξαχνούμενον, ειδ. βάρους 5,41, τηκόμενον εις 277⁰ C και ζέον εις 303⁰ C. Είναι εύδιάλυτος εις τό ύδωρ και τήν άλκοόλην. Άνάγεται (ύπό διοξειδίου τοϋ θείου ή διχλωριούχου κασσιτέρου) πρός χλωριούχον ύφυδράργυρον. Είναι ισχυρόν δηλητήριο. Η θανατηφόρος δόσις του είναι 0,2 g, ώς αντίδοτον δέ κατά τάς δηλητηριάσεις έξ αύτοϋ χρησιμοποιεΐται λευκόν τών ώων συνοδευόμενον ύπό έμετικϋ. Άραιά διαλύματα αύτοϋ (1 : 1000) χρησιμοποιοϋνται ώς άπολυμαντικά.

13.5 Χρώμιον (Cr).

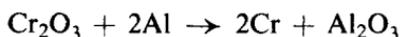
Ίστορικόν. Τό χρώμιον άνεκαλύφθη ύπό τοϋ Vauquelin (1797) εις τόν κροκοΐτην, τόν όποΐον έχαρακτήρισεν ώς ένωσιν τοϋ μολύβδου μετ' όξυρίζης περιεχοϋσης μέταλλον, τό όποΐον και ώνόμασε χρώμιον έκ τών ώραίων χρωμάτων τών ένώσεών του. Ό ίδιος διεπίστωσε τήν ύπαρξιν τοϋ χρωμίου και εις τόν χρωμίτην, έπέτυχε δέ τήν παρασκευήν του έξ αύτοϋ δι' αναγωγής ύπό άνθρακος. Άργιλιοθερμικώς παρεσκευάσθη τό πρώτον ύπό τοϋ Goldschmidt (1894).

Προέλευσις. Τό χρώμιον δέν άπαντά έλεύθερον εις τήν φύσιν.

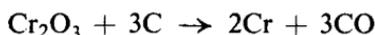
Τὸ κυριώτερον τῶν ὀρυκτῶν του εἶναι ὁ χρωμίτης ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ἢ FeCr_2O_4), ὁ ὁποῖος ἀπαντᾷ εἰς Ρωσσίαν, Ν. Ἀφρικὴν, Τουρκίαν, Νορβηγίαν κ.ά. Εἰς τὴν Ἑλλάδα ἀπαντᾷ χρωμίτης εἰς Εὐβοίαν, Θεσσαλίαν καὶ Χαλκιδικήν. Σπανιώτερον συναντῶμενα ὀρυκτὰ χρωμίου εἶναι ἡ ὠχρα τοῦ χρωμίου (Cr_2O_3) καὶ ὁ κροκοῖτης (PbCrO_4).

Παρασκευή. Διὰ τὴν ἐξαγωγήν τοῦ χρωμίου χρησιμοποιεῖται ὡς πρώτη ὕλη κυρίως ὁ χρωμίτης. Ἐκ τοῦ χρωμίτου διὰ κατεργασίας μετὰ καυστικῶν ἢ ἀνθρακικῶν ἀλκαλίων παρουσία ὀξυγόνου καὶ παραλαβῆς τοῦ προϊόντος τῆς κατεργασίας μετ' ὀξέος λαμβάνεται διχρωμικὸν ἄλας, τὸ ὁποῖον ἀναγόμενον ὑπὸ ἀνθρακος παρέχει ὀξειδίου τοῦ χρωμίου (Cr_2O_3).

Τὸ ὀξειδίου τοῦ χρωμίου ἀναγόμενον ὑπὸ ἀργιλίου ἀργιλιοθερμικῶς παρέχει χρώμιον καθαρὸν:

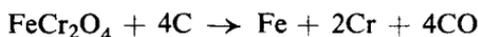


Εἰς μεγάλην κλίμακα δύναται νὰ παρασκευασθῇ χρώμιον δι' ἀναγωγῆς τοῦ ὀξειδίου του ὑπὸ ἀνθρακος εἰς ἠλεκτρικὰς καμίνας:



λόγω ὅμως σχηματισμοῦ καρβιδίου τοῦ χρωμίου τὸ λαμβανόμενον χρώμιον ἐπανατήκεται μετ' ὀξειδίου του, ὅποτε ἀπομακρύνεται ὁ ἀνθραξ.

Κρᾶμα σιδήρου καὶ χρωμίου, γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα σιδηροχρώμιον, παρασκευάζεται εἰς μεγάλην κλίμακα δι' ἀναγωγῆς τοῦ χρωμίτου ὑπὸ ἀνθρακος εἰς ἠλεκτρικὴν κάμινον:



Δι' ἀνατήξεως τοῦ λαμβανομένου κράματος ἀπομακρύνεται τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τοῦ περιεχομένου εἰς αὐτὸ ἀνθρακος. Τὸ σιδηροχρώμιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν χρωμιοχαλύβων προστιθέμενον εἰς καθαρὸν σίδηρον.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ χρώμιον εἶναι ἀργυρόλευκον βαρὺ μέταλλον (εἶδ. βάρους 7,14), ὑψηλοῦ σημείου τήξεως (1800°C), λίαν σκληρὸν ἰδίως ἐν κράματι μετ' ἀνθρακος (σκληρότητος 9).

β) *Χημικαί.* Τὸ χρώμιον εἶναι ἀπρόσβλητον ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, τοῦ ὕδατος καὶ τῶν περισσοτέρων διαβρωτικῶν μέσων.

Διαλύεται βραδέως εις τὸ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν καὶ θεικὸν ὀξύ πρὸς ἄλατα τοῦ δισθενοῦς χρωμίου μὲ ἔκλυσιν ὑδρογόνου:



Ὑπὸ τοῦ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος μετατρέπεται πρὸς θεικὸν ἄλας τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$). Ἀντιθέτως δὲν προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, τοῦ βασιλικοῦ ὕδατος καὶ τῶν ὀξειδωτικῶν διαλυμάτων λόγῳ τοῦ ὅτι μεταπίπτει ὑπ' αὐτῶν εἰς παθητικὴν κατάστασιν ὀφειλομένην εἰς τὸν σχηματισμὸν λεπτοῦ προστατευτικοῦ στρώματος ἕξ ὀξειδίου τοῦ χρωμίου (Cr_2O_3), τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τὴν περαιτέρω προσβολὴν τοῦ μετάλλου.

Χρήσεις. Τὸ χρώμιον χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς τὴν κατασκευὴν ἀνοξειδῶτων χαλύβων, διὰ τὴν ἐπιχρωμίωσιν μετάλλων λόγῳ τῆς μεγάλης ἀντοχῆς του ἔναντι τῶν ἐπιδράσεων τῆς ἀτμοσφαιρας καὶ τῆς ἱκανότητός του νὰ ἀποτίθεται ἐπὶ τῶν μετάλλων εἰς στυλιπνά, λίαν λεπτά στρώματα (πάχους 0,005 mm). Ἡ ἐπιχρωμίωσις γίνεται ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ διαλυμάτων τρισθενοῦς καὶ ἑξαθενοῦς χρωμίου.

Τὰ ἄλατα τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου εὐρίσκουν ἐφαρμογὰς εἰς τὴν βυρσοδεψίαν, ὡς προστύμματα εἰς τὴν τυποβαφικὴν, ἐνῶ τὰ χρωμικά καὶ διχρωμικά ἄλατα χρησιμοποιοῦνται ὡς ὀξειδωτικὰ μέσα.

13·6 Ἐνώσεις χρωμίου.

Τὸ χρώμιον σχηματίζει τρεῖς σειρὰς ἐνώσεων ὡς δισθενές, τρισθενές καὶ ὡς ἑξαθενές. Ὅλαι αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι χρωματισμένοι. Εἰς τὰς δισθενεῖς ἐνώσεις τὸ χρώμιον παρέχει ἐν διαλύματι τὸ κυανοῦν ἰὸν τοῦ Cr^{++} . Αἱ ἐνώσεις αὗται ὀξειδοῦνται εὐκόλως πρὸς ἐνώσεις τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἀναγωγικά μέσα. Σχηματίζονται δὲ διὰ διαλύσεως μεταλλικοῦ χρωμίου εἰς ὀξέα ἀπουσία ἀέρος ἢ δι' ἀναγωγῆς τῶν χρωμικῶν ἢ διχρωμικῶν ἀλάτων ὑπὸ ψευδαργύρου καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Αἱ ἐνώσεις τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου εἶναι αἱ σταθεραὶ ἐνώσεις τοῦ χρωμίου. Εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν τὰ ἄλατα τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου ἀπαντοῦν ὑπὸ δύο μορφάς, ὡς ἰώδεις ἔνυδροι κρύσταλλοι καὶ ὡς πράσινοι ἔνυδροι κρύσταλλοι.

Εἰς τὰς ἐνώσεις τοῦ ἑξαθενοῦς χρωμίου ἀνήκουν τὸ τριοξείδιον αὐτοῦ (CrO_3 ἢ χρωμικὸς ἀνυδρίτης), τὰ χρωμικά (Na_2CrO_4), καὶ

διχρωμικά, $(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, άλατα. Τόσον τὸ τριοξειδίου ὅσον καὶ τὰ χρωμικά καὶ διχρωμικά άλατα εἶναι ἰσχυρά ὀξειδωτικά μέσα καὶ χρησιμοποιοῦνται εὐρέως.

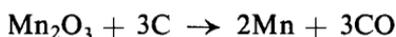
13 · 7 Μαγγάνιον (Mn).

Ίστορικόν. Ὁ πυρολουσίτης πρέπει νὰ ἦτο γνωστός ἀπὸ παλαιότητας ἔποχῃς. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα τὸ μαγγάνιον ἐχρησιμοποιοῖτο ὑπὸ τῶν Αἰγυπτίων καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑπὸ τῶν Ρωμαίων εἰς τὴν κατασκευὴν τῆς ὑάλου, καθ' ὅσον εἰς ὑάλους τῆς ἔποχῃς ἐκείνης ἀνευρίσκεται μαγγάνιον μέχρι 2%, γεγονός τὸ ὁποῖον ἀναφέρει καὶ ὁ Πλίνιος. Τὸ μεταλλικόν μαγγάνιον παρεσκευάσθη διὰ πρώτην φοράν ὑπὸ τοῦ Gahn (1774) ἐκ τοῦ πυρολουσίτου δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ ἀνθρακος.

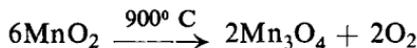
Προέλευσις. Τὸ μαγγάνιον δὲν ἀπαντᾷ ἐλεύθερον εἰς τὴν φύσιν.

Τὰ κυριώτερα τῶν ὀρυκτῶν του εἶναι ὁ πυρολουσίτης (MnO_2) περιέχων πάντοτε ἐνώσεις σιδήρου καὶ ἀπαντῶν εἰς Ρωσίαν, Ἰνδίαν, Βραζιλίαν, Χιλήν κ.ά., ὁ βραουνίτης (Mn_2O_3) , ὁ μαγγανίτης $(\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, ὁ αἰσμανίτης (Mn_3O_4) , ὁ ροδοχροίτης (MnCO_3) , ὁ ροδονίτης (MnSiO_3) , ὁ ψιλομέλας $(\text{Mn, Ba}) \text{O} \cdot 2\text{MnO}_2$ κ.ά.

Παρασκευή. Τὸ μαγγάνιον δύναται νὰ ληφθῇ δι' ἀναγωγῆς τῶν ὀξειδίων του ὑπὸ ἀνθρακος εἰς ἠλεκτρικὰς καμίους, π.χ.



Κυρίως ὁμως λαμβάνεται ἀργιλιθερμικῶς. Ἐπειδὴ δὲ ἡ διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἀναγωγή τοῦ πυρολουσίτου λαμβάνει χώραν μετ' ἐκρήξεως, ὁ πυρολουσίτης θερμαίνεται προηγουμένως, ὅποτε μετατρέπεται πρὸς ἐπιτεταροξειδίου τοῦ μαγγανίου (Mn_3O_4) , τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ ἀνάγεται ἀργιλιθερμικῶς:



καὶ



Τὸ οὕτω λαμβανόμενον μαγγάνιον δύναται νὰ καθαρισθῇ περαιτέρω δι' ἀποστάξεως ὑπὸ κενόν.

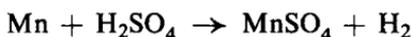
Τὸ μαγγάνιον δύναται νὰ ληφθῇ ἐπίσης ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ πυκνοῦ ψυχροῦ διαλύματος χλωριούχου μαγγανίου (MnCl_2) , ποῦ περιέχει χλωριούχον ἀμμώνιον καὶ ὑδροχλωρικόν ὄξύ.

Σημαντικὰ ποσὰ μαγγανίου παρασκευάζονται ὑπὸ τὴν μορφήν κράματος αὐτοῦ μετὰ τοῦ σιδήρου, τὸ σιδηρομαγγάνιον, δι' ἀναγωγῆς ἐντὸς καμίνων μικτῶν ὀρυκτῶν σιδήρου καὶ μαγγανίου ὑπὸ ἀνθρακος.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ μαγγάνιον εἶναι μέταλλον τεφρόχρουν, μαλακόν, ὁμοιάζον πρὸς τὸν σίδηρον, εἶδ. βάρους 7,4, τηκόμενον εἰς 1242° C καὶ ζέον εἰς 2027° C. Τὸ βιομηχανικῶς λαμβανόμενον μὴ καθαρόν μέταλλον εἶναι εὐθραυστον καὶ σκληρόν (χαράσσει τὴν ὕαλον).

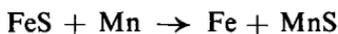
β) *Χημικαί.* Τὸ μαγγάνιον ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας δὲν ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, θερμαινόμενον ὁμως εἰς τὸν ἀέρα καίεται μετὰ καστανοχρόου φλογὸς πρὸς ἐπιτεταρτοξειδίου τοῦ μαγγανίου (Mn₃O₄). Εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἐνοῦται ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ ἀζώτου, βορίου, χλωρίου, ἄνθρακος καὶ ἄλλων στοιχείων.

