



ΤΕΧΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑΙ  
ΑΣΚΗΣΕΙΣ



1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ  
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

**ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ**

**ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ**

- 1.— *Μαθηματικὰ Α', Β'*
- 2.— *Χημεία*
- 3.—' *Εφηρμοσμένη Ἡλεκτροχημεία*
- 4.— *Μηχανικὴ Α', Β'*
- 5.— *Ραδιοτεχνία Α', Β'*
- 6.— *Εἰσαγωγὴ στὴν τεχνικὴ τῆς Τηλεφωνίας*
- 7.— *Τεχνολογία Μηχανονργικῶν Μετρήσεων*
- 8.— *Μηχανολογικὸν Σχέδιον*
- 9.— *Κινητήριαι Μηχαναὶ Α', Β', Γ'*
- 10.— *Στοιχεῖα Μηχανῶν*
- 11.— *Τεχνολογία Συγκολλήσεων*
- 12.—' *Ἡλεκτρολογία Α', Β', Γ'*
- 13.—' *Ἡλεκτρικαὶ Μηχαναὶ Α', Β'*
- 14.—' *Εργαστηριακαὶ Ἀσκήσεις Ἡλεκτρολογίας*
- 15.— *Γενικὴ Δομικὴ Α', Β', Γ'*
- 16.— *Οἰκοδομικὴ Α', Β', Γ', Δ'*
- 17.— *Οἰκοδομικαὶ Σχεδιάσεις*
- 18.— *Σχεδιάσεις Τεχνικῶν Ἐργων*
- 19.— *Τοπογραφία*
- 20.— *Δομικὰ Υλικὰ Α', Β'*

Ο Εὐγένιος Εὐγενίδης, ίδρυτης καὶ χορηγὸς τοῦ «Ιδρύματος Εὐγενίδον» προεῖδεν ἐνωρίτατα καὶ ἐσχημάτισεν τὴν βαθεῖαν πεποίθησιν ὅτι ἀναγκαῖον παράγοντα διὰ τὴν πρόσοδον τοῦ ἔθνους θὰ ἀπετέλει ἡ ἀρτία κατάρτισις τῶν τεχνικῶν μας ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν ἥβικήν ἀγωγὴν αὐτῶν.

Τὴν πεποίθησίν του αὐτὴν τὴν μετέτρεψεν εἰς γενναιόφρονα πρᾶξιν εὐεργεσίας, δταν ἐκληροδότησε σεβαστὸν ποσὸν διὰ τὴν σύστασιν Ἰδρύματος ποὺ θὰ είχε σκοπὸν νὰ συμβάλῃ εἰς τὴν τεχνικὴν ἐκπαλ-  
δευσιν τῶν νέων τῆς Ἑλλάδος.

Διὰ τοῦ Β. Διατάγματος τῆς 10ης Φεβρουαρίου 1956, συνεστήθη τὸ "Ιδρυμα Εὐγενίδον καὶ κατὰ τὴν ἐπιθυμίαν τοῦ διαθέτον ἐτέθη ὑπὸ τὴν διοίκησιν τῆς ἀδελφῆς του Κυρίας Μαρ. Σίμου. Ἀπὸ τὴν στιγμὴν ἐκείνην ἥχωσαν πραγματοποιούμενοι οἱ σκοποὶ πονῶραματίσθη ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης καὶ συγχρόνως ἡ πλήρωσις μιᾶς ἀπὸ τὰς βασικωτέρας ἀνάγκας τοῦ ἔθνικοῦ μας βίου.

\* \* \*

Κατὰ τὴν κλιμάκωσιν τῶν σκοπῶν του, τὸ "Ιδρυμα προέταξε τὴν ἔκδοσιν τεχνικῶν βιβλίων τόσον διὰ λόγους θεωρητικούς δοσον καὶ πρακτικούς. Ἐκρίθη, πράγματι, δτι ἀπετέλει πρωταρχικὴν ἀνάγκην δὲ ἐφοδιασμὸς τῶν μαθητῶν μὲ σειρὰς βιβλίων, αἱ δποῖαι θὰ ἔθετον δρθὰ θεμέλια εἰς τὴν παιδείαν των καὶ αἱ δποῖαι θὰ ἀπετέλουν συγχρόνως πολύτιμον βιβλιοθήκην διὰ κάθε τεχνικόν.

Τὸ δλον ἔργον ἥρχισε μὲ τὴν ὑποστήριξιν τοῦ Ὑπουργείου Βιομηχανίας, τότε ἀδρούσιον διὰ τὴν τεχνικὴν ἐκπαίδευσιν, καὶ συνεχίζεται ἡδη 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».

*Kai η μὲν πρώτη πεοιλαμβάνει τὰ βιβλία τῶν Σχολῶν Τεχνῶν*



τῶν ή δὲ δευτέρα τὰ βιβλία τοῦ ἐπομένου κύκλου τῆς *Τεχνικῆς Ἐκπαιδεύσεως*. Ἀμφότεραι αἱ σειραὶ θὰ ἐμπλουτισθοῦν καὶ μὲ βιβλία εὐρυτέρουν τεχνικοῦ ἐνδιαφέροντος χρήσιμα κατὰ τὴν ἀσκησιν τοῦ ἐπαγγέλματος.

\* \* \*

Οἱ συγγραφεῖς καὶ η Ἐπιτροπὴ Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος κατέβαλον κάθε προσπάθειαν ὥστε τὰ βιβλία νὰ εἰναι ἐπιστημονικῶς ἀρτια ἀλλὰ καὶ προσηρμοσμένα εἰς τὰς ἀνάγκας καὶ τὰς δυνατότητας τῶν μαθητῶν. Δι’ αὐτὸ καὶ τὰ βιβλία αὐτὰ ἔχον γραφῆ εἰς ἀπλῆ γλῶσσαν καὶ ἀνάλογον πρὸς τὴν στάθμην τῆς ἐκπαιδεύσεως δι’ οὗ προορίζεται ἑκάστη σειρὰ τῶν βιβλίων. Ἡ τιμὴ τῶν βιβλίων ὠρίσθη τόσον χαμηλή, ὥστε νὰ εἶναι προσιτὰ καὶ εἰς τοὺς πλέον ἀπόδοντος μαθητάς.

Οὕτω προσφέρονται εἰς τὸ εὐρὺ κοινὸν τῶν καθηγητῶν καὶ τῶν μαθητῶν τῆς τεχνικῆς μας παιδείας αἱ ἐκδόσεις τοῦ Ἰδρύματος, τῶν δοποίων ή σύμβολὴ εἰς τὴν πραγματοποίησιν τοῦ σκοποῦ τοῦ *Εὐγενίου Εὐγενίδου* ἐλπίζεται νὰ εἶναι μεγάλη.

## ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

·**Αλέξανδρος Ι. Παππᾶς**, Όμ. Καθηγητής ΕΜΠ, Πρόεδρος  
Χρυσόστομος **Φ. Καβουνίδης**, Διπλ.-Μηχ.-Ηλ. ΕΜΠ, Αντιπρόεδρος  
**Μιχαὴλ Γ. Αγγελόπουλος**, Τακτικός Καθηγητής ΕΜΠ  
**Θεόδωρος Α. Κουζέλης**, Διπλ. Μηχ.-Ηλ.-Επιθ. Επαγγ. Εκπ. Υπ. Παιδείας  
·**Επιστημ. Σύμβουλος**, **Γ. Ρούσσος** Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ  
Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος, **Κ. Α. Μανάφης** Δρ. Φιλ.  
Γραμματεὺς, **Δ. Π. Μεγαρίτης**

## Διατελέσαντα μέλη ή σύμβουλοι τῆς Ἐπιτροπῆς

Γεώργιος **Κακυιδής** † (1955 - 1959) Καθηγητής ΕΜΠ, **Αγγελος Καλογερᾶς** † (1957 - 1970) Καθηγητής ΕΜΠ, Δημήτριος **Νιάνιας** (1957 - 1965) Καθηγητής ΕΜΠ, **Μιχαὴλ Σπετσιέρης** (1956 - 1959), **Νικόλαος Βασιώτης** (1960 - 1967)



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

ΑΝΔΡΕΟΥ ΒΑΣ. ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΥ  
Δρος ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ - ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

# ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΟΣ ΠΡΩΤΟΣ

Α Θ Η Ν Α Ι

1 9 7 1





## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

‘Η εις τὸν μέγιστον βαθμὸν ποιοτικὴ κατάρτισις καὶ τῶν μέστης βαθμίδος τεχνικῶν, ἀποτελεῖ ἔνα τῶν κυριωτέρων παραγόντων τῆς ὅλης τεχνολογικῆς πρόσδου.

Εἰδικώτερον, διὰ τοὺς μαθητὰς τῶν Σχολῶν Τεχνικῶν Βοηθῶν ‘Ἐργοδηγῶν Χημικῶν, διὰ τοὺς ὄποιους αἱ «Ἐργαστηριακαὶ Ἀσκήσεις» εἶναι, μεταξὺ δὲ τῶν διδασκομένων, πρωταρχικῆς σημασίας, ἔρχεται τὸ παρὸν βιβλίον νὰ καλύψῃ τὸ ὑφιστάμενον κενόν, μὲ τὴν φιλοδοξίαν νὰ συμβάλλῃ κατὰ τὸ δυνατόν εἰς τὴν ἀρτιωτέραν ἐργαστηριακὴν κατάρτισιν αὐτῶν.

Διὰ τὴν συγγραφὴν αὐτοῦ ἐλήφθη ὡς βάσις ἀπὸ ἀπόψεως ὑλῆς τὸ δυντίστοιχον ἀναλυτικὸν πρόγραμμα διὰ τὰς ἐργαστηριακὰς ἀσκήσεις τοῦ ‘Ὑπουργείου. Τὰ θέματα ἀνεπτύχθησαν κατὰ τὸν ἑκτενέστερον ἀπὸ ἀπόψεως πρακτικῆς ἐφαρμογῆς δυνατόν τρόπον, ὥστε νὰ παρέχουν τὴν δυνατότητα τῆς ὁρθῆς καὶ μετ’ ἀκριβείας ἐκτελέσεως τῶν ἀσκήσεων. ‘Αποφεύγεται ὅμως, ὅπου τοῦτο δὲν ἀποβαίνει εἰς βάρος τῆς κατανοήσεως τῶν θεμάτων, ἡ εἰς βάθος θεωρητικὴ ἀνάπτυξις αὐτῶν.

Περιελήφθησαν ἐπίσης καὶ μερικὰ δὲλλα θέματα μὴ περιεχόμενα εἰς τὸ ἀναλυτικὸν πρόγραμμα, διότι, ὡς κατέδειξεν ἡ μέχρι τοῦδε ἐργαστηριακὴ πεῖρα, εἴτε συνιστοῦν περιπτώσεις ἐκ τῶν συχνότερον ἐμφανιζομένων εἰς τὴν πρᾶξιν, εἴτε ἀποτελοῦν ἐφαρμογὴν νεωτέρων ἔξελίξεων εἰς τὸν τομέα τῆς ἐργαστηριακῆς ἐξετάσεως, εὐρύτατα χρησιμοποιουμένων σήμερον, λόγω ταχύτητος καὶ ἀκριβείας τῶν ἐφαρμοζομένων μεθόδων.

‘Οπωσδήποτε, διὰ τὴν διευκόλυνσιν τῆς μελέτης καὶ τῆς πρακτικῆς ἐφαρμογῆς, διεχωρίσθησαν ἐκ τῶν περιεχομένων τὰ βασικὰ θέματα τῶν λεπτομερειακῶν, ἀναγραφέντων τῶν τελευταίων διὰ μικροτέρων ψηφίων.

‘Η ἐπὶ τριακοντατείαν περίπου κτηθείσα πεῖρα ἐκ τῆς ἀσκήσεως σπουδαστῶν εἰς τὰ ἀναλυτικὰ χημικὰ ἐργαστήρια τοῦ Ε.Μ.Π., εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν διαπίστωσιν ἐκείνων τῶν σημείων, ἐπὶ τῶν ὄποιων παρίσταται ἀνάγκη προφορικῶν ἐπεξιγήσεων καὶ δηγιῶν, αἱ ὅποιαι ὅμως παραλείπονται ἐκ τῆς σχετικῆς βιβλιογραφίας ὡς αὐτονόητοι διὰ τοὺς πεπειραμένους, ὅνδι εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὴν ἐπίτευξιν ὁρθῶν ἀποτελεσμάτων. ‘Ολαι αὗται αἱ δηγίαι περιελήφθησαν εἰς τὸ παρὸν βιβλίον.

‘Εκ τῶν μεθόδων πιοστικῶν προσδιορισμῶν προεκρίθησαν καὶ περιεγράφησαν ἐν λεπτομερείᾳ χαρακτηριστικὰ παραδείγματα ἐκ τῶν συνηθέστερον ἐμφανιζομένων περιπτώσεων, τοιαῦτα ὅμως, ὥστε νὰ καλύπτουν δὲνους τοὺς χειρισμούς, τοὺς ὄποιους εἶναι δυνατόν νὰ συναντήσῃ κανεὶς κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν μεθόδων αὐτῶν. Οὕτω παρέχεται ἡ δυνατότης εἰς τοὺς ἀσκουμένους νὰ ἐφαρμόζουν καὶ οἰανδήποτε ἀλλην μέθοδον ἀναφερομένην εἰς τὴν σχετικὴν βιβλιογραφίαν.

‘Ἐπιθυμῶ νὰ ἐκφράσω τὰς θερμὰς εὐχαριστίας μου εἰς τὴν ‘Ἐπιτροπὴν ‘Εκδόσεων καὶ τὸ ἐκδοτικόν Τμῆμα τοῦ ‘Ιδρυματος Εὔγενίδου, διὰ τὴν πολύτιμον συμπαράστασίν των κατὰ τὴν συγγραφὴν τοῦ παρόντος βιβλίου.

δ Συγγραφεὺς





## ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

### ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ

#### Κ Ε Φ. 1 Τὸ χημικὸν ἐργαστήριον

1-1	Εισαγωγὴ . . . . .	1
1-2	Περιγραφὴ Χημικοῦ ἐργαστηρίου. . . . .	1
1-3	Ἀσφάλεια κατὰ τὴν ἐργασίαν εἰς ἐργαστήριον. . . . .	4
1-4	Βασικαὶ χημικαὶ διεργασίαι . . . . .	10

#### Κ Ε Φ. 2 Βασικὰ χημικὰ ὅργανα

2-1	Κατάταξις βασικῶν χημικῶν ὅργανων . . . . .	12
2-2	‘Υλικὰ κατασκευῆς χημικῶν ὅργανων . . . . .	14
2-3	Γενικαὶ δδηγίαι χρῆσεως ὑαλίνων ὅργανων . . . . .	15
2-4	Καθαρισμὸς καὶ πλύνσις τῶν χημικῶν ὅργανων. . . . .	17

#### Κ Ε Φ. 3 “Υδωρ ἀπεσταγμένον

3-1	“Υδωρ ἀπεσταγμένον καὶ χρῆσις αὐτοῦ . . . . .	20
3-2	‘Υδροβιολεύς . . . . .	21

#### Κ Ε Φ. 4 Μέτρησις ὅγκου ὑγρῶν

4-1	‘Ογκομετρικὰ ὅργανα καὶ χρῆσις αὐτῶν . . . . .	23
4-2	‘Ογκομετρικοὶ κύλινδροι . . . . .	24
4-3	‘Ογκομετρικαὶ φιάλαι . . . . .	25
4-4	Σιφώνια . . . . .	26
4-5	Προχοῖδες . . . . .	29

#### Κ Ε Φ. 5 Μέτρησις βάρους

5-1	Ζύγισις. Γενικά . . . . .	31
5-2	Κατηγορίαι ζυγῶν . . . . .	32
5-3	‘Ημιαναλυτικός (φαρμακευτικός) ζυγὸς. . . . .	33
5-4	‘Αναλυτικός ζυγὸς. . . . .	33
5-5	‘Ασκήσεις . . . . .	45

#### Κ Ε Φ. 6 Θέρμανσις - Πύρωσις

6-1	Γενικά . . . . .	46
-----	------------------	----

6-2	Φλόξ	46
6-3	'Ηλεκτρικαὶ συσκευαὶ πυρώσεως	50
6-4	Βοηθητικὰ δργανα κατὰ τὴν θέρμανσιν - πύρωσιν	52
6-5	'Άλλοιώσεις τῶν σωμάτων κατὰ τὴν θέρμανσιν - πύρωσιν	54
6-6	'Ασκήσεις	56

**Κ Ε Φ. 7****'Εξάτμισις**

7-1	Γενικά	58
7-2	'Ατμόλουστρον	59
7-3	'Ελαιόλουστρον	62
7-4	'Αερόλουστρον	62
7-5	'Αμμόλουστρον	63
7-6	'Εξάτμισις τῇ βοηθείᾳ ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας	64

**Κ Ε Φ. 8****Ξήρανσις**

8-1	Γενικά	65
8-2	Ξήρανσις στερεῶν σωμάτων. Πυριατήριον	65
8-3	Ξηραντήρ.	68
8-4	Ξήρανσις ύγρῶν καὶ δερίων	72

**Κ Ε Φ. 9****Διαλύματα**

9-1	Γενικά	74
9-2	Παρασκευὴ διαλυμάτων	75
9-3	'Ασκήσεις	92

**Κ Ε Φ. 10 Καταβύθισις - Διαχωρισμὸς στερεοῦ - ύγροῦ**

10-1	Γενικαὶ ἀρχαὶ	94
10-2	'Απόχυσις	97
10-3	Διήθησις μέσω διηθητικοῦ χάρτου	98
10-4	Διήθησις τῇ βοηθείᾳ κενοῦ.	103
10-5	Φυγοκέντρισις.	109
10-6	Παραδείγματα πρὸς ἀσκησιν.	111

**Κ Ε Φ. 11****'Απόσταξις**

11-1	'Αρχὴ	113
11-2	'Απλῆ ἀπόσταξις	113
11-3	Κλασματικὴ ἀπόσταξις	117
11-4	'Απόσταξις ύπὸ κενὸν	118
11-5	'Απόσταξις ἀζεοτροπικοῦ μείγματος	118



**Κ Ε Φ. 12 Κρυστάλλωσις - Ἀνακρυστάλλωσις**

12-1	Ἀρχὴ	120
12-2	Κρυστάλλωσις διπλῶν ἀλάτων	122
12-3	Κρυστάλλωσις στυπτηρίας καλίου - ἀργιλίου	123
12-4	Κρυστάλλωσις τοῦ συμπλόκου ἀλατος θειικοῦ τετραμινο - χαλκοῦ	124

**Κ Ε Φ. 13 Παρασκευὴ μερικῶν ἀνοργάνων σωμάτων**

13-1	Γενικά	126
13-2	Παρασκευὴ ἀερίων χρησίμων εἰς τὸ ἔργαστήριον	127
13-3	Παρασκευὴ ἀλλων ἀνοργάνων ἐνώσεων	133

**ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ****Ποιοτικὴ καὶ Ποσοτικὴ ἀνάλυσις**

Κ Ε Φ 14	Εἰσαγωγὴ	136
----------	----------	-----

**Κ Ε Φ. 15 Εἰσαγωγὴ εἰς τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν**

15-1	Ποιοτικὴ ἀνάλυσις	138
15-2	Περὶ ἀντιδράσεων	138
15-3	Κατηγορίαι ἀντιδράσεων	141

**Κ Ε Φ. 16 Ἀντιδράσεις ὑγροχημικαῖ**

16-1	Εἰδη ὑγροχημικῶν ἀντιδράσεων	142
16-2	Ἀνίχνευσις ίοντων	142
16-3	Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις κατιόντων	142
16-4	Γενικαὶ δόηγίαι	144
16-5	Συστηματικὸς διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις κατιόντων	149
16-6	Μεμονωμένη ἀνίχνευσις ὡρισμένων κατιόντων	161
16-7	Ἀνίχνευσις ἀνιόντων	168

**Κ Ε Φ. 17 Ἀντιδράσεις πυροχημικαῖ**

17-1	Εἰδη πυροχημικῶν ἀντιδράσεων	178
17-2	Χρῶσις τῆς φλοιγὸς	178
17-3	Πύρωσις μετὰ σόδας ἐπὶ ἄνθρακος	181
17-4	Πύρωσις μετὰ σόδας καὶ νίτρου	182
17-5	Χρῶσις τῶν μαργαριτῶν	184
17-6	Πύρωσις εἰς ἔηρὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα	185

**Κ Ε Φ. 18 Ποιοτική άνάλυσις στερεῶν ούσιῶν**

18-1	Διαλυτοποίησις στερεῶν ούσιῶν . . . . .	187
18-2	» δέξιδιαλυτῶν στερεῶν ἐνώσεων . . . . .	191
18-3	» ἐνώσεων ἀδιαλύτων εἰς δέξια . . . . .	182
18-4	» μετάλλων καὶ κραμάτων . . . . .	197

**Κ Ε Φ. 19 Εἰσαγωγὴ εἰς τὴν ποσοτικὴν άνάλυσιν****Κ Ε Φ. 20 Σταθμικοὶ προσδιορισμοὶ**

20-1	Γενικά . . . . .	204
20-2	Σταθμικοὶ προσδιορισμοὶ βασιζόμενοι εἰς διαφορὰν βάρους . .	205
20-3	Σταθμικοὶ προσδιορισμοὶ διὰ καταβυθίσεως . . . . .	208
20-4	Χαρακτηριστικὰ παραδείγματα σταθμικῶν προσδιορισμῶν . . . . .	216

**Κ Ε Φ. 21 Ὁγκομετρικοὶ προσδιορισμοὶ****Κ Ε Φ. 22 Ὁξυμετρία - Ἀλκαλιμετρία**

22-1	Βασικαὶ ἀρχαὶ - Δεῖκται . . . . .	224
22-2	Παρασκευὴ N/1 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δέξιος . . . . .	227
22-3	» N/10 » » »	229
22-4	Παρασκευὴ N/10 διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ νατρίου (ἢ καλίου)	229
22-5	Προσδιορισμὸς καυστικῶν ἀλκαλίων . . . . .	230
22-6	Ὑπολογισμὸς ἀποτελέσματος εἰς Ὁγκομετρικάς ἀναλύσεις . . . . .	230
22-7	Προσδιορισμὸς ἀνθρακικῶν ἀλκαλίων . . . . .	231
22-8	Προσδιορισμὸς παροδικῆς σκληρότητος ύδατος . . . . .	231
22-9	Προσδιορισμὸς ἀμμωνίου εἰς ἀμμωνιακὰ δλατά . . . . .	232
22-10	Προσδιορισμὸς ἀμμωνίας εἰς διάλυμα αὐτῆς . . . . .	233

**Κ Ε Φ. 23 Ὁξειδοαναγωγικοὶ προσδιορισμοὶ**

23-1	Γενικά . . . . .	234
23-2	Μετρήσεις δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου . . . . .	234
23-3	Ἰωδιομετρία . . . . .	240

**Κ Ε Φ. 24 Ὁγκομετρικοὶ προσδιορισμοὶ διὰ καταβυθίσεως**

24-1	Μέθοδος Volhard . . . . .	244
24-2	Προσδιορισμὸς κατιόντων ἀργύρου . . . . .	246
24-3	Προσδιορισμὸς ἀλογονοϊόντων . . . . .	246

**Κ Ε Φ. 25 Συμπλοκομετρικοὶ προσδιορισμοὶ**

25-1	Εισαγωγὴ . . . . .	247
25-2	Παρασκευὴ καὶ τιτλοδότησις M/10 διαλύματος EDTA . . . . .	248
25-3	Προσδιορισμὸς κατιόντων μαγνησίου καὶ ἄλλων κατιόντων . . . . .	249
25-4	Προσδιορισμὸς τῆς δλικῆς σκληρότητος ύδατος . . . . .	249

**Κ Ε Φ. 26 Φυσικαὶ μέθοδοι εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν**

26-1	Εισαγωγὴ . . . . .	250
26-2	Μέτρησις ἐνεργοῦ δξύτητος (pH) . . . . .	251
26-3	’Ηλεκτροανάλυσις . . . . .	256
26-4	Χρωματομετρία . . . . .	257
26-5	Φλογοφωτομετρία . . . . .	267

**Κ Ε Φ. 27 Διαλυτοποίησις οὐσιῶν διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν**

27-1	Προετοιμασία στερεῶν ἑνώσεων δι' ἀνάλυσιν . . . . .	271
27-2	Ποσοτικὴ διαλυτοποίησις στερεῶν ἑνώσεων . . . . .	271

**Κ Ε Φ. 28 Ἀνάλυσις μερικῶν ύλικῶν**

28-1	Ἀνάλυσις ἀνθρακικῶν όρυκτῶν . . . . .	277
28-2	Προσδιορισμὸς σιδήρου εἰς σιδηρομετάλλευμα . . . . .	282
28-3	Ἀνάλυσις πυριτικῶν ύλικῶν . . . . .	282
28-4	Προσδιορισμὸς δλικοῦ μαγγανίου εἰς μεταλλεύματα αὐτοῦ . . . . .	285
28-5	Προσδιορισμὸς κασσιτέρου εἰς κράματα αὐτοῦ . . . . .	288

**Κ Ε Φ. 29 Ἀνάλυσις ἀερίων**

29-1	Γενικαὶ ἀρχαὶ . . . . .	291
29-2	Προχοῖς Bunte . . . . .	292
29-3	Προσδιορισμὸς μερικῶν ἀερίων εἰς μετγμα αὐτῶν. . . . .	293
	Παράρτημα πινάκων . . . . .	295
	Εύρετήριον . . . . .	298



## ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ι

#### ΤΟ ΧΗΜΙΚΟΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΝ

##### 1 · 1 Εισαγωγή.

Αἱ χημικαὶ διεργασίαι, αἱ ὅποιαι πρέπει ἐκάστοτε νὰ λά-  
βουν χώραν, καθορίζουν τὴν μορφήν, πολλάκις δὲ καὶ τὴν ίδιο-  
μορφίαν ἐνὸς χημικοῦ ἔργαστηρίου.

Τὰ χημικὰ ἔργαστηρια (ἢ καὶ ἀπλῶς ἔργαστηρια) ἀναλό-  
γως τοῦ σκοποῦ, διὰ τὸν δόποιον προορίζονται, δύνανται νὰ  
καταταγοῦν εἰς τρεῖς βασικὰς κατηγορίας:

1) Εἰς τὰ ἀναλυτικὰ ἔργαστηρια, τῶν ὅποίων σκοπὸς εἰναι  
δὲ ἐλεγχός διαφόρων ὑλικῶν.

2) Εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστηρια διαφόρων βιομηχανιῶν, τῶν  
δόποίων σκοπὸς εἰναι ἡ ρύθμισις τῆς λειτουργίας ἐκάστης αὐτῶν.  
Ἡ ρύθμισις αὕτη ἐπιτυγχάνεται διὰ τοῦ ἐλέγχου τῶν πρώτων  
ὑλῶν, τῶν ἐνδιαμέσων ὡς καὶ τῶν τελικῶν προϊόντων τῆς βιο-  
μηχανίας.

3) Εἰς τὰ ἐρευνητικὰ ἔργαστηρια, τῶν δόποίων σκοπὸς εἰναι  
ἡ ἀναζήτησις νέων μεθόδων ἐλέγχου διαφόρων σωμάτων, ἡ ἐπί-  
τευξις νέων μεθόδων σχηματισμοῦ αὐτῶν, ἀκόμη δὲ καὶ ἡ δημι-  
ουργία νέων χημικῶν ἐνώσεων.

Τὰ χημικὰ ἔργαστηρια καὶ τῶν τριῶν κατηγοριῶν ἐλάχι-  
στα διαφέρουν μεταξύ των ἀπὸ ἀπόψεως αἰθουσῶν καὶ βασικῶν  
ἐγκαταστάσεων. Τοῦτο συμβαίνει, διότι αἱ μεταξύ των διαφοραὶ  
περιορίζονται κυρίως εἰς τὰς καταλήλους συσκευὰς καὶ δργανα,  
αἱ ὅποιαι εἰναι ἀπαραίτητοι διὰ τὸν σκοπόν, διὰ τὸν δόποιον  
προορίζεται ἐκαστον χημικὸν ἔργαστηριον.

##### 1 · 2 Περιγραφὴ χημικοῦ ἔργαστηρίου.

Βασικῶς τὸ χημικὸν ἔργαστηριον περιλαμβάνει μίαν ἢ καὶ  
περισσοτέρας κυρίας αἰθούσας, ὡς ἐπίσης καὶ ἄλλους μικροτέ-  
ρους βοηθητικοὺς χώρους, ὅπως αἰθουσαὶ ζυγῶν, γραφείου,

ἀποθήκην. Ἐκτὸς αὐτῶν εἰναι ἀκόμη δυνατὸν ὡρισμέναι μεγάλης ἀξίας συσκευαὶ ὡς καὶ πολύπλοκα ὅργανα, διὰ λόγους καλῆς λειτουργίας των, νὰ ἔγκαθίστανται εἰς ἴδιαιτέρας αἰθούσας.

Ἡ κυρία αἰθούσα συγχρόνου χημικοῦ ἐργαστηρίου (σχ. 1·2 α), εἰναι ἐφωδιασμένη διὰ τραπεζῶν ἐργασίας (πάγκων), αἱ διποῖαι ἔχουν ἔγκαταστάσεις παροχῆς φωταερίου (ἢ ἄλλου καυσίμου ἀερίου), παροχῆς καὶ ἀποχετεύσεως ὕδατος, ρευματολήπτας (πρίζας) συνεχοῦς καὶ ἐναλασσομένου ρεύματος. Τὰ πληρέστερον ἔξωπλισμένα ἐργαστήρια διαθέτουν καὶ ἔγκατάστασιν πεπιεσμένου ἀέρος, ἀκόμη δὲ καὶ ἔγκατάστασιν δημιουργίας κενοῦ.

Αἱ τράπεζαι ἐργασίας συνοδεύονται ἀπὸ προθήκας (ἐταζέρας) διὰ τὴν τοποθέτησιν τῶν συνηθέστερον χρησιμοποιουμένων διαλυμάτων.

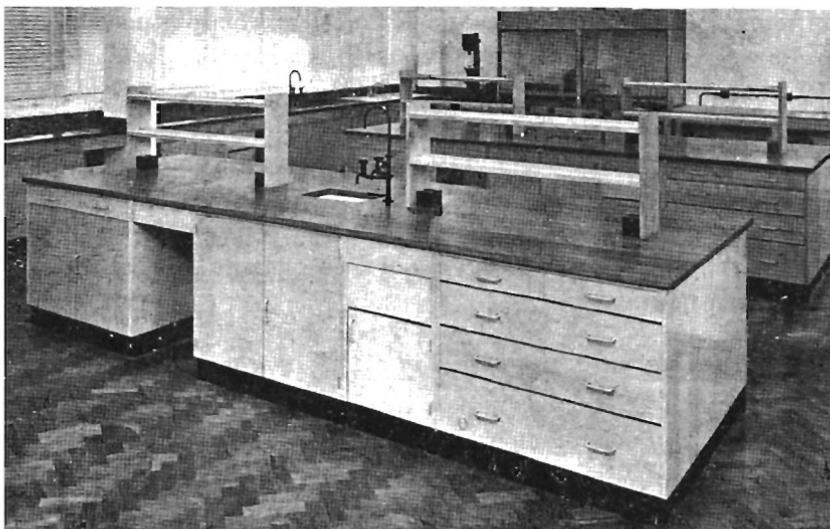
Αἱ κύριαι αἰθούσαι περιλαμβάνουν καὶ εἰδικὰς τραπέζας ἐργασίας, τῶν διποίων δὲ ὑπεράνω χῶρος εἰναι ἀπομεμονωμένος ἀπὸ τὸν χῶρον τοῦ λοιποῦ ἐργαστηρίου δι' ὑαλοφράκτου πλαισίου. Ὁ ἀπομεμονωμένος αὐτὸς χῶρος εἰναι συνδεδεμένος μὲ σύστημα ἀπομυζήσεως καὶ ἀπαγωγῆς μέσω σωλῆνος - ἀγωγοῦ τῶν ἐντὸς αὐτοῦ ἀναπτυσσομένων ἀτμῶν καὶ ἀερίων. Δι' αὐτὸ τὰ τμήματα αὐτὰ τοῦ ἐργαστηρίου καλοῦνται ἀπαγωγοί. Ὡς εἰναι εύνότον, εἰς τοὺς ἀπαγωγοὺς ἐπιτελεῖται πᾶσα χημικὴ ἐργασία, ἡ διποία ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν ἐπιβλαβῶν εἰς τὴν ὑγείαν ἀτμῶν ἢ ἀερίων.

Ἡ ἀπαγωγὴ τῶν ἐπιβλαβῶν ἀτμῶν καὶ ἀερίων ἔξω τοῦ ἐργαστηρίου, εἰς τὸν ἐλεύθερον ἀέρα, ἐπιτυγχάνεται διὰ δύο τρόπων:

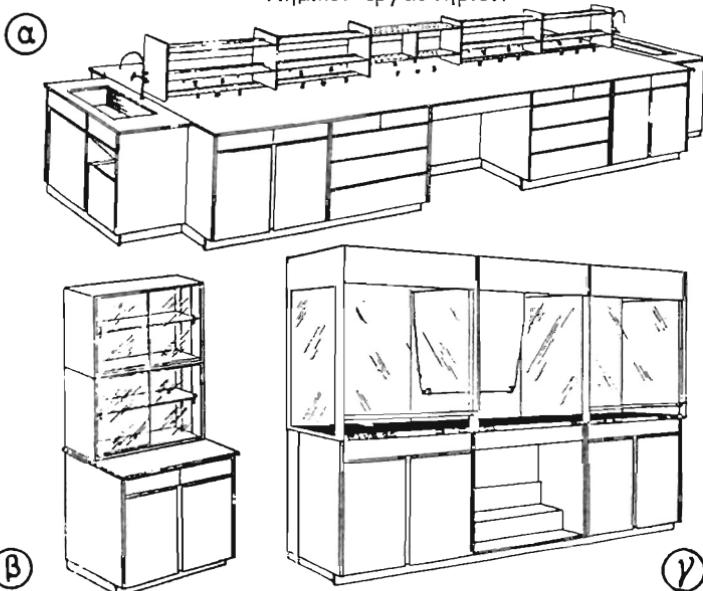
1) Διὰ φλογὸς φωταερίου, ἀναπτομένης εἰς τὴν βάσιν τοῦ ἀγωγοῦ - σωλῆνος, δτε λόγῳ τῆς διαστολῆς τῶν ἀερίων ἐντὸς τοῦ ἀγωγοῦ, τῆς προκαλουμένης ἐκ τῆς θερμάνσεως αὐτῶν, δημιουργεῖται συνεχῆς ἐλκυσμὸς αὐτῶν πρὸς τὴν ἔξοδον τοῦ σωλῆνος.

2) Δι' εἰδικοῦ ἀναρροφητῆρος ἀερίων μετὰ δξυμάχων πτερυγίων, δ διποίος ἔγκαθίσταται παρὰ τὴν ἔξοδον τοῦ σωλῆνος - ἀγωγοῦ καὶ λειτουργεῖ δι' ἡλεκτρικοῦ κινητῆρος.

Τόσον εἰς τὴν κυρίαν αἰθούσαν, δσον καὶ εἰς εἰδικοὺς βοηθητικοὺς χώρους αὐτῆς, ὑπάρχουν εἰδικαὶ προθῆκαι καὶ ἐρμάρια (ντουλάπια) (σχ. 1·2 β), διὰ τὴν φύλαξιν διαφόρων χημικῶν ούσιῶν καὶ δργάνων, μὲ τὰς διποίας εἰναι ἐφωδιασμένον πᾶν ἐργα-



Σχ. 1 · 2 α.  
Χημικὸν ἔργαστηριον.



Σχ. 1 · 2 β.

α) Τράπεζα έργασίας. β) Ἐρμάρια καὶ προθήκη. γ) Ἀπαγωγός.

στήριον. Άλι χρησιμοποιούμεναι εἰς τὰ ἔργαστήρια χημικαὶ οὐσίαι καλοῦνται καὶ χημικὰ ἀντιδραστήρια ἢ καὶ ἀπλῶς ἀντιδραστήρια. Πλέον συγκεκριμένην ἔννοιαν τοῦ δρισμοῦ αὐτῶν κατωτέρω, (παράγρ. 15. 2).

Συνήθως ἡ κυρία αἰθουσα ἐκάστου ἔργαστηρίου συγκοινωνεῖ μὲ δῆλην μικρὰν αἴθουσαν ζυγῶν, ὅπου διὰ λόγους, οἱ δόποιοι θὰ ἀναγραφοῦν λεπτομερῶς εἰς τὰ ἐπόμενα (παράγρ. 5. 4), εἰναι ἑγκατεστημένοι οἱ εἰδικοὶ ζυγοί, οἱ δόποιοι χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ ἔργαστήρια.

### 1 · 3 Ἀσφάλεια κατὰ τὴν ἔργασίαν εἰς τὸ ἔργαστήριον.

‘Ο ἔργαζόμενος εἰς χημικὸν ἔργαστήριον πρέπει νὰ ἔχῃ ὑπ’ ὅψει ὅτι εἰναι δυνατὸν ὡρισμέναι συνθῆκαι ἔργασίας νὰ προκαλέσουν κίνδυνον σωματικῆς ἢ καὶ ύλικῆς βλάβης. Πρέπει λοιπὸν οἱ ἔργαζόμενοι νὰ λαμβάνουν πάντοτε ὡρισμένας προφυλάξεις πρὸς ἀποφυγὴν ἀτυχημάτων, ὡς ἐπίσης νὰ γνωρίζουν καὶ τὸν τρόπον, μὲ τὸν δόποιον θὰ ἀντιμετωπίσουν ἐν ἀτύχημα.

Κατωτέρω ἀναγράφονται αἱ ἀπαραίτητοι γενικαὶ προφυλάξεις διὰ τοὺς ἔργαζομένους εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια ὡς καὶ διὰ τοὺς ἀντιμετωπίσεως, τουλάχιστον εἰς τὴν ἀρχήν, τῶν συνθεστέρων ἀτυχημάτων.

#### α) Δηλητηρίασις.

Αἱ πλεῖσται τῶν χημικῶν οὐσιῶν, μὲ τὰς δόποιας ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν δ ἔργαζόμενος εἰς τὸ χημικὸν ἔργαστήριον, ἐσωτερικῶς λαμβανόμεναι εἰναι ἰσχυρὰ δηλητήρια. ‘Οθεν, διὰ τὴν πρόληψιν δηλητηριάσεως, εἰναι ἀπαραίτητος ἡ ἐπιμεμελημένη πλύσις τῶν χειρῶν διὰ σάπωνος, δσάκις ἀποχωρεῖ οἰσοδήποτε ἀπὸ τὸ ἔργαστήριον ἢ καὶ πρὸ ἐκάστου γεύματος κ.λπ.

‘Ἐπίσης ἔτερος ἀπαράβατος κανῶν, ὅχι μόνον διὰ τὴν πρόληψιν ἀτυχήματος ἀλλὰ καὶ διὰ τὴν καλὴν ἔργασίαν, εἰναι ἡ ἀπόλυτος τάξις ὡς πρὸς τὰ διάφορα χημικὰ ἀντιδραστήρια. Πρέπει διπωσδήποτε νὰ φέρῃ ἐκάστη φιάλη ἐπιγραφὴν ἀναφέρουσαν διὰ παχέων γραμμάτων τὸ περιεχόμενον, ὥστε νὰ ἀναγνωρίζεται καὶ μακρόθεν. Οὐδέποτε νὰ τίθεται ἔστω καὶ προσωρινῶς ἐν ἀντιδραστήριον εἰς φιάλην μὲ ἐπιγραφὴν ἀλλου ἀντιδραστηρίου.

Εἰς περίπτωσιν δηλητηριάσεως δέον τὸ ταχύτερον νὰ ἔλθῃ τις εἰς ἐπαφὴν μὲ Σταθμὸν Α' Βοηθεῖῶν, ὅπου θὰ ἀναφέρῃ καὶ τὸ εἶδος τοῦ δηλητηρίου.

Εἰς τὸν Πίνακα 1.3.1 ἀναγράφονται τὰ ἀντίδοτα εἰς περιπτώσεις δηλητηριάσεως διὰ τῶν συνηθέστερον χρησιμοποιουμένων χημικῶν ἀντιδραστηρίων, εἴτε διὰ περιπτώσεις εἰσπνοῆς δηλητηριωδῶν διερίων καὶ ἀτμῶν εἴτε διὰ περιπτώσεις τυχαίας λήψεως ἀπὸ τοῦ στόματος.

### Π Ι Ν Α Ξ 1.3.1

Δηλητήριον Χημικὸν ἀντιδραστήριον	Ἀντίδοτον - Πρώτη ἀντιμετώπισις
Ἄλκαλια καυστικὰ	Χορηγεῖται διάλυμα δξούς 100 g ἀνὰ λίτρον ὕδατος. "Οχι πλύσις στομάχου
Ἄνιλίνη (εἰσπνοὴ ἀτμῶν)	Εἰσπνοὴ καθαροῦ ἀέρος, δξυγόνου
Ἄνθρακος μονοξείδιον	Εἰσπνοὴ καθαροῦ ἀέρος εἰς δξεῖαν δηλητηρίασιν : 'Αφαίμαξις - μετάγγισις αἷματος
Ἄμμωνία	Βλ. ἀλκαλία καυστικὰ
Ἄντιμονίου ἐνώσεις	Πλύσις στομάχου διὰ διαλύματος ταννίνης 5 - 10%
Ἄργυρος νιτρικὸς	Πλύσις στομάχου διὰ διαλύματος χλωριούχου νατρίου 10 - 20 % ἢ διὰ λευκωματούχου ὕδατος <sup>1</sup>
Ἄρσενικοῦ ἐνώσεις	Πλύσις τοῦ στομάχου καὶ ἐν συνεχείᾳ ιατρικὴ περίθαλψις
Ἄρσενικοῦ ύδρογόνον	Εἰσπνοὴ καθαροῦ ἀέρος, δξυγόνου. Τεχνητὴ ἀναπνοὴ
Ἄσετυλίνη (ἀκετυλένιον)	'Ως εἰς ἀρσενικοῦ ύδρογόνον
Βαρίου ἐνώσεις	Πλύσις τοῦ στομάχου διὰ θειικοῦ νατρίου 20 ἐως 50 %, ἢ διὰ θειικοῦ μαγνησίου
Βενζίνη (εἰσπνοὴ ἀτμῶν)	Εἰσπνοὴ καθαροῦ ἀέρος, δξυγόνου
Βρώμιον (εἰσπνοὴ ἀτμῶν)	Εἰσπνοὴ καθαροῦ ἀέρος, δξυγόνου. Πλύσις τοῦ στομάχου διὰ δισανθρακικοῦ νατρίου (2 κοχλ. εἰς 1 λίτρον ὕδατος). Χορήγησις γάλακτος ἢ λευκωματούχου ὕδατος <sup>1</sup>
Θειικὸν δξύ	'Απαγορεύεται ἢ πλύσις τοῦ στομάχου καὶ ἡ

(συνεχίζεται)

1. Λευκωματούχον ὕδωρ : 3 λευκώματα (ἀσπράδια) ὡοῦ εἰς 1 λίτρον ὕδατος.