Καθαρόν τὸ μαγγάνιον δὲν διασπᾶται ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ τῶν ὑδρατμῶν. Παρουσία ὁμως εἰς αὐτὸ προσμίξεων (π.χ. ἄνθρακος) προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος παρουσία ὑγρασίας. Διαλύεται εἰς τὰ ἀραιὰ ὀξεᾶ παρέχον ἄλατα τοῦ δισθενοῦς μαγγανίου μὲ ἔκλυσιν ὑδρογόνου, π.χ.



Μετὰ τῶν τετηγμένων νιτρικῶν καὶ χλωρικῶν ἀλάτων τοῦ καλίου παρέχει μαγγανικά (K₂MnO₄) καὶ ὑπερμαγγανικά ἄλατα (KMnO₄).

Χρήσεις. Τὸ μαγγάνιον χρησιμοποιεῖται ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν κραμάτων του, ἰδίως τοῦ σιδηρομαγγανίου καὶ τοῦ πυριτιομαγγανίου, κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ χάλυβος, ὡς μέσον ἀφαιρέσεως ἔξ αὐτοῦ τοῦ ὀξυγόνου καὶ τοῦ θείου:



Τὸ σιδηρομαγγάνιον χρησιμοποιεῖται περαιτέρω διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν μαγγανιοχαλύβων (περιεκτικότητος 12 ἕως 15%), κραμάτων μεγάλης ἀντοχῆς εἰς τὰς κρούσεις καὶ τριβὰς, χρησιμοποιούμενων εἰς τὴν κατασκευὴν σιδηροτροχιῶν καὶ εἰδικῶν μηχανημάτων. Ἄλλα κράματα μαγγανίου εἶναι ὁ βροῦντζος τοῦ μαγγανίου (περιέχων 95% χαλκὸν καὶ 5% μαγγάνιον) χρησιμοποιούμενος εἰς τὴν ναυπηγικὴν διὰ τὴν κατασκευὴν ἐλίκων καὶ ἄλλων τμημάτων τῶν πλοίων λόγῳ τοῦ ὅτι εἶναι ἀπρόσβλητος ὑπὸ τοῦ θαλασσίου ὕδατος, καὶ τὸ κρᾶμα χαλκοῦ - μαγγανίου - νικελίου (Maganin) χρησιμοποιούμενον εἰς τὴν ἠλεκτροτεχνίαν λόγῳ τῆς σταθερότητος τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεώς του ἔναντι τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας.

Τὸ μαγγάνιον χρησιμεύει εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν ἀλάτων του καὶ τῶν ὑπερμαγγανικῶν ἀλάτων, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται εὐρέως.

13 · 8 Ἐνώσεις τοῦ μαγγανίου.

Τὸ μαγγάνιον σχηματίζει σειρὰς ἐνώσεων ὡς δισθενές, τρισθενές, τετρασθενές, ἑξασθενές καὶ ἑπτασθενές. Περισσότερον σταθεραὶ καὶ σημαντικαὶ εἶναι αἱ ἐνώσεις τοῦ δισθενοῦς μαγγανίου καὶ τοῦ ἑπτασθενοῦς (ὑπερμαγγανικαί). Σχηματίζει ἕξ ὀξειδία. Τὸ μονοξείδιον (MnO), ἐπιτεταρτοξείδιον (Mn_3O_4), σεσκιόξειδιον (Mn_2O_3), διοξείδιον (MnO_2), τριοξείδιον (MnO_3) καὶ ἑπτοξείδιον (Mn_2O_7).

Τὰ τρία πρῶτα ἐκ τῶν ὀξειδίων αὐτῶν εἶναι ὀξειδία βασικά, τὰ δὲ τρία τελευταῖα εἶναι ὄξινα παρέχοντα μετὰ τῶν ὀξειδίων τῶν μετάλλων τὰ μαγγανιώδη ἅλατα (π.χ. $CaMnO_3$), τὰ μαγγανικά (Na_2MnO_4) καὶ τὰ ὑπερμαγγανικά ($KMnO_4$) ἅλατα ἀντιστοιχῶς.

Ἐκ τῶν τελευταίων τούτων ἀλάτων τὰ πλέον σημαντικὰ εἶναι τὰ ὑπερμαγγανικά καὶ ἕξ αὐτῶν τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον, τὸ ὁποῖον εἶναι ἰσχυρὸν ὀξειδωτικόν, χρησιμοποιούμενον εὐρύτατα εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν, τὰ χημικὰ ἐργαστήρια καὶ τὴν ἰατρικὴν.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 14

ΣΙΔΗΡΟΣ — ΚΟΒΑΛΤΙΟΝ — ΝΙΚΕΛΙΟΝ — ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΣ

14 · 1 Σίδηρος (Fe).

Ίστορικόν. Καίτοι ὁ σίδηρος σπανίως ἀπαντᾷ αὐτοφυῆς (μετεωρίται), ἡ δὲ ἐξαγωγή αὐτοῦ ἐκ τῶν ὀρυκτῶν του εἶναι δυσχερῆς, ἦτο γνωστός ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς, ὅπωςδήποτε πρὸ τῆς Δυναστείας τῶν Αἰγυπτίων (3400 π.Χ.). Ἡ χρῆσις του, ἐν πάσει περιπτώσει, τὴν ἐποχὴν ταύτην δὲν ἦτο τόσον ἐκτεταμένη ὅσον τοῦ χαλκοῦ καὶ τῶν κραμάτων του. Ὁ σίδηρος ἦτο γνωστός ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ σφυρηλάτου σιδήρου καὶ τοῦ χάλυβος εἰς τὴν Κίναν, τὰς Ἰνδίας καὶ τὴν Αἴγυπτον. Εἰς τὴν Παλαιὰν Διαθήκην ἀναφέρεται ὅτι ἄνω τῶν 2500 τόννων σιδήρου ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ Ναοῦ τοῦ Σολομῶντος (περίπου 1000 π.Χ.). Ἐκ τῆς Ἀνατολῆς ὁ σίδηρος ἔγινε γνωστός εἰς τοὺς Ἕλληνας, ὁ δὲ Ἀριστοτέλης περιγράφει τὴν παρασκευὴν τοῦ χάλυβος.

Ὁ χυτοσίδηρος ἦτο ἄγνωστος εἰς τὴν ἀρχαιότητα. Ἡ χρῆσις του ἀναφέρεται διὰ πρώτην φοράν κατὰ τὸν 15ον αἰῶνα διὰ τὴν κατασκευὴν τηλεβόλων. Ἡ πρώτη ὑψικάμινος παραγωγῆς σιδήρου ἐλειτούργησε κατ' ἀρχὰς εἰς Γερμανίαν (1350) καὶ Ἀγγλίαν (1500) μὲ ἀναγωγικὸν μέσον τὸν ξυλάνθρακα. Ἡ χρῆσις τοῦ κῶκ ὡς ἀναγωγικοῦ ἀναφέρεται ἀπὸ τοῦ 1713.

Προέλευσις. Ὁ σίδηρος ἀπαντᾷ σπανίως ἐλεύθερος εἰς τοὺς μετεωρίτας (κυρίως εἰς Γροιλλανδίαν), ἐνῶ εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένος ὑπὸ μορφήν ὀρυκτῶν. Εἶναι τὸ περισσότερο, μετὰ τὸ ἀργίλιον, διαδεδομένον μέταλλον καὶ τὸ τέταρτον κατὰ σειρὰν στοιχείου τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς τοῦ ὁποίου ἀποτελεῖ τὸ 5,46 %.

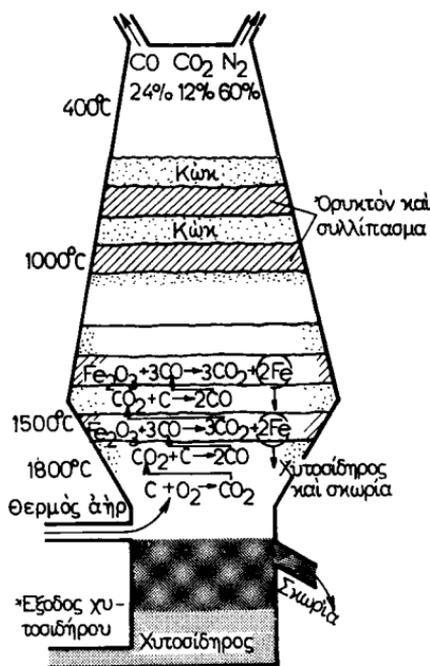
Τὰ κυριώτερα τῶν ὀρυκτῶν τοῦ σιδήρου εἶναι ὁ αἱματίτης (Fe_2O_3), ὁ μαγνητίτης (Fe_3O_4), ὁ λειμονίτης ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ὁ σιδηρίτης (FeCO_3), ὁ σιδηροπυρίτης (FeS_2), ὁ χαλκοπυρίτης (FeCuS_2) κ.ἄ.

Ὁ σίδηρος ἀπαντᾷ ἐπίσης εἰς πλείστας ἱαματικὰς πηγὰς καὶ εἰς ἄλλα φυσικὰ ὕδατα.

Ἀπὸ βιολογικῆς πλευρᾶς ὁ σίδηρος ἀνήκει εἰς τὰ ἀπαραίτητα

διά την ζωήν στοιχειά. Ἀποτελεῖ συστατικὸν τῆς χρωστικῆς τοῦ αἵματος (αἰμογλοβίνης), ἔλλειψις δὲ σιδήρου εἰς τὸν ὄργανισμὸν ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν ἐμφάνισιν ἀναιμίας.

Παρασκευή. Ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ σιδήρου χρησιμοποιοῦνται ἀποκλειστικῶς τὰ ὀξειδια αὐτοῦ. Ὀρυκτὰ σιδήρου



Σχ. 14·1 α.

Ὑψικάμινος σιδήρου.

περιέχοντα σημαντικὰς ποσότητες θείου, φωσφόρου ἢ ἀρσενικοῦ εἶναι ἀκατάλληλα διὰ τὴν παρασκευὴν σιδήρου. Ἡ μεταλλουργία τοῦ σιδήρου στηρίζεται εἰς τὴν ἀναγωγὴν τῶν ὀξειδίων τοῦ ὑπὸ ἄνθρακος ἐντὸς εἰδικῶν καμίνων, τῶν ὑψικάμινων (σχ. 14·1 α). Αὗται ἔχουν ὕψος 25 περίπου μέτρα, πληροῦνται δὲ ἐκ τοῦ ἄνω μέρους των διὰ διαδοχικῶν στρωμάτων μεταλλεύματος ἀναμεμιγμένου με κατάλληλα συλλιπάσματα (ἀσβεστολίθους) καὶ μεταλλουργικὸν κώκ. Ἐκ τοῦ κάτω μέρους τῆς ὑψικάμινου ἐμφυσᾶται θερμὸς ἀήρ με τὸν ὅποιον καίεται ὁ ἄνθραξ πρὸς διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἀνέρχεται ἡ θερμοκρασία.

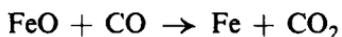
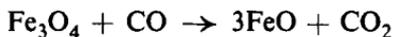
Καθὼς καίεται ὁ ἄνθραξ κατέρχεται βραδέως τὸ περιεχόμενον τῆς ὑψικάμινου, τὸ ὅποιον καὶ συμπληροῦται διὰ προσθήκης νέου μεταλλεύματος καὶ κώκ οὕτως, ὥστε ἡ κάμινος λειτουργεῖ συνεχῶς.

Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἐντὸς τῆς ὑψικάμινου ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἀκόλουθοι (σχ. 14·1 α):

Τὸ σχηματιζόμενον διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος κατὰ τὴν καύσιν τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ τοῦ εἰσαγομένου ἀέρος ἀνερχόμενον ἀνάγεται ὑπὸ τῶν διαπύρων ἀνθράκων πρὸς μονοξείδιον:



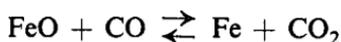
Τοῦτο ἀνερχόμενον ἀνάγει προοδευτικῶς τὸ τριοξειδίου τοῦ σιδήρου (Fe_2O_3) πρὸς ἐπιτεταρτοξειδίου (Fe_3O_4), μονοξειδίου (FeO) καὶ τελικῶς πρὸς μεταλλικὸν σίδηρον:



Ἡ ἀναγωγή λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἀνωτέραν καὶ μέσην περιοχὴν τῆς ὑψικαμίνου, ἀλλὰ δὲν συμπληροῦται εἰ μὴ μόνον πλησίον τοῦ πυθμένος αὐτῆς, ὅπου ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται περίπου εἰς 1400°C , θερμοκρασία εἰς τὴν ὁποίαν τήκεται τὸ μέταλλον.

Τὰ πυριτικά ἄλατα τὰ περιεχόμενα εἰς τὸ ὀρυκτὸν ἀπομακρύνονται μὲ τὴν βοήθειαν τῶν ἀσβεστολίθων, μὲ τοὺς ὁποίους σχηματίζουν εὐτήκτα πυριτικά ἄλατα, τὰ ὁποῖα ἐπιπλέον τοῦ τετηγμένου μεταλλικοῦ σιδήρου καὶ ἀπομακρύνονται τῆς ὑψικαμίνου ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρόν.

Ἡ ἀναγωγή τοῦ ὀξειδίου τοῦ σιδήρου ὑπὸ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἶναι ἀντίδρασις ἀμφίδρομος:



καθ' ὅσον ὁ μεταλλικὸς σίδηρος ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Κατὰ συνέπειαν τὰ ἀέρια τὰ ἐγκαταλείποντα τὴν ὑψικάμινον περιέχουν σημαντικὰ ποσὰ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὁμοῦ μετὰ τοῦ ἀζώτου, τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, μικρῶν ποσοτήτων ὑδρογόνου καὶ ὑδρογονανθράκων. Ἡ μέση σύστασις τῶν ἀερίων τούτων εἶναι περίπου ἡ ἀκόλουθος:

$$\text{N}_2 = 58,1\% \quad \text{H}_2 = 4,2\%$$

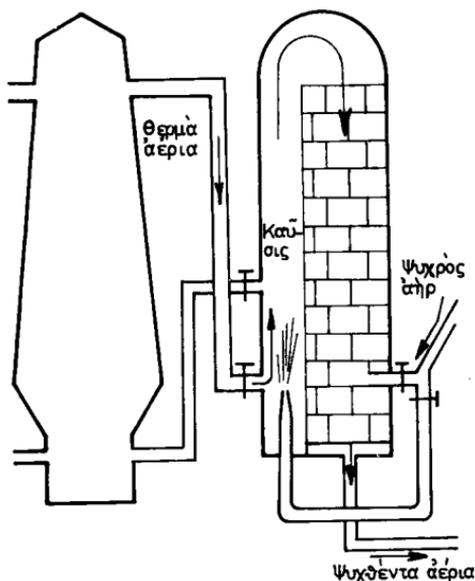
$$\text{CO} = 25,3\% \quad \text{ὑδρογονάνθρακες} = 1,6\%.$$

$$\text{CO}_2 = 10,5\%$$

Τὰ ἀέρια ταῦτα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ἀέρος, ποῦ εἰσάγεται εἰς τὴν ὑψικάμινον (σχ. 14 · 1 β).

Χυτοσίδηρος. Τὸ ἐκ τῆς ὑψικάμίνου λαμβανόμενον μέταλλον ἀποτελεῖ τὸν χυτοσίδηρον, ὁ ὁποῖος περιέχει 10% περίπου ξένας προσμίξεις ἀποτελουμένης ἀπὸ ἀνθρακα (3 ἕως 4%), πυρίτιον, θεῖον, φωσφόρον, μαγγάνιον κ.ἄ. Σημαντικὸν τμῆμα τοῦ ἀνθρακος τοῦ πε-

ριεχομένου εις τὸν χυτοσίδηρον εὐρίσκεται ἠνωμένον μετὰ τοῦ σιδήρου ὡς καρβίδιον, σεμεντίτης (Fe_3C). Ὁ χυτοσίδηρος τήκεται εις 1050 ἕως 1200⁰ C, εἶναι σκληρός, εὐθραυστος, μὴ ἐπιδεκτικὸς σφυρηλατήσεως.

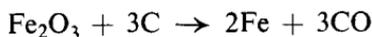


Σχ. 14·1 β.

Χρησιμοποίησις τῶν ἀερίων τῆς ὑψικαίνου διὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ἀέρος τοῦ χρησιμοποιουμένου εις αὐτήν.

Διακρίνεται εις τεφρὸν καὶ εις λευκὸν χυτοσίδηρον. Ὁ τεφρὸς λαμβάνεται διὰ βραδείας ψύξεως τοῦ χυτοσιδήρου, ὅποτε ὁ ἄνθραξ ὁ περιεχόμενος εις αὐτὸν ἀποβάλλεται σχεδὸν ἐξ ὀλοκλήρου ὑπὸ μορφὴν γραφίτου με ἀποτέλεσμα νὰ ἀποκτᾷ ὁ σίδηρος χρῶμα τεφρῶν. Ἀντιθέτως ὁ λευκὸς χυτοσίδηρος λαμβάνεται κατὰ τὴν ἀπότομον ψύξιν τοῦ χυτοσιδήρου, ὅποτε ὁ σίδηρος ἔχει τὸ πλεῖστον τοῦ περιεχομένου εις αὐτὸν ἄνθρακος ὑπὸ τὴν μορφὴν τοῦ σεμεντίτου (Fe_3C) καὶ διατηρεῖ οὕτω τὸ ἀνοικτὸν χρῶμα τοῦ μεταλλικοῦ σιδήρου.

Σφυρήλατος σίδηρος. Λαμβάνεται ἐκ τοῦ χυτοσιδήρου δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ μεγαλυτέρου ποσοστοῦ τοῦ περιεχομένου εις αὐτὸν ἄνθρακος καὶ τῶν ἄλλων προσμίξεων, ὥστε νὰ περιέχη τελικῶς 0,12-ἕως 0,25 % ἄνθρακα καὶ ὀλιγώτερον ἀπὸ 0,5 % συνολικὰς προσμίξεις. Ἡ ἀπομάκρυνσις αὕτη τοῦ ἄνθρακος καὶ τῶν ἄλλων προσμίξεων ἐπιτυγχάνεται δι' ἀναμίξεως τοῦ χυτοσιδήρου με αἱματίτην (Fe_2O_3) καὶ θερμάνσεως ἐντὸς εἰδικῶν καμίνων ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν, ὅποτε ὁ φωσφόρος, τὸ θεῖον, τὸ πυρίτιον ὀξειδοῦνται καὶ ἀπομακρύνονται ὡς σκωρία, ὁ δὲ ἄνθραξ ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ τριοξειδίου τοῦ σιδήρου:

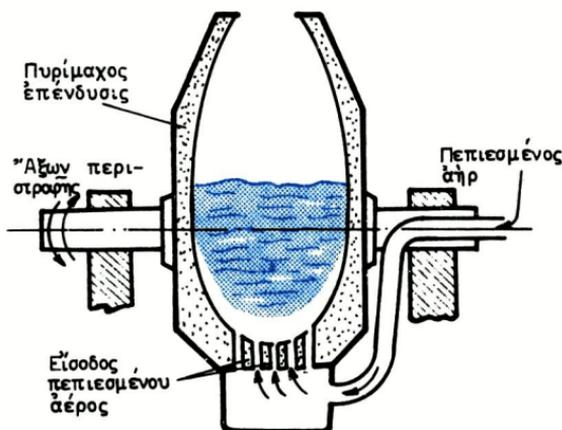


Ὁ σφυρήλατος σίδηρος τήκεται εις 1500⁰ C, εἶναι συνεκτικὸς, οὐχὶ εὐθραυστος ἀλλὰ ἐλαστικὸς καὶ σχετικῶς μαλακός, δυνάμενος νὰ

ύποβληθῆ εἰς κατεργασίαν χρησιμοποιούμενος εἰς τὴν κατασκευὴν συρμάτων, ἀλυσίδων κ.ά.

Χάλυψ. Ἀποτελεῖ σίδηρον περιέχοντα 0,15 ἕως 1,5% ἄνθρακα. Παρασκευάζεται ἐκ τοῦ χυτοσιδήρου κατὰ τὰς ἀκολούθους μεθόδους: α) Bessemer, β) Siemens - Martin καὶ γ) Ἑλεκτρικῆς καμίνου.

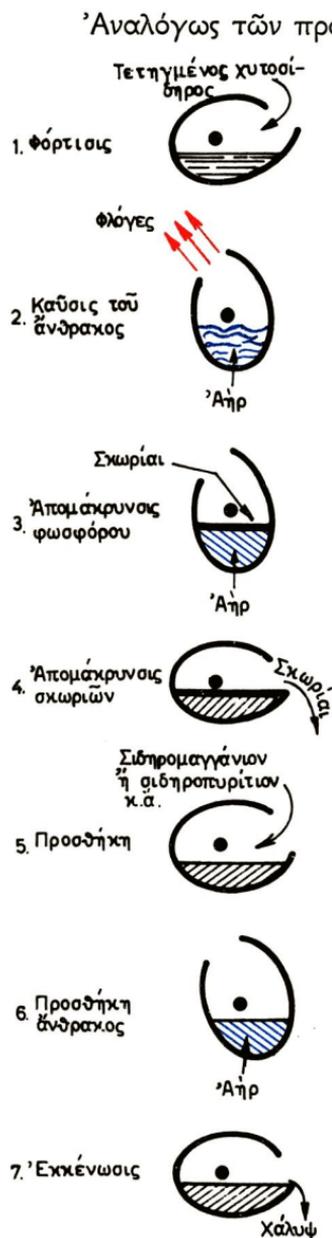
α) *Μέθοδος Bessemer.* Κατ' αὐτὴν ὁ χυτοσίδηρος φέρεται εἰς ρευστὴν κατάστασιν ἐντὸς εἰδικοῦ μετατροπέως (στρόμβου) σχήματος ἀπτίου (ἄπτιον Bessemer) (σχ. 14·1 γ), ἐκ τοῦ πυθμένος τοῦ ὁποῖου



Σχ. 14·1 γ.

Τομὴ μετατροπέως Bessemer.

ἐμφυσᾶται προθερμανθῆς ἀήρ. Κατὰ τὴν διέλευσιν τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος μέσω τῆς μάζης τοῦ ρευστοῦ σιδήρου ὁ ἄνθραξ καίεται πρὸς μονοξειδίον τοῦ ἄνθρακος, τὸ πυρίτιον πρὸς διοξειδίον τοῦ πυριτίου, ὁ φωσφόρος πρὸς πεντοξειδίον τοῦ φωσφόρου καὶ τὸ μαγγάνιον πρὸς ἐπιτεταρτοξειδίον τοῦ μαγγανίου. Ὅταν κατὰ πλήρως ὁ ἄνθραξ, γεγονός τὸ ὁποῖον γίνεται ἀντιληπτὸν ἐκ τῆς μειώσεως τῆς φλογός (τοῦ μονοξειδίου) τῆς ἐξερχομένης ἐκ τοῦ ἀπτίου, διακόπτεται ἡ περαιτέρω διοχέτευσις τοῦ ἀέρος διὰ νὰ ἀποφευχθῆ ἡ ὀξειδωσις τοῦ σιδήρου. Ἐν συνεχείᾳ προστίθεται εἰς τὸν σίδηρον ἡ ἀναγκαιοῦσα ποσότης πλουσίου εἰς ἄνθρακα κράματος σιδήρου πρὸς μετατροπὴν τοῦ σιδήρου εἰς χάλυβα, ὁ ὁποῖος καὶ ἀποχύνεται διὰ κλίσεως τοῦ ἀπτίου, τὸ ὁποῖον διὰ τὸν λόγον τοῦτον στηρίζεται ἐπὶ ὀριζοντίου ἄξονος καὶ εἶναι ἀνατρεπτόν.



Σχ. 14·1 δ.

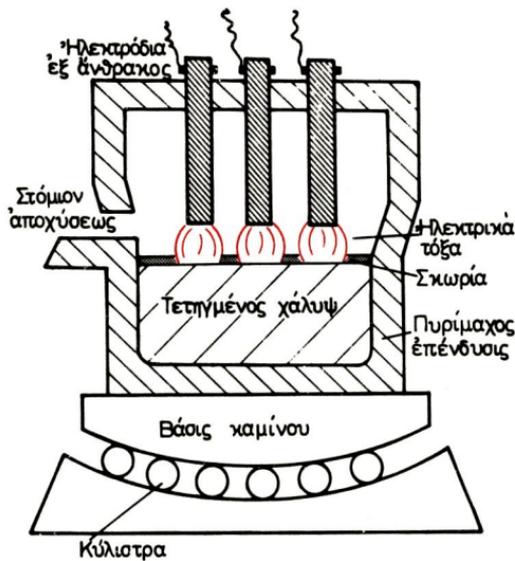
Διάγραμμα λειτουργίας τοῦ μετατροπέως Bessemer.

νεται. Και εις την περίπτωση αυτήν ή κάμιнос φέρει κατάλληλον επένδυσιν προς απορρόφησην τών προϊόντων τής οξειδώσεως τών προσμίξεων.

Όταν διαπιστωθή δι' αναλύσεων ότι απεμακρύνθη τελείως ό άνθραξ, τότε προς παρασκευήν χάλυβος προστίθεται ή απαιτούμενη προς τούτο ποσότης άνθρακος είτε υπό μορφήν κώκ είτε υπό μορφήν κράματος πλουσίου εις άνθρακα.

Συνήθως κατά την ψύξιν του τετηγμένου χάλυβος σχηματίζονται φυσαλλίδες άέρος και απορροφηθέντων αερίων τής καμίνου. Προς αποφυγήν αυτών προστίθεται εις τον χάλυβα (τόσον τον εκ τής μεθόδου Bessemer όσον και τής Siemens - Martin) σιδηρομαγγάνιον ή σιδηροπυρίτιον ή κράματα άργιλίου, βανναδίου, άσβεστίου κ.ά., όποτε τά στοιχεία αυτά ένούνται με τό άζωτον και όξυγόνον του άέρος τών φυσαλλίδων και ούτως έμποδίζεται ή εμφάνισις αυτών. Διά τών αποξειδωτικών δέ προσθηκών ανάγεται ή μικρά ποσότης του σχηματισθέντος όξειδίου του σιδήρου προς μεταλλικόν σίδηρον.

γ) Μέθοδος τής ηλεκτρικής καμίνου. Κατ' αυτήν ό τετηγμένος χυτοσίδηρος, ή χάλυψ κακής ποιότητος, φέρεται έντός ηλεκτρικής καμίνου επενδυμένης διά πυρωθέντος δολομίτου. Τό μέταλλον τήκεται διά βολταϊκού τόξου σχηματιζομένου μεταξύ τριών ηλεκτροδίων έξ άνθρακος και του μετάλλου (σχ. 14·1 ε). Διά συνε-



Σχ. 14·1 ε.

Ήλεκτρική κάμιнос παρασκευής χάλυβος.

χών αναλύσεων παρακολουθείται ή σύστασις του τήγματος και προστίθενται αι απαιτούμεναι ποσότητες συλλιπασμάτων διά τον σχηματισμόν σκωρίας μετά τών προϊόντων οξειδώσεως τών προσμίξεων και έν συνεχεία αι απαιτούμεναι ποσότητες διαφόρων στοι-

χείων (πυριτίου, μαγγανίου, χρωμίου, νικελίου, κοβαλτίου, βολφραμίου κ.λπ.) διὰ τὴν παρασκευὴν εἰδικῶν χαλύβων.

Ἡ μέθοδος αὕτη παρέχει χάλυβα ἐξαιρετικῆς ποιότητος, συνήθως δὲ ἐφαρμόζεται διὰ τὴν βελτίωσιν τῶν χαλύβων Bessemer καὶ Siemens - Martin καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν εἰδικῶν χαλύβων.

Ἰδιότητες τοῦ χάλυβος. Αἱ ἰδιότητες τοῦ χάλυβος ἐξαρτῶνται κυρίως ἐκ τοῦ ποσοῦ τοῦ ἄνθρακος, τὸν ὁποῖον περιέχει. Αὐξανόμενου τοῦ ἄνθρακος ὁ χάλυψ καθίσταται σκληρότερος καὶ ὀλιγώτερον ἔλαστικός. Διὰ θερμάνσεως τοῦ χάλυβος εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐρυθροπυρώσεως καὶ ἀποτόμου ψύξεως αὐτοῦ ἐντὸς ὕδατος ἢ ἐλαίου (βαφὴ τοῦ χάλυβος) οὗτος ἀποκτᾷ μεγάλην σκληρότητα, ἐνῶ καθίσταται εὐθραυστος. Διὰ θερμάνσεως ὁμως ἐκ νέου εἰς χαμηλότεραν θερμοκρασίαν (250°C ἕως 300°C) ὁ χάλυψ παύει νὰ εἶναι εὐθραυστος, ἐνῶ διατηρεῖ τὴν ὑψηλὴν σκληρότητά του (ἀνόπτησις τοῦ χάλυβος).