(συνέχεια Πίνακος 1 · 3 · 1)

Δηλητήριον Χημικὸν ἀντιδραστήριον	Αντίδοτον - Πρώτη ἀντιμετώπισις
Ιώδιον	χορήγησις δισανθρακικοῦ νατρίου ἢ ἀνθρακικοῦ καλίου. Χορηγεῖται σαπωνοῦχον ὕδωρ, ἔλαιον ἢ γάλα μετὰ κεκαυμένης μαγνησίας. Ἐν συνεχείᾳ Ιατρικὴ περιθαλψίς
Κυανιοῦχον κάλιον	Πλύσις τοῦ στομάχου διὰ διαλύματος κόλλας ἢ ἀμύλου 10 %
Μολύβδου ἐνώσεις	Πλύσις τοῦ στομάχου διὰ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου 2 % ἢ δέξιζενὲ 2 % ἢ διαλύματος θειοθεικοῦ νατρίου 3 %. Ἐπὶ κωματώδους καταστάσεως, ἐνδοφλέβιος ἔνεσις 100-200 ml διαλύματος κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου 1 %
Νιτρικὸν δξὺ	Πλύσις στομάχου διὰ διαλύματος θειικοῦ μαγνησίου ἢ θειικοῦ νατρίου 50 %
Οξαλικὸν δξὺ καὶ ἀλατα αύτοῦ	Ἄπαγορεύεται πλύσις τοῦ στομάχου, χορηγεῖται κεκαυμένη μαγνησία ἐντὸς ὕδατος, ἢ σαπωνοῦχον ὕδωρ ἢ καὶ ἐν ἀνάγκῃ κιμωλίᾳ
Οξικὸν δξὺ	Πλύσις στομάχου δι' ἀσβεστίου ὕδατος. Χορηγεῖται γάλα μὲ ἀσβεστοσάκχαρον ἢ ἀσβέστιον ὕδωρ
Υδραργύρου ἐνώσεις	Πλύσις τοῦ στομάχου διὰ θειικῆς μαγνησίας ἢ σαπωνοῦχου διαλύματος. Χορηγεῖται κρητὶς (κιμωλία) ἢ ἄλλη ἀλκαλικὴ κόνις (δισανθρακικὸν νάτριον)
Υδρόθειον	Ἐμετικά. Πλύσις τοῦ στομάχου διὰ λευκωματούχου ὕδατος (βλ. ἄργυρος νιτρικὸς)
Υδροφθόριον	Εἰσπνοὴ καθαροῦ ἀέρος ἢ δέξιγόνου, τεχνητὴ ἀναπνοή, ἀφάίμαξις, μετάγγισις ἢ ἔνεσις ὀροῦ 'Ἐπὶ εἰσπνοῆς: Καθαρὸς ἀέρ, δέξιγόν, ἀφάίμαξις - ὅχι τεχνητὴ ἀναπνοὴ'
Υδροχλώριον	'Ἐπὶ καταπόσεως: Πλύσις στομάχου διὰ λευκωματούχου ὕδατος (βλ. ἄργυρος νιτρικός). Χορήγησις χλωριοῦχου ἢ γλυκονικοῦ ἀσβεστίου (1:30), δομοίως γάλακτος, πάγου
Χαλκοῦ ἐνώσεις	"Οχι πλύσις τοῦ στομάχου. Χορήγησις σαπωνοῦχου ὕδατος ἢ κεκαυμένης μαγνησίας ἐντὸς ὕδατος ἢ γάλακτος. "Οχι δισαθρακικὸν νάτριον Πλύσις τοῦ στομάχου διὰ λευκωματούχου ὕδατος (βλ. νιτρικὸς ἄργυρος)." "Οχι γάλα καὶ λιπαραὶ οὐσίαι
Χλώριον	Εἰσπνοὴ καθαροῦ ἀέρος, δέξιγόνου, ἀμμωνίας μικρᾶς ποσότητος

β) Ἐξωτερικαὶ βλάβαι ἐκ τῶν χημικῶν ἀντιδραστηρίων.

Ἐκτὸς τῆς ἐσωτερικῆς δηλητηριάσεως, τὴν ὅποιον δύνανται νὰ προκαλέσουν τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια, πολλὰ ἔξ αὐτῶν δύνανται νὰ προκαλέσουν ἔξωτερικὰς βλάβας ἐπὶ διαφόρων μερῶν τοῦ σώματος. Οὕτως, ἄλλα ἔξ αὐτῶν εἰναι ἐρεθιστικὰ τῶν ὀφθαλμῶν, ἄλλα δὲ εἰναι καυστικὰ τοῦ δέρματος. Διὰ τοὺς ἐργαζομένους μὲ ἐρεθιστικὰ τῶν ὀφθαλμῶν ἀντιδραστήρια εἰναι ἀπαραίτητος ἡ χρῆσις προστατευτικῶν ὁματοϋαλίων. Εἰς τοιαῦτα ἀτυχήματα συνιστᾶται γενικῶς ἡ ἄμεσος πλύσις τοῦ ἐρεθισθέντος μέρους τοῦ σώματος δι' ἀφόροντος ὕδατος καὶ ἐν συνεχείᾳ, ἐὰν εἰναι ἀνάγκη, ἡ περασιτέρω ἀντιμετώπισις αὐτοῦ κατὰ τὰς ὁδηγίας Ιατροῦ.

Πρὸς ἄμεσον ἀντιμετώπισιν ἀτυχημάτων, ὅπως τὰ ἀνωτέρω, ὑπάρχουσι διὰ τὰ χημικὰ ἐργαστήρια εἰδικοὶ καταιονητῆρες (ἐκτοξευταὶ ὕδατος), ἐγκατεστημένοι ἐπὶ νιπτῆρος, διὰ τῶν δηποίων ταχύτατα ἐκπλύνονται οἱ ὀφθαλμοὶ ὡς καὶ ὀλόκληρον τὸ πρόσωπον (σχ. 1·3α) ἡ καὶ παρόμοιαι ἐγκαταστάσεις δι' ὀλόκληρον τὸ σῶμα (σχ. 1·3β).



Σχ. 1·3α.

Ειδικοὶ καταιονητῆρες ὕδατος, χημικοῦ ἐργαστηρίου.



Σχ. 1·3β.

'Επίσης μὲν ἄφθονον ὑδωρ πρέπει νὰ ἀντιμετωπίζωνται τὰ διάφορα δξέα ἥ καὶ ἄλλα χημικὰ ἀντιδραστήρια, ὅταν χύνωνται εἴτε ἐπὶ τῶν τραπεζῶν ἐργασίας εἴτε ἐπὶ τοῦ δαπέδου τῆς αἰθούσης.

Αὐτονόητον εἶναι ὅτι ὁ ἐργαζόμενος εἰς χημικὸν ἐργαστήριον πρέπει διὰ τὴν προφύλαξιν τῶν ἐνδυμάτων του ἐκ τῶν χημικῶν ἀντιδραστηρίων<sup>1</sup> νὰ φέρῃ προστατευτικὸν χιτῶνα (μπλούζαν).

### γ) Ἐγκαύματα - ἐγκοπαί.

'Ἐκ τῶν συνηθεστέρων ἀτυχημάτων τῶν ἐργαζομένων εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια εἶναι τὰ ἐλαφρὰ ἐγκαύματα καθὼς καὶ αἱ ἐλαφραὶ ἐγκοπαί, αἱ δποῖαι προκαλοῦνται ως ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἐκ θραυσμένων ὑαλίνων ὀργάνων. Τὰ ἀτυχήματα αὐτὰ ἀντιμετωπίζονται διὰ τῶν συνήθων μεθόδων. 'Απαραίτητον ως ἐκ τούτου ἔξαρτημα διὰ κάθε χημικὸν ἐργαστήριον εἶναι μικρὸν πρόχειρον φαρμακεῖον ἐφωδιασμένον διὰ τῶν ἀπαραιτήτων φαρμάκων, γαζῶν, ἐπιδέσμων κ.λπ. διὰ τὰς ἀνωτέρω περιπτώσεις. Πάντως διὰ τὰ τυχὸν βαρύτερα ἀτυχήματα δέον νὰ παραπέμπεται διὰ παθῶν εἰς τὸν Σταθμὸν Α' Βοηθειῶν.

Διὰ τὴν πρόληψιν μικροτραυματισμῶν ἐκ θραύσεως ὑαλίνων ἀντικειμένων, πρέπει νὰ ἔχῃ τις πάντοτε ὑπ' ὅψει, ὅτι ἀπαιτεῖται μεγάλη προσοχὴ προκειμένου νὰ ἐφαρμοσθῇ δύναμις ἐπὶ ὑαλίνων ὀργάνων. Οὕτω π.χ. ἡ πίεσις ὑαλίνου σωλῆνος, διὰ νὰ διέλθῃ δι' ὅπῆς εἰς πῶμα ἐκ φελλοῦ ἥ ἐλαστικοῦ, ἵστης πρὸς αὐτὸν δισμέτρου, πρέπει νὰ γίνεται πάντοτε μὲ τὴν μεσολάβησιν ὑφάσματος διὰ τὴν προστασίαν τῶν χειρῶν, διότι ἡ θραῦσις τοῦ σωλῆνος διὰ τῆς πιέσεως (συνηθέστατον φαινόμενον) προκαλεῖ τὸν τραυματισμὸν τῶν χειρῶν.

1. Οὕτω τὰ δξέα γενικῶς ἀλλοιώνουν συνήθως τὸ χρῶμα τοῦ ὑφάσματος, τὰ διαλύματα καυστικῶν ἀλκαλίων διαλύουν τὸ ἔριον, τὸ δὲ θειικὸν δξύ, δταν εἶναι πυκνὸν (ἥ καὶ ἀραιόν, τὸ δποῖον δμως διὰ τῆς ἐξατμίσεως τοῦ ὑδατος ἐπὶ τοῦ ὑφάσματος γίνεται ἐπίσης πυκνὸν), κατακαίει οἰανδήποτε ὑφάνσιμον ὑλην ως ἀποτελουμένην ἐξ ὀργανικῶν ἐνώσεων.

## δ) Πυρκαιὰ - ἔκρηξις.

‘Ο ἐργαζόμενος εἰς χημικὸν ἐργαστήριον πρέπει νὰ ἔχῃ ὑπ’ ὅψει τὸν κίνδυνον πυρκαϊᾶς, καθ’ ὅσον πλεῖστα ἀντιδραστήρια εἶναι εὐφλεκτα, μερικὰ δὲ καὶ ἔκρηκτικα.

‘Ο κίνδυνος ὅμως ἔκρηξεως εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια ὀφείλεται κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς τυχαίαν ἢ καὶ ἐξ ἀμελείας διαφυγὴν φωταερίου ἐντὸς τῆς αἰθούσης τοῦ ἐργαστηρίου, διότι τὸ διαφεῦγον καύσιμον ἀέριον, ὅταν ἀναμειχθῇ μετὰ τοῦ ἀέρος (μεταξὺ ὡρισμένων ὄριων ἀναλογίας, Πίναξ 1 · 3 · 2), σχηματίζει ἔκρηκτικὸν μεῖγμα, τὸ δποῖον δι’ οἰασδήποτε φλοιογὸς ἢ καὶ σπινθῆρος ἔκρηγνυται. Ἀπαιτεῖται λοιπὸν μεγίστη προσοχὴ εἰς τὴν καλὴν λειτουργίαν τῶν στροφίγγων τοῦ φωταερίου, συνιστᾶται δέ, μετὰ τὴν παῦσιν τῆς ἐργασίας, ἡ διακοπὴ τῆς παροχῆς διὰ τοῦ γενικοῦ διακόπτου, τόσον αύτοῦ, ὃσον καὶ τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος.

## Π Ι Ν Α Ζ 1 · 3 · 2

“Ορια ἀναλογίας ὅγκων τῶν κυριωτέρων καυσίμων ἀερίων - ἀέρος, μεταξὺ τῶν δποίων ἐπέρχεται διὰ φλοιογὸς ἢ σπινθῆρος ταχυτάτη ἀνάφλεξις τοῦ μείγματος, κατὰ τὸ πλεῖστον ὑπὸ μορφὴν ἔκρηξεως

Καύσιμον ἀέριον	Ογκος % καυσίμου εἰς μείγμα αύτοῦ μετὰ ἀέρος ὑπὸ συνήθη πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν	
	Κατώτερον δριον	Ανώτερον δριον
Υδρογόνον	9.4	65.2
Μεθάνιον	6.26	11.91
Προπάνιον	2.37	9.5
Βουτάνιον	1.86	8.41
Ακετυλένιον (ἀσετυλίνη)	3.5	52.3
Φωταέριον	9.8	24.8
Μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος	15.65	70.9

Διὰ τὴν πρώτην ἀντιμετώπισιν πυρκαϊᾶς ὑπάρχουν εἰς διαφόρους εύκόλως προσιτὰς θέσεις τοῦ ἐργαστηρίου μικροὶ πυρο-

σβεστῆρες, οἱ ὁποῖοι φέρουν ἀναγεγραμμένον τὸν ἀπλοῦν τρόπον τῆς χρήσεώς των. Πρέπει ἐπίστης νὰ λαμβάνεται φροντίς, ὅπως εὐ-  
φλεκτα ἀντιδραστήρια μὴ φυλάσσονται εἰς τὰς κυρίας αἰθούσας τῶν ἔργαστηρίων, παρὰ μόνον εἰς τὰς ἀπαραιτήτους διὰ πᾶσαν ἔργασίαν μικρὰς ποσότητας. Αἱ δὲ μεγαλύτεραι ποσότητες αὐτῶν πρέπει νὰ φυλάσσονται εἰς ἴδιαιτέρους χώρους - ἀποθήκας, λαμ-  
βανομένων εἰδικῶν μέτρων προστασίας ἔναντι πυρκαϊᾶς.

#### 1 · 4 Βασικαὶ χημικαὶ διεργασίαι.

Αἱ χημικαὶ διεργασίαι, αἱ ὁποῖαι ἐπιτελοῦνται εἰς ἔκαστον χημικὸν ἔργαστήριον διὰ τὴν πραγματοποίησιν τοῦ σκοποῦ διὰ τὸν ὁποῖον προορίζεται, χωρίζονται ἀπὸ ἀπόψεως τρόπου ἔργα-  
σίας εἰς δύο κατηγορίας : τὰς ὑγροχημικὰς καὶ τὰς πυροχημικάς.

##### α) 'Υγροχημικαὶ.

Μεταξὺ τῶν μέσων, διὰ τῶν ὁποίων ὑποβοηθεῖται ἡ ἐκδή-  
λωσις τῆς χημικῆς συγγενείας μεταξὺ διαφόρων σωμάτων καὶ ἡ ἐκ τοῦ λόγου τούτου δημιουργία χημικῶν φαινομένων, εἰναι ἡ αὔξησις τῶν σημείων ἐπαφῆς μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων· ἀποτελεῖ δὲ αὕτη βασικὸν παράγοντα διὰ τὴν δημιουργίαν τῶν χημικῶν φαινομένων. 'Ἐπειδὴ δὲ ἡ αὔξησις τῶν σημείων ἐπαφῆς ἀποβαίνει τελεία κατὰ τὴν ἀνάμειξιν ὑγρῶν μειγνυσμάτων, ἐπιζη-  
τεῖται ὑπὸ τῶν χημικῶν κατὰ κανόνα ἡ χρησιμοποίησις τῶν ὑπὸ ἀντιδρασιν ούσιῶν ὑπὸ μορφὴν ὑγρῶν. 'Ως ἐκ τούτου, ἀκόμη καὶ ὅταν πρόκειται περὶ στερεῶν ούσιῶν καὶ πάλιν ἐπιδιώκεται ἡ διάλυσις αὐτῶν εἰς ὄνδωρ καὶ ἡ χρησιμοποίησις τῶν σχηματιζο-  
μένων ὄνδατικῶν δισλυμάτων. 'Ἐὰν ἡ στερεὰ ούσια εἰναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὄνδωρ, ἐκλέγεται τὸ κατάλληλον ὑγρὸν ἀντιδραστήριον, εἰς τὸ δόποιον διαλύεται ἡ ούσια καὶ τοιουτοτρόπως πάλιν γίνεται χρῆσις, ἀντὶ τῆς στερεᾶς ούσιας, τοῦ προκύπτοντος διαλύματος.

Αἱ χημικαὶ διεργασίαι, αἱ ὁποῖαι γίνονται διὰ χρησιμοποι-  
ήσεως τῶν κατὰ τὸν ἀνωτέρω περιγραφέντα τρόπον ληφθέντων διαλυμάτων, καλοῦνται ὑγροχημικαὶ. Αἱ ὑγροχημικαὶ αὗται δρά-  
σεις εἰναι αἱ συνηθέστερον ἐπιτελούμεναι εἰς τὰ χημικὰ ἔργα-  
στήρια.

β) *Πυροχημικαὶ.*

‘Υπάρχουν ὅμως καὶ σώματα ἀδιάλυτα τόσον εἰς τὸ ὕδωρ ὅσον καὶ εἰς ἄλλα ύγρὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐκδήλωσις τῆς χημικῆς συγγενείας τῶν σωμάτων αὐτῶν ἐπιτυγχάνεται διὰ πυρώσεως αὐτῶν, ἐν ἀναμείξει εύρισκομένων, μέχρι τήξεώς των. Τότε εἰς τὴν ρευστὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὅποιαν εύρισκονται, ἐκδηλουμένης τῆς χημικῆς συγγενείας, γίνονται πάλιν τὰ χημικὰ φαινόμενα. Αἱ χημικαὶ αὗται διεργασίαι καλοῦνται *πυροχημικαὶ*<sup>1</sup>.

- 
1. Εἰς τὰς πυροχημικὰς δράσεις κατατάσσονται, ἐκτὸς τῶν ὅσων ἀνεφέρθησαν ἀνωτέρω, καὶ δράσεις χρωματισμοῦ φλογὸς δι' εἰσαγωγῆς εἰς αὐτὴν ἐνώσεων διαφόρων μετάλλων. Τὸ θέμα τοῦτο θὰ ἀναπτυχθῇ εἰς τὸ 2ον Μέρος τοῦ παρόντος βιβλίου (Κεφάλ. 17).
-

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

### ΒΑΣΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

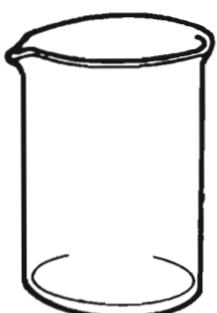
#### 2 · 1 Κατάταξις βασικῶν χημικῶν δργάνων.

Πρὸς ἐπιτέλεσιν τῶν διαφόρων χημικῶν διεργασιῶν τὰ χημικὰ ἔργαστήρια εἰναι ἔξωπλισμένα διὰ διαφόρων χημικῶν δργάνων. Ἐκτὸς ὡρισμένων δργάνων καὶ συσκευῶν, ἐκάστη τῶν ὅποιῶν χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν εἰδικὸν σκοπόν, δι' ὃν προορίζεται τὸ εἰδικὸν χημικὸν ἔργαστήριον, τὰ λοιπὰ δργανα καὶ συσκευαι εἰναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἀπαραίτητα δι' ὅλα τὰ χημικὰ ἔργαστήρια.

'Εξ ὄσων ἀνεφέρθησαν προηγουμένως [παράγρ. 1 · 4 (α)]. προκύπτει ὅτι τὰ περισσότερα εἰς ἀριθμὸν δργανα ἀφοροῦν εἰς τὰς ὑγροχημικὰς δράσεις.

Τὰ χημικὰ δργανα κατατάσσονται εἰς δύο κατηγορίας:

1) "Οργανα, ἐντὸς τῶν δποίων γίνονται αἱ χημικαὶ δράσεις.



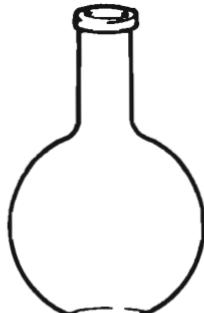
Σχ. 2 · 1 α.  
Ποτήριον ζέσεως.



Σχ. 2 · 1 β.  
Κωνικὴ φιάλη.



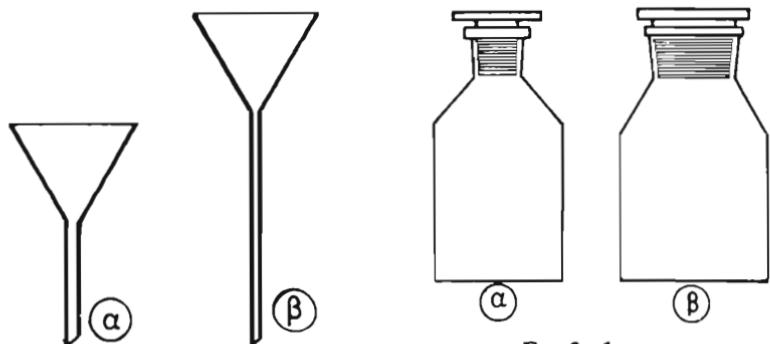
Σχ. 2 · 1 γ.  
Δοκιμ. σωλήνη.



Σχ. 2 · 1 δ.  
Σφαιρικὴ φιάλη.

2) "Οργανα βοηθητικὰ πρὸς ἐπίτευξιν τῶν χημικῶν δράσεων, ὡς π. χ. δργανα θερμάνσεως, πυρώσεως κ.λπ., ἀκόμη δὲ καὶ δργανα στηρίξεως τῶν ἀντιστοίχων τῆς πρώτης κατηγορίας.

Εἰς τὰ σχήματα 2 · 1 α ἔως 2 · 1 θ καὶ 2 · 1 ιδ εἰκονίζονται μερικὰ ἐκ τῶν συνηθέστερον χρησιμοποιουμένων βασικῶν δργάνων τῆς 1ης κατηγορίας, εἰς δὲ τὰ σχήματα 2 · 1 θ ἔως 2 · 1 ιδ μερικὰ τῆς 2ας.



Σχ. 2·1 ε.

Χωνιά: α) Κοινόν. β) Ταχείας διημήσεως.

Σχ. 2·1 στ.

Φιάλαι αντιδραστηρίων: α) Στενόλαιμος (δι' ήγρά αντιδραστήρια). β) Εύρυλαιμος (διά στερεά αντιδραστήρια).



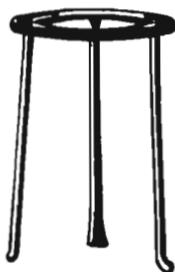
Σχ. 2·1 ζ.

Υαλοί ώρολογίου διαφόρων διαμέτρων.



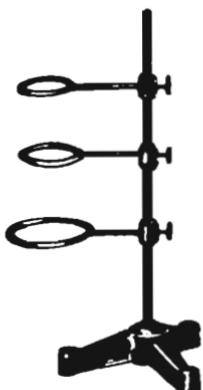
Σχ. 2·1 η.

Κάψα πορσελάνης.



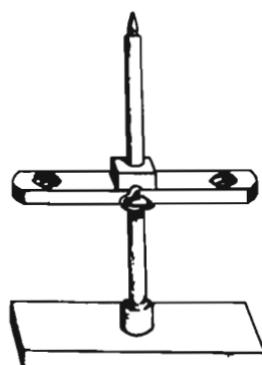
Σχ. 2·1 θ.

Τρίποντος σιδηροῦς.



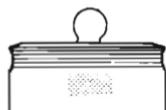
Σχ. 2·1 ι.

Στήριγμα σιδηροῦν μετά 3 δακτυλίων.



Σχ. 2·1 ια.

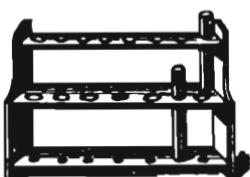
Στήριγμα χωνίου ξύλινον.



Σχ. 2·1 ιβ.

Φιαλίδιον ζυγίσεως.

Τὰ λοιπὰ βασικὰ δργανα μετὰ τῶν σχημάτων αὐτῶν καὶ τῆς λεπτομεροῦς χρήσεώς των περιγράφονται εἰς ἐπόμενα κεφάλαια (2 ἔως καὶ 13).



Σχ. 2 · 1 ιγ.  
Στήριγμα δοκιμαστικῶν  
σωλήνων ξύλινον.



Σχ. 2 · 1 ιδ.  
Χωνευτήριον πορσελάνης  
μετὰ πώματος.

## 2 · 2 Ὑλικὰ κατασκευῆς χημικῶν δργάνων.

Τὸ συνηθέστερον ύλικόν, ἐκ τοῦ ὁποίου κατασκευάζονται τὰ πλεῖστα τῶν χημικῶν δργάνων, ἐντὸς τῶν ὁποίων γίνονται αἱ χημικαὶ δράσεις (τῆς 1ης κατηγορίας), εἶναι εἰδικῆς ποιότητος ὕαλος, διότι ἡ ὕαλος αὗτη πρέπει νὰ ἀντέχῃ εἰς τὰ διάφορα χημικὰ ἀντιδραστήρια, ίδιως δὲ εἰς τὰ διαλύματα τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων, τὰ ὁποῖα ταχέως προσβάλλουν τὴν κοινὴν ὕαλον· προσέτι ἀπαιτεῖται ὠρισμένος τρόπος μεταχειρίσεως (παράγρ. 2 · 3), διὰ νὰ ἀντέχῃ καὶ εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς θερμοκρασίας (σχ. 2 · 1α, ἔως καὶ 2 · 1 δ).

"Ἐτερον ύλικὸν διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν χημικῶν δργάνων εἶναι ἡ πορσελάνη, ἡ ὁποία ὑπερέχει τῆς ὕαλου, τόσον ὡς πρὸς τὴν μηχανικὴν ἀντοχὴν, δηλαδὴ εἰς τὰς κρούσεις, ὅσον καὶ ὡς πρὸς τὴν ἀντοχὴν τῆς εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, λόγω τοῦ ὅτι ἔχει πολὺ ὑψηλότερον σημεῖον τήξεως (σχ. 2 · 1 η καὶ 2 · 1 ιδ).

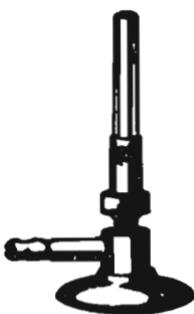
'Ἐκ τῶν ὀξέων τὸ μόνον τὸ ὁποῖον προσβάλλει τὴν ὕαλον, ἀλλὰ καὶ τὴν πορσελάνην, εἶναι τὸ ὑδροφθορικόν<sup>1</sup>. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν χρησιμοποιοῦνται σκεύη ἐκ πλατίνης.

'Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω ύλικῶν χρησιμοποιοῦνται σπανιώτερον εἴς τινας εἰδικὰς περιπτώσεις καὶ ἔξ αλλων ύλικῶν δργανα, ὅπως π.χ. ἐκ τετηγμένου χαλαζίου, τελευταίως δέ, ὅπου τοῦτο εἶναι

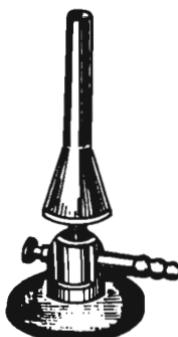
1. Τοῦτο εἶναι διάλυμα τοῦ ἀερίου ὑδροφθορίου ( $H_2F_2$ ) εἰς ὑδωρ.

δυνατόν, ή ὑαλος ἔχει ἀντικατασταθῆ διὰ πλαστικῆς ὕλης, ὡς π.χ. εἰς φιάλας στερεῶν καὶ ὑγρῶν ἀντιδραστηρίων κ.ἄ.

Τὰ λοιπὰ βιοηθητικὰ ὄργανα (τῆς 2ας κατηγορίας) εἰναι κυρίως μεταλλικά, ἐκ σιδήρου, χαλκοῦ η ὀρειχάλκου κ.λπ. (σχ. 2·1ι, 2·1θ, 2·2α, 2·2β), ὡρισμένα δὲ ἐξ αὐτῶν καὶ ἐξ ἄλλων ὑλικῶν π.χ. ἐκ ξύλου (πχ. 2·1ια, 2·1γ).



Σχ. 2·2α.

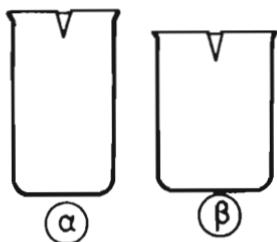


Σχ. 2·2β.

Λύχνος φωταερίου τύπου Bunsen. Καυστήρ φωταερίου τύπου Teclu.

### 2·3 Γενικαὶ δόδηγίαι χρήσεως ὑαλίνων ὄργανων.

Ἐκαστον εἶδος ἐκ τῶν χημικῶν ὄργανων ὑφίσταται ὑπὸ διάφορα μεγέθη, χαρακτηρίζεται δὲ ἐκ τοῦ σχήματος, τὸ δόποιον πολλάκις διαφέρει εἰς τὰς ἀναλογίας (π.χ. σχ. 2·3α, 2·3β), κυρίως ὅμως ἐκ τῆς χωρητικότητός του.



Σχ. 2·3α.



Σχ. 2·3β.

Ποτήρια ζέσεως : α) Ὑψηλὸν σχῆμα. β) Χαμηλὸν σχῆμα.

Κάψαι πορσελάνης : α) Χαμηλὸν σχῆμα. β) Ὑψηλὸν σχῆμα.

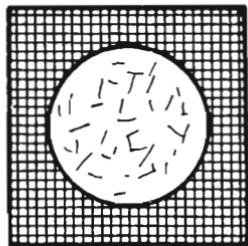
Ἡ χωρητικότης ἐκάστου ὄργανου χαράσσεται η ἀποτυποῦται κατὰ ἀνεξίτηλον τρόπον ἐπ' αὐτοῦ καὶ ἐκφράζεται εἰς

χιλιοστά του λίτρου (χιλιοστόλιτρα, ml)<sup>1</sup>. Δι' δργανα δὲ μεγαλυτέρας χωρητικότητος χρησιμοποιεῖται ώς μονάς δύκου τὸ λίτρον (l ἢ L).

'Εκ τῶν διαφόρων μεγεθῶν ἐκάστου δργάνου χρησιμοποιεῖται ἐκάστοτε τὸ πλέον κατάλληλον, ἀναλόγως τοῦ δύκου τοῦ ὑγροῦ ἢ τοῦ βάρους τοῦ ύλικοῦ, τὸ δποῖον πρόκειται νὰ ὑποστῇ τὴν ὥρισμένην κατεργασίαν. Π.χ. ποτήρια ζέσεως ὑπάρχουν τῶν κάτωθι μεγεθῶν :

25, 50, 100, 150, 200, 250, 400, 500, 600 καὶ 800 ml, ἐπίσης δὲ 1, 1.5, 2, καὶ 5 L.

Οὔτως εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἥν θέλει τις νὰ βράσῃ ἐν διάλυμα ἔστω δύκου 230 ml, θὰ χρησιμοποιήσῃ ποτήριον ζέσεως τῶν 400 καὶ ὅχι τῶν 250 ml, διότι εἰς τὸ μικρότερον σκεῦος δὲν ἀποφεύγεται ὁ ἐκτιναγμὸς σταγονιδίων ἐκ τοῦ διαλύματος κατὰ τὸν βρασμόν, καὶ τοῦτο ἐπειδὴ ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ὑγροῦ δλίγον μόνον θὰ ἀπέχῃ τῶν χειλέων τοῦ ποτηρίου.



Σχ. 2·3 γ.

Πλέγμα ἀμιάντου.

Τὰ ύάλινα χημικὰ σκεύη, πλὴν τῶν φιαλῶν ἀντιδραστηρίων [σχ. 2·1 στ. (α),(β)], δύνανται νὰ θερμανθοῦν, χωρὶς νὰ θραυσθοῦν. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται, ὅταν ἡ θέρμανσις γίνη μέσω σιδηροῦ πλέγματος φέροντος εἰς τὸ μέσον ἀμίαντον (σχ. 2·3 γ). Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἡ μετάδοσις τῆς θερμότητος ἐκ τῆς φλογὸς εἰς τὸ χημικὸν σκεῦος εἶναι ὀμαλὴ καὶ γίνεται διὰ τῆς αὐτῆς ταχύτητος καὶ τοῦ αὐτοῦ τρόπου καθ' ὅλην τὴν ἐπιφάνειαν

1. Παλαιότερον ἔχρησιμοποιεῖτο εἰς τὴν Χημείαν ώς μονάς δύκου τὸ κυβικὸν ἑκατοστόμετρον ( $\text{cm}^3$  ἢ  $\text{ccm}$  ἢ c.c.). Σήμερον δμως, ώς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, χρησιμοποιεῖται τὸ χιλιοστόλιτρον (ml), τὸ δποῖον εἶναι σχεδὸν τὸ ίδιον πρὸς τὸ  $\text{cm}^3$ .

'Η μεταξύ των ἐλαχίστη διαφορὰ προέκυψεν ἐκ τοῦ ὅτι δ ὅγκος ἐνὸς χιλιογράμμου ὄντας θερμοκρασίας  $4^\circ\text{C}$  δὲν εἶναι ἀκριβῶς  $1000 \text{ cm}^3$ , ἀλλ' ώς εὐρέθη κατόπιν ἀκριβεστέρων μετρήσεων  $1.000.028 \text{ cm}^3$ . 'Ἐπομένως ἡ σχέσις μεταξὺ χιλιοστολίτρου καὶ κυβικοῦ ἑκατοστομέτρου εἶναι :

$$1 \text{ ml} = 1.000028 \text{ cm}^3.$$

τοῦ θερμαϊνομένου όργανου. Διὰ τὴν ἀσφαλῆ ὅμως καὶ ἄνευ θραύσεως θέρμανσιν τῶν ὑαλίνων όργανων, ἐκτὸς τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ πλέγματος μετ' ἀμιάντου, εἶναι ἀπαραίτητον ὅπως τὸ ὑαλίνον σκεῦος εἰναι κατὰ τὴν ἔξωτερικὴν αὐτοῦ ἐπιφάνειαν τελείως στεγνόν, ἄνευ δηλαδὴ σταγονιδίων ὕδατος. Τοῦτο δὲ διότι ἡ παρουσία σταγόνος ὕδατος ἐμποδίζει τὴν δμοιόμορφον θέρμανσιν τῆς ὑάλου εἰς τὸ σημεῖον ἐκεῖνο, μὲν ἀποτέλεσμα τὴν ἀνομοιόμορφον διαστολὴν τῆς ὑάλου καὶ τὴν ἐξ αὐτῆς θραῦσιν τοῦ όργανου.

Συνήθως, ἀνθεκτικώτερα εἰς τὴν θέρμανσιν ὑάλινα ὅργανα εἰναι τὰ λεπτότερα εἰς πάχος, ἐπειδή, λόγω τοῦ μικροῦ πάχους τῶν τοιχωμάτων, ὑπόκεινται εἰς πλέον δμοιόμορφον θέρμανσιν.

Πολλὰ χημικὰ ὑάλινα ὅργανα ἔχουν πώματα ἢ στρόφιγγας ἐσμυρισμένας. "Εκαστον πώμα ἢ στρόφιγξ ἔξ αὐτῶν ἐφαρμόζει ἀκριβῶς μόνον εἰς τὸ ὅργανον, εἰς τὸ ὄποιον ἀνήκει καὶ ὅχι εἰς ἄλλο, ἔστω καὶ τοῦ ἰδίου σχήματος καὶ μεγέθους. Τοῦτο συμβαίνει, διότι κατὰ τὴν κατασκευὴν των ἡ προσαρμογή των γίνεται εἰς ἓνα ἔκαστον ὅργανον ἴδιαιτέρως. 'Ἐπομένως, ἀν δὲν καταβληθῇ φροντίς, νὰ μὴ γίνεται ἐναλλαγὴ μεταξὺ τῶν πωμάτων τῶν διαφόρων π.χ. φιαλῶν, τὰ ὅργανα καθίστανται ἀχρηστα, διότι δὲν ἐφαρμόζουν τὰ ξένα πώματα καὶ τὰ ὑγρὰ διαρρέουν ἐκ τῶν στομίων αὐτῶν.

"Ηδη κατασκευάζονται ὅργανα, εἰς τὰ ὄποια τὰ ἐσμυρισμένα μέρη ἔχουν ὡρισμένας διαστάσεις, ἀπολύτως τὰς αὔτας δι' ἔκαστον εἰδος όργανου καὶ μέγεθος, ὥστε ὅλα νὰ ἐφαρμόζουν ἀπολύτως. Τὰ ὅργανα αὐτὰ ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν «μετὰ προτύπων ἐσμυρισμένων προσαρμογῶν»<sup>1</sup> καὶ εἶναι πολὺ ἀκριβότερα. 'Αντι τῆς ὑάλου χρησιμοποιοῦνται σήμερον στρόφιγγες καὶ πώματα ἀπὸ «τεφλόν», τὰ ὄποια ἐπίσης ἐφαρμόζουν τελείως εἰς τὰ ἐσμυρισμένα στόμια καὶ ὑποδοχὰς τῶν χημικῶν όργανων.

## 2.4 Καθαρισμός και πλύσις των χημικών όργανων.

Εἶναι αὐτονόητον ὅτι τὰ διάφορα χημικὰ ὅργανα πρὸ τῆς

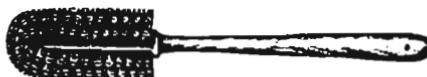
1. Εἰς τοὺς καταλόγους παραγγελιῶν φέρονται ὡς Normschliff - Glasgeräte

χρήσεως αύτῶν πρέπει νὰ είναι ἀπολύτως καθαρὰ ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως, δηλαδὴ νὰ μὴ περιέχουν καμμίαν ξένην ούσίαν ἢ σῶμα. Διότι οίαδήποτε ἄλλη ούσία ἢ σῶμα, καὶ εἰς ἐλαχίστην ποσότητα, είναι δυνατὸν νὰ ἀλλοιώσῃ, κατὰ τὸ πλεῖστον δὲ σημαντικῶς, τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἐπιδιωκομένης ἐργασίας. Εἰς λοιπὸν τῶν βασικῶν παραγόντων διὰ τὴν καλὴν καὶ κατ' ὅρθὸν τρόπον ἔκτελεσιν τῆς ἐργασίας είναι ἡ ἀπόλυτος καθαρότης τῶν δργάνων, τὰ ὅποια θὰ χρησιμοποιηθοῦν. Ἰδίως μεγάλη προσοχὴ πρέπει νὰ δοθῇ, δι' ὅργανα τὰ ὅποια ἔχουν ἥδη χρησιμοποιηθῆ καὶ είναι δυνατὸν νὰ ἔχουν ἀπομείνει ἐντὸς αὐτῶν προσκεκολλημένα ὑπολείμματα ούσιῶν ἐκ τῆς προηγουμένης ἐργασίας.



Σχ. 2 · 4 α.

Ψήκτρα δοκιμαστικῶν σωλήνων.



Σχ. 2 · 4 β.

Ψήκτρα μεγαλυτέρων χημικῶν δργάνων.

‘Ο καθαρισμός των εἰς τοιαύτας περιπτώσεις ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ἀναγραφομένων εἰς τὰ ἐπόμενα μέσων καὶ διὰ προστριβῆς μὲ εἰδικὴν ψήκτραν (σχ. 2 · 4 α, 2 · 4 β). ‘Ο μηχανικὸς καθαρισμὸς δι’ ἄλλων μέσων, ὡς π.χ. διὰ προστριβῆς μὲ ἅμμον, πρέπει νὰ ἀποφεύγεται, καθ’ ὅσον αὕτη είναι σκληροτέρα τῆς ίδιας καὶ τὸ ίδιον σκεῦος διὰ τῆς τοιαύτης προστριβῆς χαράσσεται. Συνηθέστερον μέσον καθαρισμοῦ είναι ἡ προστριβὴ διὰ τῆς εἰδικῆς ψήκτρας μαζὶ μὲ κοινὸν ὕδωρ.

Δραστικώτερα ὑγρὰ καθαρισμοῦ<sup>1</sup> είναι τὸ ἀκάθαρτον ὑδροχλωρικὸν ὁξύν (κοινῶς σπίρτο τοῦ ἀλατοῦ), δι’ ἄλλας δὲ περιπτώσεις διάλυμα καυστικῆς σόδας. Ἀκόμη δραστικώτερον τῶν ἀνωτέρω ὑγρὸν καθαρισμοῦ είναι τὸ «χρωμοθεικὸν ὁξύν». Τοῦτο παρασκευάζεται διὰ προσθήκης, εἰς κεκορεσμένον διάλυμα διχρωμικοῦ καλίου (παράγρ. 9 · 2), πυκνοῦ θειικοῦ ὁξέος κατὰ μικρὰς δόσεις καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν<sup>2</sup>, εἰς ὅγκον δὲ περίπου 3/4 τοῦ

1. Ἐκ τῶν ὑγρῶν αὐτῶν ἡ ψήκτρα προσβάλλεται καὶ φθείρεται καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν χρησιμοποιεῖται ταυτοχρόνως μετ’ αὐτῶν.

2. Βλ. ἀπὸ «Χημείαν» προφυλάξεις κατὰ τὴν ἀραίωσιν πυκνοῦ θειικοῦ ὁξέος.

δύκου τοῦ διαλύματος τοῦ διχρωμικοῦ καλίου. "Ολα αὐτὰ τὰ ύγρα καθαρισμοῦ, μετὰ τὴν χρῆσιν των, δὲν ἀπορρίπτονται ἀλλὰ φυλάσσονται εἰς εἰδικὴν ἔκαστον φιάλην διὰ νέαν χρῆσιν.

Μεγάλην ἐπιτυχίαν, ώς ύλικὰ καθαρισμοῦ, παρουσιάζουν ἐπίσης τὰ διάφορα σήμερον κυκλοφοροῦντα ἀπορρυπαντικά, Ρόλ (Roll) Τάιντ (Tide) κ.λπ., τὰ ὅποια ἔχουν καὶ τὸ πλεονέκτημα τῆς ἀπολιπάνσεως τῆς ἐπιφανείας τῶν δργάνων, κατὰ τρόπον ὃστε ἡ δι' αὐτῶν μὲν τὴν βοήθειαν καὶ ψήκτρας καθαρισθεῖσα ἐπιφάνεια, νὰ διαβρέχεται τελείως ὑπὸ τῶν διαλυμάτων. Δηλαδὴ δὲν συγκρατοῦνται τότε σταγόνες τοῦ διαλύματος εἰς τὰ διάφορα μέρη τῆς ἐπιφανείας τοῦ σκεύους, καὶ τότε διευκολύνεται πολὺ ἡ ἔργασία. Κατὰ γενικὸν κανόνα μετὰ τὸν διὰ τῶν ἀναφερθέντων χημικῶν ἀντιδραστηρίων ἡ καὶ ἀπορρυπαντικῶν καθαρισμὸν τῶν δργάνων, πρέπει αὐτὰ νὰ ἐκπλυθοῦν καλῶς διὰ κοινοῦ ὄδατος καὶ ἐν συνεχείᾳ τρεῖς φορᾶς δι' ἀπεσταγμένου.