Εἰδικοί χάλυβες. Διὰ τῆς προσθήκης διαφόρων στοιχείων (ἰδίως χρωμίου, νικελίου, βολφραμίου, μαγγανίου, μολυβδαίνιου, βανναδίου, τιτανίου, πυριτίου) εἰς τὸν χάλυβα λαμβάνονται εἰδικοί χάλυβες μεγάλης ἀντοχῆς καὶ ἰδιαιτέρων χαρακτηριστικῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων, οἱ ὁποῖοι εὐρίσκουν εἰδικὰς ἐφαρμογὰς. Οἱ κυριώτεροι εἰδικοί χάλυβες εἶναι ὁ νικελιοχάλυψ (2,5 ἕως 5 % Ni), σκληρὸς, ἔλαστικός καὶ ἀνθεκτικὸς εἰς τὰς διαβρώσεις, ὁ χρωμιοχάλυψ (2 ἕως 5 % Cr) ἐξόχως σκληρὸς, ὁ μαγγανιοχάλυψ (12 ἕως 14 % Mn), ἐξόχως σκληρὸς καὶ ἀνθεκτικὸς εἰς τὰς κρούσεις, ὁ πυριτιοχάλυψ (16 % Si), λίαν ἀνθεκτικὸς εἰς τὰ ἀνόργανα ὀξέα, ὁ βανναδιοχάλυψ, ὁ βολφραμιοχάλυψ κ.ἄ. Εἰδικῶς τὸ νικέλιον ὑπεισέρχεται εἰς τὴν κατασκευὴν πλείστων ὄσων χαλύβων. Μεταξὺ αὐτῶν εἶναι καὶ τὸ κράμα Invar (63 % Fe, 36 % Ni, 0,5 % C, 0,5 % Mn), τὸ ὁποῖον ἔχει πάρα πολὺ μικρὸν συντελεστὴν θερμικῆς διαστολῆς καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν ἐπιστημονικῶν ὀργάνων καὶ ὥρολογίων ἀκριβείας. Ἐχρησιμοποιήθη καὶ διὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ προτύπου μέτρου τοῦ φυλασσομένου εἰς τὸ Ἰνστιτούτον μέτρων καὶ σταθμῶν τῆς Γαλλίας (Sèvres).

Οἱ ἀνοξειδωτοὶ χάλυβες περιέχουν χρώμιον καὶ νικέλιον, ὡς ὁ χάλυψ V2A (18 % Cr καὶ 8 % Ni) καὶ ὁ χάλυψ V4A (18 % Cr, 8 % Ni, 2 % Mo) καὶ εἶναι λίαν ἀνθεκτικοὶ ἔναντι τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ γενικῶς τῶν διαβρωτικῶν μέσων.

Ἰδιότητες τοῦ σιδήρου. α) *Φυσικά.* Ὁ χημικῶς καθαρὸς σίδηρος

λαμβάνομενος είτε δι' ηλεκτρολύσεως χλωριούχου σιδήρου ή δι' αναγωγής του όξειδίου του εις ρεύμα ύδρογόνου είναι τεφρόχρουν μέταλλον, μαλακόν, ειδ. βάρους 7,86, τηκόμενον εις 1530° C και έκ τών περισσότερον μαγνητικών μετάλλων.

Είται γνωσταί τρεις άλλοτροπικαί μορφαί σιδήρου διαφέρουσαι ώς πρὸς τήν κατασκευήν του κρυσταλλικοῦ πλέγματός των: 1) ὁ σίδηρος -α, σταθερός κάτω τών 912° C, μαλακός, μαγνητικός, ίκανός νά διαλύη μικράν ποσότητα άνθρακος, 2) ὁ σίδηρος -γ, σταθερός μεταξύ 912° C και 1410° C, μή μαγνητικός, διαλύων μέχρι 5% άνθρακα σχηματιζομένου σεμεντίτου (Fe₃C) και 3) ὁ σίδηρος -δ, σταθερός άνω τών 1410° C και μέχρι του σημείου τήξεώς του μή μαγνητικός, μή διαλύων άνθρακα.

Ὁ σίδηρος χάνει τās μαγνητικās ιδιότητάς του εις τούς 760° C, χωρις τούτο νά όφειλεται εις μεταβολήν τής άλλοτροπικῆς μορφῆς.

β) *Χημικαί.* Ὁ σίδηρος όξειδοῦται εύκόλως εις τόν άέρα, εύρισκόμενος δέ έν λεπτοτάτω διαμερισμῷ (λαμβάνόμενος δι' αναγωγής ένώσεών του εις χαμηλήν θερμοκρασίαν ώς μέλαινα κόνις) όξειδοῦται ζωηρῶς και όνομάζεται *πυροφορικὸς σίδηρος*. Ὁ σίδηρος διασπᾶ τούς ύδρατμούς εις τήν θερμοκρασίαν τής έρυθροπυρώσεως σχηματιζομένου έπιτεταρτοξειδίου του σιδήρου και ύδρογόνου:



Ένοῦται άπ' εύθειας μετά πλείστων στοιχείων ώς τὰ άλογόνα, ὁ φωσφόρος, τὸ βόριον και τὸ πυρίτιον.

Υπό του πυκνου νιτρικοῦ όξέος μεταπίπτει εις παθητικὴν κατάστασιν όφειλομένην πιθανῶς εις τόν σχηματισμόν λεπτοῦ στρώματος έξ έπιτεταρτοξειδίου του σιδήρου. Ἡ αύτή παθητικὴ κατάσταση προκαλείται εις τόν σίδηρον και άπό άλλα όξειδωτικά σώματα, ώς τὸ χρωμικόν όξύ, τὸ πυκνόν θειικόν όξύ και τὸ ύπεροξειδιον του ύδρογόνου. Εις παθητικὴν κατάστασιν εύρισκόμενος ὁ σίδηρος δέν διαλύεται εις τὰ άραιά όξέα, δέν άντικαθιστᾶ τόν χαλκόν έκ διαλυμάτων θειικοῦ χαλκοῦ και έκτιθέμενος εις τόν άέρα δέν όξειδοῦται.

Ὁ σίδηρος δέν προσβάλλεται υπό τών διαλυμάτων καυστικῶν άλκαλίων, ένῶ δια συντήξεως μετ' άλκαλίων παρουσία όξειδωτικῶν σωμάτων σχηματίζει σιδηρικά άλατα, π.χ. (K₂FeO₄).

Σκωρίασις του σιδήρου. Ὁ σίδηρος έκτιθέμενος εις τόν άέρα πα-

ρουσία ύγρασίας ύφίσταται σκωρίασιν. Τὸ προϊόν τῆς σκωρίασεως εἶναι ἔνυδρον τριοξειδίου τοῦ σιδήρου $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ μὲ τὸ x μεταβλητὸν ἀλλὰ πάντοτε μικρότερον τοῦ τρία.

Χρήσεις. Ὁ σίδηρος εἶναι τὸ πλέον χρησιμοποιούμενον μέταλλον. Ἡ ποσότης αὐτοῦ ὑπερτερεῖ σημαντικῶς τῆς συνολικῶς χρησιμοποιουμένης ποσότητος ὄλων τῶν ἄλλων μετάλλων. Ἀποτελεῖ τὸ βασικὸν στοιχεῖον ὄλων τῶν μηχανικῶν καὶ οἰκοδομικῶν κατασκευῶν.

14 · 2 Κοβάλτιον (Co).

Ἱστορικόν. Ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς οἱ Αἰγύπτιοι καὶ οἱ Βαβυλώνιοι ἐχρησιμοποιοῦν ἐνώσεις περιεχούσας κοβάλτιον διὰ τὸν κυανοῦν χρωματισμὸν τῆς ὑάλου. Οὕτως ἐκ τῆς ἀναλύσεως τεχνητοῦ κυανοῦ λαζουλίθου προερχομένου ἐκ Βαβυλωνίας (ἐποχῆς 1400 π.Χ.) διεπιστώθη ὅτι οὗτος πλὴν τοῦ χαλκοῦ περιέχει καὶ κοβάλτιον. Πρῶτος πάντως ὁ Brandt (1735) διεπίστωσεν ὅτι τὸ κυανοῦν χρῶμα τοῦ σμάλτου ὀφείλεται εἰς νέον μέταλλον, τὸ κοβάλτιον, τὸ ὁποῖον καὶ ἀπεμόνωσεν. Αἱ ιδιότητες τοῦ κοβαλτίου ἐμελετήθησαν ἀργότερον ὑπὸ τοῦ Bergman (1780).

Προέλευσις. Τὸ κοβάλτιον ἀπαντᾷ μετὰ τοῦ νικελίου εἰς τοὺς μετεωρίτας σιδήρου, καθὼς ἐπίσης εἰς θειούχα καὶ ἀρσενικοῦχα ὄρυκτά. Τὰ κυριώτερα ὄρυκτά κοβαλτίου εἶναι ὁ σμαλτίνης ($CoAs_2$), ὁ κοβαλτίνης ($CoSAs$), ὁ λιννεΐτης ($CoS \cdot Co_2S_3$). Αἱ κυριώτεροι χῶραι, εἰς τὰς ὁποίας ἀπαντᾷ τὸ κοβάλτιον, εἶναι ὁ Καναδᾶς, τὸ Κογκό καὶ ἡ Αὐστραλία.

Παρασκευή. Τὸ κοβάλτιον ἐξάγεται κυρίως ἐκ τῶν θειούχων καὶ ἀρσενικούχων ὄρυκτῶν του. Πρὸς τοῦτο τὰ ὄρυκτά του φρῦσσονται καὶ τοιοιουτρόπως ἀπομακρύνεται τὸ μέγιστον μέρος τοῦ θείου καὶ ἀρσενικοῦ. Ἐν συνεχείᾳ τὸ προϊόν τῆς φρῦξεως τήκεται μετ' ἀσβεστολίθων καὶ ἄμμου ἐντὸς εἰδικῶν καμίνων, ὁπότε ἀπομακρύνεται κυρίως ὁ σίδηρος, ὑπὸ μορφήν πυριτικῆς σκωρίας, ἐνῶ τὸ παραμένον προϊόν φρῦσσεται μὲ χλωριούχον νάτριον καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν δι' ὕδατος. Ἐκ τοῦ προκύπτοντος διαλύματος, διὰ προσθήκης ὑποχλωριώδους νατρίου ἢ χλωρασβέστου, καταβυθίζεται τὸ κοβάλτιον ὡς ὕδροξειδίου τοῦ τρισθενούς κοβαλτίου ($Co(OH)_3$). Τοῦτο διὰ πυρώσεως μετατρέπεται πρὸς ὀξειδίου, τὸ ὁποῖον τελικῶς ἀνάγεται ὑπὸ ξυλάνθρακος ἢ ἀργιλιθερμικῶς πρὸς μεταλλικὸν κοβάλτιον.

Καθαρὸν κοβάλτιον λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως ἢ πυρώσεως τοῦ ὀξάλικοῦ ἄλατος του (CoC_2O_4).

Ίδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τὸ κοβάλτιον εἶναι ἀργυρόλευκον μέταλλον, λίαν ἑλατὸν καὶ ὄλκιμον, εἶδ. βάρους 8,9, τηκόμενον εἰς 1492^ο C. Μέχρι τῆς θερμοκρασίας τῶν 1120^ο C εἶναι σιδηρομαγνητικόν.

β) *Χημικαί.* Τὸ κοβάλτιον εἶναι σταθερὸν εἰς τὸν ἀέρα καὶ τὸ ὕδωρ. Θερμαινόμενον καίεται πρὸς ἐπιτεταρτοξειδίου (Co_2O_4). Ἐν ἐρυθροπυρώσει διασπᾶ τοὺς ὕδρατμοὺς μετατρεπόμενον πρὸς ὀξειδίου τοῦ κοβαλτίου (CoO). Προσβάλλεται ἐν θερμῷ ὑπὸ τῶν ἀλογόνων. Τὸ ὑδρόθειον εἰς 100^ο C τὸ μετατρέπει εἰς θειοῦχον κοβάλτιον (CoS), ἐνῶ ὑπὸ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὀξειδοῦται εἰς 900^ο C. Διαλύεται εἰς τὸ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν καὶ ἀραιὸν θειικὸν ὄξύ με ἔκλυσιν ὑδρογόνου, ζωηρότερον δὲ εἰς τὸ ἀραιὸν νιτρικὸν ὄξύ με ἔκλυσιν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου. Ὑπὸ τοῦ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος μεταπίπτει εἰς παθητικὴν κατάστασιν. Τὸ βασιλικὸν ὕδωρ τὸ διαλύει ἐν ψυχρῷ.

Διὰ θερμάνσεως μεταλλικοῦ κοβαλτίου μετὰ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ πίεσιν σχηματίζεται καρβονύλιον αὐτοῦ ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), τὸ ὁποῖον τήκεται εἰς 51^ο C, ἐνῶ εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν διασπᾶται πρὸς κοβάλτιον καὶ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Χρήσεις. Τὸ κοβάλτιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν πλείστων ὄσων εἰδικῶν κραμάτων, ὡς τὸ κράμα Stellite (55% Co, 25% W, 15% Cr, 5% Mo), λίαν ἀνθεκτικὸν εἰς χημικὰς ἐπιδράσεις καὶ ὁ χάλυψ κοβαλτίου (35% Co), ὁ ὁποῖος διατηρεῖ τὰς μαγνητικὰς ἰδιότητάς του καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν μαγνητῶν.

Τὸ κοβάλτιον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς καταλύτης δι' ὑδρογονώσεις (π.χ. εἰς τὴν σύνθεσιν βενζίνης κατὰ τὴν μέθοδον Fischer - Tropsch).

Ἐνώσεις τέλος τοῦ κοβαλτίου χρησιμοποιοῦνται ὡς χρώματα.

14.3 Νικέλιον (Ni).

Ἱστορικόν. Τὸ νικέλιον ἦτο γνωστὸν ἀπὸ παλαιότητας ἐποχῆς ἰδία εἰς Κίναν, ὅπου καὶ ἐχρησιμοποιεῖτο κράμα νικελίου - χαλκοῦ - ψευδαργύρου - κασσιτέρου διὰ τὴν κατασκευὴν νομισμάτων (1000 π.Χ.) καὶ κοσμημάτων. Ἀπεμονώθη καὶ παρεσκευάσθη εἰς καθαρὰν κατάστασιν διὰ πρώτην φοράν ὑπὸ τοῦ Σουηδοῦ Gronstedt (1751).

Προέλευσις. Μεταλλικὸν νικέλιον ἀπαντᾷ εἰς τοὺς μετεωρίτας σιδήρου ὑπὸ ἀναλογίαν 8%. Εἰς ἐλάχιστα ποσὰ ἀπαντᾷ εἰς τὸν αὐτοφυῆ λευκόχρυσον καὶ εἰς τὸν αἱματίτην. Τὰ κυριώτερα ὄρυκτὰ τοῦ νικελίου εἶναι ὁ γαρνιερίτης ($\text{NiMgH}_2\text{SiO}_4$), ὁ νικελίνης (NiAs), ὁ νι-

κλιοπυρίτης ή μιλλερίτης (NiS), ό πεντλανδίτης (FeNiS), ό άμοιβίτης ($\text{Ni}_2\text{S}_2\text{As}$) και ή ώχρα του νικελίου ($\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Τα πλέον σημαντικά κοιτάσματα νικελίου άνευρίσκονται εις Καναδάν, εις τον όποιον και παράγεται τό μεγαλύτερον ποσόν νικελίου.

Παρασκευή. Προκειμένου περι θείουχων όρυκτων, διά την εξαγωγήν του νικελίου εξ αυτών, εφαρμόζεται κατεργασία διά ξηρās όδου.

Συνήθως επιδιώκεται ό αποχωρισμός του νικελίου υπό μορφήν θείουχου νικελίου, κατά τρόπον άνάλογον προς την μεταλλουργίαν χαλκού διά ξηρās όδου. Πρός τούτο τό θειούχον όρυκτόν φρύσσεται και έν συνεχεία τήκεται μετ' άσβεστολίθων, κώκ και διοξειδίου του πυριτίου έντός μικρών ύψικαμίνων. Κατά την κατεργασίαν ταύτην τμήμα του σιδήρου μετατρέπεται εις πυριτικήν σκωρίαν, παραμένει δέ θειούχον νικέλιον μετá προσμίξεως χαλκού και σιδήρου. Τό προϊόν τούτο ύφισταται κατεργασίαν έν συνεχεία έντός άπίου Bessemer φέροντος βασικήν έπένδυσιν προς άπομάκρυνσιν του μεγαλύτερου ποσού θείου και σιδήρου και τελικώς φρύσσεται, μέχρις ότου ληφθή μίγμα όξειδίων νικελίου, χαλκού και του έναπομειναντος σιδήρου.

Έκ του μίγματος των όξειδίων, δι' αναγωγής δι' άνθρακος εις ήλεκτρικās καμίνους ή άργιλιθερμικώς λαμβάνεται κράμα νικελίου - χαλκού - σιδήρου. Διά την εξαγωγήν καθαρού νικελίου χρησιμοποιείται μία των κατωτέρω δύο μεθόδων: ή μέθοδος Mond (ή του καρβονυλίου) ή ή μέθοδος Oxford.

α) *Μέθοδος Mond* (ή του καρβονυλίου). Κατ' αυτήν τό μίγμα των όξειδίων του νικελίου - χαλκού - σιδήρου ανάγεται υπό ύδραερίου και εις τό προϊόν τής αναγωγής διαβιβάζεται μονοξείδιον του άνθρακος εις 60°C , όποτε τό νικέλιον μετατρέπεται εις καρβονύλιον ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) πτητικόν, τό όποιον διά περαιτέρω θερμάνσεως εις 150° έως 180°C διασπάται και άφίνει καθαρόν μεταλλικόν νικέλιον ($99,8\%$).

β) *Μέθοδος Oxford*. Τό μίγμα τής άρχικης φρύξεως τήκεται μετá θείουχου νατρίου και άνθρακος, όποτε ό χαλκός και ό σίδηρος παραλαμβάνονται υπό του θείουχου νατρίου εις μίαν άνωτέραν στιβάδα, ένω εις την κατωτέραν στιβάδα παραμένει τό θειούχον νικέλιον, τό όποιον αποχωρίζεται, όξειδούται προς όξείδιον και ανάγεται προς μεταλλικόν νικέλιον υπό άνθρακος.

Τό νικέλιον καθαρίζεται ήλεκτρολυτικώς, εκ διαλύματος διπλου θειικού άλατος νικελίου - άμμωνίου, με άνοδον τό προς κάθαρσιν νικέλιον και κάθοδον πλάκα σιδήρου ή άργιλίου φέρουσαν έπίστρωσιν νικελίου.

Ίδιότητες. α) *Φυσικαί.* Τό νικέλιον είναι μέταλλον άργυρόχρουν ισχυρās μεταλλικής λάμψεως, σκληρόν, έλατόν και όλκιμον, ειδ. βάρους 8,9, τηκόμενον εις 1452°C , μαγνητικόν μέχρι θερμοκρασίας 340°C .

β) *Χημικαί.* Τό νικέλιον δέν όξειδούται εις την συνήθη θερμοκρασίαν. Έπί τής ιδιότητός του δέ ταύτης στηρίζονται πλείσται έφαρμογαί του. Θερμαινόμενον εις 660°C παρέχει όξείδιον νικελίου (NiO).

Ἐν θερμῷ ἐνοῦται ζωηρῶς μετὰ τῶν ἀλογόνων. Ἄπ' εὐθείας ἐνοῦται ἐπίσης μετὰ τοῦ θείου, φωσφόρου, ἀρσενικοῦ, πυριτίου. Τὸ ὕδωρ δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ νικελίου ἀκόμη καὶ εἰς τοὺς 1100⁰ C. Προσβάλλεται βραδέως ὑπὸ τοῦ ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ, θεικοῦ καὶ νιτρικοῦ ὀξέος. Διαλύεται εἰς τὸ βασιλικὸν ὕδωρ ἐνῶ ὑπὸ τοῦ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος μεταπίπτει εἰς παθητικὴν κατάστασιν. Εἶναι ἀπρόσβλητον τόσον ὑπὸ τῶν διαλυμάτων ὅσον καὶ ὑπὸ τῶν τηγμάτων τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων. Λόγω τῆς ιδιότητός του ταύτης τὸ νικέλιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν χωνευτηρίων ἀλκαλικῆς συντήξεως. Τὸ νικέλιον παρασκευαζόμενον δι' ἀναγωγῆς τοῦ ὀξειδίου του εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν παρουσιάζει σημαντικὰ καταλυτικὰ ιδιότητα. Εἰς τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῶν ἐνώσεών του τὸ νικέλιον εἶναι δισθενές.

Χρήσεις. Τὸ νικέλιον χρησιμοποιεῖται εὐρέως δι' ἐπινικελώσεις μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν πρὸς προφύλαξιν αὐτῶν ἐκ τῆς διαβρώσεως καθὼς καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν πλείστων κραμάτων, κυριώτερα τῶν ὁποίων εἶναι ὁ νικελιοχάλυψ (2,5 ἕως 5 % Ni), οἱ ἀνοξειδωτοὶ χάλυβες καὶ τὸ μέταλλον ἰνβαγ (τὰ ὁποῖα ἀναφέρονται εἰς τὰ περὶ χάλυβος), ἡ χρωμιονικελίνη (60 % Ni - 25 % Fe - 15 % Cr) χρησιμοποιουμένη δι' ἠλεκτρικὰ ἀντιστάσεις, τὸ κράμα constantan, ἐπίσης δι' ἠλεκτρικὰ ἀντιστάσεις, ὁ γερμανικὸς ἄργυρος κ.ἄ.

14.4 Λευκόχρυσος (Pt).

Ἱστορικόν. Ὁ λευκόχρυσος εἶναι γνωστὸς ἀπὸ τῶν μέσων τοῦ 18ου αἰῶνος. Ἀνεκαλύφθη ὑπὸ τοῦ Dom Antonio de Ulloa (1734) εἰς χρυσομιγῆ ἄμμον ποταμῶν τῆς Κολομβίας, ἐκ τῆς ὁποίας μετεφέρθη εἰς Εὐρώπην τὸ 1741. Λόγω τοῦ χρώματός του, τὸ ὁποῖον ὁμοιάζει πρὸς τὸ χρῶμα τοῦ ἀργύρου ὠνομάσθη Platina ἐκ τῆς ἰσπανικῆς λέξεως plata, ἡ ὁποία σημαίνει ἄργυρος. Φύλλα καὶ σύρματα ἐκ λευκοχρύσου παρεσκευάσθησαν τὸ πρῶτον τὸ 1772. Αἱ ιδιότητες τοῦ λευκοχρύσου ἐμελετήθησαν ὑπὸ τοῦ Marggraf (1757) καὶ τοῦ Bergman (1777).

Προέλευσις. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν χρυσὸν ὁ λευκόχρυσος ἀπαντᾷ εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν (συνοδευόμενος ὑπὸ τῶν μετάλλων τῆς ὁμάδος του) εἰς ἄμμον ποταμῶν. Ἀπαντᾷ ἐπίσης ὑπὸ τὴν μορφήν ἀρσενικοῦχου λευκοχρύσου (PtAs₂) ὡς πρόσμιξις εἰς ὄρυκτον τοῦ νικελίου (τὸν πεντλανδίτην : FeNiS).

Παρασκευή. Παλαιότερον τὸ μεγαλύτερον ποσὸν λευκοχρύσου

προήρχετο ἐκ τῶν Οὐραλίων (Ρωσσία). Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη κυριωτέρα χώρα παραγωγῆς του εἶναι ὁ Καναδᾶς, ὅπου λαμβάνεται ὡς παραπροϊὸν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς καθάρσεως τοῦ νικελίου καὶ χαλκοῦ. Ὁ εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν ἀπαντῶν λευκόχρυσος εἶναι συνήθως ὑπὸ μορφήν κράματος μετὰ τοῦ χρυσοῦ. Πρὸς διαχωρισμὸν τοῦ λευκοχρύσου τὸ κρᾶμα διαλύεται εἰς τὸ βασιλικὸν ὕδωρ, τὸ ὁποῖον μετατρέπεται τὸν λευκόχρυσον εἰς χλωριολευκοχρυσικὸν ὄξύ (H₂PtCl₆). Διὰ προσθήκης ἐν συνεχείᾳ εἰς τὸ προκῦπτον διάλυμα χλωριούχου ἀμμωνίου ὁ λευκόχρυσος καταβυθίζεται ὡς ἀδιάλυτον χλωριολευκοχρυσικὸν ἀμμώνιον:



Διὰ πυρώσεώς του τὸ χλωριολευκοχρυσικὸν ἀμμώνιον διασπᾶται καὶ ἐγκαταλείπει λευκόχρυσον ὑπὸ μορφήν σπογγώδους μάζης, ὁ ὁποῖος ἐν συνεχείᾳ τήκεται εἰς ἠλεκτρικὴν κάμινον πρὸς μεταλλικὴν συμπαγῆ μορφήν.

Ὡς ἀνεφέρθη, κυριωτέρα πηγὴ παρασκευῆς λευκοχρύσου εἶναι τὰ ὑπολείμματα τῆς ἠλεκτρολυτικῆς καθάρσεως τοῦ νικελίου καὶ χαλκοῦ. Εἰς αὐτὰ περιέχεται λευκόχρυσος (καὶ τὰ ἄλλα μέταλλα τῆς ὁμάδος του) εἰς ἀναλογίαν 4% περίπου καὶ ἄργυρος εἰς ἀναλογίαν 15%. Πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ λευκοχρύσου τὰ ὑπολείμματα ὑφίστανται κατεργασίαν μὲ κώκ, λιθάργυρον καὶ σόδα, ὅποτε ὁ λευκόχρυσος καὶ ὁ ἄργυρος μετατρέπονται εἰς κρᾶμα μολύβδου. Τὸ κρᾶμα τοῦτο ὑφίσταται ἐν συνεχείᾳ κυπέλλωσιν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ μολύβδου ὑπὸ μορφήν ὀξειδίου τοῦ μολύβδου. Τὸ παραμένον κρᾶμα λευκοχρύσου - ἀργύρου ὑφίσταται κατεργασίαν διὰ θειικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον διαλύει τὸν ἄργυρον. Ἐκ τοῦ παραμένοντος ὑπολείμματος ὁ λευκόχρυσος ἀποχωρίζεται, ὡς ἀνωτέρω, διὰ διαλύσεως εἰς βασιλικὸν ὕδωρ, προσθήκης χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς τὸ διάλυμα καὶ πυρώσεως τοῦ ἀποβαλλομένου χλωριολευκοχρυσικοῦ ἀμμωνίου.

Ἰδιότητες. α) *Φυσικαί.* Ὁ λευκόχρυσος εἶναι λαμπρὸν ἀργυρόλευκον μέταλλον, λίαν ἕλατον καὶ ὄλκιμον, εἶδ. βάρους 21,45, τηκόμενον εἰς 1775⁰ C. Εἰς κατάστασιν λεπτοτάτου διαμερισμοῦ ἀπορροφεῖ μεγάλα ποσὰ ἀερίων.

β) *Χημικαί.* Τόσον ἐν θερμῷ ὅσον καὶ ἐν ψυχρῷ ὁ λευκόχρυσος εἶναι ἀπρόσβλητος ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου καὶ τῶν ὀξέων. Ἀκάθαρτος ὁ

λευκόχρυσος διαλύεται βραδέως εις τὸ ζέον πυκνὸν θειικὸν ὄξύ. Καθαρὸς προσβάλλεται μόνον ὑπὸ τοῦ βασιλικῷ ὕδατος μετατρεπόμενος εἰς χλωριολευκοχρυσικὸν ὄξύ (H_2PtCl_6). Προσβάλλεται ἐπίσης ὑπὸ τῶν τετηγμένων ὕδροξειδίων καὶ νιτρικῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων, ὑπὸ τοῦ χλωρίου, θείου, φωσφόρου, ἀρσενικοῦ. Εἰς τὰς ἐνώσεις του ὁ λευκόχρυσος συμπεριφέρεται ὡς μονο-, δι-, τρι- καὶ τετρασθενῆς. Σταθερώτεροι εἶναι αἱ ἐνώσεις τοῦ δισθενοῦς καὶ τετρασθενοῦς λευκοχρύσου.