Εἰς περίπτωσιν πλύσεως δργάνων, τὰ ὅποια ἔχουν μικρὸν ἀνοιγμα, ὅπως κωνικῶν ἡ σφαιρικῶν φιαλῶν (σχ. 2 1 β καὶ 2 · 1 δ), αἱ ὅποιαι ἔχουν ἥδη χρησιμοποιηθῆ διὰ παραγωγὴν ἡ φύλαξιν ἀερίων ἡ καὶ διαλυμάτων αὐτῶν, ώς ὑδροθείου, ἀμμωνίας κ.ἄ., παρατηρεῖται ὅτι, καὶ μετὰ τὴν κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον περιγραφεῖσαν πλύσιν, ἀπομένει ὠρισμένος δύκος τοῦ ἀερίου ἐντὸς τοῦ δργάνου. Διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν παραμενόντων αὐτῶν ἀερίων, εἰναι ἀπαραίτητος ἡ πλήρωσις αὐτῶν μίαν ἡ δύο φορᾶς διὰ κοινοῦ ὄδατος. Τότε μόνον τὸ ἐντὸς τῶν δργάνων ἀέριον ἀναγκάζεται ὑπὸ τοῦ ὄδατος (ὅσος δύκος ἐξ αὐτοῦ δὲν διαλύεται εἰς τὸ ὄδωρ) νὰ ἐκτοπισθῇ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

### ΥΔΩΡ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟΝ

#### 3 · 1 Υδωρ ἀπεσταγμένον καὶ χρῆσις αὐτοῦ.

‘Ως προηγουμένως ἀνεφέρθη [παράγρ. 1 · 4 (σ)], ὅπου ἐπιτρέπει ἡ διαλυτότης ἔκάστου τῶν σωμάτων, γίνεται χρῆσις διαλυμάτων αὐτῶν εἰς ὕδωρ. ‘Ως ὕδωρ χρησιμοποιεῖται εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια πάντοτε τὸ χημικῶς καθαρὸν ὕδωρ, τὸ ὅποιον ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν χημικὸν τύπον:  $H_2O$ . ‘Ο λόγος εἶναι προφανής. Τὸ φυσικὸν κοινὸν ὕδωρ, τὸ πόσιμον, περιέχει, ἐκτὸς ἀερίων, καὶ πλεῖστα ὅσα ἀλάτα ἐν διαλύσει, κυρίως δὲ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου ὑπὸ μορφὴν δξίνων ἀνθρακικῶν ἀλάτων, ἀλλὰ καὶ ἄλλα ως σιδήρου, νατρίου, εἰς μικροτέρας ποσότητας, προσέτι δὲ ίόντα χλωρίου, θειικὰ κ.ἄ. “Ολα λοιπὸν αὐτὰ τὰ συστατικὰ τοῦ κοινοῦ ὕδατος προκαλοῦν σχεδὸν πάντοτε ἀνεπιθυμήτους χημικὰς δράσεις, αἱ ὅποιαι καθιστοῦν τὸ ὕδωρ τοῦτο ἀκατάλληλον διὰ χρῆσιν εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια.

Τὸ κατάλληλον διὰ τὰ ἔργαστήρια χημικῶς καθαρὸν ὕδωρ δύναται νὰ ληφθῇ κατὰ δύο μεθόδους:

1) Δι’ ἀποστάξεως τοῦ κοινοῦ ὕδατος καὶ

2) δι’ ἀφαλατώσεως αὐτοῦ, ἦτοι ἀπομακρύνσεως τῶν περιεχομένων εἰς τὸ κοινὸν ὕδωρ ἀλάτων, ἡ ὅποια ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς διόδου τοῦ ὕδατος μέσω εἰδικῶν ρητινῶν (Ιοναευλλακτικῶν ἢ Ιοντοεναλλακτικῶν). Τὸ δι’ ἀμφοτέρων τῶν ως ἄνω μεθόδων λαμβανόμενον ὕδωρ καλεῖται ἀπεσταγμένον, θεωρεῖται ἀπηλλαγμένον ἀλάτων ἐν διαλύσει καὶ εἶναι κατάλληλον διὰ τὰ χημικὰ ἔργαστήρια<sup>1</sup>.

1. Εἰς τὴν πρᾶξιν περιέχει ἀκόμη ἐλάχιστα ἵχνη ἀλάτων, τὰ ὅποια δμωσι, λόγω τῆς ἐλαχιστοτάτης ποσότητος αὐτῶν, οὐδόλως ἐπηρεάζουν τὰς συνήθεις ἔργασίας. Εἰς ἔξαιρετικὰς περιπτώσεις, ὅπου ἀπαιτεῖται ἔξαιρετικῆς καθαρότητος ὕδωρ, ἀποστάζεται ἐκ νέου (δις - ἀπεσταγμένον ὕδωρ), ἢ καὶ περισσοτέρας φοράς εἰς ειδικὰς ἀποστακτικὰς συσκευάς, κυρίως ἐκ χαλαζίου.

Από τοῦδε καὶ εἰς τὸ ἔξῆς, ὅπου ἀναφέρεται «ῦδωρ» εἰς τὸ παρὸν βιβλίον, ἐννοεῖται ὑδωρ ἀπεσταγμένον.

### 3.2 Υδροβιολεύς.

Διὰ τὴν ἕκπλυσιν διαφόρων σωμάτων καὶ χημικῶν δργάνων δι' ὑδατος ἀπεσταγμένου, ἀλλὰ καὶ δι' ἄλλας ἐργασίας μὲ τὸ ὑδωρ τοῦτο, γίνεται χρῆσις εἰδικοῦ δργάνου, τοῦ ὑδροβιολέως (σχ. 3·2α).

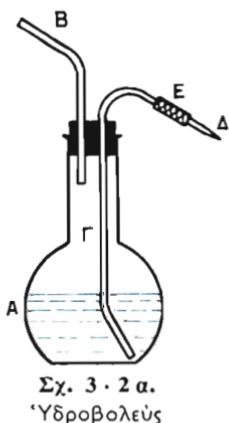
Οὐδροβιολεύς ἀποτελεῖται ἐκ σφαιρικῆς φιάλης Α, χωρητικότητος 1 L ἥ καὶ μικροτέρας, διὰ τοῦ πώματος τῆς δποίας διέρχονται δικεκαμμένος σωλήν Β, διόποιος φθάνει δλίγον μόνον κάτω ἀπὸ τὸ πῶμα, καὶ διό σωλήν Γ, κεκαμμένος ὡς εἰς τὸ σχῆμα. Ο σωλήν αὐτὸς ἐντὸς μὲν τῆς φιάλης φθάνει σχεδὸν μέχρι τοῦ πυθμένος αύτῆς, εἰς τὸ ἔξωτερικὸν δὲ ἄκρον αὐτοῦ συνδέεται διὰ τοῦ ἐλαστικοῦ σωλῆνος Ε πρὸς τὸ ὑάλινον ἀκροφύσιον (μπέκ) Δ. Τὸ δργανον, ἀφοῦ φυσικὰ ἕκπλυθῇ δι' ἀπεσταγμένου ὑδατος, πληροῦται, ὅχι κατὰ πολὺ ὑψηλότερον τῶν 3/4 τῆς φιάλης Α, διὰ τοῦ Ιδίου ὑδατος.

Η χρῆσις τοῦ ὑδροβιολέως είναι διπλῇ. Οὕτω δι' ἀναστροφῆς αὐτοῦ, τοῦ πώματος συγκρατουμένου διὰ τοῦ ἀντίχειρος, ἐκρέει ἐκ τοῦ σωλῆνος Β ἀφθονον τὸ ἀπεσταγμένον ὑδωρ. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου δυνάμεθα εἴτε νὰ ἀραιώσωμεν διαλύματα, κατευθύνοντες τὸ ρέον ὑδωρ πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ σκεύους<sup>1</sup>, εἴτε νὰ ἐκπλύνωμεν ἄλλα χημικὰ δργανα. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ καλὴ πλύσις δὲν ἀπαιτεῖ μεγάλους ὅγκους ὑδατος ἀπεσταγμένου. Αρκεῖ ἡ διαβροχὴ ὅλης τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας τοῦ δργάνου δι' ὑδατος καὶ ἡ ἐν συνεχείᾳ ἀπόχυσις αὐτοῦ· τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται συνολικῶς τρεῖς φοράς. Ο ἔτερος τρόπος χρήσεως τοῦ ὑδροβιολέως ἔχει πρῆγμα εἰς τὴν λῆψιν μικροῦ ὅγκου ἀπεσταγμένου ὑδατος, εἴτε πρὸς πλύσιν μικροῦ μεγέθους χημικῶν δργάνων εἴτε δι' ὠρισμένας χημικὰς διεργασίας, ὡς π.χ. διὰ πλύσιν Ιζημάτων (παράγρ. 10·1). Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ προσφυσήσεως διὰ τοῦ στόματος μέσω τοῦ σωλῆνος Β (σχ. 3·2α), ὅτε

1. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἔχει ασφαλίζεται ἡ διάλυμα προσθήκη ὑδατος εἰς τὸ διάλυμα καὶ ἀποφεύγεται ἡ ἐκτίναξις σταγόνων ἐξ αὐτοῦ.

λόγω πιέσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὄντος ἐντὸς τῆς φιάλης Α, ἐκτοξεύεται ὕδωρ ἀπεσταγμένον ἐκ τοῦ ἀκροφυσίου Δ.

'Ακόμη είναι δυνατὸν διὰ τοῦ δείκτου τῆς χειρὸς ἐφαρμοζόμενου ἐπὶ τοῦ ἀκροφυσίου Δ τὸ ἔξ αὐτοῦ κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον ἐκτοξεύομενον ὕδωρ νὰ κατευθυνθῇ πρὸς πᾶσαν ἐπιθυμητὴν κατεύθυνσιν. 'Απαιτεῖται ἀσφαλῶς διὰ τὸν τελευταῖον χειρισμὸν μικρά τις ἔξασκησις. Είναι ὅμως ἀπαραίτητον, δι' ἓνα καλὸν χειριστὴν τῶν χημικῶν ὄργανων, νὰ ἔχῃ διὰ τῆς δεξιᾶς καὶ μόνον χειρὸς τὴν ἰκανότητα αὐτήν.



Πολλάκις ἀπαιτεῖται ἡ χρῆσις διὰ τοῦ ὄντος θερμοῦ ἢ καὶ ζέοντος ὄντος. Τότε θερμαίνεται ὀλόκληρος ὁ ὄντος θερμοβιολεύς, τηρουμένων τῶν ἡδη γενικῶς ἀναφερθεισῶν

προφυλάξεων (παράγρ. 2 · 3). Πρέπει ὅμως νὰ τονισθῇ διὰ τὴν παροῦσαν περίπτωσιν ἐπὶ πλέον ὅτι :

1) Οὐδέποτε πρέπει ὁ ὅγκος τοῦ ὄντος κατὰ τὴν θέρμανσιν νὰ ὑπερβαίνῃ τὰ 3/4 ἵνας 4/5 τῆς ὀλης χωρητικότητος τῆς φιάλης Α (σχ. 3 · 2 α), καθ' ὅσον ὑπάρχει κίνδυνος κατὰ τὴν θέρμανσιν ἐκτινάξεως τοῦ ὄντος<sup>1</sup> καὶ

2) κατὰ τὴν θέρμανσιν ὁ ὄντος θερμοβιολεύς πρέπει νὰ είναι ἐκπωματισμένος διὰ τὸν ἴδιον ὡς ἀνω λόγον. Τὸ πῶμα μετὰ τῶν κεκαμένων σωλήνων δὲν ἔξαγεται τελείως τῆς φιάλης ἀλλ' ἀπλῶς, μετὰ τὸν ἐκπωματισμόν, στηρίζεται πλαγίως ἐπὶ τοῦ χείλους τοῦ λαιμοῦ αὐτῆς.

1. Τοῦτο συμβαίνει διότι, λόγω τοῦ σφαιρικοῦ σχήματος τῆς φιάλης, δταν αὗτη πληρωθῆ δι' ὑγροῦ, περιορίζεται εἰς τὸ ἐλάχιστον ἡ ἐλευθέρα ἐπιφάνεια τοῦ ὄγροῦ καὶ οὕτω παρεμποδίζεται ἡ ἐλεύθερος βρασμός.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4

### ΜΕΤΡΗΣΙΣ ΟΓΚΟΥ ΥΓΡΩΝ

#### 4.1 Όγκομετρικά δργανα και τρόπος χρήσεως αντών.

Έπειδή αἱ ύγροχημικαὶ δράσεις διὰ τοὺς λόγους, οἱ δποῖοι ἀνεφέρθησαν εἰς τὸ ἀντίστοιχον κεφάλαιον [παράγρ. 1.4(α)], καλύπτουν τὴν μεγαλυτέραν ἀπασχόλησιν τῶν ἐργαζομένων εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια, ἡ ὄρθὴ μέτρησις τοῦ ὅγκου τῶν χρησιμοποιουμένων ὑγρῶν καὶ διαλυμάτων ἀποτελεῖ σπουδαῖον παράγοντα διὰ τὴν καλὴν ἔργασίαν, τελείως δὲ ἀπαραίτητον διὰ ὄρθᾳ ἀποτελέσματα εἰς τὰς ὁγκομετρικὰς ποσοτικὰς ἀναλύσεις.

Διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ ὅγκου τῶν ὑγρῶν χρησιμοποιοῦνται διάφορα δργανα, τὰ δποῖα καλοῦνται ὁγκομετρικὰ καὶ ἐκ τῶν δποίων τὰ κυριώτερα περιγράφονται κατωτέρω. Πρὸ τῆς λεπτομεροῦς περιγραφῆς τοῦ τρόπου χρήσεως ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν ἀναγράφονται ἀπαραίτητοι δῆγμαί, αἱ δποῖαι ἀφοροῦν εἰς ὅλα τὰ ὁγκομετρικὰ δργανα διὰ νὰ ἀποφεύγωνται ὧρισμένα σφάλματα κατὰ τὴν χρῆσιν αὐτῶν.

Κατ' ἀρχὴν τὰ δργανα αὐτὰ πρέπει νὰ εἰναι ἐσωτερικῶς ἀπολύτως καθαρὰ καὶ νὰ διαβρέχωνται τελείως ὑπὸ τοῦ ὕδατος (παράγρ. 2.4). Διότι ἄλλως:

1) Κατὰ τὴν ἐκκένωσιν ἐκ τοῦ καταλλήλου ὄργάνου μετρηθέντος ὅγκου ἐνὸς διαλύματος μέρος αὐτοῦ συγκρατεῖται, ὑπὸ μορφὴν σταγόνων, εἰς τὰ ἐσωτερικὰ τοιχώματα τοῦ ὄργάνου καὶ οὕτως ὁ ὅγκος τοῦ ἀποχυθέντος ὑγροῦ ἀποβαίνει μικρότερος τοῦ ὑπολογισθέντος καὶ

2) κατὰ τὴν μέτρησιν ὅγκου περιεχομένου εἰς ἐν δργανον συγκρατεῖται ἐπὶ πλέον ὑγρόν, πάλιν ὑπὸ μορφὴν σταγόνων, εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ ὄργάνου τὰ ὑπεράνω τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετρηθέντος ὑγροῦ καὶ οὕτως ὁ τελικὸς ὅγκος τοῦ διαλύματος ἀποβαίνει μεγαλύτερος τοῦ ἐπιθυμητοῦ.

Ἄλλη παρατήρησις εἰναι ὅτι πρέπει γενικῶς νὰ ἀποφεύγεται ἡ τοποθέτησις θερμῶν διαλυμάτων εἰς ὁγκομετρικὰ δργανα καὶ

Ιδίως είς δγκομετρικάς φιάλας, σιφώνια καὶ προχοίδας (βλ. ἐπομένας παραγράφους). 'Ο λόγος είναι ὅτι τὰ δργανα αὐτά ἔχουν βαθμολογηθῆ ύπὸ συνήθη θερμοκρασίαν, κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς  $20^{\circ}\text{C}$ , ἡ ὁποία καὶ ἀναγράφεται ἐπὶ ἑνὸς ἑκάστου τῶν περισσοτέρων δργάνων. "Οταν λοιπὸν πληρωθῆ ἐν τοιοῦτον δργανον διὰ θερμοῦ ύγροῦ, ἐπέρχεται λόγω διαστολῆς τῆς ύάλου ἐλαφρὰ διόγκωσις τοῦ δργάνου καὶ ἄρα μεταβολὴ τῆς χωρητικότητος αὐτοῦ. 'Ακόμη δὲ καὶ μετὰ τὴν ἑκ νέου ψῦξιν εἰς τοὺς  $20^{\circ}\text{C}$  δὲν είναι βέβαιον ὅτι διὰ τῆς συστολῆς ἐπανέρχεται ἀπολύτως εἰς τὸν δγκον, τὸν δποίον εἶχε τὸ δργανον πρὸ τῆς θερμάνσεως.

Τέλος πρέπει πάντοτε νὰ ἀκολουθῆται ὁ δρθὸς τρόπος πληρώσεως δι' ύγροῦ ἑνὸς δγκομετρικοῦ σκεύους ἢ μετρήσεως δγκου ύγροῦ εύρισκομένου ἐντὸς δγκομετρικοῦ δργάνου. Πρὸς τοῦτο εἰς ἑκαστον δργανον

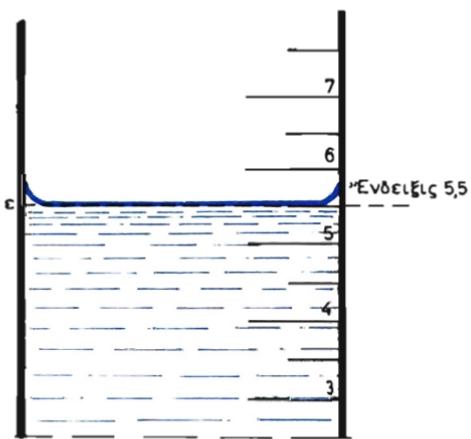
ὑπάρχουν χαραγαὶ δριζόντιαι, αἱ ὁποῖαι καθορίζουν τὸ ὑψος μέχρι τοῦ δποίου ἀντιστοιχεῖ ὁ δγκος τοῦ δργάνου, δ δποῖος ἀναγράφεται παραπλεύρως τῆς χαραγῆς συνήθως εἰς ml (παράγρ. 2·3). Διὰ νὰ ἀντιστοιχῇ δ δγκος περιεχομένου ύγροῦ πρὸς τὸν ἀναγράφομενον παρὰ τὴν χαραγήν, πρέπει ἡ ἐφαπτομένη τοῦ κάτω μέρους τῆς ἐπιφανείας τοῦ ύγροῦ συμπίπτει μὲ τὴν ἑνδειξιν 5,5 τοῦ δργάνου.

Σχ. 4·1 α.

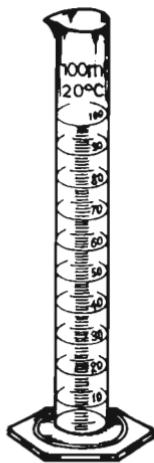
Καθορισμὸς δγκου ἐντὸς δγκομετρικοῦ δργάνου. 'Η ἐφαπτομένη ε τοῦ κάτω μέρους τοῦ μηνίσκου τῆς ἐπιφανείας τοῦ ύγροῦ συμπίπτει μὲ τὴν ἑνδειξιν 5,5 τοῦ δργάνου.

#### 4·2 'Ογκομετρικοὶ κύλινδροι.

Τὰ δργανα αὐτά, διαφόρων μεγεθῶν, χρησιμεύουν διὰ τὸν καθορισμὸν δγκου ἐκρέοντος ύγροῦ (σχ. 4·2 α). Δηλαδὴ είναι βαθμολογημένα κατὰ τρόπον ὥστε, δ δγκος, δ δποῖος καθορίζεται, ὡς περιεγράφη εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον (παράγρ.



4·1), ἀφορᾶ εἰς ὅγκον ἐκρέοντος ύγροῦ καὶ ὅχι εἰς περιεχόμενον. Χτοι, ἂν ἡ ἐφαπτομένη τοῦ κάτω μέρους τοῦ μηνίσκου τῆς ἐπιφανείας τοῦ περιεχόμενου ύγροῦ, συμπίπτη μὲ τὴν χαραγὴν τὴν ἀντιστοιχοῦσαν π.χ. εἰς 90 ml, τοῦτο σημαίνει ὅχι ὅτι περιέχονται ἐντὸς τοῦ ὄργανου 90 ml, ἀλλὰ ὅτι, ἂν κενωθῇ ὁ κύλινδρος, θὰ ἐκρεύσουν 90 ml ύγροῦ. Ἡ μέτρησις τοῦ ὅγκου διὰ τῶν κυλίνδρων δὲν εἶναι ἀπολύτως ἀκριβής, παρουσιάζει δὲ σφάλμα περίπου 1 % τοῦ μετρουμένου ὅγκου. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις, ὅπου ἡ ἀπόλυτος ἀκρίβεια δὲν εἶναι ἀπαραίτητος, ἡ χρῆσις των ἀποβαίνει ἀπολύτως ίκανοποιητική. Εἰς περιπτώσεις δέ, ὅπου ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα ἀκρίβεια, γίνεται χρῆσις τῶν σιφωνίων (παράγρ. 4·4), ἡ τῶν προχοιδῶν (παράγρ. 4·5).



Σχ. 4·2 α.  
Ὁγκομετρικὸς κύλινδρος 100 ml.

#### 4·3 Ὁγκομετρικαὶ φιάλαι.

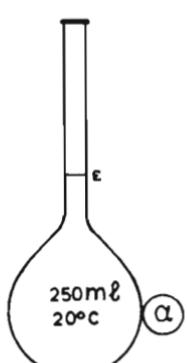
Αἱ δύκομετρικαὶ φιάλαι εἶναι ὅργανα μετρήσεως ὅγκου ύγρῶν μεγάλης ἀκριβείας καὶ ἴδιως, ὅταν τηρηθοῦν αἱ γενικαὶ ὁδηγίαι καθαρότητος, θερμοκρασίας ύγροῦ κ.λπ. (παράγρ. 4·1)

Τὰ ὅργανα αὐτὰ ὑπάρχουν εἰς διάφορα μεγέθη, ἀπὸ 10 ml ἔως καὶ 5 L. Εἶναι βαθμολογημένα κατὰ τρόπον, ὥστε, ὅταν πληρωθοῦν δι' ύγροῦ μέχρι τῆς χαραγῆς π.χ. ε (σχ. 4·3 α) ἡ διποία ὑπάρχει εἰς τὸν λαιμὸν τῆς φιάλης (κατὰ τὸν τρόπον ποὺ περιεγράφη εἰς τὴν παράγρ. 4·1), τότε, ἐντὸς τῆς φιάλης περιέχεται ὅγκος ύγροῦ, ὃσος ἀναγράφεται ἐπ' αὐτῆς. Ἡ μεγάλη ἀκρίβεια τοῦ περιεχομένου ὅγκου φαίνεται καὶ ἐκ τοῦ ὅτι μία μόνη σταγῶν ύγροῦ<sup>1</sup> ἔὰν προστεθῇ ἐπὶ πλέον, προκαλεῖ φανερὰν ἀνύψωσιν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ύγροῦ ὑπεράνω τῆς χαραγῆς.

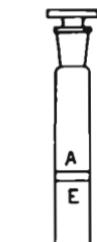
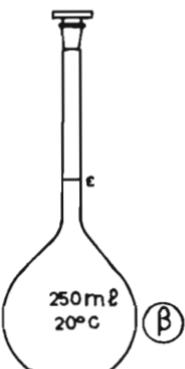
Εἰδικὴ περίπτωσις. Ὑπάρχουν καὶ δύκομετρικαὶ φιάλαι αἱ

1. Μία σταγῶν ύδατος σχηματιζομένη εἰς τὰ συνήθη ὅργανα τοῦ χημείου (σταγονόμετρα, σιφώνια κ.λπ.), ἔχει ὅγκον περίπου 0,05 ml.

όποιαι φέρουν είς τὸν λαϊμόν, ἀντὶ μιᾶς, δύο χαραγὰς μὲ τὰ γράμματα Α καὶ Ε (σχ. 4·3β). Αἱ φιάλαι αὐταὶ εἰναι διπλῆς χρήσεως. Διότι μέχρι μὲν τῆς κατωτέρας χαραγῆς Ε δεικνύουν τὸν ὥρισμένον δγκον, τὸν περιεχόμενον ἐντὸς τῆς φιάλης, ὅπως ἀκριβῶς αἱ τῆς μιᾶς χαραγῆς, ἐὰν δὲ πληρωθῇ ἡ φιάλη μέχρι τῆς ἀνωτέρας χαραγῆς Α, ὁ ἀναγραφόμενος ἐπὶ τῆς φιάλης δγκος ύγροῦ λαμβάνεται κατὰ τὴν ἀπόχυσιν αὐτοῦ εἰς ἄλλο δοχεῖον, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν κυλίνδρων, ἀλλὰ φυσικὰ μετὰ πολὺ μεγαλυτέρας ἀκριβείας.



Σχ. 4·3 α.



Σχ. 4·3 β.

Ογκομετρικαὶ φιάλαι : α) Ἀνευ πώματος.  
β) Μετὰ πώματος ἐσμυρισμένου.

#### 4·4 Σιφώνια.

Τὰ σιφώνια χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν λῆψιν ὥρισμένου δγκου ύγροῦ, ὅπως καὶ οἱ κύλινδροι, ἀλλὰ μὲ πολὺ μεγαλυτέραν ἀκριβίειαν ἀπὸ τοὺς τελευταίους.

##### α) Σιφώνια ἐκροῆς.

Αποτελοῦνται ἔξ ύαλίνου λεπτοῦ σωλῆνος φέροντος κατὰ τὸ μέσον αὐτοῦ διόγκωσιν, ἐνῷ τὸ κατώτερον αὐτοῦ ἄκρον καταλήγει εἰς στένωμα. Ἐπὶ τοῦ ἀνωτέρου τμήματος τοῦ σωλῆνος φέρει χαραγὴν διὰ τὴν ἀκριβῆ λῆψιν τοῦ πρὸς μέτρησιν δγκου (σχ. 4·4α).

Ο τρόπος τῆς χρήσεώς των εἶναι ἀπλοῦς. Γίνεται ἀναρρό-

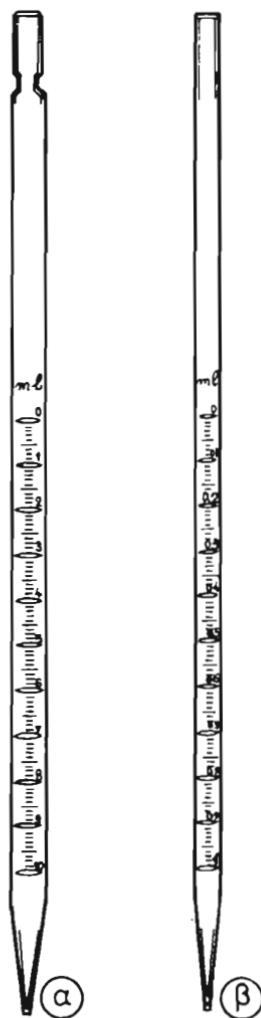
φησις τοῦ πρὸς μέτρησιν ύγροῦ διὰ τοῦ στόματος ἐκ τοῦ ἄνω στελέχους τοῦ σιφωνίου, ἐνῶ τὸ κατώτερον λεπτὸν ἄκρον αὐτοῦ εἶναι βυθισμένον εἰς τὸ πρὸς μέτρησιν ύγρον. "Οταν διὰ τῆς ἀναρροφήσεως τὸ ύγρὸν ἐντὸς τοῦ σιφωνίου ὑπερβῇ κατά τι τὴν ἐπὶ τοῦ ἄνω στελέχους χαραγὴν ε (σχ. 4·4 α), φράσσεται διὰ τοῦ δακτύλου τὸ ἄκρον αὐτοῦ κ, καὶ ἀφίεται δι' ἔλαφρᾶς ἐλαττώσεως τῆς πιέσεως τοῦ δακτύλου νὰ ἐκρεύσῃ διάλυμα, ἕως ὅτου ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ύγροῦ ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μετὰ τῆς χαραγῆς ε διὰ τῆς κατωτέρας ἐπιφανείας τοῦ μηνίσκου της. Τότε ἔξαγεται τὸ σιφώνιον ἐκ τοῦ δοχείου τοῦ διαλύματος καὶ ἀφίεται τὸ μετρηθὲν ύγρὸν νὰ ἐκρεύσῃ ἡρέμως ἐντὸς ἀλλού δοχείου. Εἰς τὸ τέλος τῆς ἐκροής συγκρατεῖται εἰς τὸ ἄκρον τοῦ σιφωνίου μία περίπου σταγῶν ἐκ τοῦ διαλύματος. Αὕτη ἀναγκάζεται νὰ ἐκρεύσῃ, ἵνα κλεισθῇ τὸ ἄνω ἄκρον κ τοῦ σιφωνίου διὰ τοῦ δακτύλου, καὶ διὰ τῆς παλάμης τῆς ἀλλης χειρὸς θερμανθῇ ὀλίγον τὸ ἔξογκωμα τοῦ σιφωνίου. Τὸ αὐτὸν ἐπιτυγχάνεται, ὅταν κατὰ τὴν ἐκροήν φέρεται εἰς ἐπαφὴν τὸ ἄκρον σ τοῦ σιφωνίου μὲ τὸ ἐσωτερικὸν τοίχωμα τοῦ δοχείου, εἰς τὸ ὁποῖον συλλέγεται τὸ ἐκρέον ύγρον, ὅπότε κρατεῖται εἰς ἐπαφὴν τὸ σιφώνιον μὲ τὸ τοίχωμα τοῦ δοχείου ἐπὶ 20'' μετὰ τὴν ἐκροήν τοῦ ύγροῦ. Τότε θεωρεῖται ὅτι ἡ ἐκκένωσις τοῦ σιφωνίου ἔχει τελειώσει.

"Εκαστος ἐργαζόμενος πρέπει νὰ χρησιμοποιῇ τὰ σιφώνια πάντοτε κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον, δηλαδὴ ἔνα ἐκ τῶν δύο ἀνωτέρω ἀναγραφομένων, ὅπότε θὰ ἔχῃ ἄκριβῇ καθορισμὸν τοῦ ὅγκου τοῦ ύγροῦ. Διότι ἂν π.χ. κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ 2ου τρόπου περιμένη περισσοτέραν ὥραν, συνεχῶς συγκεντροῦται διάλυμα ἀπὸ τὰ ἐσωτερικὰ τοιχώματα τοῦ σιφωνίου, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἐκρεύσῃ μεγαλύτερος τοῦ ἐπιθυμητοῦ ὅγκος ύγροῦ, καὶ τοῦτο διότι ἡ βαθμολογία τοῦ δργάνου γίνεται κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον.

'Ἐπίσης, ούδεις ἔξαναγκασμὸς διὰ ταχυτέραν ἐκκένωσιν τοῦ σιφωνίου (π.χ. διὰ προσφυσήσεως διὰ τοῦ στόματος) ἐπιτρέπε-



Σχ. 4·4 α.  
Σιφώνιον  
ἐκροής.



Σχ. 4·4β.

Σιφώνια ήριθμημένα: α) Ολική χωρητικότης 10 ml με ύποδιαιρέσεις 0,1 ml. β) Ολική χωρητικότης 1 ml με ύποδιαιρέσεις 0,01 ml.

ται, καθ' ὅσον δὲν προλαμβάνει νὰ ἐκρεύσῃ ὅλος ὁ δγκος τοῦ ύγρου (παραμένει δηλαδὴ μέρος αὐτοῦ εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ σιφωνίου) καὶ ἐπομένως ἡ μέτρησις τοῦ δγκου εἰναι ἐσφαλμένη, καὶ ρυπαίνεται διὰ σταγονιδίων σιέλου τὸ ἄνω μέρος τοῦ σιφωνίου ὅτε παύει νὰ διαβρέχεται ύπο τῶν ύδατικῶν διαλυμάτων, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν συγκράτησιν σταγόνων διαλύματος ἐντὸς τοῦ σιφωνίου καὶ ἄρα λανθασμένην μέτρησιν τοῦ δγκου. Ἡ τελεία ἄρα καθαρότης καὶ διαβροχὴ δι' ὕδατος τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας τῶν σιφωνίων εἰναι ἀπαραίτητος διὰ τὴν ὁρθὴν μέτρησιν τοῦ δγκου.

Σπανιώτερον χρησιμοποιοῦνται καὶ σιφώνια διπλῆς χαραγῆς, τὰ ὅποια φέρουν καὶ εἰς τὸ κατώτερον στέλεχος, δλίγον ἄνω τοῦ ἄκρου σ καὶ δευτέραν χαραγήν. Κατὰ τὴν μέτρησιν τοῦ δγκου διὰ τῶν σιφωνίων αὐτῶν, ἡ ἐκροή πρέπει νὰ σταματήσῃ διὰ τοῦ δακτύλου εἰς τὸ κ, ὅταν ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἐκρέοντος ύγρου φθάσῃ εἰς τὴν κατωτέραν χαραγήν.

### β) Σιφώνια ἡριθμημένα.

Αὐτὰ διαφέρουν τῶν προηγουμένων, καθ' ὅσον ἔκαστον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἡριθμημένον ἐπιμήκη σωλῆνα, ύπάρχει δὲ ἡ δυνατότης, διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ δακτύλου ἐπὶ τοῦ ἄνω ἄκρου τοῦ σιφωνίου, νὰ σταματήσῃ ἡ ἐκροή τοῦ διαλύματος, ὅταν ἐκρεύσῃ δ ἐπιθυμητὸς δγκος αὐτοῦ. Ὁ δγκος αὐτὸς καθορίζεται ἐκ τῆς ἀναγνώσεως τῆς χαραγῆς, ἡ ὅποια συμπίπτει μὲ τὸ κάτω μέρος τοῦ μηνίσκου τῆς ἐπιφανείας τοῦ ύγρου ἐντὸς τοῦ σιφωνίου.

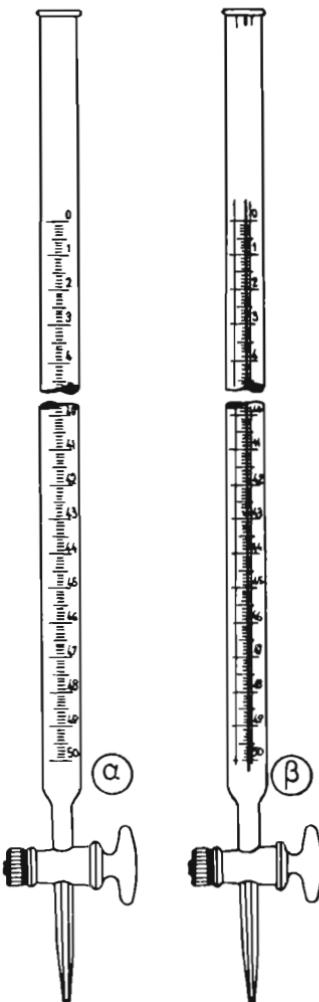
Συνήθως τὰ μεγαλύτερα σιφώνια τῆς κατηγορίας αὐτῆς δύνανται νὰ μετρήσουν μέχρι 10 ml, εἰναι δὲ ὑποδιηρημένα εἰς 0,10 ml (σχ. 4·4β). Υπάρχουν ἐπίσης σιφώνια συνολικοῦ ὅγκου 0,01 ml ὑποδιηρημένα εἰς μικρότερα κλάσματα αὐτοῦ.

#### 4·5 Προχοίδες.

Αἱ προχοίδες εἰναι δυνατὸν νὰ θεωρηθοῦν ὡς σιφώνια ἡριθμημένα συνολικοῦ ὅγκου 25 ml ή συνηθέστερον 50 ml, μετ' εἰδικῆς στρόφιγγος εἰς τὸ κάτω ἄκρον (σχ. 4·5α). Διὰ τῆς χρήσεως τῆς στρόφιγγος παρέχεται ἡ δυνατότης νὰ διακόπτῃ τις τὴν ἐκροήν τοῦ εἰς τὴν προχοίδα εύρισκομένου ὑγροῦ ἀντιδραστηρίου καὶ νὰ μετρῇ τὸν ἔκαστοτε ἔκρεοντα ὅγκον αὐτοῦ μετ' ἀκριβείας καὶ μιᾶς σταγόνος (ὅγκου περίπου 0,05 ml). Χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ ἀπαιτουμένου ὅγκου ἐνὸς διαλύματος πρὸς ἐπιτέλεσιν μιᾶς ἀντιδράσεως.

Ἡ ἀνάγνωσις τῆς θέσεως τοῦ μηνίσκου καθορίζεται εύκολώτερον διὰ τοποθετήσεως ὅπισθεν τῆς προχοίδος τεμαχίου λευκοῦ χάρτου.

Ὑπάρχει κατηγορία προχοίδων «Schellbach» (σχ. 4·5β), αἱ ὁποῖαι φέρουν εἰς τὸ ὅπισθεν μέρος λευκὴν ταινίαν, ἡ ὁποία εἰς τὸ μέσον αὐτῆς καὶ καθ' ὅλον τὸ μῆκος εἰναι κυανῆ. Διὰ τοῦ προσπίπτοντος φωτὸς δίδεται τότε εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ περιεχομένου ὑγροῦ ἡ εἰκὼν τοῦ σχήματος 4·5β καὶ ὡς σημεῖον τῆς ἀνω ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ λαμβάνεται τὸ σημεῖον σ.



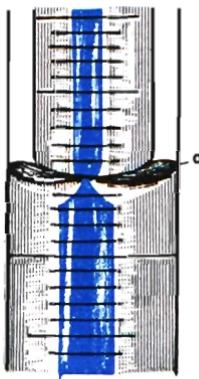
Σχ. 4·5α.  
Προχοίδες : α) Κοινή. β) Schellbach.

Διὰ καλάς μετρήσεις πρέπει νὰ ληφθοῦν ύπ' ὅψιν ὅσα μέχρι τοῦδε ἔχουν ἀναφερθῆ καὶ διὰ τὰ λοιπὰ ὁγκομετρικὰ ὅργανα.

Τέλος ύπαρχουν καὶ προχοῖδες αὐτομάτου πληρώσεως, συνδεδεμέναι μὲ δοχεῖα 1 ἢ 2 L (σχ. 4·5 γ).

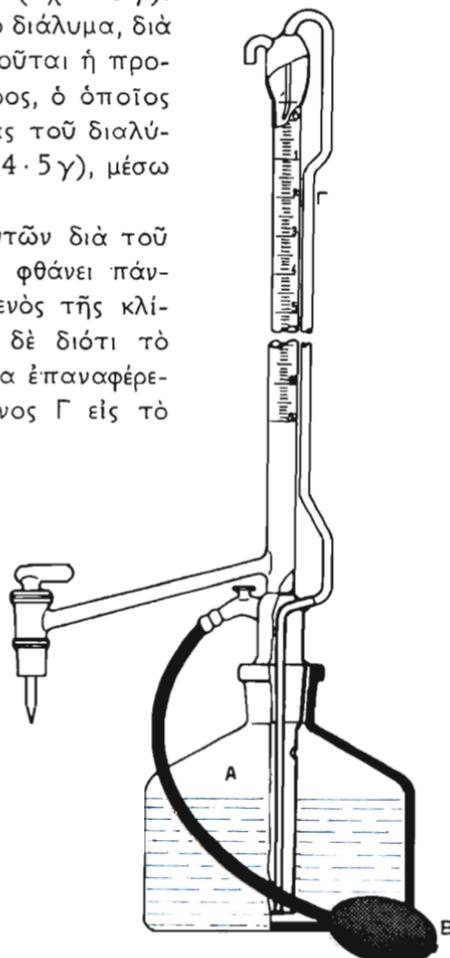
Εἰς τὰ δοχεῖα αὐτὰ ύπαρχει τὸ διάλυμα, διὰ τοῦ ὅποιου αὐτομάτως πληροῦται ἡ προχοῖς διὰ συμπιέσεως τοῦ ἀέρος, ὁ ὅποιος εύρισκεται ἀνω τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος εἰς τὸ δοχεῖον A (σχ. 4·5 γ), μέσω τοῦ ἐλαστικοῦ ἀπίου B.

Κατὰ τὴν πλήρωσιν αὐτῶν διὰ τοῦ διαλύματος, ἡ στάθμη αὐτοῦ φθάνει πάντοτε ἀκριβῶς μέχρι τοῦ μηδενὸς τῆς κλίμακος τῆς προχοῖδος· τοῦτο δὲ διότι τὸ ἐπὶ πλέον εἰσαγόμενον διάλυμα ἐπαναφέρεται διὰ τοῦ πλευρικοῦ σίφωνος Γ εἰς τὸ δοχεῖον A.



Σχ. 4·5 β.

Προχοῖς Shellbach εἰς τὴν περιοχὴν τῆς στάθμης περιεχομένου ύγρου.



Σχ. 4·5 γ.  
Προχοῖς αὐτομάτου πληρώσεως.

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 5

### ΜΕΤΡΗΣΙΣ ΒΑΡΟΥΣ

#### 5.1 Ζύγισις. Γενικά.

Είναι αύτονότος ή σημασία τῆς μετρήσεως τοῦ βάρους διαφόρων σωμάτων διὰ τὰς διαφόρους ἐργασίας τῶν χημικῶν ἐργαστηρίων. Σπανιωτάτη είναι ή περιπτώσις, νὰ τελειώσῃ μία ἐργασία εἰς τὸ ἐργαστήριον, χωρὶς νὰ χρειασθῇ νὰ εύρεθῇ τὸ βάρος σώματος τινός. Τοῦτο ἀλλωστε θὰ γίνη ἀντιληπτὸν κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν ἀσκήσεων τῶν ἐπομένων κεφαλαίων.

Διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ βάρους γίνεται χρῆσις ζυγῶν. Πρέπει ἐξ ἀρχῆς νὰ τονισθῇ ὅτι δὲν ὑπάρχει ζυγὸς δυνάμενος νὰ χρησιμοποιηθῇ δ αὐτὸς δι' ὅλας τὰς περιπτώσεις, αἱ ὅποται είναι δυνατὸν νὰ ἐμφανισθοῦν εἰς ἐν χημικὸν ἐργαστήριον. Καὶ τοῦτο, διότι ἀναλόγως τοῦ βάρους, τὸ ὅποιον πρέπει νὰ ζυγισθῇ, χρησιμοποιεῖται ζυγός, ὁ ὅποιος ἔχει τὴν ίκανότητα νὰ ζυγίσῃ (νὰ στκώσῃ) αὐτό. Πρέπει ὅμως νὰ σημειωθῇ ὅτι, ὅσον εἰς ζυγὸς ἔχει ίκανότητα νὰ ζυγίζῃ μεγαλύτερον βάρος, τόσον ή ἀκριβεια αὐτοῦ είναι μικροτέρα (Πίναξ 5.1.1).

#### Π Ι Ν Α Ξ 5.1.1

#### Κατηγορίαι ζυγῶν

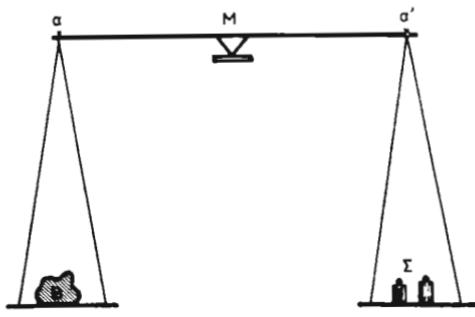
α/α	Κατηγορία	Ικανότης ζυγίσεως		'Ακριβεια ζυγίσεως εἰς g
		ἀπὸ	ἕως	
1	Κοινὸς ζυγὸς	2 kg	5 kg	0.1 ἕως 0.5
2	'Ημιαναλυτικὸς (φαρμακευτικὸς) ζυγὸς	100 g	200 g	0.003 ἕως 0.2
3	Χημικὸς ἢ ἀναλυτικὸς ζυγὸς (μακροζυγὸς)	150 g	200 g	0.0001
4	Χημικὸς ἡμιμικροζυγὸς	50 g	100 g	0.00001
5	Χημικὸς μικροζυγὸς	10 g	20 g	0.000001



## 5. 2 Κατηγορίαι ζυγῶν.

Τὰ βάρη, τὰ ὅποια εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις ζυγίζονται εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια, κυμαίνονται ἀπὸ δλίγων mg ἕως kg. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται αἱ κατηγορίαι ζυγῶν, αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὸν Πίνακα 5. 1. 1 μετὰ τοῦ μεγίστου δι' ἔκαστην κατηγορίαν ζυγῶν βάρους, τὸ ὅποιον δύναται νὰ ζυγισθῇ, καθὼς καὶ τῆς ἀκριβείας μετὰ τῆς ὅποιας γίνεται ἡ ζύγισις εἰς ἔκαστην περίπτωσιν.

'Ανὰ εἰς ζυγὸς τούλαχιστον τῶν κατηγοριῶν 1, 2 καὶ 3 εἰναι ἀπαραίτητοι διὰ τὰ περισσότερα χημικὰ ἐργαστήρια. Οἱ ζυγοὶ τῶν λοιπῶν κατηγοριῶν χρησιμοποιοῦνται εἰς εἰδικὰς περιπτώσεις, ἀπαιτοῦν δὲ μεγάλην φροντίδα διὰ τὴν καλὴν λειτουργίαν των, ἵδιως δὲ οἱ μικροζυγοί, διὰ τοὺς ὅποιους εἶναι ἀπαραί-



Σχ. 5. 2 α.

τητος εἰδικῶς διαρρυθμισμένη αἴθουσα διὰ τὴν διατήρησιν ἐντὸς αὐτῆς σταθερᾶς θερμοκρασίας καὶ ύγρασίας. Δέον ἀκόμη νὰ τονισθῇ ὅτι, πλὴν ὠρισμένων τύπων μικροζυγῶν, οἱ ζυγοὶ τῶν λοιπῶν κατηγοριῶν βασίζονται ἐπὶ τῆς γνωστῆς ἐκ τῆς Φυσικῆς ἐφαρμογῆς τοῦ μοχλοῦ. Οὕ-

τως, εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις ἐφαρμόζεται ἡ κατωτέρω ἀναγραφομένη σχέσις ἰσορροπίας :

"Εστω φάλαγξ α' δυναμένη νὰ αἰωρῇται κατὰ τὸ μέσον αὐτῆς M (σχ. 5. 2 α), ἐκ τῶν ἄκρων τῆς ὅποιας κρεμᾶται ἀνὰ εἰς ισοβαρής δίσκος Eἰς τὸν ἓνα ἐξ αὐτῶν ὑπάρχει ἀντικείμενον βάρους B, ἐνῶ εἰς τὸν ἄλλον σταθμὰ Σ. Διὰ νὰ ἰσορροπήσῃ ἡ φάλαγξ α' εἰς ὄριζοντίαν θέσιν πρέπει τὰ σταθμὰ Δ νὰ ἔχουν βάρος ἴσον πρὸς τὸ τοῦ σώματος B.

**Σημ.** Ούσιαστικῶς προσδιορίζεται διὰ τοῦ ἀνωτέρω τρόπου ἡ μᾶζα M τοῦ σώματος B. "Οπως δῶμας ὑφίστανται αἱ σχέσεις  $B = Mg$  καὶ  $\Sigma = mg$  (ὅπου m ἡ μᾶζα τῶν σταθμῶν καὶ διὰ τὰς ἀνωτέρω σχέσεις g ἡ ἐπιτάχυνσις)"

τῆς βαρύτητος), ἐξ ὧν  $\frac{B}{\Sigma} = \frac{M}{m}$ , ἀποβαίνει διὰ τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ βάρος συνώνυμον πρὸς τὴν μᾶζαν.

### 5·3 Ἡμιαναλυτικὸς (φαρμακευτικὸς) ζυγός.

Οἱ ζυγὸι οὗτοι χρησιμοποιεῖται διὰ περιπτώσεις, ὅπου ἡ ἀκρίβεια τῆς ζυγίσεως δὲν ἀπαιτεῖται νὰ εἴναι μεγαλυτέρα τῶν 0.05 g, ἀρκετὴ διὰ πολλὰς ἐργασίας.

Χρησιμοποιοῦνται διαφόρων τύπων φαρμακευτικοὶ ζυγοὶ ἐκ τῶν ἀπλουστέρων μετὰ δύο δίσκων (σχ. 5·3 α), μέχρι καὶ τῶν συνθετωτέρων. Οἱ τελευταῖοι δὲν παρέχουν μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν τῶν πρώτων, πλεονεκτοῦν ὅμως, διότι ἡ ζύγισις γίνεται αὐτομάτως (ἀνευ τοποθετήσεως σταθμῶν), τὸ δὲ βάρος ἀναγινώσκεται προβαλλόμενον ἐπὶ μικρᾶς ύαλίνης δόθοντος. Υπερτεροῦν λοιπὸν οἱ τελευταῖοι αὐτοὶ ζυγοὶ τῶν πρώτων μόνον ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ζυγίσεως, εἴναι ὅμως ἡ τιμὴ των πολὺ μεγαλυτέρα.

Οἱ ἀπαραίτητοι ὄροι ἐπιτεύξεως ἀκριβοῦς ζυγίσεως πρέπει νὰ τηρῶνται μετὰ πάσης σχολαστικότητος δι᾽ ὅλας τὰς κατηγορίας τῶν ζυγῶν, ἀναφέρονται δὲ λεπτομερῶς εἰς τὴν περιγραφὴν καὶ χρῆσιν τοῦ κυριωτέρου διὰ τὰ χημικὰ ἐργαστήρια ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ (παράγρ. 5·4).

### 5·4 Ἀναλυτικὸς ζυγός.

Διὰ τοῦ ζυγοῦ τούτου προσδιορίζεται τὸ βάρος τῶν σω-

Ἐργαστηριακὴ Ἀσκήσεις Χημείας

μάτων (μέχρις 150 ἔως 200 g) μὲ προσέγγισιν 1/10 mg (0,0001 g). Οἱ περισσότεροι ἔξ αὐτῶν βασίζονται ἐπὶ τῆς προτιγουμένως ἀναφερθείσης ἀρχῆς (παράγρ. 5 · 2).

*α) Λειτουργία καὶ χρησιμοποίησις τοῦ ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ.*

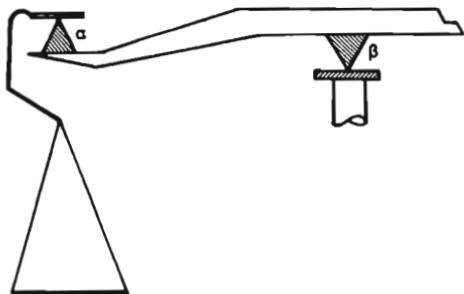
Διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς μεγάλης εύαισθησίας τοῦ ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ, ἡτοι τῆς ἀποκλίσεως τῆς φάλαγγος αὐτοῦ ἐκ τῆς ὁρίζοντίας θέσεως διὰ τῆς προσθήκης ἐλαχίστου βάρους, ἐπιδιώκονται κατὰ τὴν κατασκευὴν αἱ κάτωθι συνθῆκαι:

1) Τὸ κινούμενον σύστημα τοῦ ζυγοῦ νὰ εἰναι ὅσον τὸ δυνατὸν ἐλαφρότερον.

2) Τὸ κέντρον βάρους αὐτοῦ νὰ εἰναι κατὰ τὸ δυνατὸν πλησιέστερον τοῦ σημείου ἑξαρτήσεως τῆς φάλαγγος.

3) Τὸ μῆκος τῶν μοχλοβραχιόνων τῆς φάλαγγος νὰ εἰναι ὅσον τὸ δυνατὸν μεγαλύτερον.

4) Ἡ τριβὴ τῶν διαφόρων σημείων ἑξαρτήσεως νὰ εἰναι ἡ ἐλαχίστη δυνατή.



Σχ. 5 · 4 α.

Σχηματικὴ παράστασις ἀναρτήσεως φάλαγγος ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ.

Διὰ τοῦτο αἱ φάλαγγες κατασκευάζονται ἔξ εἰδικοῦ ύλικοῦ μὲ κατάλληλον σχῆμα, ὥστε παρὰ τὴν λεπτότητα καὶ τὸ μῆκος αὐτῶν νὰ παρουσιάζουν ἐλαφρότητα καὶ ἀκαμψίαν κατὰ τὴν φόρτισιν τοῦ ζυγοῦ μὲ τὸ πρὸς ζύγισιν σῶμα καὶ τὰ σταθμά. Ἐξ ἄλλου καὶ τὰ σημεῖα ταλαν-

τώσεως καὶ στηρίξεως τῆς φάλαγγος καὶ τῶν δίσκων α, β, γ (σχ. 5 · 4 α, 5 · 4 β) κατασκευάζονται διὰ πρισμάτων ἐκ σκληροῦ χάλυβος ἢ ἔξ ἀχάτου τριγωνικῆς τομῆς. Ἡ δξεῖα ἀκμὴ ἐκάστου τῶν πρισμάτων ἐφάπτεται εἰς ἐπίπεδον καὶ ἐντελῶς λείαν ἐπιφάνειαν ἔξ ἀναλόγου πρὸς τὸ πρῆσμα ύλικοῦ.

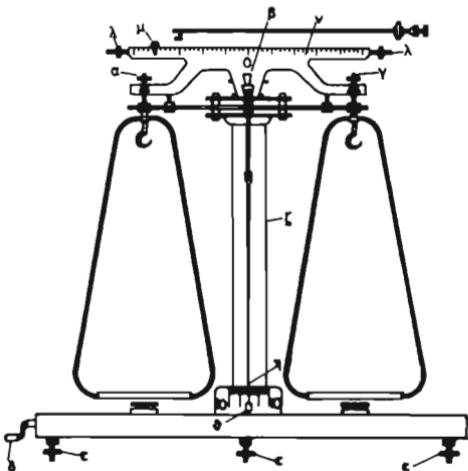
Διὰ τὴν ἀποφυγὴν φθορᾶς τῶν ἀκμῶν τῶν πρισμάτων καὶ ἀπορρυθμίσεως τοῦ ζυγοῦ ἡ λειτουργία αὐτοῦ, δηλαδὴ ἡ ἐλεύθερα ταλάντωσις τῆς φάλαγγος αὐτοῦ, ἐπιτρέπεται μόνον μετ-

τὴν φόρτισιν διὰ τῶν σταθμῶν καὶ τοῦ πρὸς ζύγισιν ἀντικειμένου. Καθ' ὅλον τὸν ἄλλον χρόνον, ἀκόμη καὶ κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ πρὸς ζύγισιν βάρους καὶ τῶν σταθμῶν, ἀκινητοποιεῖται ἡ φάλαγξ καὶ ὅλον τὸ αἰωρούμενον σύστημα τοῦ ζυγοῦ. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται δι' εἰδικοῦ μοχλοῦ λειτουργοῦντος διὰ λαβῆς δ εἰς τὴν βάσιν τοῦ ζυγοῦ (σχ. 5·4β), ὅτε ταυτοχρόνως διακόπτεται καὶ ἡ ἐπαφὴ τῶν ἀκμῶν τῶν πρισμάτων  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ἐπὶ τῶν ἐπιπέδων ἐπιφανειῶν περιστροφῆς των.

‘Ο ὅλος μηχανισμὸς τοῦ ζυγοῦ προστατεύεται ἀπὸ ύγρασίαν, ρεῦμα ἀέρος κατὰ τὴν ζύγισιν καὶ ἀπὸ μεταβολὰς τῆς θερμοκρασίας, διὰ τοποθετήσεως αὐτοῦ ἐντὸς ὑαλοφράκτου πλαισίου μετὰ θυρίδων διὰ τὴν τοποθέτησιν τοῦ πρὸς ζύγισιν σώματος καὶ τῶν σταθμῶν (σχ. 5·4γ).

‘Η βάσις τοῦ ζυγοῦ φέρει τρεῖς κανονιστικοὺς κοχλίας ε (σχ. 5·4β καὶ 5·4γ), διὰ τῶν ὅποιών ἐπιτυγχάνεται ἡ ὄριζοντιά θέσις αὐτοῦ. Αὕτη ἐλέγχεται εἴτε διὰ νήματος στάθμης ἔξηρτημένου ὅπισθεν καὶ κατὰ μῆκος τοῦ κατακορύφου στηρίγματος τῆς φάλαγγος  $\zeta$  (σχ. 5·4β) εἴτε δι' ὑδροστατικῆς στάθμης προστρομοσμένης εἰς τὴν βάσιν τοῦ ζυγοῦ, ἥ καὶ εἰς ἄλλο σημεῖον αὐτοῦ.

‘Ο ζυγὸς τοποθετεῖται ἐπὶ σταθερᾶς ὄριζοντίου ἐπιφανείας, συνήθως ἐντὸς ιδιαιτέρας μικρᾶς αἰθούσης, παραπλεύρως τοῦ κυρίως χημικοῦ ἐργαστηρίου, ἀπηλλαγμένης ύγρασίας καὶ ἐπιβλαβῶν ἀτμῶν. Μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν καλὴν λειτουργίαν αὐτοῦ, ἥτοι διὰ τὴν ἀκριβῆ ζύγισιν, ἔχει ἡ σταθερότης ἀπὸ ἀπόψεως κραδασμῶν τῆς ἐπιφανείας, ἐπὶ τῆς ὅποιας εἶναι τοποθετη-

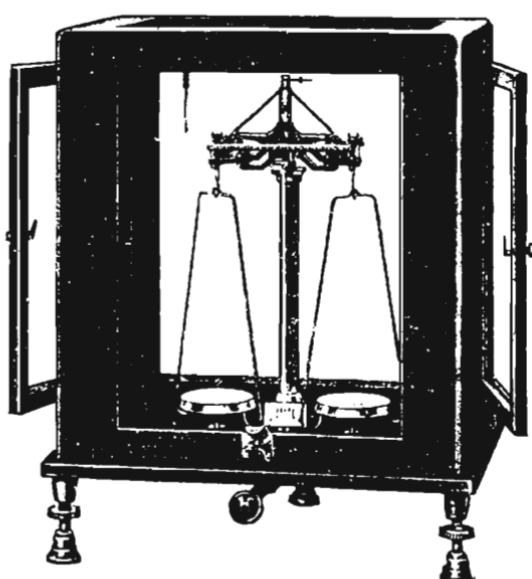


Σχ. 5·4β.  
Μηχανισμὸς συνήθους ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ.

μένος. 'Ως ἐκ τούτου χρησιμοποιοῦνται συνήθως ἐντοιχισμέναι πλάκες ἐκ μαρμάρου ἢ φορμάικας. 'Ο ἀσφαλέστερος ὅμως τρόπος είναι ἡ χρῆσις εἰδικῶν τραπεζῶν σχήματος Π, τῶν ὅποιών τὰ

ἄκρα καταλήγουν εἰς πέλματα, ἔδραζόμενα ἐντὸς δοχείων μὲν ἄμμον. Οὕτως ἐπέρχεται ἀπόσβεσις οίουδήποτε κραδασμοῦ τοῦ δαπέδου καὶ ὁ ζυγὸς μένει τελείως ἀνεπηρέαστος ἐξ αὐτοῦ.

"Αλλη ἐπίσης ἀπαραίτητος συνθήκη διὰ τὴν καλὴν λειτουργίαν τοῦ ζυγοῦ είναι ἡ διατήρησις ξηρᾶς ἀτμοσφαίρας. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ τοποθετήσεως ἐντὸς τοῦ ύαλίνου πλαισίου αὐτοῦ μικρῶν δοχείων μὲν κατάλληλον ξηραντι-



Σχ. 5. 4 γ.

Συνήθης ἀπλοῦς ἀναλυτικὸς ζυγός.

κὸν μέσον. 'Ως τοιοῦτον συνήθως χρησιμοποιεῖται τετηγμένον χλωριοῦχον ἀσβέστιον εἴτε πηκτὴ πυριτικοῦ δξέος (Silica - Gel)<sup>1</sup> μετὰ δείκτου ύγρασίας [παράγρ. 8. 3(α)].

Τὰ πρὸς ζύγισιν σώματα τοποθετοῦνται κατὰ συνθήκην πάντοτε εἰς τὸν ἀριστερὸν δίσκον τοῦ ζυγοῦ καὶ τὰ σταθμὰ εἰς τὸν δεξιόν. Οὐδέποτε τὸ πρὸς ζύγισιν σῶμα τοποθετεῖται κατ' εὐθεῖαν εἰς τὸν δίσκον, ἀλλὰ πάντοτε μέσω φορέως τινός, ὅπως

1. "Οταν τὸ χλωριοῦχον ἀσβέστιον δι' ἀπορροφήσεως ύγρασίας διαρρεύσῃ, πρέπει νὰ ἀντικατασταθῇ. 'Επίσης, ὅταν ὁ κυανοῦς δείκτης ύγρασίας, εἰς ἥν περίπτωσιν χρησιμοποιεῖται τὸ Silica - Gel, καταστῇ ροδόχρους (σημεῖον κορεσμοῦ τοῦ ύλικοῦ δι' ύγρασίας), πρέπει νὰ ἀναγεννηθῇ, ὡς περιγράφεται εἰς ἄλλο κεφάλαιον [παράγρ. 8. 3(α)].

νάλου ὠρολογίου (σχ. 2·1ζ), λεμβίου ζυγίσεως (σχ. 5·4δ) ἢ καὶ φιαλιδίου ζυγίσεως (σχ. 2·1ιβ). Ἀκόμη ὡς ὑποδοχεῖς σωμάτων πρὸς ζύγισιν χρησιμοποιοῦνται εἰδικὰ ἐλαφρὰ κυκλικὰ τεμάχια εἴτε ἐκ πλαστικῆς ὄλης, εἴτε ἔξ εἰδικοῦ ἀδιαβρόχου χάρτου.

Τὰ ὅργανα αὐτὰ ζυγίζονται κατ' ἄρ-  
χας κενὰ καὶ κατόπιν μετὰ τοῦ πρὸς ζύγι-  
σιν σώματος, τὸ ἀκριβὲς βάρος τοῦ ὅποιου  
εύρισκεται ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν δύο ζυγί-  
σεων.



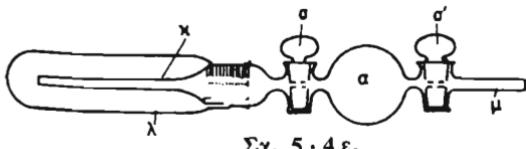
Σχ. 5·4δ.

Λεμβίον ζυγίσεως ἔξ  
νάλου ἢ πορσελάνης.

Εἶναι ὅμως ἀπαραίτητον τὰ σώματα, τὰ ὅποια θὰ ζυγι-  
σθοῦν νὰ εἶναι ἀπολύτως ξηρά, διότι ἀλλως, λόγω τῆς ξηρᾶς ἀ-  
τμοσφαίρας τοῦ ζυγοῦ, θὰ ὑφίστανται συνεχῶς ἀπώλειαν τῆς  
ὑγρασίας των, μὲ ἀποτέλεσμα τὸ βάρος τοῦ σώματος συνεχῶς  
νὰ ἐλαττοῦται καὶ ὡς ἐκ τούτου νὰ καθίσταται ἀδύνατος ἡ εὔ-  
ρεσις τοῦ ἀκριβοῦ βάρους αὐτοῦ. Δι' αὐτὸν σώματα ἐνέχοντα ὑ-  
γρασίαν (ἢ καὶ ὑγρὰ) ζυγίζονται ἀπαραίτητως ἐντὸς ξηρῶν προε-  
ζυγισμένων καὶ πωματισμένων φιαλιδίων ζυγίσεως (σχ. 2·1ιβ)<sup>1</sup>.

‘Ο ζυγὸς πρέπει νὰ προφυλάσσεται ἐπιμελῶς ἀπὸ ἀποτό-

1. Εἰδικώτερον δι’ ὑγρὰ καὶ ἴδιως ὅταν αὐτὰ εἶναι διαβρωτικά, χρησι-  
μοποιοῦνται εἰδικαὶ μικραὶ συσκευαί, ὡς ἡ εἰκονιζομένη εἰς τὸ σχῆμα 5·4ε.



Σχ. 5·4ε.

Πρὸς τοῦτο, ἀφοῦ ἀφαι-  
ρεθῇ δὲ προστατευτικὸς  
σωλὴν λ., βυθίζεται τὸ ἄ-  
κρον Κ τῆς συσκευῆς εἰς  
τὸ διαβρωτικὸν ὑγρόν,  
ἀνοίγονται αἱ στρόφιγ-  
γες σσ'

γες σσ' καὶ ἀναρροφεῖται διὰ τοῦ μειοῦ τῆς κεντρικὴν κοιλότητα α., ποσόν τι  
ἐκ τοῦ πρὸς ζύγισιν ὑγροῦ. ‘Η ἀναρρόφησις ἐπιτυγχάνεται προσαρμοζομέ-  
νου εἰς τὸ κέλαστικοῦ ἀπίου. Κλείονται αἱ στρόφιγγες σσ', ἀφαιρεῖται τὸ  
έλαστικὸν ἄπιον, προσαρμόζεται δὲ προστατευτικὸς σωλὴν λ καὶ ἡ συσκευὴ  
μετὰ τοῦ περιεχομένου ὑγροῦ ζυγίζεται.

Κατόπιν ἀφαιρεῖται δὲ σωλὴν λ, φέρεται ἡ συσκευὴ ἀνωθεν ποτηρίου  
ζέσεως, ἀνοίγονται αἱ στρόφιγγες σσ', καὶ ἐκρέει ἐκ τοῦ Κ τὸ ἀναρροφηθὲν  
ὑγρόν. Κλείονται ἐκ νέου αἱ στρόφιγγες σσ', προσαρμόζεται δὲ σωλὴν λ καὶ  
ζυγίζεται ἡ συσκευὴ ἐκ νέου. ‘Η διαφορὰ τῶν δύο ζυγίσεων ισοῦται πρὸς  
τὸ βάρος τοῦ ἐκρεύσαντος εἰς τὸ ποτήριον ζέσεως ὑγροῦ.

μους κρούσεις, ἡ δὲ χρῆσις αὐτοῦ νὰ γίνεται μὲ τὴρέμους καὶ ὅχι ἀποτόμους κινήσεις, πρὸς ἀποφυγὴν ἀπορρυθμίσεώς του. Ἐπίσης πρέπει νὰ διατηρῆται ἀπολύτως καθαρός.

Πρὸ ἑκάστης ζυγίσεως γίνεται ἔλεγχος τῆς ίσορροπίας τοῦ ὅλου συστήματος τοῦ ζυγοῦ<sup>1</sup>. Πρὸς τοῦτο ἐλευθεροῦται τὸ κινητὸν σύστημα αὐτοῦ διὰ στροφῆς τῆς λαβῆς δ (σχ. 5·4β καὶ 5·4γ) καὶ ἀφίεται ἡ φάλαγξ νὰ αἰωρῆται. Κατὰ τὴν αἰωρησιν τῆς φάλαγγος, παρακολουθεῖται ἡ ταλάντωσις τοῦ δείκτου η, ὁ ὅποιος εἶναι σταθερῶς συνδεδεμένος μετ' αὐτῆς. Πρὸς τοῦτο τὸ ἄκρον τοῦ δείκτου ταλαντοῦται πρὸ τῆς κλίμακος θ, ἡ ὅποια φέρει εἰς τὸ μέσον αὐτῆς τὸ 0 καὶ ἐκατέρωθεν αὐτοῦ ἀνὰ 10 ὑποδιαιρέσεις, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 5·4στ. Ὁ ζυγὸς τελεῖ ἐν ίσορροπίᾳ, ὅταν ἡ φάλαγξ καὶ ὁ μετ' αὐτῆς συνδεδεμένος δείκτης ἐκτελοῦν κίνησιν δμαλῶς ἀποσβεννυμένην. Τοῦτο βεβαιοῦται διὰ παρατηρήσεως τριῶν διαδοχικῶν ἀποκλίσεων τοῦ δείκτου η ἐπὶ τῆς κλίμακος θ (σχ. 5·4β). Κατὰ τὴν ίσορροπίαν, τὸ ἡμιάθροισμα τῆς 1ης καὶ 3ης ἐκ τῶν τριῶν διαδοχικῶν ἀποκλίσεων τοῦ δείκτου ίσοῦται πρὸς τὴν 2αν ἀπόκλισιν· π.χ. ἂν αἱ διαδοχικαὶ ἀποκλίσεις εἶναι 7, 6, 5 ἢ 7, 6 1/2, 6 θὰ εἶναι διὰ τὸ 1ον παράδειγμα τὸ ἡμιάθροισμα τῆς 1ης καὶ 3ης ἀποκλίσεως  $\frac{7+5}{2} = 6$ , ἵσον πρὸς τὴν 2αν ἀπόκλισιν, δμοίως καὶ διὰ τὸ 2ον παράδειγμα:  $\frac{7+6}{2} = 6\frac{1}{2}$ .

Ἄν δωμας κατὰ τὸν ἔλεγχον δὲν διαπιστωθῇ ίσορροπία, σημαίνει ὅτι πρὸς τὴν ἀντίθετον τῆς μεγαλυτέρας ἀποκλίσεως πλευρὰν τὸ σύστημα εἶναι βαρύτερον τοῦ εἰς τὴν ἄλλην πλευράν εύρισκομένου. Τότε διὰ τῆς καταλλήλου μικρᾶς περιστροφῆς ἐνὸς τῶν ἐπὶ τῆς φάλαγγος κοχλιῶν λ (σχ. 5·4β), προστίθεται ἡ ἀφαιρεῖται βάρος διὰ τῆς μετατοπίσεως τοῦ κοχλίου πρὸς τὴν μίαν πλευρὰν τῆς φάλαγγος, ἕως ὅτου δι᾽ ἔλεγχου τῶν ἀποκλί-

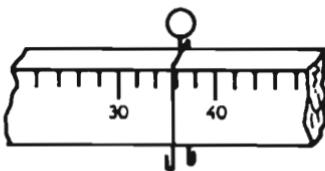
1. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι τόσον ὁ ἔλεγχος τῆς ίσορροπίας τοῦ ζυγοῦ δύσον καὶ ἡ ἐν συνεχείᾳ ζύγισις πρέπει νὰ λάβουν χώραν μὲ τὸ ὑάλινον πλαίσιον αὐτοῦ τελείως κλειστόν, διότι καὶ τὸ ἐλάχιστον ρεῦμα ἀέρος ἐπηρεάζει τὰ μέγιστα τὴν ίσορροπίαν αὐτοῦ.

σεων τοῦ δείκτου, ὡς ἀνωτέρω περιεγράφη, ἐπιτευχθῆ ἡ ἴσορροπία τοῦ ζυγοῦ.

Μετὰ τὸν ἔλεγχον τῆς ἴσορροπίας τοποθετεῖται τὸ πρὸς ζύγισιν σῶμα εἰς τὸν ἀριστερὸν δίσκον καὶ τὰ σταθμὰ διαδοχικῶς ἀπὸ τοῦ μεγαλυτέρου πρὸς τὸ μικρότερον εἰς τὸν δεξιόν. Ἐξακριβοῦται δὲ μεθ' ἑκάστην προσθήκην σταθμῶν, ἐλευθερουμένης τῆς φάλαγγος τοῦ ζυγοῦ διὰ τῆς λαβῆς δ, ἀν ἀπαιτήται προσθήκη νέων σταθμῶν ἡ ἀντικατάστασις δι' ἐλαφροτέρων, ἔως ὅτου τὰ ἐπὶ τοῦ δίσκου σταθμὰ ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὸ βάρος (εἰς γραμμάρια, δέκατα καὶ ἑκατοστὰ) τοῦ ζυγιζομένου σώματος<sup>1</sup>.



Σχ. 5·4 στ.



Σχ. 5·4 ζ.

Ἡ τοποθέτησις καὶ ἀφαίρεσις τῶν σταθμῶν εἰς τὸν ζυγὸν γίνεται πάντοτε διὰ τῆς λαβίδος, τὴν ὁποίαν φέρει ἑκαστον κυτίον

1. Ἡ ζύγισις διευκολύνεται τὰ μέγιστα, ὅταν τὸ πρὸς ζύγισιν σῶμα ζυγισθῇ ίδιαιτέρως εἰς φαρμακευτικὸν ζυγὸν (ὅπου ἡ ζύγισις μὲ ἀκρίβειαν ἑκατοστοῦ τοῦ γραμμαρίου γίνεται ταχέως) καὶ οὕτω τοποθετηθοῦν τὰ ἀντίστοιχα σταθμὰ κατ' εὐθείαν εἰς τὸν ἀναλυτικὸν ζυγόν.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ τοποθέτησις περισσοτέρων τοῦ ἐνὸς τεμαχίων σταθμῶν τοῦ ίδιου βάρους (π.χ. 2 τεμάχια τῶν 10 g ἑκαστον) ἐπὶ τοῦ δίσκου τοῦ ζυγοῦ, πρέπει νὰ γίνεται μὲ καθωρισμένην σειράν, μὲ τὴν αὐτὴν δὲ σειράν ἡ ἐπανατοποθέτησις αὐτῶν, εἰς τὴν ίδιαν δι' ἑκαστον ἐξ αὐτῶν θέσιν τοῦ κυτίου. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἀποφεύγονται σφάλματα κατὰ τὴν ζύγισιν ἐνὸς ἀντικειμένου εἰς δύο διαφορετικὰς χρονικὰς περιόδους, ὅταν χρησιμοποιηθοῦν τὴν πρώτην φορὰν τὸ ἐν ἐκ τῶν 2 δομίων σταθμῶν τὴν δὲ ἀλλην φορὰν τὸ ἔτερον, συμβῆ δὲ ταῦτα νὰ παρουσιάζουν μικράν διαφορὰν βάρους μεταξύ των. Ἐάν δομῶς χρησιμοποιηθῇ καὶ τὰς δύο φορὰς τὸ ίδιον σταθμόν, τὸ σφάλμα ἀναιρεῖται, διότι τελικῶς ἐνδιαφέρει σχεδὸν πάντοτε δχὶ τὸ βάρος τοῦ σώματος, ἐστω ἐνὸς χωνευτηρίου κενοῦ, ποὺ θὰ καθορισθῇ μὲ τὴν πρώτην ζύγισιν, ἀλλὰ τῆς οὔσιας, ποὺ θὰ τοποθετηθῇ ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου καὶ θὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς διαφορᾶς τῆς πρώτης ζυγίσεως ἀπὸ τῆς δευτέρας τοῦ ίδιου χωνευτηρίου μετὰ τῆς περιεχομένης ούσιας.

σταθμῶν, ως ἐπίσης δι' εἰδικῆς λαβίδος τῶν πρὸς ζύγισιν ἀντικειμένων.

Διὰ τοῦ ἀνωτέρω τρόπου καθορίζεται ὅτι τὸ βάρος τοῦ σώματος εἰναι βαρύτερον τῶν ἐπὶ τοῦ δίσκου σταθμῶν, ὅχι ὁμως περισσότερον τοῦ 0,01 g, διότι ἄλλως θὰ ἐτοποθετοῦντο καὶ ἄλλα σταθμὰ ἐκ τοῦ κυτίου.

Διὰ τὴν εὑρεσιν τοῦ ἀκριβοῦς βάρους τοῦ σώματος χρησιμοποιεῖται ἐν συνεχείᾳ ὁ ἵππεὺς μ (σχ. 5·4β) ἀποτελούμενος ἐκ σύρματος πλατίνης, βάρους ἀκριβῶς 0,01 g, ὁ δποῖος δύναται διὰ τοῦ μοχλοῦ νὰ μετακινηθῇ καὶ νὰ τοποθετηθῇ ἐφ' οίουδήποτε σημείου τῆς φάλαγγος. Οὔτως, ἀν τοποθετηθῇ εἰς σημεῖον ἀκριβῶς ἀνωθεν τοῦ σημείου στηρίξεως τοῦ πρίσματος γ, προστίθεται εἰς τὰ σταθμὰ βάρος ἀκριβῶς 0,01 g, ἀν δὲ τοποθετηθῇ εἰς τὸ μέσον τῆς μεταξὺ β καὶ γ ἀποστάσεως, προστίθεται εἰς τὰ σταθμὰ τὸ 1/2 τοῦ προηγουμένου βάρους ἥτοι 0,0050 g κ.ο.κ.

Μετακινεῖται ὅθεν ὁ ἵππεὺς ἐπὶ τῆς φάλαγγος, μέχρις ὅτου δ ζυγὸς Ισορροπήσῃ (ἔλεγχος διὰ τῶν ἀποκλίσεων τοῦ δείκτου). Τὸ ἀκριβὲς βάρος, τὸ δποῖον τότε προστίθεται εἰς τὰ σταθμὰ διὰ τοῦ ἵππέως, εύρισκεται εὐκόλως ἐκ τῆς θέσεως αὐτοῦ ἐπὶ τῆς φάλαγγος, δεδομένου ὅτι αὕτη εἰναι ὑποδιηρημένη μεταξὺ β καὶ γ (σχ. 5·4β) εἰς 100 ἴσα μέρη, ὡστε ἀν π.χ. ὁ ἵππεὺς εύρισκεται εἰς τὴν εἰκονιζομένην θέσιν (σχ. 5·4ζ), τότε βάσει τῶν ἀνωτέρω ἀναγραφέντων δέον νὰ προστεθοῦν εἰς τὰ ἐπὶ τοῦ δίσκου σταθμὰ 0.0036 g.

Οὔτω τὸ ζητούμενον ἀκριβὲς βάρος τοῦ ζυγισθέντος κατὰ τὰ ἀνωτέρω σώματος εύρισκεται προστιθεμένων εἰς τὰ ἐπὶ τοῦ δίσκου σταθμὰ 0.0036 g<sup>1</sup>.

Π.χ. ἔὰν διὰ τὴν Ισορροπίαν ἀπαιτοῦνται τὰ ἔξης σταθμά:

1. Διὰ τὴν ἀποφυγὴν σφάλματος, δ ὑπολογισμὸς τοῦ βάρους τῶν ἐπὶ τοῦ δίσκου τοῦ ζυγοῦ σταθμῶν πρέπει νὰ γίνη δύο φοράς κατὰ διαφορετικὸν ἐκάστοτε τρόπον: Οὔτω κατ' ἀρχὰς ὑπολογίζεται ἐκ τῶν σταθμῶν, τὰ δποῖα λείποντα ἀπὸ τὸ κυτίον τῶν (συνήθως, κάτωθεν τῆς θέσεως ἐκάστου σταθμοῦ εἰς τὸ κυτίον ἀναγράφεται τὸ βάρος αὐτοῦ, δπως ἀναγράφεται καὶ ἐπὶ ἐκάστου σταθμοῦ). Τὸ κατά τὸν ἀνωτέρω τρόπον ὑπολογιζόμενον βάρος ἀναγράφεται εἰς τὸ σχετικὸν τετράδιον ζυγίσεων. 'Υπολογίζονται κατόπιν τὰ ἐπὶ τοῦ δίσκου σταθμὰ καὶ ἐλέγχεται ἡ ταυτότης τῶν δύο ἀποτελεσμάτων

1 τῶν 10 g	άντιστοίχου βάρους	10.00 g
1 τῶν 2 g	»	2.00 g
1 τῶν 1 g	»	1.00 g
1 τῶν 0.50 g	»	0.50 g
2 τῶν 0.20 g	»	0.40 g
1 τῶν 0.05 g	»	0.05 g
1 τῶν 0.01 g	»	0.01 g
καὶ ὁ ἵππεὺς εἰναι τοποθετημένος ὡς εἰς τὸ σχῆμα μὲ ἀντίστοιχον βάρος		<u>0.0036 g</u>
τὸ σῶμα θὰ ἔχῃ βάρος τὸ ἄθροι- σμα αὐτῶν ἥτοι :		13.9636 g

β) Βελτιωμένοι τύποι ἀναλυτικῶν ζυγῶν.

Λόγω τοῦ ἀπαιτουμένου χρόνου διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς ἴσορ-  
ροπίας τοῦ ζυγοῦ κατὰ τὰς ζυγίσεις (3' ἔως 4' ἀπασχόλησις ἐνὸς  
πεπειραμένου δι'  
έκάστην ἔξι αὐτῶν), οἱ διάφοροι κατασκευασταὶ  
ζυγῶν ἐπιδιώκουν, μὲ διαφόρους τροποποιήσεις ἢ καὶ συμπλη-  
ρώσεις τοῦ βασικοῦ ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ<sup>1</sup>, τὴν κατὰ τὸ δυνα-  
τὸν μεγαλυτέραν συντόμευσιν τοῦ χρόνου ζυγίσεως. Βεβαίως δι'  
αὐτῶν ἐπιβαρύνεται ἢ τιμὴ τῶν ζυγῶν, ἢ ἀκρίβεια ὅμως αὐτῶν  
(0.0001 g) παραμένει ἢ ἴδια.

Κατωτέρω ἀναφέρονται τύποι ζυγῶν μὲ τὰς κυριωτέρας βελ-  
τιώσεις.

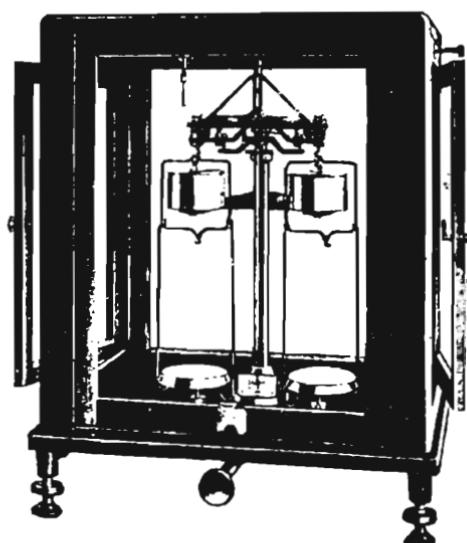
Ζυγοὶ μετὰ συστήματος ἀποσβέσεως ταλαντώσεων.

Οἱ ζυγοὶ αὐτοὶ ἔχουν εἰς ἕκαστον ἄκρον τῆς φάλαγγος, ἀνω-  
θεν τῶν δίσκων, ἀνηρτημένους ἐλαφροὺς κενούς μεταλλικούς κυ-  
λίνδρους, ἀνευ τῆς κάτω βάσεως. Ἔκαστος ἔξι αὐτῶν βυθίζεται  
εἰς ἔτερον κύλινδρον ὀλίγον μεγαλυτέρας διαμέτρου, ἀνοικτὸν μό-  
νον κατὰ τὴν ἀνω βάσιν καὶ προσηρμοσμένον σταθερῶς ἐπὶ τοῦ  
κατακορύφου στηρίγματος τῆς φάλαγγος (σχ. 5·4η).

“Οταν ἐλευθερωθῇ ἡ φάλαγξ πρὸς αἰώρησιν, ἔκαστος τῶν

1. ‘Ως δὲ περιγραφεῖς εἰς τὰς προηγουμένας σελίδας τοῦ παρόντος [παράγρ. 5·4(α)].

άνηρτημένων κυλίνδρων δλισθαίνει<sup>1</sup> ἐντὸς τοῦ σταθεροῦ, χωρὶς οὕτοι νὰ ἔφαπτωνται, λόγω δὲ τῆς ἀντιστάσεως τοῦ ἀέρος εἰς τὴν τοιαύτην δλίσθησιν παύει ἡ ταλάντωσις τῆς φάλαγγος.



Σχ. 5·4 η.

Συγὸς μετὰ συστήματος ἀποσβέσεως τα-  
λαντώσεων.

Εἰς τοὺς ζυγοὺς αὐτοὺς δὲν γίνεται χρῆσις ἴπ-  
πεως, διότι ὅταν θὰ χρεια-  
σθῇ νὰ γίνῃ χρῆσις αὐτῶν,  
ἡ φάλαγξ λαμβάνει κλίσιν ἐκ  
τῆς ὄριζοντίας θέσεως ἀνά-  
λογον πρὸς τὴν διαφορὰν  
βάρους μεταξὺ τῶν στα-  
θμῶν καὶ τοῦ πρὸς ζύγισιν  
σώματος. ‘Ο δείκτης, δὲ  
ποτὶος εἶναι συνδεδεμένος  
σταθερῶς μὲ τὴν φάλαγγα,  
ἀποκλίνει καὶ αὐτὸς ἐπὶ  
βαθμολογημένης κλίμακος  
κατὰ τὴν αὐτὴν πρὸς τὴν  
φάλαγγα γωνίαν, ἀνάλο-  
γον δηλαδὴ πάλιν πρὸς τὴν  
διαφορὰν βάρους μεταξὺ τῶν  
σταθμῶν καὶ τοῦ πρὸς ζύ-  
γισιν σώματος.

‘Η διαφορὰ αὗτη ἀναγινώσκεται ἐκ τῆς θέσεως τοῦ δείκτου  
ἐπὶ τῆς κλίμακος διὰ καταλλήλως προσηρμοσμένου φακοῦ. Διὰ  
τῆς κλίμακος αὗτῆς δύναται νὰ ζυγισθῇ μέγιστον βάρος  $0.0100\text{ g}$ ,  
οὕτω δὲ καλύπτει αὕτη ὅλας τὰς σχετικὰς ὑποδιαιρέσεις, ὡς εἰς  
τὴν περίπτωσιν τοῦ ἴππεως.

Κατὰ τὰ λοιπά, ἡ τοποθέτησις τῶν σταθμῶν γίνεται ὡς  
προηγουμένως ἀνεγράφη [παράγρ. 5·4 (α)].

*Ζυγοὶ ἡμιαυτομάτον φορτίσεως.*

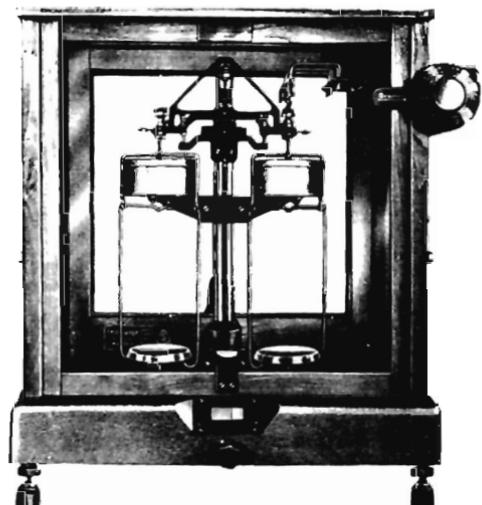
Μία ἐν συνεχείᾳ ἐκτὸς τοῦ συστήματος ἀποσβέσεως βελ-

1. ‘Ο εἰς βυθίζεται ἐντός, ἐνῷ δὲ ἄλλος ἀνέρχεται.

τίωσις είναι ή αύτόματος φόρτισης (προσθήκη) και άφαίρεσης εἰς τὸν ζυγὸν τῶν κάτω τοῦ γραμμαρίου σταθμῶν.

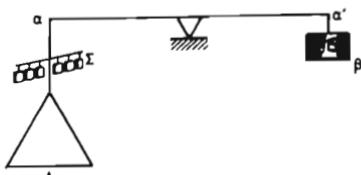
Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται δι' ἀναρτήσεως τῶν κάτω τοῦ γραμμαρίου σταθμῶν, ὑπὸ μορφὴν συρματίνων δακτυλίων εἰς καταλλήλους μοχλοὺς ἄνωθεν τοῦ ἄκρου τῆς δεξιᾶς φάλαγγος τοῦ ζυγοῦ. Οἱ μοχλοὶ αὐτοὶ καταλήγουν εἰς τὸ ἔξωθεν δεξιὸν μέρος τοῦ προστατευτικοῦ πλαισίου τοῦ ζυγοῦ, ἀπὸ ὅπου διὰ καταλλήλου στροφῆς αὐτῶν ἀφίονται οἱ δακτύλιοι - σταθμὰ νὰ προστεθοῦν (ἢ καὶ ἀναλόγως νὰ ἀφαιρεθοῦν) ἐπὶ στελέχους προσηρμοσμένου ἀκριβῶς εἰς τὸ ἄκρον τῆς φάλαγγος (σχ. 5·4θ).