Ὁ λευκόχρυσος παρουσιάζει ἀξιολόγους καταλυτικὰς ἰδιότητες εἰς μέγαν ἀριθμὸν χημικῶν ἀντιδράσεων. Συνήθως διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν χρησιμοποιεῖται ὑπὸ μορφήν λεπτοτάτου διαμερισμοῦ ἐπὶ ἀδρανοῦς φορέως (π.χ. ἀμιάντος). Οὕτως ὁ λευκοχρυσιοῦχος ἀμιάντος λαμβάνεται διὰ διαποτίσεως ἀμιάντου ὑπὸ διαλύματος χλωριολευκοχρυσικοῦ ὀξέος καὶ ἐν συνεχείᾳ πυρώσεως, ὁπότε ἡ ἔνωσις τοῦ λευκοχρύσου διασπᾶται ἐγκαταλείπουσα μεταλλικὸν λευκόχρυσον ἐν λεπτοτάτῃ διασπορᾷ ἐπὶ τοῦ ἀμιάντου.

Χρήσεις. Ὁ λευκόχρυσος χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κοσμηματοποιίαν. Λόγω τοῦ ὑψηλοῦ σημείου τήξεώς του καὶ τῆς χημικῆς ἀδρανείας του χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν ἐργαστηριακῶν ὀργάνων, ὡς κάψαι, σύρματα, λαβίδες, χωνευτήρια, ἠλεκτρόδια καὶ διὰ τὴν κατασκευὴν ἠλεκτρικῶν καμίνων ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν. Τέλος, ὡς ἀνεφέρθη, ὁ λευκόχρυσος χρησιμοποιεῖται ὡς καταλύτης εἰς βιομηχανικὰς ἀντιδράσεις (π.χ. σύνθεσις τοῦ θειικοῦ ὀξέος, ὕδρογονώσεις ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὀξειδωσις ἀμμωνίας κ.ά.)

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 15

ΡΑΔΙΟΝ — ΟΥΡΑΝΙΟΝ

15 · 1 Ραδιενεργὰ στοιχεῖα.

Ὀρισμένα ἐκ τῶν ἀπαντῶντων εἰς τὴν φύσιν στοιχεῖα ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἄτομα τῶν ὁποίων οἱ πυρῆνες εἶναι ἀσταθεῖς, διασπῶμενοι πρὸς ἀπλουτέρους μὲ ἐκπομπὴν ἀκτινοβολίας. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ καλεῖται ραδιενέργεια, τὰ δὲ στοιχεῖα εἰς τὰ ὁποῖα παρουσιάζεται ὀνομάζονται ραδιενεργὰ στοιχεῖα. Τὰ κυριώτερα τῶν στοιχείων αὐτῶν εἶναι τὸ ράδιον, οὐράνιον, ἀκτίνιον, θόριον καὶ πρωτακτίνιον.

15 · 2 Ράδιον (Ra).

Ἱστορικὸν - Προέλευσις. Τὸ ράδιον ἀνεκαλύφθη ὑπὸ τοῦ ζεύγους Curie μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τοῦ φαινομένου τῆς ραδιενεργείας τῶν ἐνώσεων τοῦ οὐρανίου ὑπὸ τοῦ Becquerel (1896).

Συνοδεύει, κατὰ μικρὰ ποσά, τὰ ὄρυκτὰ τοῦ οὐρανίου, σπουδαιότερα τῶν ὁποίων εἶναι ὁ πισσουρανίτης καὶ ὁ καρνοτίτης. Ἡ περιεκτικότης δὲ εἰς ράδιον τῶν ὄρυκτῶν αὐτῶν δὲν ὑπερβαίνει τὰ 0,2 g ἀνὰ τόννον. Διὰ τὴν ἐξαγωγήν δὲ 1 g ραδίου ἢ Curie παρέστη ἀνάγκη νὰ ὑποβάλῃ εἰς πολὺπλοκον κατεργασίαν 500 περίπου τόννους πισσουρανίτου. Εἰς πάρα πολὺ μικρὰς ποσότητας τὸ ράδιον ἀπαντᾷ ἐντὸς πλείστων πετρωμάτων καὶ εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ.

Παρασκευή. Τὸ ράδιον ἐξάγεται ἐκ τῶν ὄρυκτῶν τοῦ οὐρανίου διὰ πολυπλοκωτάτης χημικῆς κατεργασίας. Οὕτω προκειμένου περὶ πισσουρανίτου ἢ κατεργασία αὐτῆ περιλαμβάνει τὰ ἀκόλουθα στάδια:

Ἀρχικῶς τὸ ὄρυκτὸν ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν μετὰ θειικοῦ ὀξέος, ὅποτε ἀποχωρίζεται μίγμα θειικῶν ἀλάτων (τοῦ ραδίου, μολύβδου, ἀσβεστίου, βαρίου), διοξειδίου τοῦ πυριτίου, τριοξειδίου τοῦ ἀργιλίου, τριοξειδίου τοῦ σιδήρου κ.ἄ. Ἐν συνεχείᾳ διὰ διαδοχικῆς κατεργασίας δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου, ὑδροβρωμίου καὶ ἄμμωνίας ἀποχωρίζεται μίγμα βρωμιούχων ἀλάτων τοῦ ραδίου, ἀσβεστίου καὶ βαρίου, ἐκ τοῦ ὁποίου διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως ἀποχωρίζεται τὸ βρωμιούχον ράδιον (RaBr_2) ὡς πλέον δυσδιάλυτον.

Τὸ μεταλλικὸν ράδιον παρεσκευάσθη ὑπὸ τῆς Curie καὶ τοῦ Debierne (1910) δι' ἠλεκτρολύσεως τοῦ βρωμιούχου ραδίου με κάθοδον ὑδράργυρον. Δι' ἀποστάξεως ὑπὸ κενὸν τοῦ σχηματιζομένου ἀμαλγάματος ἀφίπταται ὁ ὑδράργυρος καὶ παραμένει μεταλλικὸν ράδιον.

Ἰδιότητες. Τὸ ράδιον εἶναι μέταλλον λευκόν, τηκόμενον εἰς 960°C καὶ ζέον εἰς 1400°C . Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι ἀνάλογον τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ὁποίων καὶ ἀνήκει. Ἀμαυροῦται εἰς τὸν ἀέρα λόγῳ νιτριδίου. Διαλύεται εἰς τὸ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ καὶ διασπᾶ τὸ ὕδωρ με ἔκλυσιν ὑδρογόνου. Τὰ ἅλατα τοῦ ραδίου ὁμοιάζουν πρὸς τὰ ἅλατα τοῦ βαρίου.

Χρήσεις. Λόγῳ τῆς ραδιενεργείας, τὴν ὁποίαν ἐκπέμπει, τὸ ράδιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν θεραπείαν τοῦ καρκίνου.

15.3 Ουράνιον (U).

Ἱστορικὸν - Προέλευσις. Τὸ οὐράνιον ἀνεκαλύφθη ὑπὸ τοῦ Klaproth (1789) εἰς τὸν πισσουρανίτην. Ἀπέκτησεν ἰδιαιτέραν σημασίαν ἀπὸ τῆς ἀνακαλύψεως εἰς αὐτὸ τοῦ ραδίου. Παλαιότερον αἱ ἐνώσεις τοῦ οὐρανίου ἐχρησιμοποιοῦντο ἀποκλειστικῶς ὡς χρωστικά καὶ ὕλαι εἰς τὴν ὑαλοφυγίαν καὶ τὴν κεραμευτικὴν.

Σήμερον εἶναι γνωστὰ πλεῖστα ὅσα ὀρυκτὰ τοῦ οὐρανίου ὄλα ὀξυγονοῦχα (ὀξειδία, ὑδροξείδια, ὀξυγονοῦχα ἅλατα, ὡς φωσφορικά, τιτανικά κ.ἄ.). Τὰ κυριώτερα τῶν ὀρυκτῶν αὐτῶν εἶναι ὁ πισσουρανίτης (μίγμα ὀξειδίου τοῦ οὐρανίου U_3O_8 με ἄλλα μεταλλοξείδια), ὁ οὐρανίτης (ὁ ὁποῖος περιέχει UO_2) καὶ ὁ καρνοτίτης ($\text{KUO}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Τὰ κυριώτερα κοιτάσματα οὐρανίου ἀπαντοῦν εἰς Κογκό, Η.Π.Α. Καναδᾶν, Νορβηγίαν, Ἰνδίας, Αὐστραλίαν, Ρωσσίαν καὶ Γαλίαν.

Τὸ ὕδωρ τῆς θαλάσσης περιέχει μικρὰ ποσὰ οὐρανίου (0,002 g/ton). Οὐράνιον ἐπίσης περιέχεται εἰς τὰ πετρέλαια, τοὺς θαλασσίους ὀργανισμοὺς καὶ τὴν ἰλὺν τῶν θαλασσῶν. Γενικῶς ἡ περιεκτικότης τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς εἰς οὐράνιον εἶναι $2 \cdot 10^{-5} \%$.

Παρασκευή. Ἀρχικῶς τὸ οὐράνιον ἐλαμβάνετο δι' ἀναγωγῆς τοῦ ὀξειδίου του ὑπὸ ὑδρογόνου, ὑπὸ ἀνθρακος ἢ ὑπὸ ἀργιλίου. Κυρίως ὁμως παρασκευάζεται εἰς λίαν καθαρὰν κατάστασιν διὰ μετατροπῆς τοῦ ὀξειδίου του εἰς τετραθοριοῦχον οὐράνιον (UF_4) δι' ἐπι-

δράσεως ύδροφθορίου εἰς 550⁰ C καὶ ἀναγωγῆς ἐν συνεχείᾳ τοῦ τετραφθοριούχου οὐρανίου ὑπὸ μεταλλικοῦ ἄσβεστιοῦ πρὸς μεταλλικὸν οὐράνιον.

Ἰδιότητες. Τὸ οὐράνιον εἶναι μέταλλον ἀργυρόλευκον, εἶδ. βάρους 18,70, τηκόμενον εἰς 1850⁰ C. Εἶναι λίαν ἀνθεκτικὸν εἰς τὸν ἀέρα. Θερμαίνόμενον καίεται πρὸς ὀξειδιον U_3O_8 . Ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ἀλογόνων σχηματίζον τετραλογονούχους ἐνώσεις. Διαλύεται εἰς τὸ ὕδροχλωρικὸν καὶ τὸ θεικὸν ὄξύ μετ' ἐκλύσεως ὕδρογόνου. Σχηματίζει ἐνώσεις ὡς τρι-, τετρα-, πεντα- καὶ ἑξασθενές. Σταθερώτεραι εἶναι αἱ ἐνώσεις τοῦ ἑξασθενοῦς οὐρανίου.

Χρήσεις. Αἱ ἐνώσεις τοῦ οὐρανίου εὐρίσκουν ἐφαρμογὴν ὡς χρωστικαὶ τῆς πορσελάνης καὶ τῆς ὑάλου, εἰς τὴν φωτογραφικὴν καὶ ὡς χημικὰ ἀντιδραστήρια. Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τῆς ἐπιτεύξεως τῆς πυρηνικῆς σχάσεως τὸ οὐράνιον κατέστη μεγάλης σημασίας μέταλλον, χρησιμοποιούμενον ὡς πυρηνικὸν καύσιμον.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 16

ΥΠΕΡΟΥΡΑΝΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ — ΑΚΤΙΝΙΔΑΙ

Κατὰ τὰ τελευταῖα τριάκοντα ἔτη παρεσκευάσθησαν τεχνητῶς διὰ πυρηνικῶν ἀντιδράσεων, μὲ στοιχεῖον ἐκκινήσεως τὸ οὐράνιον, ἔνδεκα νέα στοιχεῖα μὲ ἀτομικοὺς ἀριθμοὺς μεγαλυτέρους τοῦ οὐρα-
νίου (93 - 103). Τὰ στοιχεῖα ταῦτα ὀνομάζονται *ὑπερουράνια στοιχεῖα*, εἶναι ραδιενεργὰ καὶ ἔχουν ἀναλόγους χημικὰς ἰδιότητες πρὸς τὰ τέσ-
σαρα στοιχεῖα τὰ ὁποῖα προηγοῦνται αὐτῶν, ἦτοι τὸ ἀκτίνιον (89),
θόριον (90), πρωτακτίνιον (91), οὐράνιον (92). Τὸ σύνολον τῶν 14
στοιχείων ἀπὸ τοῦ ἀκτινίου (89) μέχρι τοῦ στοιχείου ἀτομικοῦ ἀρι-
θμοῦ 103, τὰ ὁποῖα καὶ ἀναφέρονται εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα, ἀπο-
τελοῦν τὴν ὁμάδα τοῦ ἀκτινίου (ἀκτινίδια).

Στοιχεῖα τῆς ὁμάδος τοῦ ἀκτινίου.

Ὄνομασία	Σύμβολον	Ἀτομ. ἀριθμὸς	Ἀτομ. μᾶζα σταθε- ροτέρου ἰσοτόπου
Ἀκτίνιον	Ac	89	227
Θόριον	Th	90	232
Πρωτακτίνιον	Pa	91	231
Οὐράνιον	U	92	238
Ποσειδώνιον	Np	93	239
Πλουτώνιον	Pu	94	239
Ἀμερίκιον	Am	95	241
Κιούριον	Cm	96	242
Μπερκέλιον	Bk	97	243
Καλιφόρνιον	Cf	98	244
Ἀϊνσταϊνιον	Es	99	254
Φέρμιον	Fm	100	253
Μεντελέβιον	Md	101	256
Νομπέλιον	No	102	253
Λωρέντσιον	Lw	103	257

} Ὑπερουράνια
στοιχεῖα

Τὸ πρῶτον ἐκ τῶν ὑπερουρανίων στοιχείων, τὸ ποσειδώνιον, παρεσκευάσθη τὸ 1940 ὑπὸ τῶν Mc Millan καὶ Aberton διὰ βομ-

βαρδισμού τοῦ οὐρανίου ὑπὸ νετρονίων, ἐνῶ τὸ δεύτερον κατὰ σειράν, τὸ πλουτώνιον, παρεσκευάσθη ἐπίσης τὸ 1940 ὑπὸ τῶν Seaborg καὶ Mc Millan διὰ βομβαρδισμού τοῦ οὐρανίου μὲ πυρῆνας δευτερίου. Τὰ ὑπόλοιπα ὑπερουράνια στοιχεία παρεσκευάσθησαν μεταξὺ τοῦ 1944 καὶ 1961.