Εἰς τοὺς ζυγοὺς αὐτοὺς φυσικά, ἀπὸ τὰ σταθμὰ τοῦ κυτίου προστίθενται καὶ ἀφαιροῦνται διὰ τῆς χειρὸς μόνον τὰ ἀκέραια γραμμάρια.



Σχ. 5·4θ.

Ζυγὸς ἡμιαυτομάτου φορτίσεως.



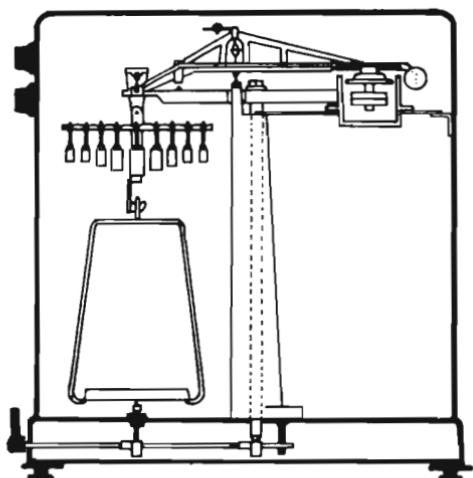
Σχ. 5·4ι.

*Αὐτόματοι ζυγοὶ μεθ' ἐνὸς δίσκου.*

Οἱ ζυγοὶ τοῦ τύπου αὐτοῦ είναι οἱ ταχύτεροι εἰς ζύγισιν ἀλλὰ καὶ ἀκριβότεροι τῶν λοιπῶν. Ἡ βασικὴ ἀρχὴ λειτουργίας αὐτῶν παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 5·4ι. Ἐκ τοῦ ἐνὸς ἄκρου τῆς φάλαγγος αα' είναι ἀνηρτημένος ὁ δίσκος Δ καὶ ἄνωθεν αὐτοῦ ἐπὶ ειδικοῦ δριζοντίου στελέχους ὅλα τὰ περιεχόμενα εἰς σύνηθες δι' ἀναλυτικοὺς ζυγοὺς κυτίον σταθμὰ Σ, ἐνῷ ἐκ τοῦ ἄλλου ἄκρου α' είναι ἀνηρτημένον κυλινδρικὸν βάρος Β, τὸ δόποιον ίσορροπεῖ τὸν δίσκον Δ, ὅμοῦ μὲ τὰ ἀνηρτημένα σταθμὰ Σ. Τὸ βάρος

Β δύναται νὰ δλισθαίνῃ ἐντὸς κοίλου κυλίνδρου β, διὰ τὴν ἀπόσβεσιν τῶν αἰωρήσεων.

Ἐὰν εἰς τὸν δίσκον Δ τοποθετηθῇ τὸ πρὸς ζύγισιν σῶμα, διὰ νὰ ἐπανέλθῃ ἡ ἴσορροπία τοῦ ζυγοῦ, δέον νὰ ἀφαιρεθοῦν ἐκ τῶν ἀνηρτημένων σταθμῶν ἵσα πρὸς τὸ βάρος τοῦ πρὸς ζύγισιν σώματος. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ καταλλήλων μοχλῶν, τοὺς ὅποιους δύναται τις νὰ χειρίζεται διὰ κομβίων προσηρμοσμένων εἰς τὸ ἔμπροσθεν μέρος τοῦ προστατευτικοῦ πλαισίου τοῦ ζυγοῦ, ὅπου καὶ σημειοῦνται τὰ ἑκάστοτε διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς ἴσορροπίας ἀφαιρούμενα σταθμὰ πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ βάρους τοῦ ζυγιζούμενου σώματος. Τομὴ ἐνὸς αὐτομάτου ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ ἐμφαίνηται εἰς τὸ σχῆμα 5.4ια.



Σχ. 5.4ια.

Τομὴ αὐτομάτου ζυγοῦ μεθ' ἐνὸς δίσκου.

μὲν ἔργοστασίου διαφόρων ὅμως τύπων ζυγῶν. Πάντως ἕκαστος ζυγὸς συνοδεύεται διὰ τῶν σχετικῶν ὁδηγιῶν χρήσεως ὡς πρὸς τὰς ἀνωτέρω λεπτομερείας<sup>1</sup>.

1. Νεωτέρας κατασκευῆς αὐτόματοι ζυγοὶ ἔχουν καὶ ἀλλας τινὰς εὔκολιας κατὰ τὴν ζύγισιν, ὡς π.χ. τῆς κατ' εύθειαν ἀναγνώσεως εἰς τὸν ζυγὸν τοῦ καθαροῦ βάρους τοῦ ζυγιζούμενου σώματος (ἀφαιρούμενου ἐκ τῆς ἀναγνώσεως τοῦ βάρους τοῦ σκεύους, ἐντὸς τοῦ ὅποιου εὑρίσκεται τὸ πρὸς ζύγισιν σῶμα).

Πρέπει ὅμως καὶ πάλιν νὰ τονισθῇ ὅτι ὅλαι αἱ συνθῆκαι καὶ αἱ λοιπαὶ προφυλάξεις, αἱ δποῖαι ἀναγράφονται λεπτομερῶς εἰς τὴν παράγραφον 5·4 (α), ώς ἡ ἀποφυγὴ κραδασμῶν, ὁ ἔλεγχος τῆς ἴσορροπίας τοῦ ζυγοῦ πρὸ ἐκάστης ζυγίσεως, ἡ διατήρησις ξηρᾶς ἀτμοσφαίρας ἐντὸς τοῦ προστατευτικοῦ πλαισίου τῶν ζυγῶν κ.λπ., πρέπει νὰ τηρῶνται μετὰ μεγάλης σχολαστικότητος δι’ ὅλους γενικῶς τοὺς τύπους τῶν ζυγῶν. Καὶ τοῦτο, διότι ἡ διαφορὰ μεταξὺ τοῦ κλασσικοῦ ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ καὶ τῶν λοιπῶν βελτιωμένων τύπων ἀνάγεται μόνον εἰς τὴν διὰ τῶν σταθμῶν φόρτισιν καὶ ἀποφόρτισιν αὐτῶν.

### 5·5 Ἀσκήσεις.

Διὰ τὴν ἔξοικειώσιν τῶν ὀσκουμένων μὲ τὴν χρῆσιν τοῦ ζυγοῦ πρέπει νὰ ζυγισθοῦν διαδοχικῶς 8 ἑως 10 χημικὰ ὅργανα<sup>1</sup> ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων συνήθως πρὸς ζύγισιν, ώς εἶναι ὑαλοί ὠρολογίου διαμέτρου οὐχὶ μεγαλυτέρας τῆς ἀντιστοίχου τοῦ δίσκου τοῦ ζυγοῦ, φιαλίδια ζυγίσεως, χωνευτήρια πορσελάνης μετὰ καὶ ἄνευ πώματος, μικρὰ κρυσταλλωτήρια, ποτήρια ζέσεως κ.λπ.

Τὰ ὅργανα ταῦτα πρὸ τῆς ζυγίσεως πρέπει νὰ εἶναι ἀπολύτως καθαρὰ, ὥστε νὰ μὴ ἐπικαθίσουν κατὰ τὴν ζύγισιν ἀκαθαρσίαι ἐπὶ τοῦ δίσκου τοῦ ζυγοῦ, αἱ δποῖαι θὰ ἀλλάξουν καὶ τὴν ἴσορροπίαν αὐτοῦ, ἀκόμη δὲ πρέπει νὰ εἶναι καὶ ξηρά. Δι’ αὐτὸν μετὰ τὴν πλύσιν τῶν καὶ μάλιστα δι’ ἀπεσταγμένου ὑδατος (παράγρ. 2·4) πρέπει νὰ τοποθετηθοῦν εἰς πυριατήριον (παράγρ. 8·2) ἐπὶ 1 ἑως 1 1/2 ὥραν καὶ εἰς θερμοκρασίαν 105° C ἑως 110° C<sup>2</sup> καὶ ἐν συνεχείᾳ τουλάχιστον ἐπὶ 30' πρὸς ψῦξιν<sup>3</sup> ἐντὸς ξηραντῆρος (παράγρ. 8·3).

Ἐκαστος ἀσκούμενος δέοντος νὰ τηρῇ ἰδιαίτερον τετράδιον, μικροῦ σχετικῶς σχήματος, ὅπου θὰ ἀναγράφωνται τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων.

1. 'Ο ἀριθμὸς αὐτὸς εἶναι ἀπαραίτητος διὰ κλασσικὸν ἀναλυτικὸν ζυγόν. Διὰ ζυγούς βελτιωμένου τύπου δύνανται νὰ περιορισθῇ εἰς 4 ἑως 5.

2. Τὰ ἔκ πορσελάνης σκεύη δύνανται ἀντὶ τῆς τοποθετήσεώς των εἰς τὸ πυριατήριον νὰ πυρωθοῦν κατ' εὐθεῖαν εἰς φλόγα λύχνου δξειδωτικήν περίπου ἐπὶ 10' καὶ κατόπιν νὰ τοποθετηθοῦν εἰς τὸν ξηραντῆρα πρὸς ψῦξιν ἐπὶ 35' ἑως 40'.

3. 'Η ζύγισις, ἔστω καὶ δλίγον μόνον θερμῶν ἀντικειμένων, παρέχει ἀποτελέσματα ἐσφαλμένα (ἐλαφρότερα).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

### ΘΕΡΜΑΝΣΙΣ - ΠΥΡΩΣΙΣ

#### 6 · 1 Γενικά.

Έκ τῶν κυριωτέρων μέσων, διὰ τῶν δποίων ὑποβοηθεῖται ἡ ἐκδήλωσις τῆς χημικῆς συγγενείας μεταξύ τῶν διαφόρων σωμάτων καὶ ὡς ἐκ τούτου δημιουργοῦνται τὰ χημικὰ φαινόμενα, εἰναι καὶ ἡ αὔξησις τῆς θερμοκρασίας τῶν σωμάτων αὐτῶν. Καὶ δὲ μὲν ἡ αὔξησις αὐτὴ τῆς θερμοκρασίας φθάνη περίπου μέχρι  $400^{\circ}\text{C}$  ἔως  $500^{\circ}\text{C}$ , δύμιλοῦμεν περὶ « θερμάνσεως » τῶν σωμάτων αὐτῶν, εἰς ὑψηλοτέρας δὲ θερμοκρασίας περὶ « πυρώσεως ».

Διὰ τὴν ὑψωσιν τῆς θερμοκρασίας τῶν σωμάτων εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια χρησιμοποιεῖται κατὰ πρῶτον λόγον ἡ θερμικὴ ἐνέργεια τῆς φλογὸς καὶ κατόπιν ἡ ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια<sup>1</sup>.

#### 6 · 2 Φλόξ.

Γενικῶς ἡ φλόξ δημιουργεῖται κατὰ τὴν καῦσιν ἐνὸς καυσίμου ἀερίου ἡ ἀτμοῦ ὑπὸ ἐνὸς ἄλλου ἀερίου καυσιγόνου. Ἐκτὸς εἰδικῶν περιπτώσεων συνήθως εἰς τὰ ἔργαστήρια χρησιμοποιοῦνται ὡς καύσιμον μὲν ἀερίον, τὸ φωταέριον, καὶ ἐλλείψει τούτου βουτάνιον<sup>2</sup> ἡ βενζίνη<sup>3</sup> ὡς καυσιγόνον δὲ δοκινὸς ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ.

‘Ο ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ διὰ τοῦ δξυγόνου<sup>4</sup> συντελεῖ εἰς τὴν

---

1. Σήμερον, διὰ τὰς πυρώσεις χρησιμοποιεῖται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς ἡ ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια.

2. Εἰς τὸ ἐμπόριον φέρονται ὑπὸ πίεσιν εἰς μικρὰς χαλυβδίνας φιάλας μείγματα καυσίμων ἀερίων κυρίως ἐκ βουτανίου, ὑπὸ διαφόρους δόνουμασίας ὡς Πετρογκάζ, Ἀτζιπγκάζ κ.ἄ.

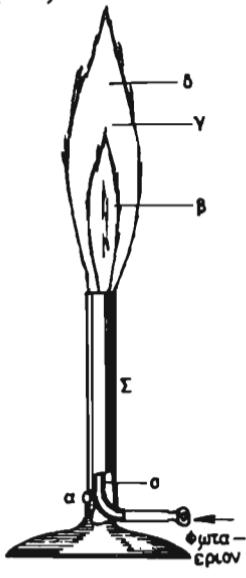
3. Χρήσιμοποιεῖται ὑπὸ μορφὴν ἀτμῶν παραγομένων εἰς ειδικὴν ἐγκατάστασιν ἀεριογόνου.

4. ‘Ως εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Χημείας, δοκινὸς ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ ἀποτελεῖται ἐκ μείγματος κυρίως δξυγόνου καὶ ἀζώτου ὑπὸ ἀναλογίας δγκων περίπου 1 · 4 ἀντιστοίχως.

καῦσιν τῶν καυσίμων ἀερίων, ἐπωφελούμεθα δὲ ἐκ τῆς ἐκλυομένης, κατὰ τὴν καῦσιν αὐτήν, θερμότητος διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως εἰδικῶν ὄργάνων, τῶν καυστήρων (ἢ λύχνων).

"Ολα τὰ εἶδη τῶν καυστήρων ἀποτελοῦνται βασικῶς ἐκ μεταλλικοῦ σωλῆνος Σ (σχ. 6·2 α), εἰς τὸ ἄκρον τοῦ ὅποίου ἀναφλέγεται τὸ μεῖγμα καυσίμου ἀερίου - ἀέρος, ὃπου καὶ δημιουργεῖται ἡ φλόξ. Πρὸς τοῦτο ἐκ τοῦ κάτω ἄκρου προσφυσᾶται διὰ τοῦ στενώματος σ φωταέριον καὶ διὰ τοῦ παρακειμένου ἀνοίγματος α, δυναμένου νὰ περιορίζεται κατὰ βούλησιν, εἰσέρχεται, ὡς ἐκ τοῦ δημιουργουμένου κενοῦ, ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ. Τὸ κενόν, ἔνεκα τοῦ ὅποίου εἰσέρχεται διὰ τοῦ α εἰς τὸν σωλῆνα Σ ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ, δημιουργεῖται κυρίως λόγω τῆς ταχύτητος, διὰ τῆς ὅποίας ἐκφεύγει ἐκ τοῦ στενώματος σ πρὸς τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ καυστῆρος τὸ καύσιμον ἀέριον, οὕτω δὲ παρασύρεται ὑπ' αὐτοῦ καὶ ὁ ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ. 'Ο ἀήρ αὐτὸς συμβάλλει διὰ τοῦ ὀξυγόνου του εἰς τὴν καῦσιν τοῦ καυσίμου ἀερίου, ἀναφλεγομένου τοῦ μείγματος εἰς τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ καυστῆρος, δεδομένου ὅτι τὸ ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος, τὸ ὅποιον εύρισκεται εἰς ἐπαφήν μετὰ τῆς ἔξωτερηκῆς ἐπιφανείας τῆς φλοιγός, είναι ἀνεπαρκὲς διὰ τὴν τελείαν καῦσιν τοῦ καυσίμου ἀερίου.

"Αμεσος τούτου συνέπεια είναι ὅτι, ἀν περιορισθῇ ὁ ἐκ τῆς βάσεως τοῦ καυστῆρος εἰσέρεων ἀήρ, ἢ καὶ διακοπῇ ἡ εἰσροὴ αὐτοῦ διὰ τελείας ἀποφράξεως τῆς ὅπῆς α, ἡ φλόξ καθίσταται φωτεινή. Τοῦτο συμβαίνει, διότι, ἐκ τῆς ἀνεπαρκείας τοῦ ὀξυγόνου διὰ τὴν τελείαν καῦσιν τοῦ καυσίμου μεταξὺ τῶν σχηματιζομένων εἰς τὴν φλόγα προϊόντων τῆς ἀτελοῦς ταύτης καύσεως, ὑπάρχει καὶ ἀνθραξ εἰς ἐλαχιστότατα ἀπὸ ἀπόψεως μεγέθους τεμαχίδια, ὁ ὅποιος διαπυρούμενος εἰς τὴν φλόγα φωτοβολεῖ. 'Εάν δὲ εἰς τοιαύτην φωτεινὴν φλόγα εἰσαχθῇ λευκὸν ψυχρὸν ἀντικείμενον π.χ. ἐκ πορσελάνης, δὲ ἀνθραξ ἐπικάθηται εἰς τὴν πορσελάνην ὑπὸ



Σχ. 6·2 α.

μορφήν αἰθάλης (καπνιᾶς) καὶ τὴν καθιστᾶ μελανήν. Δι' αὐτὸν ἡ φωτεινὴ αὐτὴ φλόξ καλεῖται αἰθυλίζουσα φλόξ. Τουναντίον, ἐὰν ἀνοιχθῇ ἡ δόπη α, διὰ τοῦ εἰσερχομένου τότε δι' αὐτῆς ἀέρος ἐπιτυγχάνεται ἡ δημιουργία περισσείας αύτοῦ ἔναντι τοῦ καυσίμου, ὅτε ἡ καῦσις τοῦ τελευταίου ἀποβαίνει τελεία. "Ενεκα τούτου ἡ φλόξ καθίσταται σχεδὸν ἄχρους ἡ ἐλαφρῶς κυανίζουσα, σχηματίζει δὲ δύο κώνους (σχ. 6·2 α).

'Ἐκ τῶν κώνων αύτῶν ὁ ἐσωτερικὸς β ἀποτελεῖται ἀπὸ καυστὸν εἰσέτι μεῖγμα καυσίμου ἀερίου καὶ ἀέρος, ὁ δὲ ἔξωτερικὸς κῶνος γ ἀποτελεῖ τὸν χῶρον, ὅπου συντελεῖται ἡ καῦσις. 'Η φλόξ αὐτὴ εἶναι ὡς ἐκ τῆς τελείας καύσεως τοῦ καυσίμου θερμοτέρα τῆς αἰθαλίζουσης, λόγω δὲ τῆς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας καὶ τῆς περισσείας εἰς αὔτήν, ὡς ἀνεφέρθη, τοῦ δίξυγόνου τοῦ εἰσαγομένου ἀέρος, παρουσιάζει δξειδωτικὰς ιδιότητας<sup>1</sup> καὶ καλεῖται δξειδωτικὴ φλόξ. 'Αντιθέτως ἡ αἰθαλίζουσα φλόξ, λόγω τοῦ διαπύρου ἄνθρακος, σώματος ἀναγωγικοῦ, ὡς καὶ τῆς ἐλλείψεως δίξυγόνου παρουσιάζει ἀναγωγικὰς ιδιότητας καὶ λέγεται ἀναγωγική.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι εἰς ἑκάστην δξειδωτικὴν φλόγα τὸ θερμότερον σημεῖον αὐτῆς εύρισκεται ὀλίγον κάτω τῆς κορυφῆς τοῦ ἔξωτερικοῦ κώνου αὐτῆς (εἰς τὸ σχῆμα 6·2 α παρὰ τὸ σημεῖον δ).

'Η ἀναπτυσσομένη θερμοκρασία εἰς τὴν φλόγα κυμαίνεται μεταξὺ εύρεων δρίων ἔξαρτωμένη ἐκ πολλῶν παραγόντων, ὡς είναι τὸ εἶδος τοῦ καυσίμου ἀερίου καὶ ἡ πίεσις αύτοῦ, ἡ σχέσις αύτοῦ πρὸς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα κατὰ τὴν καῦσιν, ἡ μορφὴ καὶ τὸ μέγεθος τοῦ καυσίμου κ.ἄ.<sup>2</sup>.

*Εἴδη καυστήρων καὶ χρῆσις αὐτῶν.*

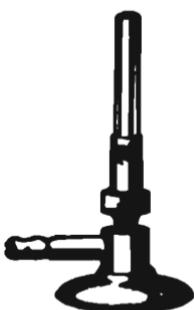
Γενικῶς ἡ μορφὴ τῶν καυστήρων εἶναι ὡς περιεγράφη προηγουμένως (παράγρ. 6·2). Κυρίως διαφοραὶ παρουσιάζονται εἰς τὸ

1. Περὶ δξειδωτικῶν καὶ ἀναγωγικῶν ιδιοτήτων τῶν σωμάτων βλέπε σχετικὸν κεφάλαιον εἰς θεωρίαν τῆς Χημείας.

2. 'Ενδεικτικῶς μόνον ἀναφέρεται ὅτι εἰς τοὺς συνήθεις καυστῆρας φωταερίου ἡ ἀναπτυσσομένη θερμοκρασία δύναται, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, νὰ κυμαίνεται περίπου μεταξὺ 750° C καὶ 1250° C.

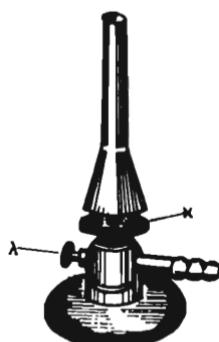
μέγεθος αύτῶν μὲ ἀνάλογον ἐπίδρασιν εἰς τὸ μῆκος ἐκάστης φλογός, π.χ. σχῆμα 6.2β καὶ 6.2γ, δῆπου παρίστανται οἱ συνηθέστεροι διὰ τὰ χημικὰ ἔργαστήρια τύποι.

Εἰς τὸν λύχνον Bunsen (σχ. 6.2β) δὲ ἔξωτερικὸς περιστρεφόμενος ἐλευθέρως μανδύας μέρος πέραν τῆς αὐτῆς διαμέτρου καὶ εἰς τὸ αὐτὸν ὑψος πρὸς τὴν ἀντίστοιχον διπλήν α τοῦ καυστήρος (σχ. 6.2α). Οὕτω διὰ τῆς περιστροφῆς τοῦ μανδύου μ, εἴναι δυνατὸν νὰ περιορισθῇ κατὰ βούλησιν ἡ εἰσροὴ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος ἢ καὶ νὰ διακοπῇ τελείως, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν φλογὸς δξειδωτικῆς ἢ ἀναγωγικῆς (αἰθαλιζούσης) ἀντίστοιχως.



Σχ. 6.2β.

Συνήθης καυστήρ<sup>1</sup> τύπου  
Μπούνσεν (Bunsen).



Σχ. 6.2γ.

Ίσχυρὸς καυστήρ τύπου  
Τεκλοῦ (Teclu).

Εἰς τὸν καυστήρα τύπου Teclu ἡ ρύθμισις τῆς εἰσροῆς ἀέρος ἐπιτυγχάνεται διὰ τοῦ δίσκου κ, δὲ ὅποιος διὰ περιστροφῆς προσεγγίζει τὸ κάτω ἀνοικτὸν μέρος τοῦ καυστήρος, μέχρις ὃτου ἔλθῃ εἰς τελείαν ἐπαφὴν μετὰ τοῦ ὑπεράνω τμήματος αὐτοῦ, ὅτε ἀποκλείεται τελείως ἡ εἶσοδος ἀέρος. Προσέτι φέρει πλαγίως τὸν κοχλίαν λ, διὰ περιστροφῆς τοῦ διποίου ρυθμίζεται καὶ ἡ εἰσαγωγὴ τοῦ καυσίμου ἀερίου.

Οἱ καυστῆρες φωταερίου εἰς τὸ ἄνω ἄκρον αὐτῶν εἴναι τελείως ἀνοικτοί, ἐνῶ οἱ ἀντίστοιχοι δι' ἄλλα καύσιμα ἀέρια φέρουν εἰς τὸ ἄνω ἄκρον αὐτῶν μεταλλικὸν πλέγμα.

1. 'Υπενθυμίζεται δτι οἱ καυστῆρες δνομάζονται καὶ λύχνοι.

Μεγάλη προσοχή πρέπει νὰ δοθῇ εἰς τὴν ἀφῆν (ἄναμμα) τῶν καυστήρων. Πρόπει, δταν φθάση τὸ καύσιμον ἀέριον εἰς τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ καυστῆρος, νὰ εῦρῃ φλόγα πυρείου, ἀναπτῆρος ἢ καὶ σπινθῆρα<sup>1</sup> διὰ νὰ ἀναφλεγῇ ἀμέσως. Διότι, ἀν παρέλθη χρόνος ἀπὸ τοῦ ἀνοίγματος τοῦ διακόπτου τοῦ καυσίμου, π.χ. τοῦ φωταερίου, μέχρι τῆς προσαγωγῆς φλογὸς διὰ τὸ ἄναμμα τοῦ καυστῆρος, ὑπάρχει μεγάλος κίνδυνος τὸ ἐκφεῦγον φωταέριον κατὰ τὸ διάστημα αὐτὸν νὰ σχηματίσῃ ἐκρηκτικὸν μεῖγμα μετὰ τοῦ ἀνωθεν τοῦ καυστῆρος ἀέρος [παράγρ. 1. 3 (δ)], καὶ οὕτω νὰ προκληθῇ ἔκρηξις. Ἐπίσης κατὰ τὸ ἄναμμα τοῦ καυστῆρος ἡ παρὰ τὴν βάσιν αὐτοῦ εἰσοδος τοῦ ἀέρος πρέπει νὰ εἴναι κλειστή<sup>2</sup>. Σχηματίζεται τότε αἰθαλίζουσα φλόξ, ρυθμίζεται ἐν συνεχείᾳ τὸ ἐπιθυμητὸν ὑψος τῆς φλογὸς διὰ τοῦ διακόπτου τοῦ φωταερίου (ἢ τοῦ οἰουδήποτε ἄλλου καυσίμου) καὶ ἀκολούθως ἀνοίγεται βραδέως ἡ εἰσοδος τοῦ ἀέρος ἐκ τῆς βάσεως τοῦ καυστῆρος πρὸς δημιουργίαν τῆς δξειδωτικῆς φλογός.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἐκτὸς σπανίων περιπτώσεων, ὡς εἰς δλίγας πυροχημικὰς ἀντιδράσεις [παράγρ. 1. 4. (β)], ὅπου χρησιμοποιεῖται ἡ αἰθαλίζουσα (ἀναγωγικὴ) φλόξ, εἰς δλας τὰς λοιπὰς μόνον ἡ δξειδωτικὴ φλόξ χρησιμοποιεῖται. Διὰ τῆς χρήσεως τῆς τελευταίας, ἐκτὸς τοῦ ὅτι αὐτὴ εἴναι καὶ θερμοτέρα, ἀποφεύγεται ἡ ἐπικαθίσις αἰθάλης ἐπὶ τῶν θερμαινομένων διὰ τῆς δξειδωτικῆς φλογὸς δργάνων.

### 6. 3 Ἡλεκτρικαὶ συσκευαὶ πυρώσεως.

Διὰ τὴν πύρωσιν εἰς ύψηλὰς σχετικᾶς θερμοκρασίας χρη-

1. Σπινθῆρες προκαλοῦνται διὰ προστριβῆς εἰς τὰ εἰδικὰ ἐργαλεῖα διὰ τὸ ἄναμμα τοῦ φωταερίου, τὰ δποῖσ είναι ἐφωδιασμένα μὲ πέτρας ἀναπτήρων.

2. Ἐὰν ἀντιθέτως, ἐνῶ ἡ παρὰ τὴν βάσιν τοῦ καυστῆρος εἰσοδος τοῦ ἀέρος είναι ἐξ ἀρχῆς ἀνοικτή, ἐπιχειρήσῃ κανεὶς νὰ ἀνάψῃ διὰ προσαγωγῆς φλογὸς τὸν καυστῆρα, τότε τὸ ἄναμμα αὐτοῦ γίνεται δχι ὡς πρέπει, εἰς τὸ ἄνω δηλαδὴ ἄκρον τοῦ καυστῆρος, δλλὰ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν αὐτοῦ, ἀκριβῶς ἀνωθεν τοῦ στενώματος εισαγωγῆς τοῦ καυσίμου (ἄνωθεν τοῦ σ., σχ. 6. 2 α). Ἡ φλόξ τότε σπανίως ύπερέχει εἰς ὑψος τοῦ καυστῆρος καὶ δρα είναι πρακτικῶς ἀχρηστος. Τὸ δὲ κύριον μειονέκτημα εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν είναι δτι δ καυστήρ διαπυροῦται ἐντόνως μὲ ἀποτέλεσμα τὴν φθορὰν αὐτοῦ.

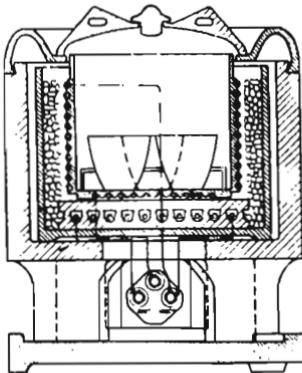
σιμοποιοῦνται σήμερον σχεδὸν ἀποκλειστικῶς ἡλεκτρικαὶ συσκευαὶ (κάμινοι) διαφόρων τύπων καὶ μεγεθῶν.

Εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια τὰ πρὸς πύρωσιν ύλικὰ ἔχουν κατὰ τὸ πλεῖστον μικρὸν βάρος (δλίγων γραμμαρίων ἢ καὶ μικρότερον), συνήθως δὲ πυροῦνται τοποθετούμενα ἐντὸς χωνευτηρίων πτορσελάνης ἢ πυριμάχου ύλικοῦ ἢ καὶ πλατίνης. Ως ἐκ τούτου αἱ ἐνδεδειγμέναι διὰ τὰ χημικὰ ἐργαστήρια ἡλεκτρικαὶ κάμινοι ἔχουν χωρητικότητα τοῦ θερμαινομένου χῶρου δι᾽ ἓν, ἢ καὶ διὰ περισσότερα συνήθους μεγέθους χωνευτήρια (σχ. 6.3α καὶ σχ.



Σχ. 6.3α.

Ἡλεκτρικὴ κάμινος χωρητικότητος ἐνὸς χωνευτηρίου.



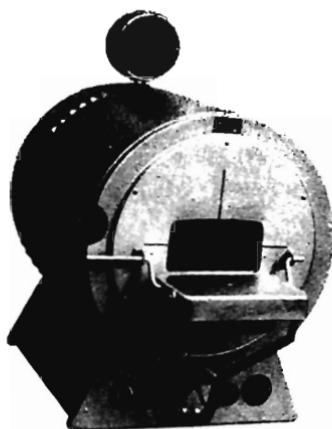
Σχ. 6.3β.

Ἡλεκτρικὴ κάμινος χωρητικότητος 4 ἑως 5 χωνευτηρίων.

6.3β). Ἐπίσης χρησιμοποιοῦνται καὶ κάμινοι ὡς ἡ τοῦ σχήματος 6.3γ, μεγαλυτέρας τῶν προηγουμένων χωρητικότητος, εἰς τὰς δόποίας δὲ θερμαινόμενος χῶρος εύρισκεται εἰς δριζοντίαν θέσιν (μυφλοκάμινοι).

Αἱ συνήθεις μικραὶ ἡλεκτρικαὶ κάμινοι χωνευτηρίων θερμαίνονται δι᾽ ἡλεκτρικῆς ἀντιστάσεως καὶ ἀπαιτοῦν χρονικὸν διάστημα 3/4 (45') περίπου τῆς ὥρας, διὰ νὰ ἀποκτήσουν μεγίστην θερμοκρασίαν, εἰς τὴν δόποίαν ἐν συνεχείᾳ διατηροῦνται μέχρι τῆς ἀποσυνδέσεώς των ἀπὸ τοῦ ρευματολήπτου (πρίζας). Οὕτως εἰς τὴν κάμινον τοῦ σχήματος 6.3α ἡ μεγίστη ἀναπτυσσομένη θερμοκρασία ἀνέρχεται εἰς  $1150^{\circ}\text{C}$ , ἐνῷ ἡ κάμινος τοῦ σχήματος 6.3β διαθέτει δύο χωριστὰς ἀντιστάσεις, αἱ δόποιαι παρεμβάλλον-

ται είς τὸ κύκλωμα τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος δι' εἰδικοῦ διακό-



Σχ. 6·3γ.

Μυφλοκάμινος μετά θερμορρυθμιστοῦ  
καὶ θερμοστάτου.

ππου. Διὰ τῆς χρήσεως μιᾶς μόνον ἀντιστάσεως ἡ κάμινος ἀποκτᾶ μεγίστην θερμοκρασίαν  $850^{\circ}$  C. Ενῶ διὰ τῆς χρήσεως ἀμφοτέρων ἡ θερμοκρασία τῆς καμίνου ἀνέρχεται εἰς τοὺς  $1000^{\circ}$  C. Εἶναι ἀκόμη δυνατὸν μία ἡλεκτρικὴ κάμινος, νὰ διατέτη εἰδικὴν διάταξιν θερμοστάτου - θερμορρυθμιστοῦ ὡς ἡ τοῦ σχήματος 6·3γ. Διὰ τῆς διατάξεως αὐτῆς ρυθμίζεται ἡ θέρμανσις τῆς καμίνου κατὰ τρόπον, ὥστε ἡ θερμοκρασία αὐτῆς νὰ σταματᾷ εἰς οίονδήποτε ἐπιθυμητὸν σημεῖον τῆς κλίμακος, ἀπὸ τῆς

συνήθους θερμοκρασίας μέχρι τῆς μεγίστης δυνατῆς διὰ τὴν κάμινον καὶ νὰ παραμένῃ σταθερά, ἐφ' ὅσον χρόνον ἀπαιτεῖται<sup>1</sup>. Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω ὑπάρχουν καὶ κάμινοι ὑψηλοτέρων θερμοκρασιῶν, π.χ. τῶν δόποιών ἡ θερμοκρασία ὑπερβαίνει τοὺς  $1400^{\circ}$  C, χρησιμοποιοῦνται δῆμος μόνον εἰς εἰδικὰς περιπτώσεις.

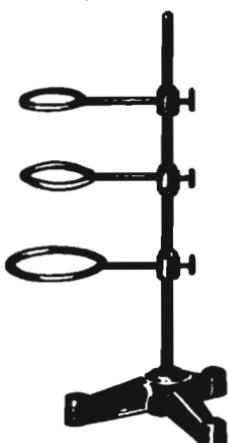
#### 6·4 Βοηθητικὰ ὅργανα κατὰ τὴν θέρμανσιν - πύρωσιν.

Διὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν καυστήρων κατὰ τὴν θέρμανσιν - πύρωσιν τῶν διαφόρων σωμάτων χρησιμοποιοῦνται καὶ ὠρισμένα βοηθητικὰ ὅργανα.

Οὕτω διὰ τὴν θέρμανσιν ὑγρῶν καὶ διαλυμάτων ἐντὸς ποτηρίων ζέσεως (σχ. 2·1α, 2·3α) ἡ ἐντὸς ἄλλων χημικῶν ὅργανων τοποθετοῦνται ταῦτα ἐπὶ πλέγματος ἀμιάντου (σχ. 2·3γ) εύρισκομένου ἐπὶ σιδηροῦ τρίποδος (σχ. 2·1θ), κάτωθεν τοῦ δ-

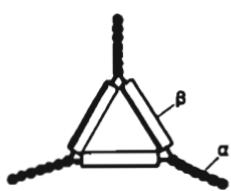
1. Διὰ τῆς διατάξεως αὐτῆς θερμοστάτου - θερμορρυθμιστοῦ εἶναι ἔφωδιασμέναι, ἐκτὸς ὠρισμένων ἡλεκτρικῶν καμίνων, καὶ πλεῖσται δῆμαι ἄλλαι ἡλεκτρικαὶ συσκευαί, ὡς θὰ ἀναφερθῇ εἰς τὰ ἐπόμενα, π.χ. ἡλεκτρικὰ πυριατήρια κ.ἄ.

ποίου ἀνάπτεται λύχνος Bunsen. 'Υπενθυμίζονται δσαι προφυλάξεις ἀνεφέρθησαν διὰ τὸν τρόπον τῆς ἀσφαλοῦς θερμάνσεως τῶν ὑαλίνων δργάνων (παράγρ. 2·3), ὡς καὶ τοῦ ὑδροβολέως μεθ' ὕδατος (παράγρ. 3·2). Βοηθητικὰ δργανα πυρώσεως εἰναι τὰ σιδηρᾶ στηρίγματα (στατίφ), τὰ ὅποια φέρουν σιδηροῦς δακτυλίους δυναμένους νὰ ὀλισθαίνουν κατὰ μῆκος τοῦ στηρίγματος καὶ νὰ σταθεροποιοῦνται εἰς ἐπιθυμητὸν ὑψος διὰ κοχλίου (σχ. 6·4α). 'Ἐπὶ τῶν δακτυλίων τοποθετοῦνται τρίγωνα πυρώσεως (σχ. 6·4β) ἐκ πυριμάχου ύλικοῦ, πορσελάνης ἢ καὶ χαλαζίου ὑπὸ μορφὴν μικρῶν σωλήνων συγκρατουμένων, ὡς τὸ σχῆμα δεικνύει. 'Ἐπὶ τῶν τριγώνων αὐτῶν προσαρμόζονται δι' ἀπλῆς ἐπιθέσεως χωνευτήρια περιέχοντα τὸ πρὸς πύρωσιν ύλικόν, ἐνῷ κάτωθεν ἐκάστου ἐξ αὐτῶν τοποθετεῖται λύχνος Bunsen ἢ, ἂν ἀπαιτηται πύρωσις εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν, λύχνος Teclu.



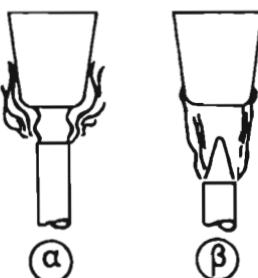
Σχ. 6·4 α.

Στήριγμα σιδηροῦ μετὰ δακτυλίου.



Σχ. 6·4 β.

Τρίγωνον πυρώσεως : Θέσις χωνευτηρίου ἐντὸς  
α) Σύρμα. β) Πυρίμα- φλογός : α) Ἐσφαλμένη.  
χον ύλικόν. β) Ὁρθή.



Σχ. 6·4 γ.

Κατὰ τὴν πύρωσιν ύλικῶν ἐντὸς χωνευτηρίων διὰ καυστήρων πρέπει νὰ ρυθμίζεται τὸ ὑψος τοῦ σιδηροῦ δακτυλίου, τὸ δποῖον φέρει τὸ τρίγωνον μετὰ τοῦ χωνευτηρίου κατὰ τρόπον, ὥστε τὸ χωνευτήριον νὰ ἐφάπτεται τοῦ ἐξωτερικοῦ μόνον

κώνου τῆς φλογὸς καὶ ὅχι τοῦ ἐσωτερικοῦ, δ ὁ ποῖος ἀποτελεῖται, ὡς γνωστὸν (παράγρ. 6·2), δπὸ ψυχρὸν ἄκαυστον μεῖγμα καυσίμου καὶ καυσιγόνου ἀερίου (σχ. 6·4γ).

Διὰ τὴν μεταφορὰν εἰς τὸν ξηραντῆρα πρὸς ψῦξιν τῶν ἐκ

τῆς πυρώσεως είς καυστήρας ἢ ἡλεκτρικάς καμίνους θερμῶν ἀκόμη χωνευτηρίων ἢ ἄλλων χημικῶν ὄργανων χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ μεταλλικαὶ πυρολαβίδες μήκους 15 cm τουλάχιστον<sup>1</sup>.

#### 6.5 Ἀλλοιώσεις σωμάτων κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ πύρωσιν.

Πλεῖσται ὅσαι ἀλλοιώσεις ἐμφανίζονται κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ πύρωσιν τῶν διαφόρων σωμάτων. Κατωτέρω περιγράφονται αἱ κυριώτεραι καὶ συνηθέστεραι ἔξ αὐτῶν.

Οὕτω τὰ ἔξ αὐτῶν πτητικὰ σώματα, ὅταν ἡ θερμοκρασία φθάσῃ εἰς τὸ σ.ζ. ἐνὸς ἑκάστου ἔξ αὐτῶν, ἔξατμίζονται καὶ τοιούτοτρόπως ἀπομακρύνονται τοῦ ὑπολοίπου ὑλικοῦ, τὸ ὅποιον θερμαίνεται ἢ πυροῦται. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐν ὑλικὸν θερμανόμενον ἀπαλλάσσεται τῆς τυχὸν ἐνεχομένης ὑγρασίας αὐτοῦ εἰς θερμοκρασίαν δλίγον ἀνωτέραν τοῦ σ.ζ. τοῦ ὑδατος, ἤτοι εἰς 105° C ἕως 110° C. Διὰ περαιτέρω θερμάνσεως (μέχρι περίπου 250° C) τὰ ὑλικὰ ἀπαλλάσσονται τῷ τυχὸν περιεχομένου κρυσταλλικοῦ ὑδατος<sup>2</sup> καὶ μεταπίπτουν εἰς ἀνύδρους ἐνώσεις.

'Εὰν ἡ θέρμανσις συνεχισθῇ, ἀρχίζουν νὰ δημιουργοῦνται φαι-

1. Αἱ πυρολαβίδες κατασκευάζονται συνήθως ἐκ κοινοῦ χάλυβος ἐπινικελωμένου ἢ ἐπιχρωμιωμένου εἴτε ἐκ νικελίου. Εἰς τὰ χημικὰ δμως ἐργαστήρια τὰ ὄργανα αὐτὰ προσβάλλονται μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου ἐνεκα τῆς ἐπιδράσεως χημικῶν ἀντιδραστηρίων (ὡς ἀτμῶν δξέων κ.ἄ.). Τελείως ἀμετάβλητοι εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀντιδραστηρίων (ύπὸ μορφὴν ἀτμῶν) είναι αἱ λαβίδες, αἱ ὅποιαι κατασκευάζονται ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος τῆς κατηγορίας «8/18», ἤτοι χάλυβος μὲ 8 % νικέλιον καὶ 18 % χρώμιον. Πλὴν τῶν λαβίδων καὶ ἄλλα μεταλλικὰ ὄργανα ὡς σπαθίδες (σπάτουλαι), κοχλιάρια κ.ἄ. είναι ἀπολύτως ἀνθεκτικὰ εἰς τὴν διάβρωσιν, δταν είναι κατεσκευασμένα ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος «8/18». Τὰ ἐκ τοῦ ἀνοξειδώτου αὐτοῦ χάλυβος ὄργανα διακρίνονται τῶν λοιπῶν, διότι φέρουσι τοὺς ἀριθμοὺς «8/18» κεχαραγμένους εἰς ἄκρου τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας αὐτῶν ἢ τὰ στοιχεῖα «V2A».

2. 'Ως είναι γνωστὸν ἐκ τῆς Χημείας, κρυσταλλικὸν ὑδωρ καλεῖται τὸ ὑδωρ, τὸ ὅποιον συμβάλλει ύπὸ ὥρισμένον ἀριθμὸν μορίων δι' ἑκάστην περίπτωσιν ἔναντι ἐνὸς μορίου χημικῆς ἐνώσεως, εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν ἐνύδρων κρυσταλλικῶν ἐνώσεων π.χ. τῆς γαλαζόπετρας :  $CuSO_4 + 5H_2O$ , τῆς ἐνύδρου γύψου :  $CaSO_4 + 2H_2O$  κ.ἄ. 'Ο συμβολισμὸς τοῦ κρυσταλλικοῦ ὑδατος παρίσταται εἴτε διὰ τοῦ +, ὡς ἀνωτέρω, εἴτε διὰ τελείας, π.χ. παρεμβαλλομένων μεταξὺ ἄλατος καὶ ὑδατος, π.χ.  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  καὶ  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

νόμενα χημικῆς διασπάσεως, ἐφ' ὅσον φυσικὰ τὸ πυρούμενον ὑλικὸν εἶναι ἐπιδεκτικὸν τοιαύτης διασπάσεως. Οὕτω π.χ. συμβαίνει μὲ σώματα περιέχοντα χημικῶς ἡνωμένον ὄνδωρ<sup>1</sup>, τὰ δόποια διασπᾶνται εἰς ὄνδωρ ἔξατμιζόμενον καὶ εἰς τὸν ἀντίστοιχον ἀνυδρίτην<sup>1</sup>. Ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ χημικῶς ἡνωμένου ὄνδατος ἀπαιτεῖ ἐνίστε ύψηλὰς σχετικῶς θερμοκρασίας 700° C ἕως 800° C.

"Άλλη διάσπασις ἐπέρχεται κατὰ τὴν πύρωσιν τῶν ἀνθρακῶν ἐνώσεων [ἐκ τῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων τὸ ἀνθρακικὸν κάλιον ( $K_2CO_3$ ) καὶ τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον ( $Na_2CO_3$ ) δὲν διασπᾶνται, ἀλλὰ τήκονται], ὅτε ἐκλύεται διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀπομένει δξείδιον τοῦ ἀντίστοιχου μετάλλου. Ἀκόμη ὥρισμέναι θειικαὶ ἐνώσεις δι' ἐντόνου πυρώσεως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ὑφίστανται μερικὴν διάσπασιν ἐκλυομένου τριοξείδιου τοῦ θείου ( $SO_3$ ).

Αἱ ὁργανικαὶ μὴ πτητικαὶ ἐνώσεις διασπᾶνται κατὰ τὴν πύρωσιν (τοῦτο συμβαίνει, ὅταν ἡ πύρωσις γίνεται ἀπούσια ἐπαρκοῦς ποσότητος ἀέρος, διότι ἀλλως καίονται πλήρως) ἐκλυομένων διαφόρων πτητικῶν προϊόντων, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἀποβάλλεται ἀνθραξ (ἀπανθράκωσις ὁργανικῶν ἐνώσεων). Ὁ ἀποβληθεὶς ἀνθραξ διὰ περαιτέρω πυρώσεως εἰς τὸν ἀέρα καίεται τελείως σχηματιζόμενου διοξείδιου τοῦ ἀνθρακος ( $CO_2$ ).

Κατὰ τὴν πύρωσιν μετάλλων ἡ κραμάτων ἐπέρχεται ἡ τῆξις αὐτῶν, ὅταν ἡ θερμοκρασία φθάσῃ τὸ ἀντίστοιχον αὐτῶν σ.τ.<sup>2</sup> Ἡ θέρμανσις καὶ ἐν συνεχείᾳ, ἀν ἀπαιτήται, ἡ πύρωσις στερεῶν ούσιῶν πρέπει νὰ γίνωνται πάντοτε διὰ βαθμιαίας ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας, διότι ἀλλως ἡ ἀπότομος ἐκλυσις ἀτμῶν καὶ ἀερίων τῶν προερχομένων, ὡς προηγουμένως ἀνεφέρθη, ἐκ τῆς

1. Ἐπίσης είναι γνωστὸν ἀπὸ τὴν Χημείαν ὅτι τὰ ὄνδροξείδια τῶν μετάλλων καὶ τὰ περισσότερα τῶν δξέων τῶν περιεχόντων καὶ δξυγόνον πυρούμενα διασπᾶνται εἰς ὄνδωρ καὶ ἀντίστοιχον ἀνυδρίτην.

Π.χ. ὄνδροξείδιον τοῦ ἀσθετίου :  $Ca(OH)_2 \rightarrow H_2O + CaO$

Πυριτικὸν δξύ :  $H_2SiO_3 \rightarrow H_2O + SiO_2$ .

Τὸ ὄνδωρ δέ, τὸ δόποιον χημικῶς ἡνωμένον μετά τῶν δξειδίων τῶν μετάλλων ἀποτελεῖ τὰς βάσεις, ἐνῶ μετά τῶν δξειδίων τῶν ἀμετάλλων ἀποτελεῖ τὰ δξέα (δξυγονικά), καλεῖται χημικῶς ἡνωμένον ὄνδωρ.

2. Σημεῖον τῆξεως.

θερμάνσεως ή πυρώσεως τοῦ ύλικοῦ, προκαλεῖ ἀπωλείας αὐτοῦ λόγω ἐκτινάξεων, εἰναι δὲ σχετικῶς ἐπικίνδυνος λόγω τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας τοῦ ἐκτινασσομένου ύλικοῦ.

Ο χρόνος τῆς ἀποπερατώσεως ἐκάστης τῶν περιγραφεισῶν ἀλλοιώσεων κατὰ τὴν πύρωσιν ἐνὸς ύλικοῦ, εἰναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς ἐλευθέρας ἐπιφανείας καὶ τῆς λεπτότητος τοῦ ύλικοῦ, δηλαδὴ τὸ αὐτὸ βάρος τοῦ ἴδιου ύλικοῦ ἀπαιτεῖ πολὺ μικρότερον χρόνον διὰ νὰ ὑποστῇ μίαν τῶν ἀνωτέρω διεργασιῶν διὰ πυρώσεως, ὅταν εἰναι λεπτότερα τριμμένον καὶ τοποθετηθῇ εἰς χωνευτήριον μεγαλυτέρας διαμέτρου.

## 6 · 6 Ἀσκήσεις.

1) Ἀπανθράκωσις - ἐκτέφρωσις τεμαχίου διηθητικοῦ χάρτου.

Τεμάχιον διηθητικοῦ χάρτου διαστάσεων περίπου  $8 \times 8$  cm διπλοῦται, ὥστε νὰ παρουσιάζῃ τὸν μικρότερον δυνατὸν ὅγκον καὶ τοποθετεῖται ἐντὸς χωνευτηρίου διναθεν μικρᾶς φλογός, τοῦ ἐλαχίστου δυνατοῦ μήκους αὐτῆς (οὐχὶ μεγαλυτέρου τοῦ 1 cm). Κατ' ἄρχας ἡ κυτταρίνη τοῦ χάρτου ἀρχίζει νὰ διασπᾶται, ἐνῶ ἐκλύονται μὲν ὀργανικαὶ πτητικαὶ ἐνώσεις ὑπὸ μορφὴν καπνοῦ<sup>1</sup>, ἀπομένει δέ, ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου δινθραξ. Ή διεργασία αὐτή καλεῖται ἀπανθράκωσις. Αἱ ἐκλύομεναι οὖτα πτητικαὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις συνηθέστερον εἰς ἐπαφὴν μὲ τὰ τοιχώματα τοῦ χωνευτηρίου καὶ δῆ εἰς τὰ σχετικῶς ψυχρότερα μέρη αὐτοῦ ὑφίστανται νέαν διάσπασιν μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἀποβολὴν δινθρακος ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ χωνευτηρίου ὑπὸ μορφὴν μελανοῦ ἐπικαθίσματος (καπνιᾶς).

Οταν ἡ ἀπανθράκωσις τοῦ διηθητικοῦ χάρτου περατωθῇ (πρᾶγμα τὸ δποῖον διαγνωρίζεται ἐκ τῆς παύσεως ἐκλύσεως καπνῶν ἐκ τοῦ χωνευτηρίου), πυροῦται πλέον τὸ χωνευτήριον ἐλαφρῶς κεκλιμένον (διὰ τὴν διευκόλυνσιν τῆς εἰσροῆς ἐντὸς αὐτοῦ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος) διὰ τοῦ μεγίστου τῆς δξειδωτικῆς φλογός τοῦ λύχνου. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν συντελεῖται ἡ καῦσις τόσον τοῦ ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς κυτταρίνης διηθητικοῦ χάρτου προελθόντος δινθρακος, ὃσον καὶ τοῦ ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ χωνευτηρίου ἀποβληθέντος. Τὸ ύλικόν, τὸ δποῖον ἀπομένει ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου μετὰ τὴν πύρωσιν, ἀποτελεῖται ἐξ διοργάνων πλέον συστατικῶν τοῦ χάρτου, τὰ δποῖα δὲν εἰναι δυνατὸν νὰ καοῦν περαιτέρω, καὶ ἀποτελοῦν τὴν τέφραν αὐτοῦ, ἡ δὲ μετὰ τὴν ἀπανθράκωσιν διεργασία καλεῖται ἐκτέφρωσις.

1. Ἀν ἡ φλόξ τοῦ λύχνου εἰναι μεγαλυτέρα, τότε τὰ ἔξερχόμενα τοῦ χωνευτηρίου ἀέρια ἀναφλέγονται, πρᾶγμα ἀνεπιθύμητον, διότι ἡ ἀνάφλεξις αὐτῆ συνοδεύεται ὑπὸ ἀπωλειῶν τοῦ ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου ύλικοῦ, τὸ δποῖον παρασύρεται μετὰ τῶν ἀερίων τῆς φλογός.

2) Πύρωσις ἀσβεστολίθου ἡ μαρμάρου.

Μικρόν τεμάχιον ἀσβεστολίθου ἡ μαρμάρου βάρους 1 ἔως 2 g τοποθετεῖται ἐντὸς χωνευτηρίου πορσελάνης καὶ φέρεται ἐντὸς ἡλεκτρικῆς καμίνου, ἔνθα πυροῦται ἐπὶ 45° ἔως 1 ὥραν εἰς τὴν μεγίστην αὐτῆς θερμοκρασίαν (περίπου 1100° C). Κατὰ τὴν πύρωσιν τὸ ύλικὸν διασπᾶται καὶ σχηματίζεται ἀσβεστος (CaO) ὑπὸ ἐκλυσιν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος<sup>1</sup>.

Μετὰ ταῦτα τὸ χωνευτήριον τοποθετεῖται πρὸς ψῦξιν κεκαλυμμένον διὰ τοῦ σχετικοῦ πώματος ἐντὸς ξηραντῆρος. Ἡ κάλυψις διὰ τοῦ πώματος ἐκτὸς ἄλλων λόγων, οἱ ὅποιοι θὰ ἐκτεθοῦν λεπτομερῶς εἰς τὸ περὶ ξηραντῆρων κεφάλαιον (παράγρ. 8·3), εἰναι διὰ τὴν παροῦσαν περίπτωσιν ἀπαραίτητος πρὸς ἀποφυγὴν ἀπορροφήσεως ὑπὸ τῆς σχηματισθείσης ἀσβέστου διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἐκ τοῦ ἀρέος μὲν ἀποτέλεσμα τὸν ἀνασχηματισμὸν ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου. Ἡ μετατροπὴ τοῦ ἀσβεστολίθου ἡ μαρμάρου εἰς ἀσβέστον δύναται εὐκόλως νὰ ἐλεγχθῇ. Πρὸς τοῦτο διαβρέχεται μετὰ τὴν ψῦξιν τὸ εἰς τὸ χωνευτήριον ὑπόλειμμα ἐκ τῆς πυρώσεως (δηλ. ἡ σχηματισθείσα ἀσβεστος) διὰ σταγόνων ὕδατος, ὅτε διογκοῦται Ισχυρῶς θερμαινόμενον καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ προσθήκης νέας ποσότητος ὕδατος μετατρέπεται τελικῶς εἰς ὑδροξείδιον τοῦ ἀσβεστίου (σβέσις τῆς ἀσβέστου).

Ἐπίσης διὰ προσθήκης ἐνὸς δείκτου, π.χ. σταγόνων διαλύματος φαινολοφθαλείνης, τὸ τελικὸν προϊὸν χρωματίζεται ἐντόνως ἔρυθρὸν λόγω τῆς σχηματισθείσης βάσεως τοῦ ὑδροξείδιου τοῦ ἀσβεστίου Ca(OH)<sub>2</sub>, (βλ. εἰς Χημείαν Ιδιότητας βάσεων.

1. Κατὰ τὰ γνωστὰ ἐκ τῆς Χημείας, δ ἀσβεστόλιθος καὶ τὸ μάρμαρον ἀποτελοῦνται κατὰ βάσιν ἐξ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου (CaCO<sub>3</sub>), ἡ δὲ κατὰ τὴν πύρωσιν διάσπασις αὐτῶν χωρεῖ κατὰ τὴν ἔξισωσιν:



## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7

### ΕΞΑΤΜΙΣΙΣ

#### 7 · 1 Γενικά.

Συνηθεστάτη ἐμφανίζεται εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια ἡ ἀνάγκη συμπυκνώσεως ὥρισμένων διαλυμάτων. Αὐτὸς κυρίως ἐπιτυγχάνεται δι’ ἡπίας καὶ παρατεταμένης θερμάνσεως τοῦ διαλύματος, ὅτε ἔξατμίζεται μέρος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου (ὡς θὰ ἀναφερθῇ εἰς τὴν παράγραφον 9.1, διαλυτικὸν μέσον ἡ διαλύτης εἶναι τὸ ὑγρόν, ἐντὸς τοῦ ὁποίου εύρισκεται διαλελυμένον ἐν σῶμα) ἐλαττουμένου τοῦ ὅγκου τοῦ ὑπολοίπου διαλύματος. Τοῦτο βεβαίως γίνεται ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὰ ἐν διαλύσει σώματα δὲν ἔξατμίζονται καὶ αὐτὰ συγχρόνως μετὰ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Κατὰ γενικὸν δὲ κανόνα στερεὰ σώματα εἰς ὑδατικὰ διαλύματα δὲν ἔξατμίζονται κατὰ τὴν ἔξατμισιν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου (ὑδατος), κατὰ τὴν θέρμανσιν ἡ ἔξατμισιν τῶν διαλυμάτων, ἐνῶ ἀπομακρύνονται, τουλάχιστον ἐν μέρει, τὰ ἐν διαλύσει ἀέρια καὶ ἀτμοί. ‘Ως ἐκ τούτου, κατὰ τὴν ἔξατμισιν ἐνὸς διαλύματος παραμένει μὲν εἰς τὸ διάλυμα ἀκριβῶς τὸ ἴδιον βάρος τοῦ ἐν διαλύσει σώματος, ὡς ἢτο πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς ἔξατμίσεως, ἀλλ’ ὅμως, λόγω τῆς ἐλαττώσεως τοῦ ὅγκου τοῦ διαλύματος διὰ τῆς ἔξατμίσεως ἡ ἐπὶ τοῖς % ἀναλογίᾳ τοῦ διαλελυμένου σώματος ἡ μὲν ἄλλους λόγους ἡ περιεκτικότης τοῦ διαλύματος εἰς διαλελυμένον σῶμα αὐξάνεται. ‘Η ἔξατμισις δύναται νὰ συνεχισθῇ μέχρι πλήρους ἀπομακρύνσεως τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ὅτε εἰς τὸ σκεῦος τῆς ἔξατμίσεως ἀπομένει τὸ ἀρχικῶς διαλελυμένον σῶμα ὑπὸ στερεάν κατάστασιν. Τὸ δι’ ἔξατμίσεως λαμβανόμενον στερεόν σῶμα λέγεται στερεόν ὑπόλειμμα, ἡ δὲ διεργασία, κατὰ τὴν ὅποιαν λαμβάνεται τοῦτο ἔξενὸς διαλύματος, ἔξατμισις μέχρι ἔηροῦ.

Διὰ τὴν συντόμευσιν τοῦ χρόνου τῆς ἔξατμίσεως, μιᾶς ἐκ τῶν βραδυτέρων διεργασιῶν τῶν χημικῶν ἔργαστηρίων, πρέπει νὰ τηρῶνται γενικῶς οἱ κάτωθι ὅροι :

1) ‘Η θέρμανσις τοῦ διαλύματος νὰ γίνεται εἰς θερμοκρα-

σίαν κατά τὸ δυνατὸν πλησιεστέραν πρὸς τὸ σ.ζ. τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ πάντως χαμηλοτέραν αὐτοῦ. Τοῦτο διότι πρέπει μὲν ὁ πωσδήποτε νὰ ἀποφευχθῇ ὁ βρασμὸς τοῦ διαλύματος, ὁ ὅποιος ἐπιφέρει ἀπωλείας λόγῳ ἐκτινάξεως σταγονιδίων ἐξ αὐτοῦ, καὶ ἡ θερμοκρασία τοῦ διαλύματος πρέπει νὰ εἴναι κατὰ τὸ δυνατὸν ὑψηλοτέρα, ὥστε ἡ ταχύτης ἔξατμίσεως νὰ ἀποβῇ ἡ μεγίστη.

2) Ἡ ἐπιφάνεια τοῦ πρὸς ἔξατμισιν ὑγροῦ νὰ εἴναι ἐν σχέσει πρὸς τὸν δγκον αὐτοῦ κατὰ τὸ δυνατὸν μεγαλυτέρα. "Ο-θεν ἐνδεδειγμένα χημικὰ ὅργανα διὰ τὴν διεργασίαν αὐτὴν εἴναι τὰ ἔχοντα μεγάλην διάμετρον καὶ χαμηλὸν ὑψος, ὅπως κάψαι (σχ. 2·3β), κρυσταλλωτήρια (σχ. 7·1α) καὶ ἄλλα παρόμοια.

3) Νὰ ὑπάρχῃ καλὸς ἐλκυσμὸς τῶν ἀερίων εἰς τὸν χῶρον τῆς ἔξατμίσεως πρὸς ἀπαγωγὴν τῶν ἀναπτυσσομένων κατ' αὐτὴν ἀτμῶν. Τοῦτο δέ, διότι ὁ κορεσμὸς δι' ἀτμῶν τοῦ ἀνωθεν τῆς ἔξατμίσεως χώρου ἐπιβραδύνει σημαντικῶς τὴν ἔξατμισιν. Οὕτω προτιμότερον είναι ὅπως ἡ ἔξατμισις λάβῃ χώραν ἐντὸς ἀπαγωγοῦ καλῶς λειτουργοῦντος, πρᾶγμα τὸ ὅποιον ἀπαραίτητον, ὅταν μεταξὺ τῶν ἔξατμιζομένων ἀτμῶν εἴναι καὶ ἀτμοὶ ἡ ἀέρια ἐπιβλαβῇ ἡ διαβρωτικά, ὡς δέξεων κ.λπ.



Σχ. 7·1α.  
Κρυσταλλωτήριον.

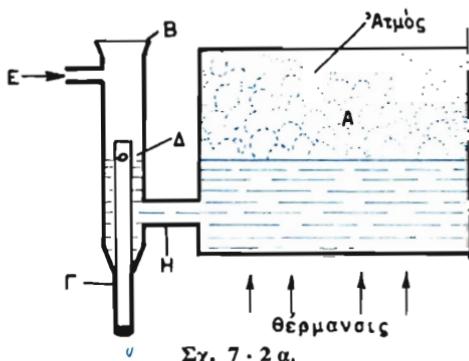
## 7.2 Άτμολουτρον.

Ἐπειδὴ τὰ συνηθέστερα διαλύματα είναι ὑδατικά, ἦτοι περιέχουν ὡς διαλυτικὸν μέσον τὸ ὕδωρ, διὰ τὴν ἔξατμισιν αὐτοῦ χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ συσκευαί, τὰ ἀτμόλουτρα. Εἰς τὰς συσκευὰς αὐτὰς ἡ θέρμανσις τῶν διαλυμάτων γίνεται μέσω ὑδρατμῶν (ὑπὸ συνήθη πίεσιν) παραγομένων διὰ βρασμοῦ κοινοῦ ὕδατος. Οὕτως ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀτμοῦ, ἐνῶ είναι πλησίον τῶν  $100^{\circ}$  C, οὐδέποτε ὑπερβαίνει αὐτούς, τὸ δὲ διάλυμα, τὸ ὅποιον θερμαίνεται τοιουτοτρόπως, οὐδέποτε είναι δυνατὸν νὰ βράσῃ ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς. Καὶ τοῦτο, διότι ἡ παρουσία τῶν ἀλάτων εἰς τὸ διάλυμα προκαλεῖ ἀνύψωσιν (τοῦτο είναι γνωστὸν ἐκ τῆς Φυσικῆς) τοῦ σ.ζ. τοῦ διαλύματος, ὥστε τοῦτο νὰ χρειά-

ζεται θερμανσιν εις θερμοκρασίαν κατά τι άνωτέραν τῶν 100° C διὰ νὰ βράση.

Τὰ ἀτμόλουτρα κατασκευάζονται κατὰ τρόπον, ώστε ἡ ἀναπλήρωσις τοῦ καταναλισκομένου ὕδατος πρὸς παραγωγὴν τοῦ ὑδρατμοῦ διὰ βρασμοῦ αὐτοῦ νὰ εἰναι συνεχής, ὅτε οὐδεμία παρακολούθησις διὰ τὴν καλὴν λειτουργίαν αὐτῶν ἀπαιτεῖται.

Ἡ πρὸς τοῦτο βασικὴ διάταξις παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 7·2 α. Τὸ κυρίως ὄργανον Α συνδέεται διὰ πλευρικοῦ σωλῆνος Η μετὰ τοῦ κατακορύφου εύρυτέρου σωλῆνος Β, ὁ ὁποῖος περιέχει εἰς τὸ κάτω μέρος αὐτοῦ ἄλλον ὀλίγον στενώτερον σωλῆνα Γ. Ὁ Γ φέρει εἰς τὸ κλειστὸν ἄνω ἄκρον αὐτοῦ ὅπην Δ καὶ δύναται νὰ δλισθαίνῃ κατὰ βούλησιν ἐντὸς τοῦ Β. Ἀπὸ τὸν Ε ἡ καὶ ἀνωθεν τοῦ Β εισάγεται εἰς τὸν τελευταῖον ὕδωρ, τὸ δποῖον διὰ τοῦ Η τροφοδοτεῖ τὸ κυρίως ἀτμό-



Σχ. 7·2 α.

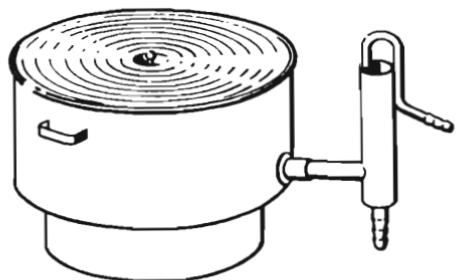
Βασικὴ διάταξις τροφοδοσίας ἀτμολούτρου δι᾽ ὕδατος.

λουτρον Α. Ὁταν τὸ ὕδωρ ἐντὸς τοῦ Α φθάσῃ τὸ ὑψος Δ<sup>1</sup>, τὸ ἐπὶ πλέον εἰσερχόμενον διὰ τοῦ Ε δὲν εἰσέρχεται εἰς τὸ ἀτμόλουτρον, ἀλλὰ διὰ τῆς δπῆς Δ ἐκρέει ἐκτὸς τοῦ ὄργανου. Ὁταν ἔξ ἄλλου διὰ τῆς θερμάνσεως τοῦ ἀτμολούτρου βράση τὸ περιεχόμενον εἰς τὸ Α ὕδωρ καὶ ἐλαττωθῇ τοῦτο διὰ τῆς ἔξατμίσεως μέρους αὐτοῦ, ἡ στάθμη εἰς τὸ Α, ἐλαττοῦται ἀντιστοίχως δὲ καὶ εἰς τὸν Β. Τότε τὸ διὰ τοῦ Ε εἰσρέον ὕδωρ δὲν φθάνει μέχρι τῆς δπῆς Δ καὶ κατ’ ἀνάγκην εἰσέρχεται εἰς τὸ Α. Τοῦτο γίνεται, ἔως ὅτου ἡ στάθμη εἰς τὸ Α καὶ τὸ Β ἀνέλθῃ μέχρι τοῦ ὑψους τῆς δπῆς Δ.

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου, ὅταν ἡ τροφοδότησις τοῦ ὄργανου δι᾽ ὕδατος ρυθμισθῇ, ώστε ἐκ τοῦ Γ νὰ ἐκρέη συνεχῶς ἐλάχιστον ἔστω ποσὸν ὕδατος, εἰναι βέβαιον ὅτι παρὰ τὸν βρασμὸν

1. Κατὰ τὴν ἀρχὴν τῶν συγκοινωνούντων ἀγγείων.

ἐντὸς τοῦ Α καὶ ἐφ' οίονδήποτε χρονικὸν διάστημα ἡ στάθμη τοῦ ὕδατος ἐντὸς αὐτοῦ θὰ παραμένῃ πάντοτε σταθερά. Ἀποφεύγεται οὖτως δὲ κίνδυνος ἔξατμίσεως τοῦ ἐντὸς τοῦ ἀτμολούτρου ὕδατος καὶ τῆς καταστροφῆς τοῦ ὀργάνου διὰ τῆς ἄνευ ὕδατος θερμάνσεως αὐτοῦ. Τὸ ὑψος τῆς στάθμης τοῦ ὕδατος ἐντὸς τοῦ Α ρυθμίζεται κατὰ βούλησιν δι' ὀλισθήσεως τοῦ Γ ἐντὸς τοῦ Β, δῆτε αὐξάνεται ἡ μειοῦται τὸ ὑψος, ὅπου εὑρίσκεται ἡ ὀπὴ Δ.



(α)



(β)

Σχ. 7·2β.

'Ατμόλουτρα: α) Διὰ φλογός. β) Ηλεκτρικόν.

Ἡ θέρμανσις τῶν ἀτμολούτρων δύναται νὰ γίνη εἴτε διὰ φλογός, ὡς εἰς σχῆμα 7·2β (α), εἴτε διὰ ἡλεκτρισμοῦ, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σχήματος 7·2β (β). Ἡ διὰ φλογὸς θέρμανσις ἐπιτυγχάνει πολὺ ταχύτερον τὴν ἔναρξιν τοῦ βρασμοῦ τοῦ περιεχομένου ὕδατος.

Τὰ ἀτμόλουτρα καλύπτονται διὰ κυκλικῶν στεφανῶν, συνεχῶς αὐξανομένης διαμέτρου, ὡς σαφῶς διακρίνεται εἰς τὰ σχήματα 7·2β (α) καὶ (β). Διὰ αὐτῆς τῆς διατάξεως ἀφαιροῦνται ἐκάστοτε κατὰ τὴν χρῆσιν τοῦ ἀτμολούτρου ἀνάλογοι στεφάναι, ὥστε τὸ δημιουργούμενον κενὸν νὰ καλύπτεται ἀκριβῶς ὑπὸ τοῦ πυθμένος τοῦ δοχείου, ἐντὸς τοῦ δποίου πρόκειται νὰ ἔξατμισθῇ τὸ διάλυμα.



Δι' ὁμαδικήν ἔξατμισιν περισσοτέρων διαλυμάτων ὑπάρχουν ἀτμόλουτρα μεγαλύτερα, τὰ ὅποια διαθέτουν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτῶν περισσοτέρας τῆς μιᾶς θέσεις ἔξατμίσεως (2, 4 καὶ 6). 'Ακόμη ὑπάρχουν ἡλεκτρικὰ ἀτμόλουτρα ἐφωδιασμένα μὲν θερμοστάτην - θερμορρυθμιστήν (παράγρ. 6·3), διὰ τοῦ ὅποιου εἶναι δυνατὸν νὰ ρυθμισθῇ εἰς ἐπιθυμητὸν σταθερὸν σημεῖον ἢ θερμοκρασία τοῦ ἐντὸς τοῦ ὄργανου ὕδατος ἀπὸ  $20^{\circ}\text{C}$  ἕως  $100^{\circ}\text{C}$ . Ταῦτα χρησιμοποιοῦνται κυρίως διὰ τὴν ἔξατμισιν διαλυμάτων εἰς ὄργανικοὺς διαλύτας, ὡς αἰθέρα, χλωροφόρμιον κ.ἄ., τῶν ὅποιών τὸ σ.ζ. εἶναι σημαντικῶς κατώτερον τοῦ ἀντιστοίχου τοῦ ὕδατος (τῶν  $100^{\circ}\text{C}$ ), διὰ τοὺς εἰς τὰ προηγούμενα ἐκτεθέντας λόγους.

### 7·3 Ἐλαιόλουτρον.

Διά θέρμανσιν ύλικῶν ἡ καὶ ἔξατμισιν ὥρισμένων διαλυμάτων εἰς ἀνωτέραν τῶν 100°C θερμοκρασίαν χρησιμοποιοῦνται τὰ ἐλαιόλοντρα. Ταῦτα ὑπὸ τὴν ἀπλουστέραν μορφήν των εἶναι κάψαι πορσελάνης ἡ καὶ μεταλλικά, αἱ ὅποιαι περιέχουν κατὰ τὰ 3/4 τοῦ ὅγκου αὐτῶν ὄρυκτέλαιον. Τὸ δοχεῖον τὸ περιέχον τὸ πρὸς θέρμανσιν ύλικὸν βυθίζεται ἐντὸς τοῦ ἐλαίου μέχρι σημείου ὀλίγον ὑψηλοτέρου τοῦ πυθμένος αύτοῦ, τὸ δὲ δοχεῖον τὸ περιέχον τὸ ἐλαιον θερμαίνεται ἐκ τῶν κάτω καθ' οίνδηποτε τρόπου (εἴτε διὰ φλογὸς εἴτε δι' ἡλεκτρικῶς θερμαίνομένης πλακός). Ἡ θερμοκρασία τοῦ ἐλαιολούτρου παρακολουθεῖται διὰ θερμομέτρου στηριζομένου καταλλήλως, ὡστε ἡ λεκάνη τοῦ ὑδραργύρου τοῦ θερμομέτρου νὰ βυθίζεται ἐντὸς τοῦ ἐλαίου.

Διά τῶν ἐλαιοιούτρων ἡ μεγίστη θερμοκρασία θερμάνσεως δὲν δύναται νὰ ύπερβῇ τὸ σημεῖον, κατὰ τὸ δποῖον τὸ δρυκτέλαιον δύναται νὰ ἀναπτύξῃ ἀναφλεξίμους ἀτμούς. Ἡ θερμοκρασία αὕτη κυμαίνεται περὶ τοὺς  $300^{\circ}$  C.

Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἐλαιοιούτρων ύπάρχουν καὶ ἡλεκτρικὰ τοιαῦτα ἐφωδιασμένα διὰ θερμοστάτου καὶ θερμορρυθμιστοῦ μετὰ τῶν γνωστῶν ἤδη πλεονεκτημάτων.

#### 7·4 Αερόλουτρον.

Τοῦτο ἀφορᾶ μᾶλλον εἰς τρόπον θερμάνσεως παρὰ εἰς ὄργανον. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἡπιωτέραν θέρμανσιν καὶ ἔξα-

τηισιν ύγρων ύψηλοῦ σ.ζ. (ἄνω τῶν  $100^{\circ}$  C, π.χ. πυκνοῦ θειικοῦ δέξος) ἀντὶ τῆς κατ' εύθεῖαν ἐπὶ τῆς φλογὸς ἢ μέσω ἀμιάντου θερμάνσεως. Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ νὰ στηριχθῇ καταλλήλως τὸ δοχεῖον τὸ περιέχον τὸ πρὸς ἔξατμισιν ύγρὸν  $1/2$  ἔως 1 cm ἄνω τῆς ἐπιφανείας πλέγματος ἀμιάντου θερμαινομένου ἐπὶ τρίποδος διὰ φλογὸς λύχνου, π.χ. μεταξὺ χωνευτηρίου εὐρισκομένου ἐπὶ τῶν βοηθητικῶν δργάνων πυρώσεως (σχ. 6·4α καὶ 6·4β) καὶ φλογὸς λύχνου δύναται νὰ παρεμβληθῇ τρίπους μετὰ πλέγματος, τοῦ τελευταίου εὐρισκομένου εἰς ἀπόστασιν  $1/2$  ἔως 1 cm ἀπὸ τοῦ πυθμένος τοῦ χωνευτηρίου. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἡ θέρμανσις γίνεται ὅχι κατ' εύθεῖαν διὰ τῆς φλογὸς ἀλλὰ μέσω τοῦ θερμαινομένου ἀέρος μεταξὺ πλέγματος καὶ χωνευτηρίου, εἰναι δὲ κατὰ πολὺ ἡπιωτέρα. Διὰ τοῦ ἀερολούτρου ἐπιτυγχάνεται τὸ αὐτὸ περίπου ἀποτέλεσμα ὡς καὶ εἰς τὸ ἐλαιολούτρον, πλὴν ὅμως διὰ τοῦ τελευταίου δὲν ἀποφεύγεται ἡ ἐπαφὴ τῶν χημικῶν δργάνων, τὰ ὅποια θερμαίνονται μετὰ τοῦ ὀρυκτελαίου, πρᾶγμα τὸ ὅποιον κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν ὥρισμένων διεργασιῶν εἰναι ἀνεπιθύμητον, ὡς συμβαίνει κατὰ τὰς περισσοτέρας χημικὰς ἀναλύσεις.

## 7·5 Αμμόλουτρον.

Ἄλλος τρόπος θερμάνσεως εἰς ύψηλοτέραν ἀκόμη τῶν προηγουμένων θερμοκρασίαν, εἰναι ἡ θέρμανσις μέσω ἀμμολούτρου. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐπιτυγχάνεται πολὺ περισσότερον ὅμοιόμορφος θέρμανσις παρὰ κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν κατ' εύθεῖαν φλογός<sup>1</sup>.

Τόσον ἡ συγκρότησις ὅσον καὶ ἡ λειτουργία τοῦ ἀμμολούτρου εἰναι ἡ ἴδια ἀκριβῶς πρὸς τὴν τοῦ ἐλαιολούτρου (παράγρ. 7·3), μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι τὸ ὀρυκτελαίον ἐδῶ ἀντικαθίσταται δι' ὅμμου. Καὶ ἐδῶ ἡ θέρμανσις δύναται νὰ γίνῃ καὶ διὰ φλογὸς καὶ διὰ πλακὸς θερμαινομένης ἡλεκτρικῶς, ἡ δὲ παρακολούθησις τῆς θερμοκρασίας ἐπιτυγχάνεται διὰ θερμομέτρου, τοῦ δ-

1. Τοῦτο εἰναι καταφανὲς προκειμένου περὶ θερμάνσεως δοχείων ἔχοντων μεγάλην ἐπιφάνειαν πυθμένος, δτε ἀποβαίνει ἀδύνατος διὰ φλογὸς ἡ ὁμοιόμορφος θέρμανσις αὐτῶν.

ποίου ή λεκάνη τοῦ ύδραργύρου βυθίζεται εἰς τὴν ἅμμον εἰς σημεῖον ἐγγὺς τοῦ θερμαινομένου δοχείου. Ἡ θερμοκρασία εἰς τὰ ἀμμόλουτρα δύναται νὰ ὑπερβῇ τοὺς  $300^{\circ}$  C. Ταῦτα χρησιμοποιοῦνται κυρίως διὰ θέρμανσιν ἢ καὶ δι' ἔξαχνωσιν στερεῶν ύλικῶν.

### 7 · 6 Έξατμισις τῇ βοηθείᾳ ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας.

Εἰς, διάφορος τῶν προηγουμένων, τρόπος ἔξατμισεως διαλυμάτων, εἴναι ἡ χρῆσις λυχνιῶν ἐκπεμπουσῶν φῶς πλούσιον εἰς ὑπερύθρους ἀκτῖνας, αἱ ὅποιαι, ὡς γνωστὸν ἐκ τῆς Φυσικῆς, παρέχουν μεγάλην θερμότητα.

Αἱ κατάλληλοι διὰ τὴν ἔξατμισιν λυχνίαι εἴναι ἐγκεκλεισμέναι ἐντὸς εἰδικοῦ δξυμάχου περιβλήματος, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 7 · 6 α, εἴτε λαμβάνουν τὴν μορφὴν κυλίνδρου μεγάλης σχετικῶς



Σχ. 7 · 6 α.

Λυχνία ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας.

διαμέτρου ἔναντι μικροτέρου ὕψους καὶ περιβάλλονται ἔξωτερικῶς διὰ τετηγμένου χαλαζίου. Οὕτω καθίστανται ἀπρόσβλητοι ὑπὸ τῶν ἀτμῶν τῶν ἔξατμιζομένων δξέων. Εἴναι δὲ ἀπαραίτητον νὰ παρουσιάζουν τὴν ἀντοχὴν αὐτὴν ἔναντι τῶν δξέων, διότι κατὰ τὴν χρῆσιν των τοποθετοῦνται κατὰ τὸ πλεῖστον ἄνωθεν ἀκριβῶς τῶν δοχείων τῶν περιεχόντων τὰ πρὸς ἔξατμισιν διαλύματα. Ἡ ἔξατμισις διὰ τῆς λυχνίας αὐτῆς γίνεται ἡ πίως, εἴναι δὲ κατὰ πολὺ ταχυτέρα τῆς ἀντιστοίχου διὰ τοῦ ἀτμολούτρου.

Αἱ λυχνίαι αὗται εἴναι κατάλληλοι δι' ἔξατμισιν οἰασδήποτε φύσεως διαλυμάτων, πλὴν ἐκείνων, τὰ ὅποια περιέχουν ύδροφθορικὸν δξύ, τὸ ὅποιον προσβάλλει τὸν χαλαζίαν ὥπως καὶ τὴν ὄνταλον (παράγρ. 2 · 2).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8

### ΞΗΡΑΝΣΙΣ

#### 8 . 1 Γενικά.

Τὰ διάφορα ύλικὰ σώματα γενικῶς είναι δυνατὸν νὰ συγκρατοῦν ἐντὸς τῆς μάζης των μικρὸν σχετικῶς ποσὸν ὕδατος, τὸ δποῖον καλεῖται ὑγροσκοπικὸν ὕδωρ ή ὑγρασία<sup>1</sup>. Τὸ συγκρατούμενον ποσοστὸν ὑγρασίας ποικίλλει, είναι δημοσιός συνήθως μικρὸν καὶ δὲν είναι ἐκ πρώτης ὅψεως καταφανές.

'Ἐκ τῶν διαφόρων ύλικῶν σωμάτων τὰ στερεὰ δύνανται νὰ συγκρατήσουν τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν ὑγρασίας, ἐνίοτε μέχρι καὶ 30 % (βεβαίως, ὅταν ἀναφέρεται τις εἰς τὴν ὑγρασίαν, δὲν περιλαμβάνει εἰς αὐτὴν περιπτώσεις, ὅπου τὸ ὕδωρ είναι τόσον πιολύ, ὥστε τὸ ύλικὸν νὰ ἔχῃ ἐξ αὐτοῦ τοῦ λόγου τὴν μορφὴν πιοτοῦ). Πολὺ μικρότερον ποσοστὸν ὑγρασίας συγκρατοῦν τὰ ύγρα, τὰ δποῖα δὲν ἀναμειγνύονται μετὰ τοῦ ὕδατος, ἐνῶ τὰ ἀέρια δύνανται νὰ περιλαμβάνουν καὶ ποσοστὸν ὑγρασίας ὑπὸ μορφὴν ὑδρατμῶν.

Εἰς τὰς χημικὰς διεργασίας είναι δυνατὸν νὰ χρειασθῇ ἡ ξηρανσις, ἥτοι ἡ ἀπομάκρυνσις τῆς ὑγρασίας εἰς ύλικὰ σώματα καὶ τῶν τριῶν φυσικῶν καταστάσεων. Συνηθέστερον δημοσιός ἀντιμετωπίζεται ἡ ξήρανσις τῶν στερεῶν σωμάτων.

#### 8 . 2 Ξήρανσις στερεῶν σωμάτων. Πυριατήριον.

'Ως ἡδη ἀνεφέρθη (παράγρ. 6 . 5), τὰ στερεὰ σώματα θερμαίνομενα εἰς θερμοκρασίαν ὀλίγον ἀνωτέραν τῶν  $100^{\circ}\text{C}$ , ἥτοι τοῦ σ.ζ. τοῦ ὕδατος, ἀπαλλάσσονται τῆς ὑγρασίας ἔξατμιζομένου τοῦ ὑγροσκοπικοῦ ὕδατος. 'Η πρὸς τοῦτο ἀπαιτουμένη θερμοκρασία είναι  $105^{\circ}\text{C}$  ἔως  $110^{\circ}\text{C}$ , δὲ χρόνος, κατὰ τὸν δποῖον

1. 'Υπενθυμίζεται ἐνταῦθα ἡ γνωστὴ ἐκ τῆς Χημείας διάκρισις μεταξὺ 1) ὑγροσκοπικοῦ, 2) κρυσταλλικοῦ καὶ 3) χημικῶς ἡνωμένου ὕδατος (Κεφάλ. 6 . 5).

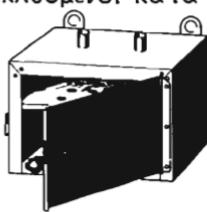
πρέπει νὰ παραμείνη ἐν στερεὸν ὑλικὸν εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν διὰ νὰ ἀπαλλαγῇ τελείως τῆς ὑγρασίας, ποικίλει. Διότι ὁ χρόνος αὐτὸς ἔξαρταται ἐκ τοῦ ποσοστοῦ τῆς ὑγρασίας τοῦ σώματος, ἐκ τοῦ μεγέθους καὶ τῆς ὑφῆς τῶν κόκκων αὐτοῦ, ἐκ τοῦ συνολικοῦ βάρους τοῦ στερεοῦ καὶ τέλος ἐκ τῆς μορφῆς τοῦ δοχείου, εἰς τὸ ὅποιον εύρισκεται. "Οσον μικρότερον εἶναι τὸ ποσοστὸν ὑγρασίας ἐνὸς σώματος, οἱ κόκκοι, τὸ βάρος, τὸ ὅποιον πρέπει νὰ ξηρανθῇ, καὶ ὅσον, τέλος, εἰς μεγαλυτέραν ἐπιφάνειαν καὶ μικρὸν ὑψος κατανεμηθῇ τὸ πρὸς ξήρανσιν ὑλικόν, τόσον ὀλιγώτερος χρόνος ἀπαιτεῖται δι' αὐτῆν. 'Ακόμη ἡ ὑφὴ τῶν ὑλικῶν ἐπηρεάζει τὸν χρόνον ξηράνσεως, π.χ. καὶ ἀν ἀκόμη ὑπάρχη ὅμοιότης τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθεισῶν ίδιοτήτων καὶ συνθηκῶν, ἀπαιτεῖται περισσότερος χρόνος διὰ τὴν ξήρανσιν ἀργιλούχου χώματος παρὰ θαλασσίας ἄμμου.

'Ενδεικτικῶς ἀναφέρεται ὅτι 2 ἔως 3 g ὑλικοῦ εἰς λεπτὴν κόνιν ἐντὸς δοχείου διαμέτρου περίπου 6 cm ἀπαιτοῦν διὰ τελείαν ξήρανσιν 1 ἔως 2 ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 105° C ἔως 110° C. Βεβαίως, ἡ θέρμανσις εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν ἐπιταχύνει κατὰ πολὺ τὸν χρόνον τῆς ξηράνσεως. Δὲν ἐπιτρέπεται ὅμως τοῦτο, παρὰ εἰς τὰς ἐλαχίστας περιπτώσεις, κατὰ τὰς δόπιας ἡ αὔξησις τῆς θερμοκρασίας δὲν πρόκειται νὰ δημιουργήσῃ ἄλλας ἀλλοιώσεις, ὡς ἀπώλειαν κρυσταλλικοῦ ὕδατος κ.ἄ. (παράγρ. 6·5).

Οίονδήποτε δοχεῖον, τὸ ὅποιον παρουσιάζει μεγάλην διάμετρον ἐν σχέσει πρὸς τὸ ὑψος του, ὡς κάψαι, κρυσταλλωτήρια κ.ἄ., δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τοποθέτησιν τοῦ πρὸς ξήρανσιν ὑλικοῦ. Τὰ καταλληλότερα ὅμως σκεύη πρὸς τοῦτο εἶναι τὰ φιαλίδια ζυγίσεως. Τοῦτο δὲ διότι, μετὰ τὴν ξήρανσιν, εἶναι δυνατὸν νὰ κλεισθοῦν καλῶς μὲ τὸ πῶμα των κατὰ τρόπον, ὥστε τὸ ξηρανθὲν ὑλικὸν νὰ μὴ ἔχῃ τὸν κίνδυνον νὰ ὑγρανθῇ ἐκ νέου.