Πλὴν τῶν προαναφερθέντων ὑπερουρανίων στοιχείων τὸν Νοέμβριον τοῦ 1964 ἀνηγγέλθη ὑπὸ ομάδος Ρώσσω ἐπιστημόνων ἡ σύνθεσις ἰσοτόπου στοιχείου ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ 104, ἀτομικῆς μάζης 260, διὰ τὸ ὅποιον ἐπροτάθη ἡ ὀνομασία κουρτσατόβιον. Ἡ μελέτη τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων αὐτοῦ ἀπέδειξεν ὅτι εἶναι ἀνάλογον τοῦ ἀφνίου καὶ κατὰ συνέπειαν θὰ πρέπει νὰ ἀνήκη εἰς τὴν 4ην ομάδα τοῦ περιοδικοῦ συστήματος ἀκολουθοῦν εἰς αὐτὴν τὸ ἄφνιον.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

(Οἱ ἀριθμοὶ ἀναφέρονται εἰς σελίδας)

- Ἄδάμας** 136
 ἀέρια εὐγενῆ (ἰδὲ εὐγενῆ ἀέρια)
 ἀεριογόνων συσκευῶν ἀέριον (ἰδὲ ἀνθρακαέριον)
 ἀέρος ἀτμοσφαιρικοῦ ἱστορικὸν 97
 — σύστασις 97, 98
ἄζωτον 92
 — ἐνεργὸν 97
ἄζωτου ἀτμοσφαιρικοῦ χρησιμοποίησις 101
 — ἐξοξειδίων 125
 — ἰδιότητες φυσικαὶ 95
 — ἰδιότητες χημικαὶ 96
 — κύκλος ἐν τῇ φύσει 101
 — μονοξειδίων 125
 — ὁμᾶς 92
 — ὀξειδία 125
 — ὀξυγονοῦχα ὀξέα 125
 — ὀξυγονοῦχαι ἐνώσεις 125
 — παρασκευὴ 94
 — πεντοξειδίων 125
 — προέλευσις 94
 — πρωτοξειδίων 125
 — τετροξειδίων 125
 — τριοξειδίων 125
 — ὑδρογονοῦχοι ἐνώσεις 115
 — ὑπεροξειδίων 125
 — χρήσεις 97
ἀήρ ἀτμοσφαιρικός 97
 — ἀτμοσφαιρικός ὑγρὸς 99, 101
αἰθάλη 142
ἀκτίνιον 279
ἄλας μαγειρικόν (ἰδὲ νάτριον χλωριούχον)
 — ὀρυκτὸν (ἰδὲ νάτριον χλωριούχον)
ἀλκαλίων γενικοὶ χαρακτῆρες 173
ἀλκαλίων ὁμᾶς (ἰδὲ ὁμᾶς πρώτη περιόδου συστήματος)
ἀλογόνα 36
ἀλογόνων γενικοὶ χαρακτῆρες 36
 — — χημικοὶ χαρακτῆρες 37
 — ἐνώσεις μεταξύ των 53
 — — μετὰ τοῦ ὀξυγόνου 39
 — κοιναὶ μέθοδοι παρασκευῆς 39
ἀμέθυστος 157, 216
ἀμερίκιον 279
ἀμμωνία 115
ἀμμωνιακὰ ἄλατα 122
ἀμμωνίας ἰδιότητες 118
 — ἱστορικὸν 115
 — μέθοδος 181
 — παρασκευὴ 115
 — προέλευσις 115
 — χρήσεις 121
ἀναπνοή 154
ἀναφλέξεως θερμοκρασία (ἰδὲ θερμοκρασία ἀναφλέξεως)
ἀνθρακαέριον 145
ἀνθρακασβέστιον 207
ἀνθρακικὰ ἄλατα 152
ἀνθρακικὸν ὄξύ 150
ἀνθρακίτης 139
ἀνθρακὸς ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ 136
 — ἀμόρφου χημικαὶ ἰδιότητες 143
 — διοξειδίων 147
 — διοξειδίου ἰδιότητες 149
 — διοξειδίου παρασκευὴ 147
 — διοξειδίου προέλευσις 147
 — διοξειδίου χρήσεις 151
 — ἐνώσεις 144 - 153
 — καθαρῶ παρασκευὴ 136
 — κύκλος εἰς τὴν φύσιν 153
 — μονοξειδίων 144
 — — ἰδιότητες 145
 — — παρασκευὴ 144
 — — χρήσεις 147
 — ὀξειδία 144, 147
 — προέλευσις 135
 — ὑποξειδίων (ἰδὲ ἀνθρακὸς πρωτοξειδίων)
ἀνθραξ 135
 — ἀμορφος 139
 — ζωικός 142
ἀντιμόνιον 112
 — , α- 113
 — , β- 113
 — ἐκρηκτικὸν 114
 — κίτρινον (ἰδὲ α- ἀντιμόνιον)
 — κρυσταλλικὸν (ἰδὲ β- ἀντιμόνιον)

- αντιμόνιον ρομβοεδρικών (ιδε β- αντι-
 μόνιον)
 αντιμονίου ιδιότητες φυσικαί 113
 — — χημικαί 114
 — ιστορικόν 112
 — κράματα 114
 — παρασκευή 112
 — προέλευσις 112
 — χρήσεις 114
 αντιμονίτης 112
 αντιτριβής κράμα 114
 άπατίτης 106
 άποσάθρωσις 29
 άργίλιον 211
 — θεικόν 217
 άργιλίου ιδιότητες 214
 — ιστορικόν 211
 — παρασκευή 212
 — όξειδιον 216
 — προέλευσις 211
 — πυριτικά άλατα 218
 — χρήσεις 216
 άργιλιοθερμική μέθοδος 162, 215
 άργον 102
 άργυρος 236
 — γερμανικός 235
 — ιδιότητες 239
 — ιστορικόν 236
 — παρασκευή 237
 — προέλευσις 236
 — χρήσεις 240
 άρσενικόν όξύ 111
 άρσενικόν 110
 άρσενικόν, α- (ιδε άρσενικόν κίτρινον)
 — β, (ιδε άρσενικόν μέλαν)
 — γ- (ιδε άρσενικόν τεφρόχρουν)
 — κίτρινον 111
 — μέλαν 111
 — τεφρόχρουν 111
 — ύδρογονούχον (ιδε άρσίνη)
 άρσενικοϋ ιδιότητες φυσικαί 111
 — — χημικαί 111
 — ιστορικόν 110
 — όξεία 111
 — όξειδια 111
 — όξυγονούχοι ενώσεις 111
 — παρασκευή 110
 — πεντοξείδιον 111
 — προέλευσις 110
 — τριοξείδιον 111
 — χρήσεις 112
 άρσενικώδες όξύ 111
 άρσενοπυρίτης 110
 άρσίνη 111
- άσβέστιον 200
 — άνθρακικόν 205
 — θεικόν 206
 — χλωριούχον 207
 άσβεστίου ενώσεις 203
 — ιδιότητες 202
 — ιστορικόν 200
 — όξειδιον 203
 — παρασκευή 201
 — προέλευσις 200
 — ύδροξείδιον 204
 — χρήσεις 202
 άσβεστοκονίαμα 208
 άσβεστος (ιδε άσβεστίου όξειδιον)
 — έσβεσμένη (ιδε άσβεστίου ύ-
 δροξείδιον)
 άτμοσφαιρικός άήρ (ιδε άήρ άτμοσφαι-
 ρικός)
- Βάριον** 193
Bessemer μέθοδος 265
 βηρύλλιον 193
 Birkenland - Eyde μέθοδος 127
 βισμούθιον 92
 βολταϊκόν τόξον 10
 βόραξ 165
 βορίδια 164
 βόριον 163
 βορίου ενώσεις 164-166
 — ιδιότητες 164
 — ιστορικόν 163
 — παρασκευή 163
 — προέλευσις 163
 — τριοξείδιον 163
Britannia μέταλλον 223
 βορουντζος 235
 — άργιλίου 235
 βρώμιον 48
 βρωμίου ιδιότητες φυσικαί 49
 — — χημικαί 50
 — ιστορικόν 48
 — παρασκευή 48
 — προέλευσις 48
 — χρήσεις 51
 βρωμιούχον ύδωρ 50
- Γαλβανοπλαστική** 241
Goldschmidt 169
 γραφίτης 138
- Delta** μέταλλον 235
 δευτέριον 11
 διχρωμικά άλατα 258
 Dutch μέθοδος 228

- Eau de Javelle** 64
Eau de Labarague 64
 ένυδρα 29
 εξαθειονικόν όξύ 90
 έπαφής μέθοδος 84
 εύγενή άέρια 102
 εύγενών άερίων γενικαί ιδιότητες 103
 — — Ιστορικόν 103
 — — παρασκευή 104
 — — χρήσεις 104
- Ζωικός άνθραξ** 142
- Ήλεκτρικής** καμίνου μέθοδος 267
 ήλιον 102
- Θεικά** άλατα 88
 θεικόν όξύ 81
 θεικοῦ όξέος ιδιότητες 86
 — — Ιστορικόν 81
 — — όξειδωτική δράσις 86
 — — παρασκευή 81
 — — προέλευσις 81
 θεικοῦ όξέος χρήσεις 88
 θειοθεικόν όξύ 90
 θείον 67
 — Ἀμερικῆς 69
 — έλαστικόν ή γ-θείον 71
 — κολλοειδές 71
 — λευκόν άμορφον ή δ- θείον 71
 — μονοκλινές 71
 — όκταεδρικόν ή α-θείον 70
 — όρθορομβικόν (Ιδὲ θείον όκτα-
 εδρικόν)
 — πλαστικόν (Ιδὲ θείον έλαστι-
 κόν)
 — πρισματικόν ή β-θείον 70
 — Σικελίας 67, 68
 — ύγρον 71
 θείου α- και β- Ισορροπία 71
 — άλλοτροπικαί μορφαί 70
 — άλογονούχοι ένώσεις 72
 — γάλα 71
 — διοξειδιον 76
 — διοξειδιον (άναγωγικός χα-
 κτήρ) 78
 — — (ιδιότητες) 77
 — — (παρασκευή) 76
 — — (χρήσεις) 79
 — έξαγωγή 68
 — ιδιότητες φυσικαί 70
 — — χημικαί 72
 — Ιστορικόν 67
 — όξειδια 76, 79
 — — θείου όξυγονούχα όξέα 81, 90
 — — όξυγονούχοι ένώσεις 76
 — — προέλευσις 67
 — — τριοξειδιον 79
 — — α-τριοξειδιον 80
 — — β-τριοξειδιον 80
 — — γ-τριοξειδιον 80
 — — τριοξειδιον (ιδιότητες) 80
 — — τριοξειδιον (παρασκευή) 79
 — — ύδρογονούχοι ένώσεις 73
 — — χρήσεις 73
 — — θειούχοι ένώσεις μετάλλων 75
 — — θειώδη άλατα 77
 — — θειώδες όξύ 77
 — — θερμότης 169
 — — θερμοκρασία άναφλέξεως 16
 — — θόριον 279
- Invar** 273
 Ιώδιον 51
 Ιώδιον βάμμα 54
 — — Ιδιότητες 53
 — — Ιστορικόν 51
 — — παρασκευαί 51
 — — προέλευσις 51
 — — προσροφήσεως φαινόμενα 54
 — — χρήσεις 54
 Ιωδιούχον ύδωρ 53
- Κάλιον** 185
 — άνθρακικόν 188
 — — όξινον 189
 — — καυστικόν (Ιδὲ καλίου ύδρο-
 ξειδιον)
 — — νιτρικόν 191
 — — χλωρικόν 190
 — — χλωριούχον 190
 καλίου ένώσεις 187-192
 — — Ιδιότητες 187
 — — Ιστορικόν 185
 — — παρασκευή 186
 — — προέλευσις 186
 — — ύδροξειδιον 187
 — — χρήσεις 187
 καλιφόρνιον 279
 καλομέλας (Ιδὲ ύφυδράργυρος χλωρι-
 ούχος)
 καολίνης 211
 καρβίδια βορίου 164
 — — μετάλλων 143, 194, 216
 — — πυριτίου 138, 157
 καρβονυλικαί μεταλλικαί ένώσεις 146
 καρβονυλίου μέθοδος (Ιδὲ Mond μέθο-
 δος)