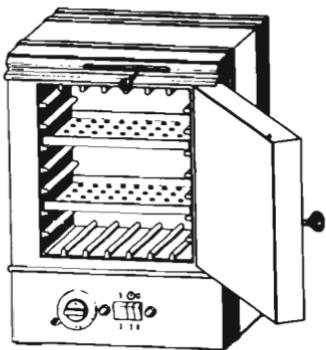
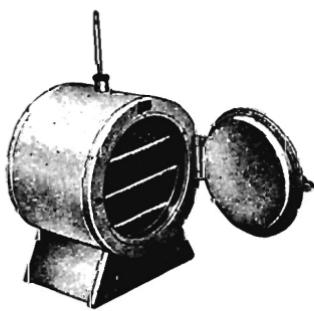
Διὰ τὴν ξήρανσιν τῶν στερεῶν χρησιμοποιοῦνται εἰδικὰ ὅργανα, τὰ δόπια λέγονται πυριατήρια. 'Υπὸ τὴν ἀπλουστέραν αὐτῶν μορφὴν (τὰ παλαιότερα) ἀποτελοῦνται ἐξ ἐνὸς μικροῦ μεταλλικοῦ θαλάμου μετὰ πλευρικῆς θυρίδος, ὁ ὅποιος φέρει ἐσωτερικᾶς διάτρητον ἔλασμα, ἐπὶ τοῦ ὅποιου τοποθετοῦνται τὰ δοχεῖα μετὰ τῶν πρὸς ξήρανσιν ὑλικῶν (σχ. 8·2α). Τὰ πυριατήρια αὐτὰ φέρουν εἰς τὸ ἄνω μέρος δύο ὅπας, εἰς τὴν μίαν τῶν ὅποιών

προσαρμόζεται θερμόμετρον<sup>1</sup> διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς θερμοκρασίας, ἐνῶ ἐκ τῆς ἄλλης ἔξερχονται οἱ ἐκλυόμενοι κατὰ τὴν ξήρανσιν ύδρατα. Τὰ πυριατήρια αὐτὰ θερμαίνονται ἐκ τῶν κάτω διὰ λύχνου, ἔχουν δύμας σήμερον κατὰ τὸ πλεῖστον ἐγκαταλειφθῆ, διότι ἡ χρῆσις τῶν παρουσιάζει πολλὰς δυσκολίας ὡς πρὸς τὴν ρύθμισιν τῆς φλογός, ἡ δοποία διατηρεῖ σταθερὰν ἐντὸς τοῦ ὀργάνου τὴν ἐπιθυμητὴν θερμοκρασίαν. Συνεχεῖς π.χ. καὶ μεγάλαι μεταβολαὶ τῆς πιέσεως τοῦ φωταερίου, αἱ δοποίαι παρουσιάζονται εἰς πολὺ σύντομα χρονικά διαστήματα, ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μεταβολὴν τοῦ ὅγκου καὶ τῆς θερμοκρασίας τῆς



Σχ. 8·2 α.

Πυριατήριον θερμαίνομενον διὰ φλογός.



Σχ. 8·2 β.

Ηλεκτρικὰ πυριατήρια.

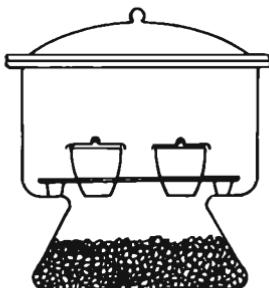
φλογός. Καθίσταται οὕτω διὰ τὰ πυριατήρια αὐτὰ ἀναγκαίᾳ ἡ ἀδιάπτωτος παρακολούθησις τῆς θερμοκρασίας τῶν, διότι ἄλλως ὑπόκειται αὐτῇ εἰς πολὺ μεγάλας διακυμάνσεις μὲ πιθανώτερον ἀποτέλεσμα τὴν ἄλλοιώσιν τοῦ πρὸς ξήρανσιν ύλικοῦ.

1. Ἡ προσαρμογὴ τοῦ θερμομέτρου γίνεται κατὰ τρόπον, ὥστε ἡ λεκάνη ύδραργύρου αὐτοῦ βυθιζομένη ἐντὸς τοῦ πυριατηρίου νὰ μὴ ἐφάπτεται μεταλλικοῦ μέρους τοῦ ὀργάνου, διότι τότε δεικνύει τὴν ἀκριβῆ θερμοκρασίαν τοῦ ἐσωτερικοῦ χώρου.

Τὰ σύγχρονα πυριατήρια θερμαίνονται δι' ἡλεκτρικῆς ἀντιστάσεως καὶ εἶναι ἐφωδιασμένα διὰ θερμοστάτου - θερμορρυθμιστοῦ (παράγρ. 6·3) μετὰ κλίμακος θερμοκρασίας, ἀπὸ τῆς συνήθους  $20^{\circ}\text{C}$  ἕως περίπου  $200^{\circ}\text{C}$  (σχ. 8·2β). Εἶναι ἐκ τῶν χρησιμωτέρων καὶ εὐχρηστοτέρων ὄργάνων τοῦ ἐργαστηρίου μὴ ἀπαιτοῦντα ἄλλην φροντίδα πλὴν τῆς συνδέσεώς των διὰ τοῦ σχετικοῦ διακόπτου μετὰ τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος. Διατηροῦν τὴν θερμοκρασίαν των σταθεράν ἄνευ χρονικοῦ περιορισμοῦ καὶ εἰς σημεῖον, τὸ ὅποιον καθορίζεται διὰ τοῦ σχετικοῦ δείκτου τοῦ θερμορρυθμιστοῦ.

### 8·3 Ξηραντήρ.

‘Ο ἀτμοσφαιρικὸς ἀὴρ περιέχει πάντοτε ἐν κυματινόμενον ποσὸν ύγρασίας. ‘Οταν ἐν σῶμα ξηρὸν ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μετὰ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, προσλαμβάνει ύγρασίαν, ἕως ὅτου αὗτη ἔξισθῇ πρὸς τὴν ύγρασίαν τοῦ περιβάλλοντος. ‘Ως ἐκ τούτου



Σχ. 8·3 α.  
Σηραντήρ.

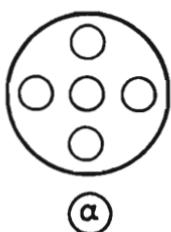
πρὸς ἀποφυγὴν προσλήψεως ύγρασίας τῶν πυρωθέντων ἢ καὶ ξηρανθέντων εἰς πυριατήριον ὑλικῶν τοποθετοῦνται ταῦτα ἐντὸς εἰδικῶν ὄργάνων, τῶν ξηραντήγων.

Οἱ ξηραντῆρες (σχ. 8·3α) εἶναι ύάλινα σκεύη μεγάλης σχετικᾶς χωρητικότητος, τὰ ὅποια χωρίζονται δριζοντίως εἰς δύο τμήματα διὰ τοποθετήσεως εἰς τὸ σημεῖον ὅπου εύρύνονται μιᾶς διατρήτου πλακὸς ἐκ πορσελάνης [σχ. 8·3β (α) ἢ (β)].

Εἰς τὸ κατώτερον μέρος τοποθετεῖται ύλικὸν ἐκ τῶν ἔχοντων τὴν τάσιν νὰ ἀπορρεφοῦν ύγρασίαν, ἥτοι ἐν ξηραντικὸν μέσον.

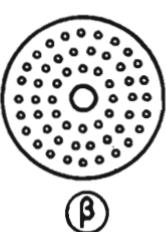
Τὸ πῶμα τοῦ ξηραντῆρος, τὸ ὅποιον καλύπτει τὸ ἄνω μέρος αὐτοῦ, ἔχει τὰ χείλη αὐτοῦ ἐσμυρισμένα καὶ οὔτως ἐφαρμόζει ἀεροστεγῶς. Τὰ ἐσμυρισμένα χείλη τοῦ ξηραντῆρος ἐπαλείφονται διὰ λεπτοτάτου στρώματος βαζελίνης, διὰ τῆς ὅποιας καὶ ἡ φραγὴ τοῦ ξηραντῆρος ἀποβαίνει πλήρης καὶ τὸ ἄνοιγμα αὐτοῦ διευκολύνεται μεγάλως δι' ὀλισθήσεως τοῦ πώματος, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 8·3γ. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὁ ἄνω χῶρος τοῦ ξηραν-

τῆρος είναι σχετικῶς ξηρός<sup>1</sup>, ἐφ' ὅσον τὸ εἰς τὸ κάτω αὐτοῦ μέρος ξηραντικὸν ύλικὸν εύρισκεται εἰς καλὴν κατάστασιν καὶ ἔξα-  
κολουθεῖ νὰ ἔχῃ τὴν τάσιν ἀπορροφήσεως τῆς ύγρασίας.

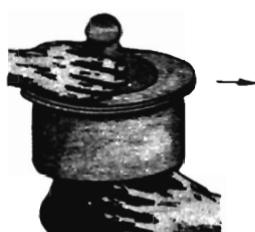


Σχ. 8·3β.

Πλάκες πορσελάνης διὰ ξηραντῆρας.



Σχ. 8·3β.



Σχ. 8·3γ.

Ἐκπωματισμὸς ξηραντῆρος.

Ἡ πλάξ τοῦ σχήματος 8·3β (α) είναι κατάλληλος ἀπὸ ἀπό-  
ψεως διαμέτρου διπῶν, διὰ τὴν ἀσφαλῆ εἰς αὐτὰς τοποθέτησιν  
χωνευτηρίων, ἐνῶ ἡ τοῦ σχήματος 8·3β (β) μετὰ τῶν μικρῶν  
διπῶν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ δι' οίονδήποτε ὄλλο χημικὸν  
σκεῦος, ὡς φιαλίδια ζυγίσεως κ.ἄ.

Διὰ τὴν καλὴν χρήσιν τοῦ ξηραντῆρος δέον νὰ τονισθοῦν  
τὰ κάτωθι τρία σημεῖα:

1) Τὸ ἀνοιγμα τοῦ ξηραντῆρος, ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέρθη, κα-  
τορθοῦται εὐκόλως καὶ ἀκινδύνως διὰ τὸν ξηραντῆρα μόνον δι' ὀ-  
λισθήσεως (σχ. 8·3γ).

2) Ἡ μεταφορὰ τοῦ ξηραντῆρος εἰς διαφόρους θέσεις ἐπι-  
τυγχάνεται μὲ δισφάλειαν, δταν δι' ἀμφοτέρων τῶν χειρῶν συ-  
κρατηθῆ δ ξηραντῆρ ἐκ τῶν ἔξεχόντων χειλέων τοῦ κυρίως δργά-  
νου ταυτοχρόνως μετὰ τῶν χειλέων τοῦ πώματος αὐτοῦ.

3) Κατὰ τὴν τοποθέτησιν ἐντὸς τοῦ ξηραντῆρος διαπύρου  
ἢ καὶ ἀπλῶς θερμοῦ ἀντικειμένου (ὡς π.χ. χωνευτηρίου μετὰ  
τὴν πύρωσιν αὐτοῦ), δ ἐντὸς τοῦ ξηραντῆρος ἀὴρ θερμαινόμενος

1. Δέον νὰ σημειωθῇ δτι μεθ' ἔκαστον ἀνοιγμα τοῦ ξηραντῆρος κατὰ  
τὴν χρῆσιν αὐτοῦ, εἰσέρχεται εἰς αὐτὸν ἐκ τοῦ περιβάλλοντος καὶ ποσοστὸν  
ύγρασίας. "Οταν ἡ ύγρασία τοῦ περιβάλλοντος είναι ἀρκετή, ὑπολογίζεται  
δτι ἡ ἀπορρόφησις ὑπὸ τοῦ ξηραντικοῦ μέσου τῆς εἰσερχομένης ύγρασίας εἰς  
τὸν ξηραντῆρα κατὰ τὸ ἀνοιγμα αὐτοῦ, ἀπαιτεῖ περίπου μίαν ὥραν.

διαστέλλεται. 'Ως ἐκ τούτου κατὰ τὴν πρώτην στιγμὴν τῆς τοποθετήσεως τοῦ θερμοῦ ἀντικειμένου ὁ διαστελλόμενος ἀήρ τείνει νὰ ἑκφύγῃ ἀπὸ τὸν ξηραντῆρα, καὶ ἐὰν δὲν δοθῇ προσοχή, ὑπάρχει πιθανότης νὰ ἀποσπασθῇ τὸ πῶμα καὶ νὰ θραυσθῇ. Διὰ νὰ ἀποφύγωμεν τὰ ἀνωτέρω πρέπει νὰ διευκολύνωμεν τὴν ἔξοδον ἐκ τοῦ ξηραντῆρος τοῦ θερμαινομένου ἀέρος. Πρὸς τοῦτο κατ' ἄρχας δὲν κλείομεν τελείως τὸ πῶμα ἀλλὰ ἀφίνομεν ἐπὶ δλίγα δευτερόλεπτα ἐν μικρὸν ἀνοιγμα, μέχρις ὅτου παύσῃ ἡ ὑπερπίεσις τοῦ ἀέρος ἐντὸς τοῦ ξηραντῆρος. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν ψῦξιν δημιουργεῖται ὑποπίεσις τοῦ ἀέρος ἐντὸς τοῦ ξηραντῆρος καὶ ἀπαιτεῖται προσοχὴ κατὰ τὸ ἀνοιγμα αὐτοῦ μετὰ τὴν ψῦξιν. Διότι κατὰ τὸ ἀπότομον ἀνοιγμα τοῦ ξηραντῆρος ἡ εἰσροή τοῦ ἀέρος εἰς αὐτὸν λόγω τῆς ὑποπιέσεως εἰς τὸ ἐσωτερικὸν εἰναι τόσον βιαία, ὥστε πολλάκις νὰ παρασύρωνται τὰ ἐντὸς τῶν χωνευτηρίων ύλικὰ ἐκτὸς αὐτῶν καὶ νὰ καλύπτουν δλον τὸν χῶρον τοῦ ξηραντῆρος. Πρὸς ἀποφυγὴν αὐτοῦ ἀπαιτεῖται ἡ πιώτατος ἐκπωματισμὸς τοῦ ξηραντῆρος, ὥστε ὁ ἀήρ νὰ εισέλθῃ κατὰ τὸ δυνατὸν ἡρεμώτερον καὶ ὁ πωσδήποτε τὰ χωνευτήρια τὰ τοποθετούμενα εἰς τὸν ξηραντῆρα μετὰ τὴν πύρωσιν νὰ εἰναι πάντοτε κεκαλυμμένα διὰ τοῦ σχετικοῦ πώματος αὐτῶν.

### Ξηραντικὰ μέσα.

'Ως τοιαῦτα διὰ τοὺς ξηραντῆρας χρησιμοποιοῦνται χημικαὶ ἐνώσεις δύο κατηγορίῶν :

1) Ἐνώσεις, αἱ ὅποιαι ἀπορροφοῦν καὶ συγκρατοῦν ἀπλῶς εἰς τὴν μᾶζαν των τὸ ὄνδωρ καὶ

2) ἀνυδροί ἐνώσεις, αἱ ὅποιαι ἀπορροφοῦν τὴν ύγρασίαν, διότι ἔχουν τὴν τάσιν νὰ σχηματίζουν ἐνύδρους κρυσταλλικὰς ἐνώσεις (παράγρ. 6·5).

Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ἀνήκουν κυρίως ἡ πηκτὴ πυριτικοῦ δέξιος (*silica gel*)<sup>1</sup>, τὸ πυκνὸν θειικὸν δέξιον καὶ ἡ ἐνεργοποιημένη ἀλουμίνα, εἰς δὲ τὴν δευτέραν κατηγορίαν τὸ ἀνυδρον τετηγμένον χλωριοῦχον ἀσβέστιον<sup>2</sup>, ἡ ἀνυδρος γύψος (*σικόν*)<sup>3</sup> καὶ

1. Κολλοειδὲς πυριτικὸν δέξιο. 2.  $\text{CaCl}_2$ . 3.  $\text{CaSO}_4$ .

ή νατράσβεστος. Ή τελευταία είναι μείγμα ύδροξειδίου του νατρίου και κεκαυμένης ασβέστου ( $\text{NaOH}$  και  $\text{CaO}$ ), άπορροφεί δὲ πλήν της ύγρασίας και τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος.

Πᾶν ξηραντικὸν μέσον χαρακτηρίζεται διὰ τοῦ βαθμοῦ ξηράνσεως, τὸν δποῖον ἐπιτυγχάνει εἰς τὸν χῶρον τοῦ ξηραντῆρος και τοῦ βάρους τῆς ύγρασίας, τὸ δποῖον δύναται νὰ ἀπορροφήσῃ 1 g ἔξ αὐτοῦ. Τὰ ξηραντικὰ μέσα τῆς πρώτης κατηγορίας ἐπιτυγχάνουν τὴν ξηρανσιν τοῦ χώρου εἰς μεγαλύτερον βαθμόν, ἀπορροφοῦν ὅμως μικρότερον βάρος ύγρασίας.

Τὰ ξηραντικὰ μέσα κατὰ τὸ πλεῖστον ἔχουν χρῶμα λευκόν. Ὡρισμένα ἔξ αὐτῶν, κυρίως δὲ τὸ κολλοειδὲς πυριτικὸν ὁξὺ και τὸ ἄνυδρον θειικὸν ἀσβέστιον, χρωματίζονται κυανοπράσινα διὰ προσθήκης ἀνύδρων ἀλάτων κοβαλτίου ἔχόντων αὐτὸ τὸ χρῶμα. Διὰ τῆς ἀπορροφήσεως ύγρασίας τὸ ἀλας τοῦ κοβαλτίου ἔνυδατοῦται (προσλαμβάνει μόρια ὄντας διὰ τὸν σχηματισμὸν ἐνύδρου κρυσταλλικοῦ ἀλατοῦ), δόποτε τὸ χρῶμα του καθίσταται ροδόχρουν. Ή ἀλλαγὴ τοῦ χρωματισμοῦ ἀποτελεῖ ἔνδειξιν ὅτι ὁ κορεσμὸς τοῦ ξηραντικοῦ μέσου εἰς ύγρασίαν είναι ἐγγύς και ὅτι αὐτὸ πρέπει νὰ ἀντικατασταθῇ. Τὸ κεκορεσμένον δι' ύγρασίας ξηραντικὸν αὐτὸ ύλικὸν δύναται νὰ ἀποβάλῃ αὐτὴν και νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐκ νέου. Πρὸς τοῦτο ξηραίνεται ἐντὸς πυριατηρίου εἰς  $130^{\circ}\text{C}$  ἕως  $150^{\circ}\text{C}$ , μέχρις δτου ἀφυδατουμένου τοῦ ἀλατος τοῦ κοβαλτίου ἐπανακτήση τὸ κυανοπράσινον χρῶμα.

Διὰ τὸ χλωριοῦχον ἀσβέστιον ἔνδειξις τοῦ χρόνου διὰ τὴν ἀντικατάστασίν του είναι ἡ ἔναρξις διαρροῆς του<sup>1</sup> ως πυκνορρεύστου ύγρου, λόγω ἀπορροφήσεως ύγρασίας. Τὸ ξηραντικὸν τοῦτο μέσον δὲν ἀναγεννᾶται, ἀλλὰ ἀπορρίπτεται ἀντικαθιστάμενον διὰ νέου (ἀνύδρου).

Πολὺν ἰσχυρότερον τῶν μέχρι τοῦδε ἀναφερθέντων ξηραντικῶν (ἢ και ἀλλως ἀφυδραντικῶν) μέσων είναι τὸ πεντοξείδιον τοῦ

1. Εἰς ώρισμένας ἐνώσεις, ως εἰς τὰ ύδροξείδια τῶν ἀλκαλίων ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ), τὸ χλωριοῦχον ἀσβέστιον ( $\text{CaCl}_2$ ), τὸ χλωριοῦχον μαγνήσιον ( $\text{MgCl}_2$ ) κ.ἄ., είναι τόσον μεγάλη ἡ τάσις προσλήψεως ύγρασίας, ὥστε τὰ στερεὰ αὐτὰ σώματα δλίγον κατ' δλίγον ύγρασίνονται και διαρρέουν μὲ τελικὸν ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν διαλύματος.

φωσφόρου. Τοῦτο χρησιμοποιεῖται σπανιώτερον, ἀφοῦ ἀναμειχθῇ μετὰ ίνῶν ἀμιάντου.

‘Η ξήρανσις ἐνὸς ύλικοῦ δύναται ἐπίσης νὰ γίνῃ, ἂν τοῦτο ἐκπλυθῇ διαδοχικῶς πρῶτον διὰ καθαροῦ οἰνοπνεύματος καὶ κατόπιν δι’ αἰθέρος κοινοῦ, ἀφεθῇ δὲ ἐν συνεχείᾳ εἰς ξηρὸν χῶρον (ἄνευ οἰασδήποτε θερμάνσεως). Τότε δι’ αἰθήρος, διὰ τοῦ δποίου εἶναι διαπεποτισμένον τὸ ύλικόν, ἐπειδὴ ἔχει χαμηλὸν σ.ζ. ( $35^{\circ}$  C), ἔξατμίζεται καὶ τὸ ύλικὸν ἀπομένει ξηρόν, διότι τὸ μὲν οἰνόπνευμα παρασύρει τὴν υγρασίαν αύτοῦ, δὲ αἰθήρ τὸ οἰνόπνευμα.

Προϋπόθεσις βεβαίως διὰ τὴν χρῆσιν τῆς μεθόδου αὔτης: τὸ πρὸς ξήρανσιν ύλικὸν νὰ εἴναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ οἰνόπνευμα καὶ τὸν αἰθέρα.

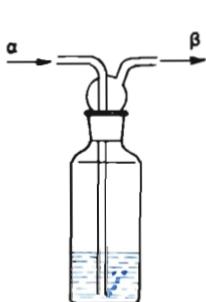
#### 8 · 4 Ξήρανσις ύγρῶν καὶ ἀερίων.

‘Η ξήρανσις ὥρισμένων ύγρῶν μὴ ἀναμειγνυομένων μὲν μετὰ τοῦ ὄδατος, συγκρατούντων ὅμως ἐνίστε ποσὰ μικρὰ αύτοῦ ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων ξηραντικῶν μέσων<sup>1</sup>, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι αύτὰ δὲν διαλύονται ὑπὸ τῶν πρὸς ξήρανσιν ύγρῶν. Κατὰ κανόνα ἡ ξήρανσις τῶν ἀνωτέρω ύγρῶν ἐπιτυγχάνεται μὲν ἀνατάραξίν των μετὰ τοῦ καταλλήλου ξηραντικοῦ μέσου (Πίναξ 8 · 4 · 1) καὶ ἀφεσιν πρὸς δέσμευσιν τῆς υγρασίας. Μετὰ ταῦτα τὸ ξηραντικὸν μέσον ἀπομακρύνεται καὶ τὸ ύγρόν, ἐν ἀνάγκη, καθαρίζεται ἐν συνεχείᾳ διὰ τοῦ ἐκάστοτε ἐνδειγμένου τρόπου.

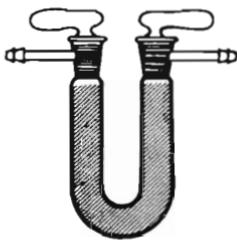
Τὸ πυκνὸν θειικὸν δξὺ καὶ ίδιως τὸ ἀνυδρον χλωριοῦχον ἀσβέστιον εἶναι τὰ συνηθέστερα ἀφυδραντικά μέσα πρὸς ξήρανσιν τῶν ἀερίων. Διὰ τὴν ξήρανσιν ἀερίων διὰ θειικοῦ δξέος πυκνοῦ χρησιμοποιεῖται ἡ πλυντρὶς ἀερίων (σχ. 8 · 4 α). Πρὸς τοῦτο τὸ ἀέριον διαβιβάζεται διὰ τοῦ σωλῆνος α καὶ ἀναγκάζεται οὕτω νὰ διέλθῃ ὑπὸ μορφὴν φυσαλλίδων διὰ τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ δξέος, τὸ δποίον εύρισκεται εἰς τὸ κάτω μέρος τῆς πλυντρίδος. Τέλος ἔξερχεται τὸ ἀέριον ἐκ τοῦ β ἀπηλλαγμένον τῆς υγρασίας, τὴν δποίαν συγκρατεῖ τὸ θειικὸν δξύ. ‘Η πλυντρὶς τῶν ἀερίων (σχ. 8 · 4 α)

1. \*Ἐν δλλῳ ξηραντικὸν μέσον, ἐκτὸς τῶν προαναφερθέντων, τὸ δποίον χρησιμοποιεῖται ἐνίστε, εἴναι δ ἀνυδρος θειικὸς χαλκὸς ( $CuSO_4$ ).

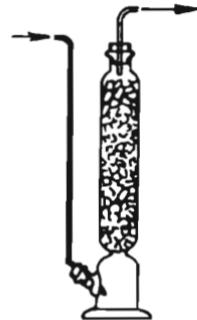
δέν χρησιμοποιεῖται μόνον διὰ τὴν δέσμευσιν τῆς ύγρασίας τῶν άεριών, ἀλλά, ώς θὰ ἀναφερθῇ εἰς ἐπόμενα κεφάλαια καὶ εἰς πλείστας ἄλλας περιπτώσεις, ὅπου ἐπιδιώκεται ἡ ἀπαλλαγὴ άερίων ἀπὸ ἄλλων άεριών, μετὰ τῶν ὅποιών εἰναι ἀναμεμειγμένα. Βεβαίως τότε ἀντὶ τοῦ θειικοῦ ὁξέος τοποθετεῖται τὸ κατάλληλον ύγρὸν πρὸς δέσμευσιν τοῦ ἀνεπιθυμήτου άερίου. Διὰ τὴν ξήρανσιν δὲ



Σχ. 8·4 α.



Σχ. 8·4 β.



Σχ. 8·4 γ.

Πλυντρίς άεριων. 'Υοειδής σωλήνη άεριων. Πύργος ξηράνσεως άεριων.

τῶν άεριών διὰ χλωριούχου ἀσβεστίου χρησιμοποιοῦνται ύοειδεῖς σωλῆνες ἢ εἰδικοὶ πύργοι περιέχοντες τὸ ξηραντικὸν μέσον (σχ. 8·4 β καὶ 8·4 γ), διὰ τῶν ὅποιών ἀναγκάζεται νὰ διέλθῃ τὸ πρὸς ξήρανσιν άέριον.

#### Π Ι Ν Α Ζ 8·4·1

#### Ξηραντικὰ μέσα δργανικῶν διαλυτῶν

Όργανικός διαλύτης	Μέσον ξηράνσεως
'Ακετόνη (ἀσετόν)	'Ανυδρον χλωριούχον ἀσβέστιον, $\text{CaCl}_2$
Οινόπνευμα	'Οξείδιον τοῦ ἀσβεστίου, $\text{CaO}$
Αιθήρ (κοινὸς)	'Ανυδρον χλωριούχον ἀσβέστιον, $\text{CaCl}_2$
Βενζόλιον	'Ανυδρον χλωριούχον ἀσβέστιον, $\text{CaCl}_2$
'Οξικόν δξὺ	'Απόσταξις Θέρμανσις εἰς $180^\circ \text{C}$
Γλυκερίνη	'Οξείδιον τοῦ ἀσβεστίου, $\text{CaO}$
Μεθυλικὸν πνεῦμα (μεθανόλη)	'Ανυδρον χλωριούχον ἀσβέστιον, $\text{CaCl}_2$
Τετραχλωριούχος ἀνθραξ	

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 9

### ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

#### 9 · 1 Γενικά.

Τὰ διάφορα ύγρα ἔχουν τὴν ίδιότητα νὰ διαλύουν ἐντὸς τῆς μάζης των ὡρισμένα σώματα, π.χ. ποσότης κοινῆς σακχάρεως ἀναμειγνυομένη μεθ' ὑδατος διαλύεται εἰς αὐτό· τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μὲ τὸν κοινὸν μαγειρικὸν ἄλας ( $\text{NaCl}$ ). Τὰ σχηματιζόμενα προϊόντα ἐκ τῆς διαλύσεως τῶν σωμάτων ἐντὸς ύγρῶν καλοῦνται διαλύματα, τὰ δὲ ύγρά, εἰς τὰ δόποια τὰ σώματα αὔτὰ διαλύονται, καλοῦνται διαλύται ἢ διαλυτικὰ μέσα (παράγρ. 7 · 1). Τὰ διαλύματα χαρακτηρίζονται ἐκ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, π.χ. ὡς ὑδατικά, ἀν τὸ διαλυτικὸν μέσον είναι τὸ ὑδωρ, οἰνοπνευματικά<sup>1</sup>, ἀν είναι τὸ οἰνόπνευμα, αιθερικά, ἀν είναι ὁ αιθήρ κ.ο.κ. Τὸ κυριώτερον διαλυτικὸν μέσον είναι τὸ ὑδωρ καὶ ἄρα τὰ ὑδατικὰ διαλύματα παρουσιάζουν τὸ μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον.

Τὸ βάρος τοῦ διαλελυμένου σώματος (π.χ. τοῦ μαγειρικοῦ ἄλατος), τὸ δόποιον περιέχεται εἰς τὴν μονάδα τοῦ δγκου τοῦ διαλύματος καλεῖται συγκέντρωσις τοῦ σώματος εἰς τὸ διάλυμα. Διὰ τὰ πυκνότερα σχετικῶς διαλύματα τὸ βάρος τοῦ διαλελυμένου σώματος, τὸ δόποιον περιέχεται εἰς 100 μέρη βάρους<sup>2</sup> τοῦ διαλύματος καλεῖται περιεκτικότης (%) κατὰ βάρος) τοῦ διαλύματος εἰς τὸ ἐν διαλύσει σῶμα. Διὰ τὰ ἀραιὰ διαλύματα ἢ περιεκτικότης αὐτῶν εἰς διαλελυμένον σῶμα ἐκφράζεται συνήθως ἐπὶ τοῖς χιλίοις (%) κατ' δγκον, ἥτοι βάρος εἰς g (ἢ καὶ mg) τοῦ διαλελυμένου σώματος εἰς δγκον διαλύματος 1000 ml (1 L).

---

1. Τὰ οἰνοπνευματικὰ λέγονται καὶ ἀλκοολικά, διότι τὸ οἰνόπνευμα λέγεται καὶ ἀλκοόλη αἰθυλική.

2. Εἰς μερικάς περιπτώσεις ἢ περιεκτικότης ἀναφέρεται δχι εἰς βάρος (δηλ. βάρος διαλελυμένου σώματος εἰς 100 μέρη βάρους διαλύματος), ἀλλὰ εἰς δγκον διαλύματος, ἥτοι είναι τότε τὸ βάρος τοῦ διαλελυμένου σώματος εἰς 100 δγκον διαλύματος. Δὲν γίνεται δμως σύγχυσις, διότι δπου χρησιμοποιεῖται, δηλοῦται ως περιεκτικότης «κατ' δγκον».

Έν τέλει τονίζεται ότι τὰ διαλύματα εἰναι ὅμογενη ὑγρὰ ἄνευ οίουδήποτε στερεοῦ ἢ αἰωρήματος, τελείως μὲν διαυγῆ, ὅχι ὅμως ὑποχρεωτικῶς ἄχροα. Τὸ χρῶμα των εἰς τὰ ὕδατικὰ διαλύματα ἔξαρταται ἐκ τοῦ διαλελυμένου σώματος.

## 9.2 Παρασκευή διαλυμάτων.

Ἡ παρασκευὴ τῶν διαλυμάτων γίνεται διὰ διαλύσεως ὥρισμένης ζυγισθείσης ποσότητος τοῦ πρὸς διάλυσιν στερεοῦ σώματος ἐντὸς ὕδατος ἢ ἄλλου διαλυτικοῦ μέσου κατὰ τρόπον, ὡστε τὸ τελικὸν διάλυμα νὰ ἔχῃ τὸν προκαθωρισμένον ὅγκον. Πρὸς τοῦτο διαλύεται τὸ σῶμα εἰς κατά τι μικρότερον ὅγκον διαλύτου τοῦ προκαθωρισμένου, τὸν ὅποιον πρέπει νὰ καταλάβῃ τὸ διάλυμα καὶ κατόπιν τὸ διάλυμα συμπληροῦται διὰ διαλύτου, μέχρις ὅτου καταλάβῃ τὸν προκαθωρισμένον ὅγκον.

Διὰ τὰς περισσοτέρας ὅμως περιπτώσεις (ἔξαιρέσει τῶν διαλυμάτων, τὰ δποῖα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰς δγκομετρικὰς ἀναλύσεις) ἀκολουθεῖται ἀπλούστερος τοῦ ἀνωτέρω περιγραφέντος τρόπος διὰ τὴν παρασκευὴν διαλυμάτων. Πρὸς τοῦτο τὸ ζυγισθὲν στερεὸν διαλύεται εἰς τόσον ὅγκον ὑγροῦ διαλύτου, ὅσος εἰναι ὁ προκαθωρισμένος ὅγκος, τὸν ὅποιον πρέπει νὰ ἔχῃ τὸ διάλυμα. Δι' αὐτοῦ τοῦ ἀπλουστέρου τρόπου τὸ διάλυμα, τὸ δποῖον σχηματίζεται, εἰναι κατ' ἐλάχιστον ἀραιότερον τοῦ ἀναμενομένου (Ιδίως διὰ τὰ σχετικῶς πυκνότερα διαλύματα), διότι κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ στερεοῦ σώματος, ὁ ὅγκος τοῦ τελικοῦ διαλύματος εἰναι κατ' ἐλάχιστον ποσοστὸν μεγαλύτερος τοῦ ὅγκου τεῦ διαλύτου, τὸν ὅποιον εἶχε πρὸ τῆς διαλύσεως. Ἡ ἐλαχίστη ὅμως αὐτὴ διαφορὰ δὲν ἐπηρεάζει τὰ ἀποτελέσματα τῶν συνήθων χημικῶν διεργασιῶν.

Ἡ διαφορὰ τῶν δύο τρόπων παρασκευῆς διαλυμάτων γίνεται περισσότερον νοητὴ διὰ παραδείγματος. Ἐστω ὅτι ζητεῖται ἡ παρασκευὴ ὕδατικοῦ διαλύματος συνολικοῦ ὅγκου 250 ml, ἐνὸς σώματος περιεκτικότητος 4 % κατ' ὅγκον.

Ιος τρόπος. Ζυγίζονται  $4 \times \frac{250}{100} = 10$  g τοῦ σώματος, διαλύονται περίπου εἰς 200 ml ὕδατος καὶ κατόπιν τὸ σχηματισθὲν διάλυμα συμπληροῦται δι' ὕδατος, μέχρις ὅτου καταλάβῃ τὸν

προκαθωρισθέντα δγκον τῶν 250 ml. Ὁ τρόπος οὗτος εἶναι ἀπολύτως ἀκριβής.

Ζος τρόπος. Διαλύονται κατ' εὐθεῖαν τὰ 10 g τοῦ σώματος εἰς ὕδωρ δγκον 250 ml. Τὸ τελικὸν δμως διάλυμα, τὸ δποῖον σχηματίζεται, δὲν ἔχει δγκον 250 ml, ἀλλὰ μεγαλύτερον π.χ. 251,5 ml.

Ἡ ἀναγκαία ἐκάστοτε ποσότης τοῦ πρὸς διάλυσιν σώματος καθορίζεται ἐκ τῆς χρήσεως τοῦ διαλύματος, τὸ δποῖον θὰ προκύψῃ καὶ εἴτε ὑπολογίζεται θεωρητικῶς εἴτε ἀπλούστερον εύρισκεται ἀναγεγραμμένη εἰς εἰδικοὺς πίνακας δι' ἐκάστην χρῆσιν. Τοιοῦτοι βιοθητικοὶ πίνακες διὰ τὰ συνηθέστερα διαλύματα διδούνται εἰς ἐπομένας σελίδας τοῦ παρόντος. Διὰ τὴν ζύγισιν τῶν στερεῶν οὔσιῶν ἀρκεῖ συνήθως ἡ ἀκρίβεια, τὴν δποίαν παρέχει δ φαρμακευτικὸς ζυγὸς (παράγρ. 5 · 3).

Ο ἀναγκαῖος δγκος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου μετρεῖται δι' δγκομετρικοῦ κυλίνδρου<sup>1</sup> (παράγρ. 4 · 2), τίθεται δὲ ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως ἀναλόγου χωρητικότητος, ἐντὸς τοῦ δποίου προστίθεται καὶ ἡ ζυγισθεῖσα ποσότης τοῦ πρὸς διάλυσιν ὑλικοῦ. Ἡ διάλυσις τοῦ σώματος ὑποβοθεῖται συνήθως διὰ θερμάνσεως. Πρὸς τοῦτο τὸ ποτήριον μετὰ τοῦ περιεχομένου θερμαίνεται τηρουμένων ὅλων τῶν προφυλάξεων τῶν ἀναφερθεισῶν διὰ τὴν θέρμανσιν ὑαλίνων ἀντικειμένων (παράγρ. 2 · 3), διὰ μικρὰς φλογὸς Bunsen<sup>2</sup>, τοποθετούμενον ἐπὶ πλέγματος, τὸ δποῖον εύρισκεται ἐπὶ τρίποδος. Ἡ θέρμανσις τοῦ ὑγροῦ πρέπει νὰ γίνεται ὑπὸ ἀνάδευσιν αὐτοῦ δι' ὑαλίνου ραβδίου<sup>3</sup> καὶ παρατείνεται, ἔως δτου διαλυθῇ

1. Ἐξαιρέσει τῶν διαλυμάτων τῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τὰς δγκομετρικὰς ἀναλύσεις, τῶν δποίων δ δγκος μετρεῖται παρασκευαζομένων τῶν διαλυμάτων ἐντὸς δγκομετρικῶν φιαλῶν (βλ. Β' μέρος τοῦ παρόντος).

2. Ἐὰν δ διαλύτης δὲν εἶναι τὸ ὕδωρ, ἀλλὰ εὐφλεκτὸν δργανικὸν ὕγρον, ώς π.χ. αιθήρ, οινόπνευμα κ.ἄ., ἡ θέρμανσις δὲν πρέπει νὰ γίνη διὰ φλογός, λόγω κινδύνου ἀναφλέξεως, ἀλλὰ δι' ἀτμολούτρου θερματινούμενου δι' ἥλεκτρισμοῦ.

3. Κατὰ τὴν ἀνάδευσιν διαλυμάτων δι' ὑαλίνου ραβδίου δέον νὰ καταβάλεται φροντίς, ώστε κατ' αὐτὴν νὰ μὴ πλήττῃ τὸ ραβδίον τὰς ἐσωτερικὰς παρειᾶς τοῦ ποτηρίου, διότι καὶ ἀν τὸ ποτήριον δὲν θραυσθῇ, πάντως χαράσσεται ἡ ἐσωτερικὴ αὐτοῦ ἐπιφάνεια καὶ οὕτω τὸ ποτήριον ἀχρηστεύεται, δι' ὡρισμένας τουλάχιστον ἐργασίας, ώς π.χ. αἱ ποσοτικαὶ ἀναλύσεις.

τὸ στερεὸν καὶ σχηματισθῆ ἐν διαυγὲς διάλυμα, τὸ δποῖον μετὰ τὴν ψῦξιν του δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ.

Μερικὰ σώματα ἔχουν τόσον μεγάλην τάσιν νὰ διαλυθοῦν εἰς τὸ ὄνδωρ καὶ διαλύονται ἀμέσως, ὅταν ἔλθουν εἰς ἐπαφὴν μετ' αὐτοῦ, ωστε ἡ θέρμανσις ἀποβαίνη περιττή.

Ἡ διάλυσις ὑγρῶν ἀντιδραστηρίων εἰς ὄνδωρ, ὡς συμβαίνει π.χ. κατὰ τὴν παρασκευὴν ἀραιῶν δξέων ἐκ πυκνῶν διαλυμάτων αὐτῶν, δὲν είναι τίποτε ἀλλο παρὰ ἀπλῆ ἀραιώσις τῶν διαλυμάτων τῶν πυκνῶν δξέων διὰ προσθήκης ἀπεσταγμένου ὄνδατος. Πρὸς τοῦτο καθορίζεται πάλιν, εἴτε θεωρητικῶς εἴτε ἐξ ἀντιστοίχων πινάκων, δ ὅγκος τοῦ διαλύματος τοῦ πυκνοῦ δξέος, μετρεῖται αὐτὸς διὰ κυλίνδρου καὶ ἀραιοῦται ὑπὸ ἀνάδευσιν δι' ἀπεσταγμένου ὄνδατος<sup>1</sup>, ἕως ὅτου τὸ διάλυμα καταλάβῃ τὸν προκαθωρισμένον τελικὸν δγκον αὐτοῦ. Ἡ ὡς ἄνω ἀραιώσις τῶν πυκνῶν διαλυμάτων τῶν δξέων συνοδεύεται ἀπὸ ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας τῶν παρασκευαζομένων ἀραιῶν διαλυμάτων αὐτῶν, ἀρα καὶ ἀπὸ διαστολὴν τοῦ δγκου τῶν, ωστε μετὰ τὴν ψῦξιν δ γκος αὐτῶν νὰ είναι κατά τι μικρότερος. Τοῦτο διότι ἡ μέτρησις τοῦ δγκου γίνεται ἐνῷ τὸ διάλυμα είναι θερμὸν καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν συστελλόμενον καταλαμβάνει μικρότερον δγκον. Διὰ τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων τὸ ἐκ τοῦ λόγου τοῦτου προκύπτον μικρὸν σφάλμα δὲν ἐνοχλεῖ κατὰ τὰς ἐργασίας καὶ δὲν λαμβάνεται ὑπὸ δψιν. Διὰ νὰ ἐπιτύχῃ ὅμως κανεῖς, ἐν συνεχείᾳ τῆς ὡς ἄνω διεργασίας, ἀραιώσιν εἰς τὸν ἀκριβῆ συνολικὸν δγκον, πρέπει πρῶτον νὰ ἀφήσῃ νὰ ψυχθῇ τὸ διάλυμα καὶ κατόπιν νὰ προβῇ εἰς συμπλήρωσιν τοῦ δγκου αὐτοῦ διὰ προσθήκης ἀπεσταγμένου ὄνδατος μέχρι τοῦ ἐξ ἀρχῆς προκαθωρισμένου δγκου. Ἡ νέα προσθήκη τοῦ ὄνδατος δὲν προκαλεῖ νέαν θέρμανσιν τοῦ διαλύματος, διότι τοῦτο ἔχει ήδη προηγουμένως ἀραιωθῆ.

1. Ἐξαίρεσις τοῦ τρόπου αὐτοῦ τῆς ἀραιώσεως τῶν πυκνῶν δξέων γίνεται κατὰ τὴν ἀραιώσιν τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ δξέος, ἡ δποία πρέπει νὰ γίνεται ἀντιστρόφως, προστιθεμένου τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ δξέος εἰς ὄνδωρ, δλίγον κατ' δλίγον καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν. "Αλλως, ὡς είναι γνωστὸν ἐκ τῆς Χημείας, ἡ ἀραιώσις ἀποβαίνει πολὺ ἐπικίνδυνος λόγω ἐκτινάξεων.