- καρναλίτης 190, 194
 Caro δξύ (ιδε μονοϋπεροθεικόν δξύ)
 Castner μέθοδος 175
 κασσίτερος 220
 - διχλωριούχος 222
 - τετραχλωριούχος 222
 κασσιτέρου διοξειδίου 222
 - ενώσεις 222
 - ιδιότητες 221
 - ιστορικόν 220
 - παρασκευή 221
 - προέλευσις 221
 - χρήσεις 222
 κεραμευτική 219
 κιννάβαρι 252
 κιούριον 279
 κλεβίτης 103
 κοβαλίνης 270
 κοβάλτιον 270
 κοβαλτίου ενώσεις 271
 - ιδιότητες 271
 - ιστορικόν 270
 - παρασκευή 270
 - προέλευσις 270
 - χρήσεις 271
 κονίαμα υδραυλικόν 209
 κονιάματα 208
 Constantan μέταλλον 235
 κορούδιον 216
 κράματα 171
 κροτούν άέριον 9
 κρυπτόν 102
 κύκλος άζώτου εις την φύσιν (ιδε άζώ-
 του κύκλος εις την φύσιν)
 κύκλος άνθρακος εις την φύσιν (ιδε άν-
 θρακος κύκλος εις την φύσιν)
 κυπέλλωσις 238
 κώκ 141
- Leblanc** μέθοδος 180
 λευκόχρυσος 273
 λευκοχρύσου ιδιότητες 274
 - ιστορικόν 273
 - παρασκευή 273
 - προέλευσις 273
 - χρήσεις 275
 λιγνίται 140
 λιθάνθρακες 140
 λωρέντσιον 279
- Μαγγανικά** άλατα 260
 μαγγάνιον 258
 μαγγανίου διοξειδίου 260
 - ενώσεις 260
 μαγγανίου έπιτεταρτοξειδίου 260
 - έπτοξειδίου 260
 - ιδιότητες 259
 - ιστορικόν 258
 - μονοξειδίου 260
 - παρασκευή 258
 - προέλευσις 258
 - σεσκιοξειδίου 260
 - τριοξειδίου 260
 - χρήσεις 259
 μαγνάλιον 216
 μαγνησία 197
 μαγνήσιον 194
 - άνθρακικόν 198
 - θεικόν 200
 - χλωριούχον 199
 μαγνησίου ενώσεις 197 - 200
 - ιδιότητες 196
 - ιστορικόν 194
 - όξειδίου 197
 - παρασκευή 195
 - προέλευσις 194
 - ύδροξειδίου 198
 - χρήσεις 197
 μαντέμι (ιδε χυτοσίδηρος)
 μαρμαρυγίας 155
 μεντελέβιον 279
 μεταφορικόν δξύ 164
 μέταλλα 167
 μέταλλον τυπογραφ. στοιχείων 114
 μετάλλων γενικαί μέθοδ. έξαγωγής 168
 μεταπυριτικόν δξύ 158
 (μετά) τριπυριτικόν δξύ 158
 μίκα (ιδε μαρμαρυγίας)
 μίνιον 227
 μολυβδίνων θαλάμων μέθοδος 81
 μόλυβδος 223
 - άνθρακικός 228
 μολύβδου διοξειδίου 227
 - ενώσεις 226
 - ιδιότητες 224
 - ιστορικόν 223
 - λευκόν 228
 - κράματα 226
 - μονοξειδίου 226
 - όξειδια 226
 - παρασκευή 223
 - προέλευσις 223
 - συσσωρευταί 229
 - τετροξειδίου 227
 - χρήσεις 226
 Monel μέταλλον 235
 Mond μέθοδος 272
 μονοϋπεροθεικόν δξύ 90

μπερκέλιον 279

μπετόν 210

Muntz μέταλλον 235

Νάτριον 173

— άνθρακικών 180

— άνθρ. δξινον 183

— καυστικών 178

— νιτρικών 185

— φωσφορικών 133

— χλωριούχον 183

νάτριου άνθρακικοῦ ιδιότητες 181

— — παρασκευαι 180

— γενικά 180

— ενώσεις 178 - 185

— ιδιότητες 176

— ιστορικών 173

— καυστικού ιδιότητες 178

— χρήσεις 180

— παρασκευή 174

— υδροξειδιον (ιδε νάτριον καυστικών)

— φωσφορικά άλατα 133

— χλωριούχου έξαγωγή 183

— χλωριούχου ιδιότητες 184

— χλωριούχου χρήσεις 184

— χρήσεις 177

νέον 102

νικελίνης 271

νικέλιον 271

νικελίου ιδιότητες 272

— ιστορικών 271

— παρασκευή 272

— προέλευσις 271

— χρήσεις 273

νιτρικά άλατα 131

νιτρικών δξειδιον (ιδε άζώτου μονοξειδιον)

— δξύ 125

νιτρικός άνυδρίτης (ιδε άζώτου πεντοξειδιον)

νιτρικού δξέος ιδιότητες 128

— — ιστορικών 125

— — παρασκευή 126

— — προέλευσις 125

— — χρήσεις 131

νίτρον Χιλής 185

νιτρώδες δξειδιον (ιδε άζώτου πρωτοξειδιον)

νιτρώδης άνυδρίτης (ιδε άζώτου τριοξειδιον)

νομπέλιον 279

ντουραλουμίניον 216

Ξένον 102

ξυλάνθραξ 141

Ώζον 19

όζονίδια 21

όζονιστήρες 20

όζοντος ιδιότητες φυσικαι 20

— — χημικαι 20

— ιστορικών 19

— παρασκευή 19

— προέλευσις 19

— χρήσεις 22

όμας άλκαλικών γαιών 193

— άλκαλιών 173

— δευτέρα περιοδικού συστήματος 193

— έβδόμη περιοδικού συστήματος 36

— πέμπτη περιοδικού συστήματος 92

— πρώτη περιοδικού συστήματος 173

— τετάρτη περιοδικού συστήματος 135

δξειδια 17

— βασικά 17

— έπαμφοτερίζοντα 17

— δξια 17

— ούδέτερα 18

— σύνθετα 18

δξυγονον 13

δξυγονου ιδιότητες φυσικαι 15

— — χημικαι 16

— ιστορικών 13

— παρασκευή βιομηχανικώς 15

— — εργαστηριακώς 13

— προέλευσις 13

— χρήσεις 16

δξύλιθος 15

δξυυδρική φλόξ 9

Oxford μέθοδος 272

δστεάνθραξ (ιδε ζωικός άνθραξ)

ούράνιον 277

ούρανιου ιδιότητες 278

— παρασκευή 277

Parkes μέθοδος 237**Pattinson μέθοδος 237**

περμουτίτης 25

πλουτώνιον 279

πολυθειονικά δξέα 90

πολυφωσφορικά άλατα 133

πόρτλαντ τοιμέnton 209

ποσειδώνιον 279

- ποτάσσα (ιδε κάλιον άνθρακικόν)
 πρωτακτίμιον 279
 πτωχόν άέριον (ιδε άνθρακαέριον)
 πυραργυρίτης 112
 πυρεΐα άσφαλείας 109
 πυριτικά άλατα 158
 — άξεία 158
 πυρίτιον 154
 — άμορφον 156
 — κρυσταλλικόν 156
 πυριτίου διοξειδιον 157
 — ιδιότητες 156
 — ιστορικόν 154
 — παρασκευή 155
 — πολυμερείς ένώσεις (ιδε Silicon)
 — προέλευσις 155
 — χρήσεις 157
 πυρομορφίτης 223
- Ραδιενεργά** στοιχεία 276
 ράδιον 193, 276
 — μεταλλικόν 277
 ραδιού άνακάλυψις 276
 — ιδιότητες 277
 — παρασκευή 276
 — προέλευσις 276
 — χρήσεις 277
 ραδόνιον 102
 ρουμπίνιον 216
- Σανδαράχη** έρυθρά 110
 — κιτρινή 110
 σάπφειρος 216
 σερπεντινής 194
 σίδηρος 261
 — α- 269
 — γ- 269
 — δ- 269
 σιδήρου ιδιότητες 268
 — ιστορικόν 261
 — παρασκευή 262
 — προέλευσις 261
- Siemens - Martin** μέθοδος 266
 Σιλικόναι (Silicon) 161
 σκληρότης μόνιμος 24
 — παροδική 24
 σκυροκονίαμα (ιδε μπετόν)
 σκωρίασις σιδήρου 269
 σμαλτινής 270
 σόδα (ιδε νάτριον άνθρακικόν)
 Solvay μέθοδος 181
 σουλφοξυλικόν όξυ 90
 στρόντιον 193
- στυπτηρία 218
 συλβίνης 186, 190
 σφυρήλατος σίδηρος 264
- Τετραβορικόν** νάτριον (ιδε βόρας)
 τετραθειονικόν όξυ 90
 τύρφη 141
- Ύαλος** 159
 ύγροσκοπικά σώματα 30
 ύγροσκοπικότητας 30
 ύδατα άεριούχα 24
 — άλατούχα 24
 — θειούχα 24
 — θερμά 24
 — Ιαματικά 24
 — μεταλλικά 23
 — σιδηρούχα 24
 — σκληρά 24
 — ψυχρά 24
 ύδατος άνίχνεσις 236
 — άποστερώσις 27
 — βαρέος δραστικότητας 30
 — ιδιότητες φυσικαι 28
 — — χημικαι 28
 — καθαρσις 27
 — (μορίου) δομή 28
 — προϊόντα προσθήκης 29
 — σκληρότης 24
 — φυσική κατάσταση 22
 — άποσκληρυνσις 25
 ύδραέριον 5, 145
 ύδραλογόνα 54
 ύδραλογόνων γενικoi χαρακτήρες 54
 — κοιναί μέθοδοι παρασκευής 56
 — χημικαι ιδιότητες 56
 ύδράργυρος 252
 — χλωριούχος 255
 ύδραργύρου ένώσεις 254
 — ιδιότητες 253
 — ιστορικόν 252
 — όξειδια 253
 — παρασκευή 252
 — προέλευσις 252
 — χρήσεις 254
 ύδρογόνον 1
 — άτομικόν 10
 — βαρύ 11
 — έν τώ γεννάσθαι 10
 — ύπερβαρύ 11
 ύδρογόνον άλλοτροπικαι μορφαι 8
 — αναγωγική δράσις 10
 — άπορρόφησις ύπό μετάλλων 8
 — ιδιότητες φυσικαι 8

- υδρογόνου ιδιότητες χημικαί 8
 — ισότοπα 11
 — ιστορικών 1
 — παρασκευή έργαστηριακή 3
 — παρασκευή βιομηχανική 5
 — πρόελευσις 1
 — υπεροξειδίου (Ιδέ υπεροξειδίου υδρογόνου)
 — χρήσεις 12
 υδρογονούχοι ένώσεις μετάλλων 8
 υδροόθειον 73
 υδροθείου ιδιότητες 74
 — παρασκευή 73
 — πρόελευσις 73
 — χρήσεις 76
 υδροθειώδες όξύ 90
 υδροϊώδιον 54
 υδρονιτρώδες όξύ 125
 υδροφθόριον 54
 υδροχλώριον 57
 υδροχλωρίου ιδιότητες 61
 — ιστορικών 57
 — παρασκευή βιομηχανικώς 58
 — — έργαστηριακώς 58
 — πρόελευσις 57
 — χρήσεις 62
 υδρύαλος 154
 ύδωρ 22
 — άπεισταγμένον 27
 — βαρύ 30
 — βροχής 22
 — θαλάσσης 23
 — κρυσταλλικόν 29
 — πηγών 23
 — πόσιμον 26
 — ποταμών 23
 — σκληρόν 24
 — χημικόν 29
 υπέρθεικόν όξύ 90
 υπερμαγγανικά άλατα 259
 υπερνιτρικόν όξύ 125
 υπερνιτρικός άνυδρίτης 115
 υπεροξειδία 18
 υπεροξειδίου ύδρογ. καθαρόν 33, 35
 υπεροξειδίου υδρογόνου αναγωγική δράσις 34
 — — ιδιότητες 32
 — — ιστορικών 30
 — — όξειδωτική δράσις 33
 — — παρασκευή 31
 — — πρόελευσις 30
 — — χρήσεις 35
 υπερουράνια στοιχεία 280
 υπερχλωρικά άλατα 63
 υπερχλωρικόν όξύ 39
 ύπονιτρώδες όξύ 125
 ύποξειδία 19
 ύποφωσφορώδες όξύ 132
 ύποχλωριώδες όξύ 39
 ύποχλωριώδη άλατα 63
 ύφυδράργυρος χλωριούχος 254
Φθόριον 40
 φθορίου ένώσεις όξυγονούχοι 39
 — ιδιότητες φυσικαί 41
 — — χημικαί 41
 — ιστορικών 40
 — όργανικαί ένώσεις 42
 — όργανικών ένώσ. χρήσεις 42
 — παρασκευή 40
 — πρόελευσις 40
 — χρήσεις 42
 φθορίτης 40
 φωσγένιον 146
 φωσφίνη 108
 φωσφορικά άλατα 133
 — λιπάσματα 134
 φωσφορικόν όξύ 133
 φωσφορίτης 106
 φωσφόρος 105
 — έρυθρός 108
 — λευκός 107
 φωσφόρου άλλοτρ. μορφαί άλλαι 108
 — ιδιότητες 107
 — ιστορικών 105
 — όξυγονούχοι ένώσεις 132
 — παρασκευή 106
 — πεντοξειδίου 132
 — πρόελευσις 106
 — τετροξειδίου 132
 — τριοξειδίου 132
 — χρήσεις 108
 φωσφορώδες όξύ 132
 φωτογραφική 242
 φωτοσύνθεσις 153
Χαλαζίας 155
 χαλκάνθη 235
 χαλκός 231
 — θειικός 235
 χαλκού ιδιότητες 233
 — ιστορικών 231
 — κράματα 235
 — όξειδίου 234
 — παρασκευή 232
 — πρόελευσις 231
 — ύποξειδίου 234
 — χρήσεις 235

- χάλυβες ειδικοί 268
 χάλυβος ιδιότητες 268
 χάλυψ 265
 χλωράσβεστος 65
 χλωρικά άλατα 65
 χλωρικό οξύ 63
 χλωριοαπατίτης 63
 χλώριον 42
 χλωρίου ενώσεις οξυγονούχοι 39, 63
 - ιδιότητες 45
 - ιστορικό 42
 - οξειδία 39, 63
 - οξυγονούχα οξέα 39, 63
 - παρασκευή βιομηχανικώς 44
 - παρασκευή εργαστηριακώς 43
 - προέλευσις 43
 - χρήσεις 47
 χλωριούχον ύδωρ 45
 χλωριώδες οξύ 63
 χρυσός 243
 χρυσού εξαγωγή 244
 - ιδιότητες 246
 - ιστορικό 243
 - κάθαρσις 245
 χρυσού προέλευσις 244
 - χρήσεις 246
 χρωμικά άλατα 257
 χρώμιον 255
 χρωμίου ενώσεις 257
 - ιδιότητες 256
 - παρασκευή 256
 - προέλευσις 255
 - τριοξείδιον 257
 - χρήσεις 257
 χρωμίτης 256
 χυτοσίδηρος 263
- Ψευδάργυρος 248**
- ψευδαργύρου ενώσεις 251
 - ιδιότητες 250
 - ιστορικό 248
 - λευκόν 251
 - οξείδιον 251
 - παρασκευή 248
 - προέλευσις 248
 - χρήσεις 251
 ψιμμυθίτης 223