**α) Ύδατικὰ διαλύματα.**

Τὰ ὑδατικὰ διαλύματα, τὰ ὅποια καὶ κατὰ τὸ πλεῖστον χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια, σχηματίζονται ὑπολογιζομένης τῆς περιεκτικότητος αὐτῶν βάσει θεωρητικῶν δεδομένων, ἀναλόγως τῆς χρήσεως, διὰ τὴν ὅποιαν ταῦτα προορίζονται.

Εἰς τὰ ἐπόμενα τοῦ παρόντος κεφαλαίου ἀναγράφεται ἡ θεωρητικὴ ἀρχὴ, ἐπὶ τῆς δποίας βασίζεται ἕκαστος τῶν τρόπων ὑπολογισμοῦ τῆς ποσότητος, ἡ ὅποια ἀπαιτεῖται ἐξ ἕκάστης οὐσίας διὰ τὴν παρασκευὴν διαλύματος ὅγκου ἐνδὸς λίτρου (1 L). Ἐπίστης παρέχονται κατωτέρω [παράγρ. 9·2(δ)] πίνακες τῆς περιεκτικότητος διαλυμάτων τῶν συνηθεστέρων ἀντιδραστηρίων. Οὕτως ἡ παρασκευὴ των καθίσταται εὔκολος βάσει τοῦ γενικοῦ τρόπου, δ ὅποιος προηγουμένως ἀνεφέρθη (παράγρ. 9·2).

**β) Κεκορεσμένα διαλύματα.**

Κατὰ τὴν διαδοχικὴν προσθήκην νέας ἕκαστοτε ποσότητος ἐνδὸς σώματος (π.χ. κοινοῦ μαγειρικοῦ ἄλατος) εἰς ὠρισμένην ποσότητα ὕδατος παρατηρεῖται κατ' ἀρχὰς ἡ συνεχῆς διάλυσις αὐτοῦ καὶ σχηματισμὸς διαλύματος μετὰ προοδευτικῶν αὐξανομένης τῆς συγκεντρώσεως (παράγρ. 9·1) τοῦ περιεχομένου εἰς τὸ διάλυμα σώματος. Ἡ ἴκανότης αὐτὴ τοῦ ὕδατος<sup>1</sup> νὰ διαλύῃ καὶ νέαν συνεχῶς ποσότητα ἕκαστου σώματος, δὲν εἴναι ἀπεριόριστος. Κατόπιν τῆς διαλύσεως ὠρισμένης συνολικῶς δι' ἔκαστον σῶμα ποσότητος, τὸ ὕδωρ, ὡς καὶ κάθε ἄλλο διαλυτικὸν μέσον, δὲν δύναται νὰ διαλύσῃ νέαν ποσότητα τοῦ σώματος. Τὸ διάλυμα τότε λέγεται κεκορεσμένον.

Τὸ βάρος ἕκαστου σώματος, τὸ δποῖον εύρισκεται διαλελυμένον εἰς 100 g κεκορεσμένου διαλύματος λέγεται διαλυτότης τοῦ σώματος τούτου. Ἡ διαλυτότης ἐνδὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ σώματος είναι διάφορος εἰς τὰ διάφορα διαλυτικὰ μέσα. Ἐπίστης ἡ διαλυτότης τῶν σωμάτων αὐξάνεται γενικῶς, ὅταν αὐξάνη ἡ θερμοκρασία τοῦ διαλύματος.

1. Τὰ αὐτὰ φαινόμενα παρατηροῦνται δχι μόνον εἰς τὸ ὕδωρ ἀλλὰ καὶ εἰς τοὺς λοιποὺς διαλύτας.

'Εκ τῶν ἀνωτέρω συμπεραίνεται ὅτι :

1) "Ἐν διαλυτικὸν μέσον δύναται νὰ διαλύσῃ ἔκαστον σῶμα εἰς οἰανδήποτε ἐπιθυμητὴν ἀναλογίαν, ἐφ' ὅσον δὲν ὑπερβῇ αὕτη τὴν διαλυτότητα αὐτοῦ εἰς τὴν θερμοκρασίαν, εἰς τὴν δόποιαν γίνεται ἡ διάλυσις καὶ

2) ἐν διάλυμα παραμένει διαυγές, ἐφ' ὅσον ἡ περιεκτικότης % κατὰ βάρος τοῦ ἐν διαλύσει σώματος δὲν ὑπερβαίνει τὴν διαλυτότητα αὐτοῦ εἰς τὴν θερμοκρασίαν, τὴν δόποιαν ἔχει τὸ διάλυμα.

Πρὸς ἔτι καλυτέραν κατανόησιν τῶν ἀνωτέρω δίδεται ἐν συγκεκριμένον παράδειγμα: "Ἐστω σῶμα, τοῦ ὁποίου διαλυτότης εἰς ὕδωρ εἰς θερμοκρασίαν  $70^{\circ}\text{C}$  εἶναι 18, ἐνῶ ἡ ἀντίστοιχος εἰς τοὺς  $20^{\circ}\text{C}$  εἶναι 10. Τοῦτο σημαίνει ὅτι κατὰ τὸν σχηματισμὸν 100 g κεκορεσμένου διαλύματος τοῦ σώματός αὐτοῦ εἰς  $70^{\circ}\text{C}$  θὰ διαλυθοῦν 18 g τοῦ σώματος. 'Εὰν τώρα τὸ ὡς ὅντα κεκορεσμένον εἰς  $70^{\circ}\text{C}$  διάλυμα ψυχθῇ εἰς τοὺς  $20^{\circ}\text{C}$ , ὅτε τὸ ὕδωρ δὲν δύναται νὰ συγκρατήσῃ ἐν διαλύσει καὶ τὰ 18 g τοῦ σώματος, τὰ ὁποῖα διελύθησαν εἰς τοὺς  $70^{\circ}\text{C}$ , παρὰ μόνον τὰ 10 g<sup>1</sup> τὸ ἐπὶ πλέον ποσόν, ἥτοι 8 g, θὰ ἀποβληθῇ ἐντὸς τοῦ διαλύματος ὑπὸ μορφὴν κρυστάλλων.

'Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὁ τρόπος τῆς παρασκευῆς πραγματικῶς κεκορεσμένων διαλυμάτων. 'Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως μεγέθους ἀναλόγου πρὸς τὸν ἐπιθυμητὸν ὅγκον τοῦ διαλύματος, ὅστις θὰ παρασκευασθῇ, προστίθεται ὁ καθορισθεὶς ὅγκος ὕδατος μετρημένος δι'<sup>1</sup> δγκομετρικοῦ κυλίνδρου καὶ ζυγισθεῖσα εἰς φαρμακευτικὸν ζυγὸν ποσότης τοῦ πρὸς διάλυσιν σώματος.

'Η ποσότης αὐτὴ πρέπει νὰ εἶναι κατά τι μεγαλυτέρα (2 ἔως 5 g) τῆς θεωρητικῶς ὑπολογιζομένης ἐκ τῶν πινάκων διαλυτότητος τοῦ σώματος εἰς τοὺς  $20^{\circ}\text{C}$  πρὸς παρασκευὴν τοῦ ἐπιθυμητοῦ ὅγκου τοῦ διαλύματος. Π.χ. ἐὰν ἀπαιτῇται ἡ παρασκευὴ 300 ml κεκορεσμένου διαλύματος εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἐνὸς σώματος, τοῦ ὁποίου ἡ διαλυτότητα εἰς  $20^{\circ}\text{C}$  εὐρίσκεται ἐκ τῶν πινάκων ὅτι εἶναι 10, τὸ βάρος τοῦ σώματος, τὸ ὁποῖον θὰ ζυγισθῇ διὰ

1. "Οση δηλαδὴ εἶναι ἡ διαλυτότης τοῦ σώματος εἰς τοὺς  $20^{\circ}\text{C}$ .

νὰ προστεθῇ εἰς τὰ 300 ml ύδατος, πρέπει νὰ είναι  $\frac{300 \times 10}{100} =$

30 (θεωρητικόν), σύν 5 ἐπὶ πλέον = 35 g.

Τὸ ποτήριον μετὰ τοῦ μείγματος ύδατος - στερεοῦ φέρεται ἐπὶ πλέγματος μετὰ τρίποδος καὶ θερμαίνεται, κατὰ τὰ γνωστά, διὰ μικρᾶς φλογὸς λύχνου Bunsen ὑπὸ ἀνάδευσιν δι' υαλίνου ραβδίου, ἔως ὅτου τὸ προστεθὲν στερεόν σῶμα διαλυθῇ ἢ ἀλλως, παρατείνεται ἡ θέρμανσις μέχρις ἐνάρξεως βρασμοῦ τοῦ διαλύματος. Τὸ προκύψαν διάλυμα ἀφίεται νὰ ψυχθῇ, ὅτε, ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέρθη, τὸ ἐπὶ πλέον διὰ τῆς θερμάνσεως διαλυθὲν ποσὸν ἀποβάλλεται ἐκ νέου, τὸ δὲ ὑπεράνω αὐτοῦ διάλυμα είναι κεκορεσμένον.

Δέον νὰ τονισθῇ ὅτι μόνον διὰ τοῦ ἀνωτέρω τρόπου είναι βέβαιον ὅτι τὸ παρασκευασθὲν διάλυμα είναι ὄντως κεκορεσμένον.

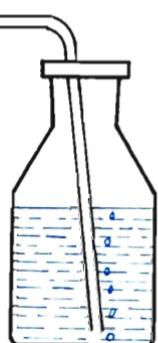
### γ) Κεκορεσμένα διαλύματα ἀερίων.

Τὰ δέρια κατὰ τὸ πλεῖστον παρουσιάζουν μικρὰν διαλυτότητα εἰς τὸ ύδωρ καὶ διὰ τοῦτο συνήθως χρησιμοποιοῦνται ύδατικὰ διαλύματά των κεκορεσμένα.

Ἡ ἔκλυσις ἐνὸς ἀερίου διαλελυμένου εἰς τὸ ύδωρ διευκολύνεται διὰ τῆς θερμάνσεως καὶ τῆς ἀναταράξεως τοῦ διαλύματος, ἀρα ἡ συγκράτησις τοῦ ἀερίου εἰς τὸ διάλυμα ἀπαιτεῖ μικροτέραν θερμοκρασίαν καὶ σχετικὴν ἡρεμίαν τοῦ διαλύματος. Δέον δὲ

νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ διαλυτότης τῶν ἀερίων εἰς ύδωρ αὐξάνεται σημαντικῶς μετὰ τῆς πιέσεως αὐτῶν.

Διὰ τὸν κορεσμὸν ἐνὸς ύγροῦ δι' ἀερίου τὸ τελευταῖον φέρεται εἰς ἐπαφὴν μετὰ τοῦ ύγροῦ, ἔως ὅτου τοῦτο κορεσθῇ, ἥτοι δὲν διαλύει πλέον ἀλλην ποσότητα αὐτοῦ. Πρὸς τοῦτο τὸ ἀέριον διαβιθάζεται ὑπὸ μορφὴν μικρῶν φυσαλλίδων ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ ύγροῦ εύρισκομένης ἐντὸς φιάλης μέσω κεκαμμένου υαλίνου σωλήνος (σχ. 9.2 α).



Σχ. 9.2 α.

Ο κορεσμὸς ἐνὸς διαλύματος δι' ἀερίου δύναται νὰ ἐλεγχθῇ

ώς ἔξης: Διακόπτεται ἡ διαβίβασις τοῦ ἀερίου, ἡ δὲ φιάλη πωματίζεται καλῶς καὶ ἀναταράσσεται. Ἀν τὸ ὑγρὸν ἔχη ἥδη κορεσθῆ ὑπὸ τοῦ ἀερίου, διὰ τῆς ἀναταράξεως ἐκλύεται μέρος αὐτοῦ καὶ αὐξάνει τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου, τὸ δόποιον εύρισκεται ἐντὸς τῆς φιάλης ἄνωθεν τῆς στάθμης τοῦ ὑγροῦ. Τότε, ἀν ἀνοιχθῆ τὸ πῶμα τῆς φιάλης πολὺ βραδέως καὶ μετὰ προσοχῆς, εἰναι καταφανής ἡ πρὸς τὰ ἔξω ἐκλυσίς τοῦ ἀερίου ὑπὸ μορφὴν φυσαλίδων μετοξύ πώματος καὶ χειλέων τῆς φιάλης λόγω τῆς ἐσωτερικῆς ὑπερπιέσεως αὐτοῦ. Ἀντιθέτως, ἀν τὸ ὑγρὸν δὲν ἔχη κορεσθῆ, διαλύεται διὰ τῆς ἀναταράξεως εἰς τὸ ὑγρὸν μέρος τοῦ ἀερίου, τὸ δόποιον εἰναι εἰς τὸ ἄνω μέρος τῆς φιάλης καὶ δημιουργεῖται ὑποπίεσις. Οὕτω κατὰ τὸ προσεκτικὸν ἀνοιγμα τῆς φιάλης παρατηρεῖται ἀντὶ ἐκλύσεως ἀερίου πρὸς τὰ ἔξω εἰσροὴ ἀέρος ἐντὸς τῆς φιάλης.

### δ) Περιεκτικότης συνηθεστέρων διαλυμάτων.

Εἰς τοὺς ἀκολουθοῦντας Πίνακας 9·2·1, 9·2·2, καὶ 9·2·3, περιεκτικότητος τῶν συνηθεστέρων διαλυμάτων ἀναγράφονται ὅλα τὰ στοιχεῖα διὰ τὴν παρασκευὴν ὑδατικῶν διαλυμάτων τῶν ἀναφερομένων σωμάτων.

Διὰ τὰ ἔξ αὐτῶν ὑγρὰ πυκνὰ ἀντιδραστήρια ἀναγράφονται τὰ ε·β. αὐτῶν ὡς καὶ ἡ % κατὰ βάρος περιεκτικότης αὐτῶν, καὶ τοῦτο διὰ τὸν θεωρητικὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ὅγκου αὐτῶν, προκειμένου νὰ παρασκευασθοῦν διαλύματα διαφορετικῆς περιεκτικότητος τῆς ἀναγραφομένης εἰς τὸν Πίνακα. Διὰ τὸν λόγον ἀναφέρεται εἰς τοὺς Πίνακας δι' ὅλα τὰ σώματα δ χημικὸς τύπος καὶ τὸ μοριακὸν βάρος αὐτῶν. Ἐπίσης δι' ὅλα τὰ προκύπτοντα μετὰ τὴν παρασκευὴν των διαλύματα, πλὴν τῶν κεκορεσμένων, ἀναφέρεται ἡ (περίπου) κανονικότης<sup>1</sup> αὐτῶν διὰ τὴν σύγκρισιν τῆς ἰσοδυναμίας τῶν διαλυμάτων.

Τονίζεται ίδιαιτέρως ὅτι ἡ ἐργασία διὰ πυκνῶν δξέων, π.χ.

1. Τὰ περὶ κανονικότητος τῶν διαλυμάτων εἰναι γνωστὰ ἐκ τῆς Χημείας, ἀναφέρονται δὲ ἐν περιλήψει καὶ εἰς τὸ παρὸν βιβλίον [παράγρ. 9.2 (στ.)]. Ἐνταῦθα τονίζεται ἡ ἰσοδυναμία, κατὰ τὰς διαφόρους χημικὰς ἀντιδράσεις κατ' ὅγκον τῶν ἴσης κανονικότητος διαλυμάτων.

ύδροχλωρικοῦ, νιτρικοῦ καὶ ύδροφθορικοῦ, ὡς ἐπίσης καὶ διὰ πυκνῆς ἀμμωνίας, ἡ παρασκευὴ ύδροθείου, χλωρίου, καθὼς καὶ ἡ χρῆσις τοῦ βρωμίου καὶ τοῦ βρωμιούχου ύδατος, πρέπει νὰ λαμβάνουν χώραν ἐντὸς καλῶς λειτουργούντων ἀπαγωγῶν.

### Π Ι Ν Α Ζ 9 . 2 . 1

#### Βοηθητικὸς Πίναξ παρασκευῆς ἀραιῶν δξέων καὶ ἀμμωνίας

Πικνὰ διαλύματα ἀντιδραστηρίων					"Ογκος (ml) πικνοῦ ἀντιδραστηρίου διὰ πατιούνενος διὰ παρασκευὴν 1 λίτρου δρασίου διαλύματος	Κανονικότης δρασίου διαλύματος
"Όνομα ἀντιδραστηρίου	Χημικὸς τύπος	Μοριακὸς βάρος	Ειδικὸς βάρος	Περιεκτικότης % κατὰ βάρος		
"Υδροχλωρικὸν δξὺ	HCl	36,5	1,19	38	162	2N
Νιτρικὸν δξὺ	HNO <sub>3</sub>	63	1,40	67	135	»
Θειϊκὸν δξὺ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	1,84	96	56	»
Φωσφορικὸν δξὺ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	1,69	85	45,5	»
"Υδροφθορικὸν δξὺ	HF (ἢ H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	20,01	1,13	40	Δὲν ἀραιοῦται	
"Οξικὸν δξὺ	CH <sub>3</sub> COOH	60	1,05	99,5	114	2N
"Αμμωνία	NH <sub>3</sub>	17	0,905	27	140	»
"Αμμωνία	NH <sub>3</sub>	17	0,91	24	156	»

#### ε) Μοριακὰ διαλύματα.

Εἰς μερικὰς περιπτώσεις πρὸς διευκόλυνσιν τοῦ ταχέος καθορισμοῦ τοῦ βάρους τῶν ἀντιδραστηρίων ἐκ τοῦ ὄγκου τῶν καταναλισκομένων διαλυμάτων αὐτῶν, χωρὶς τὴν μεσολάβησιν πολλῶν ὑπολογισμῶν, παρασκευάζονται διαλύματα, τὰ ὅποια εἰς 1 λίτρον αὐτῶν περιέχουν ἐν διαλύσει τὸ μοριόγραμμον ἐκάστου ἀντιδραστηρίου. Τὰ διαλύματα αὐτὰ καλοῦνται μοριακὰ καὶ συμβολίζονται διὰ τοῦ γράμματος M (Molar = Μοριακόν). Ἐκτὸς αὐτῶν δύνανται νὰ χρησιμοποιῶνται καὶ διαλύματα μὲ διπλασίαν τῆς ἀνωτέρω συγκεντρώσεως, τὰ διπλασίως μοριακὰ (2M), ἢ καὶ ὑποπολλαπλασίας ἀκόμη συγκεντρώσεως, ὡς τὰ: δέκατο - μοριακὰ (0,1 M), ἑκατοστο - μοριακὰ (0,01 M) κ.ο.κ.

## Π Ι Ν Α Ξ 9 · 2 · 2

**Βοηθητικός πίναξ διὰ παρασκευὴν διαλυμάτων  
στερεῶν χημικῶν ἀντιδραστηρίων**

Χημικά ἀντιδραστήρια			Βάρος (g) ἀντιδράστηρίου ἀπαιτούμενου διὰ παρασκευὴν 1 λίτρου διαλυμάτου	Καυνοικότης διαλυμάτου
Όνομα	Χημικὸς τύπος	Μοριακὸν βάρος		
Αμμώνιον ἀνθρακικὸν	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96,09	96,1	2N
Αμμώνιον δξαλικὸν	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	142,12	35,5	N/2
Αμμώνιον χλωριοῦχον	$\text{NH}_4\text{Cl}$	53,50	107,0	2N
Ἀργιλίου - καλίου στυπτηρία	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	474,40	79,1	N/2
Ἀργυρος νιτρικός	$\text{AgNO}_3$	169,89	17,0	N/10
Ἀσβέστιον χλωριοῦχον	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219,1	109,5	N
Βάριον χλωριοῦχον	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244,31	122,2	N/2
Βισμούθιον νιτρικὸν <sup>1</sup>	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	484,11	80,7	»
Κάδμιον θειικὸν	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	769,56	64,1	»
Κάλιον ἀρσενικικὸν	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	180,17	30,0	»
Κάλιον διχρωμικὸν	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,22	49,1	N
Κάλιον θειοκυανιοῦχον	KCNS	97,19	48,9	N/2
Κάλιον ιωδιοῦχον	KJ	166,01	83,1	»
Κάλιον κυανιοῦχον <sup>2</sup>	KCN	65,12	32,6	»

(Συνεχίζεται)

1. Ἡ διάλυσις τοῦ ἄλατος τούτου ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης πρὸ τῆς τελικῆς ἀραιώσεως τοῦ διαλύματος καὶ δὲλιγού πυκνοῦ νιτρικοῦ δέξεος τόσου, ὡστε νὰ μὴ σχηματίζεται τελικῶς ἀδιάλυτον σῶμα.

2. Τὸ σῶμα τοῦτο εἶναι λίαν ἐπικίνδυνον, διότι διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἐπ' αὐτοῦ οἰουδήποτε δέξεος διασπᾶται ὑπὸ ἔκλυσιν ἀερίου ὑδροκυανίου ( $\text{HCN}$ ), ἵσχυροτάτου δηλητηρίου. Δι' αὐτὸ δέπαιτεῖται μεγάλη προσοχὴ κατὰ τὴν χρῆσιν του, ἢτοι τὰ διαλύματα, εἰς τὰ δόποια θὰ προστεθῆ, πρέπει νὰ μὴ περιέχουν καθόλου δέξεα. Ἐπίσης ἡ ἀπόρριψις μετὰ τὴν χρῆσιν ύγρων, τὰ δόποια περιέχουν κυανιοῦχα ἄλατα, πρέπει νὰ γίνη εἰς λεκάνας ἀποχετεύσεως, δῆπου δὲν ἔχουν προηγουμένως ἀπορριφθῆ δέξεα, καὶ ἐν πάσῃ

(Συνέχεια ἐκ τοῦ Πίνακος 9 · 2 · 2)

Κάλιον νιτρώδες	$\text{KNO}_3$	85,16	85,2	N
Κάλιον σιδηροκυανιούχον	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422,41	105,7	»
Καλίου ύδροξείδιον	KOH	56,11	112,2	2N
Κασσίτερος διχλωριούχος <sup>1</sup>	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225,65	113,0	N
Κοβάλτιον νιτρικόν	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,05	145,6	»
Μαγνήσιον θειικόν	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,50	123,3	»
Μαγγάνιον θειικόν	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	223,12	55,8	N/2
Μόλυβδος δξικός	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379,35	189,5	N
Νάτριον άνθρακικόν	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106,00	106,0	2N
Νάτριον βρωμιούχον	$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	138,94	69,5	N/2
Νάτριον θειοθειικόν	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,19	124,1	»
Νάτριον νιτρώδες	$\text{NaNO}_3$	69,00	69,0	N
Νάτριον δξικόν	$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136,09	136,1	»
Νατρίου ύδροξείδιον	NaOH	40,00	80,0	2N
Νάτριον ύποχλωριώδες	NaOCl	74,45	37,2	N
Νάτριον φωσφορικόν	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	358,16	119,4	»
Νάτριον χλωριούχον	NaCl	58,45	58,5	»
Νικέλιον θειικόν	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280,86	70,2	N/2
Σίδηρος τριχλωριούχος	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,32	90,1	N
‘Υδράργυρος (I) νιτρικός	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	561,27	280,6	»
‘Υδράργ. (II) χλωριούχος <sup>2</sup>	HgCl <sub>2</sub>	271,52	67,9	N/2
Χαλκός θειικός	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,69	62,5	»
Χρωμίου - καλίου στυ- πτηρία	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	499,43	83,3	»
Ψευδάργυρος θειικός	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,56	71,9	»

περιπτώσει νά άφεθη νά ρεύσῃ ἐν συνεχείᾳ ίκανός δγκος ύδατος πρὸς ἀπο-  
μέκρυνσιν τῶν διαλυμάτων αὐτῶν.

1. Τὸ σῶμα τοῦτο διασπᾶται ὑπὸ τοῦ ύδατος, δτε σχηματίζεται λευ-  
κόν ἀδιάλυτον βασικόν ἀλας. Δι' αὐτὸν πρὸς παρασκευὴν τοῦ διαλύματος τοῦ  
χλωριούχου κασσίτερου, ἀντὶ νά διαλυθῇ τὸ ἀλας εἰς ύδωρ, διαλύεται εἰς  
ἀραιωμένον ύδροχλωρικόν δξύ, περιεκτικότητος 40 %, κατ' δγκον εἰς πυκνὸν  
ύδροχλωρικόν δξύ (τῆ βοηθείᾳ ἐλαφρᾶς θερμάνσεως).

2. Ἀπαιτεῖται προσοχὴ κατὰ τὴν χρῆσιν τοῦ σώματος τούτου, διότι  
ἐσωτερικῶς λαμβανόμενον ἀποτελεῖ ισχυρότατον δηλητήριον. Είναι τὸ κοινῶς  
λεγόμενον σουμπλιμέ.

## Π Ι Ν Α Ξ 9 · 2 · 3

**Βοηθητικός πίναξ παρασκευής κεκορεσμένων διαλυμάτων  
ώρισμένων άντιδραστηρίων<sup>1</sup>**

Όνομα	Χημικός τύπος	Περιεχόμενον βάρους (g) εις 100 g κεκορεσμένου διαλύματος (15° C) εις υδωρ	Άπαιτούμενον βάρος εις g διάτην παρασκευήν 100 g κεκορεσμένου διαλύματος
"Ασβέστιον θειικόν (γύψος) <sup>2</sup>	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,26	1
"Ασβεστίον ύδροξείδιον <sup>3</sup>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,17	0,5—1
Βαρίον ύδροξείδιον <sup>3</sup>	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5,95	7
"Υδρόθειον <sup>4</sup>	$\text{H}_2\text{S}$	0,48	
"Υδωρ βρωμιοῦχον <sup>5</sup>	$\text{Br}_2$	3,66	4—5
"Υδωρ χλωριοῦχον <sup>4</sup>	$\text{Cl}_2$	0,73	

στ) *Κανονικά διαλύματα.*

'Ως είναι γνωστὸν ἐκ τῆς Χημείας, κανονικὸν διάλυμα μιᾶς ούσίας λέγεται τὸ διάλυμα, τὸ δόποῖον εἰς 1 λίτρον αὐτοῦ (1000 ml) περιέχει 1 γραμμοῖσοδύναμον τοῦ δρῶντος συστατικοῦ τῆς

1. Τὰ άντιδραστήρια αύτὰ λόγω τῆς μικρᾶς διαλυτότητός των χρησιμοποιοῦνται ώς κεκορεσμένα.

2. Τὸ διάλυμα τοῦτο μετὰ τὴν παρασκευήν του [παράγρ. 9 · 2 (β)] διηθεῖται [παράγρ. 10 · 3 (α)].

3. Τὰ διαλύματα αύτὰ μετὰ τὴν παρασκευήν των καὶ διήθησιν ώς εἰς περίπτωσιν 2, πρέπει νὰ προφυλάσσωνται ἀπὸ τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακοῦ τῆς ἀτμοσφαίρας, διότι τὸ ἀπορροφοῦν καὶ σχηματίζουν ἀδιάλυτα ἀνθρακικὰ ἄλατα.

4. Τὸ ύδροθειον καὶ τὸ χλώριον παρασκευάζονται ίδιαιτέρως εἰς ἀντιστοίχους συσκευάς [παράγρ. 13 · 2 (β) καὶ 13 · 2 (ε)] καὶ ἔκαστον τῶν παραγομένων ἀερίων διαβιβάζεται ἐντὸς ὑδατος μέχρι κορεσμοῦ τοῦ τελευταίου [παράγρ. 9 · 2 (γ)].

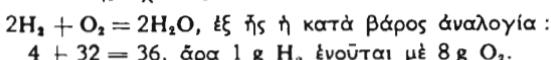
5. 4 ἑως 5 g ή 1 ἑως 2 ml τοῦ ύγρου βρωμίου προστίθενται (ἐντὸς διπαγωγοῦ καλῶς λειτουργοῦντος) κατ' εύθεταν εἰς 100 ml ὑδατος ἐντὸς φιάλης καλῶς πωματιζομένης, ή δόποία μετὰ τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ πώματος ἀναταράσσεται καλῶς.

ούσίας. Γραμμοϊσοδύναμον δὲ ένδος σώματος είναι τὸ βάρος αύτοῦ εἰς γραμμάρια, τὸ δποῖον δύναται νὰ ἀντικατασταθῇ εἰς μίαν ένωσιν ἢ νὰ ένωθῇ μὲ 1 g ύδρογόνου (ἢ καὶ μὲ 8 g δξυγόνου<sup>1</sup>). Τὰ κανονικὰ διαλύματα συμβολίζονται διὰ τοῦ γράμματος N (Normal = Κανονικόν).

Ἐκτὸς αύτῶν χρησιμοποιοῦνται καὶ διαλύματα μέχρι πενταπλασίας τῆς ἀνωτέρω συγκεντρώσεως, ὡς τά: διπλασίως κανονικὰ (2N), τριπλασίως κανονικὰ (3N), ... πενταπλασίως κανονικὰ (5N). Ἀκόμη, καὶ συνηθέστερον, χρησιμοποιοῦνται διαλύματα μὲ ύποπολλαπλασίαν συγκέντρωσιν τῶν κανονικῶν, ὡς τά: δέκατο - κανονικὰ (0,1 N ἢ N/10), τὰ ἑκατοστο - κανονικὰ (0,01 N ἢ N/100) καὶ τὰ χιλιοστο - κανονικὰ (0,001 N ἢ N/1000). Τὰ διαλύματα αύτὰ περιέχουν εἰς ἐν λίτρον αύτῶν διαλελυμένην πολλαπλασίαν ἢ ύποπολλαπλασίαν ἀντιστοίχως ποσότητα τῆς τῶν κανονικῶν διαλυμάτων. Π.χ. διάλυμα 0,5 N ἢ N/2 (ἡμισυ - κανονικὸν) μιᾶς ένώσεως περιέχει εἰς 1 λίτρον αύτοῦ τὸ ἡμισυ τοῦ βάρους τῆς ένώσεως, τὴν δποίαν θὰ περιεῖχε τὸ κανονικὸν διάλυμα αύτῆς.

Είναι τεραστία ἡ χρησιμότης τῶν κανονικῶν διαλυμάτων, ίδιως διὰ τὰς δγκομετρικὰς ἀναλύσεις. Καὶ τοῦτο διότι, ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέρθη, είναι κατὰ τοιοῦτον τρόπον θεωρητικῶς ύπολογισμένη ἡ περιεκτικότης των, ὥστε τὰ διαλύματα ἵσης κανονικότητος νὰ είναι μεταξύ των ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ἰσοδύναμα. Τοῦτο σημαίνει ὅτι αύτὰ ἀντιδροῦν κατὰ τὰς διαφόρους μεταξύ των χημικὰς δράσεις ἀκριβῶς κατ' ἵσους δγκους, χωρὶς νὰ περισσεύῃ ἀντιδραστήριον οὔτε ἐκ τοῦ ένός, οὔτε ἐκ τοῦ ἄλλου διαλύματος. Π.χ. 7,35 ml ένδος N/10 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δξέος ἔξουδετερώνονται ἀκριβῶς ύπὸ 7,35 ml διαλύματος N/10 ύδροξειδίου τοῦ νατρίου ἢ καὶ οἰασδήποτε ἄλλης βάσεως τῆς αύτῆς κανονικότητος N/10. Ἀκόμη τὰ ἴδια 7,35 ml τοῦ N/10 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δξέος ἔξουδετερώνονται ύπὸ ἀκριβῶς 73,5 ml διαλύματος.

1. Τὰ 8 g δξυγόνου ἀποτελοῦν τὸ γραμμοϊσοδύναμον αύτοῦ, δπως εὐκόλως προκύπτει ἐκ τῆς σχέσεως :



τος N/100 οιασδήποτε βάσεως, έστω π.χ. ύδροξειδίου τοῦ βαρίου, Ba(OH)<sub>2</sub>, κ.ο.κ. 'Η ίσοδυναμία αὗτη τῶν ιστης κανονικότητος διαλυμάτων ισχύει δι' ὅλας τὰς μεταξύ των χημικάς δράσεις.

Κατωτέρω παρέχονται παραδείγματα ύπολογισμοῦ τοῦ γραμμοϊσοδυνάμου διαφόρων σωμάτων, τὸ δποῖον πρέπει νὰ περιέχεται εἰς 1 λίτρον κανονικοῦ διαλύματος αὐτοῦ.

### 1) Ὁξέων.

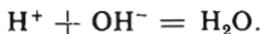
Εἰς τὰ δέξα, δποῦ δρῶν συστατικὸν αὔτῶν εἰναι τὸ περιεχόμενον ύδρογόνον, τὸ γραμμοϊσοδύναμον αὐτῶν εἰναι τὸ μοριόγραμμόν<sup>1</sup> των διηρημένον διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων ύδρογόνου, τὰ δποῖα περιέχονται εἰς τὸ μόριον. Οὕτω διὰ τὸ ύδροχλωρικὸν δξύ, HCl, M.B. 36,5, τὸ γραμμοϊσοδύναμον θὰ εἰναι:

$$\frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ g.}$$

Διὰ τὸ θειικὸν δξύ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, M. B. 98, τὸ γραμμοϊσοδύναμον θὰ εἰναι:  $\frac{98}{2} = 49 \text{ g.}$

### 2) Βάσεων.

Αἱ βάσεις δροῦν διὰ τῶν ριζῶν ύδροξυλίου (OH), ἐκάστη τῶν δποίων δύναται νὰ ἔνωθῇ μὲ 1 g ύδρογόνου, ὡς δεικνύει ἡ ἔξισωσις:



"Αρα τὸ γραμμοϊσοδύναμον τῶν βάσεων περιέχει ἐν ύδροξύλιον καὶ ίσοῦται πρὸς τὸ μοριόγραμμον αὐτῶν διηρημένον διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριον αὐτῶν ριζῶν ύδροξυλίου. Π.χ. τοῦ ύδροξειδίου τοῦ νατρίου, NaOH, M. B. 40, τὸ γραμμοϊσοδύναμον θὰ εἰναι

$$\frac{40}{1} = 40, \text{ κ.ο.κ.}$$

### 3) Ἀλάτων (μὴ δξειδωτικῶν ἢ ἀναγωγικῶν).

Εἰς τὰς ἔνώσεις αὗτάς, τῶν δποίων ἢ δρᾶσις δφείλεται εἰς

1. 'Υπενθυμίζεται δτι μοριόγραμμον ἐνδς σώματος εἰναι τὸ μοριακὸν αὐτοῦ βάρος ἐκπεφρασμένον εἰς γραμμάρια.

τὰ κατιόντα τῶν μετάλλων<sup>1</sup>, τὸ γραμμοῖσοδύναμον αὐτῶν εύ-ρισκεται διὰ τῆς διαιρέσεως τοῦ μοριακοῦ βάρους των διὰ τοῦ σθένους δλων τῶν ἀτόμων τοῦ μετάλλου, τὰ δποῖα περιέχονται εἰς τὸ μόριον. Π.χ. τὸ γραμμοῖσοδύναμον τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , M. B. 249,74 είναι  $\frac{249,74}{2} = 124,87$  g, διότι δ χαλ-κός εἰς τὴν ἔνωσιν αὐτὴν είναι δισθενής. Τὸ δὲ γραμμοῖσοδύναμον τοῦ θειικοῦ ἀργιλίου,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , M.B. 668,4 είναι  $\frac{668,4}{6} = 11,4$  g, διότι εἰς τὸ μόριον αὐτοῦ ὑπάρχουν 2 ἄτομα Al, ἕκαστον τῶν δποίων ἔχει σθένος 3 ἥτοι  $2 \times 3 = 6$ .

#### 4) Σωμάτων δξειδωτικῶν - ἀναγωγικῶν.

Ἡ δρᾶσις τῶν σωμάτων αὐτῶν ὀφείλεται εἰς τὴν ίκανότη-τά των νὰ προκαλοῦν, ὑπὸ ὡρισμένας συνθήκας, ἄλλα ἐξ αὐτῶν δξείδωσιν καὶ ἄλλα ἀναγωγήν<sup>2</sup>.

Διὰ μὲν τὰ δξειδωτικὰ σώματα τὸ γραμμοῖσοδύναμον είναι τὸ βάρος αὐτῶν, τὸ δποῖον παρουσιάζει τὴν ίδίαν δξειδωτικήν ίσχύν πρὸς τὴν παρουσιαζομένην ὑπὸ τοῦ γραμμοῖσοδυνάμου τοῦ δξυγόνου, διὰ δὲ τὰ ἀναγωγικὰ σώματα τὸ βάρος αὐτῶν, τὸ δποῖον παρουσιάζει τὴν αὐτὴν ἀναγωγικήν ίσχύν πρὸς τὸ γραμ-μοῖσοδύναμον τοῦ ὑδρογόνου (ἥτοι πρὸς 1 g ὑδρογόνου).

Οὔτω π.χ. γραμμοῖσοδύναμον τοῦ διχρωμικοῦ καλίου,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , M.B. 294,5, δρῶντος ὡς δξειδωτικοῦ μέσου, είναι τὸ 1/6 τοῦ M.B. αὐτοῦ, ἥτοι  $\frac{294}{6} = 49,1$  g. Διότι τὸ ποσὸν αὐτὸ παρέχει τὴν ίδίαν δξειδωτικήν ίσχύν, τὴν δποίαν παρέχει 1 γραμ-μοῖσοδύναμον (ἥτοι 8 g) δξυγόνου. Π.χ. ἡ δξείδωσις 55,84 g σιδή-ρου δισθενοῦς ( $\text{Fe}^{++}$ ) πρὸς τρισθενῆ ( $\text{Fe}^{+++}$ ) δύναται νὰ γίνη εἴτε ὑπὸ 8 g δξυγόνου εἴτε ὑπὸ 49,1 g διχρωμικοῦ καλίου, ὑπὸ ὡρι-σμένας φυσικὰ διὰ κάθε περίπτωσιν συνθήκας. Σημειωτέον δὲ ὅτι

1. Ὁταν ἡ δρᾶσις τῶν ἀλάτων ὀφείλεται εἰς τὰ ἀνιόντα αὐτῶν, τόσον τὸ σκεπτικὸν ὅσον καὶ δ ὑπολογισμὸς τῶν γραμμοῖσοδυνάμων είναι παρόμοιοι ὡς τῶν κατιόντων.

2. Τὰ φαινόμενα αὐτὰ θεωροῦνται γνωστὰ ἐκ τῆς Χημείας.

διὰ τὸ αὐτὸν ὡς ἄνω σῶμα, τὸ διχρωμικὸν κάλιον,  $K_2Cr_2O_7$ , ὅταν δὲν δρᾶ ὁξειδωτικῶς ἀλλὰ διὰ τῶν κατιόντων τοῦ καλίου, τὸ γραμμοῖσοδύναμον, ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὴν παράγραφον 9·2 (στ) 3 θὰ εἴναι  $\frac{M.B.}{2}$ :

$$\text{ἡτοι } \frac{294,5}{2} = 147,25 \text{ g.}$$

## Π Ι Ν Α Ζ 9·2·4

## Βοηθητικὸς πίναξ διὰ τὴν παρασκευὴν κανονικῶν διαλυμάτων

Χημικά άντιδραστήρια			Τελικά διαλύματα	
Όνομα	Χημικός τύπος	Μοριακὸν βάρος	Βάρος εἰς (g) ἀντιδραστηρίου διὰ τὴν παρασκευὴν 1 λιτροῦ διαλυμάτου	Κανονικοῦ της διαλύματος
‘Υδροχλωρικὸν δέξιον	HCl	36,47	36,47	N
‘Υδροχλωρικὸν δέξιον	HCl	36,47	3,647	N/10
Θειικὸν δέξιον	$H_2SO_4$	98,08	4,904	»
‘Υδροξείδιον τοῦ καλίου <sup>1</sup>	KOH	56,11	5,611	»
‘Υδροξείδιον τοῦ νατρίου <sup>1</sup>	NaOH	40,00	4,00	»
‘Υπερμαγγανικὸν κάλιον	$KMnO_4$	158,04	3,161	»
‘Οξαλικὸν δέξιον	$COOH$   $COOH \cdot 2H_2O$	126,07	6,31	»
‘Ιώδιον	$I_2$	253,84	12,691	»
Θειοθειικὸν νάτριον	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,19	24,819	»
‘Αργυρος νιτρικὸς	AgNO <sub>3</sub>	169,89	16,989	»
Θειοκυανιοῦχον ἀμμώνιον	NH <sub>4</sub> SCN	76,13	7,613	»
Βρωμικὸν κάλιον	KBrO <sub>3</sub>	167,02	2,784	»
Διχρωμικὸν κάλιον	$K_2Cr_2O_7$	294,22	4,91	»

1. Διὰ τῶν ἀντιδραστηρίων αὐτῶν παρασκευάζονται ἐκτὸς τῶν ύδατικῶν καὶ διαλύματα εἰς οἰνόπνευμα (οἰνοπνευματικά).

Εις τὸν Πίνακα 9·2·4 παρέχονται τὰ ἀπαιτούμενα βάρη διὰ τὸν σχηματισμὸν κανονικῶν διαλυμάτων, ὡς αὐτὰ χρησιμοποιοῦνται κυρίως εἰς τὰς ὁγκομετρικὰς ἀναλύσεις, δίδεται δὲ καὶ τὸ ἀντίστοιχον ἐκάστοτε μοριακὸν βάρος. Πλὴν ὅμως, λόγω τῆς ἀπαιτουμένης μεγάλης ἀκριβείας, τὰ διαλύματα αὐτὰ ὑποβάλλονται εἰς ίδιαιτέραν ἔκαστον, μετὰ τὸν σχηματισμὸν του, χημικὴν ἀνάλυσιν, πρὸς καθορισμὸν τῆς ἀκριβοῦς περιεκτικότητός των.

’Ακόμη, διὰ μερικὰ ἔξ αὐτῶν ἀπαιτεῖται εἰδικὸς τρόπος διαλύσεως, ὅπως εἶναι τὰ N/10 διαλύματα Ιωδίου, ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ θειοθειικοῦ νατρίου. Διὰ δὲ τὸ ὑδροχλωρικὸν καὶ θειικὸν ὁξὺ χρησιμοποιεῖται ὥρισμένος ἔξ ἐκάστου ὅγκος (ἐκ τῶν πυκνῶν διαλυμάτων αὐτῶν) περιέχων τὸ εἰς τὸν Πίνακα ἀναφερόμενον βάρος καθαροῦ ἀντιδραστηρίου.

”Ολα τὰ ἀνωτέρω θὰ ἀναγραφοῦν λεπτομερῶς εἰς τὸ περὶ ’Ογκομετρίας κεφάλαιον τοῦ Β' μέρους τοῦ παρόντος βιβλίου.

### ζ) Ἐμπειρικὰ διαλύματα.

”Υπάρχουν ἀρκεταὶ περιπτώσεις, ὅπου ἡ περιεκτικότης τῶν διαλυμάτων καθορίζεται ὅχι ἐπὶ θεωρητικῆς βάσεως, ἀλλὰ ἀντιθέτως ἐπὶ πρακτικῆς, ὥστε ἐπὶ μετρήσεων διὰ τῆς χρήσεως τῶν διαλυμάτων αὐτῶν νὰ παραλείπεται οἰοσδήποτε ὑπολογισμός.

Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἐὰν ἡ περιεκτικότης ἐνὸς διαλύματος δι’ ἐκαστον ml αὐτοῦ ἀντιστοιχῇ εἰς ὥρισμένον μέγεθος (συνήθως εἰς τὴν μονάδα) ἐνὸς συστατικοῦ, τὸ ὅποιον πρέπει δι’ αὐτοῦ νὰ προσδιορισθῇ. Π.χ. κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σκληρότητος τοῦ ὄδατος (ἥτοι τῶν περιεχομένων ἐν διαλύσει ἀλάτων ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου) δι’ ἐνὸς διαλύματος ἀντιδραστηρίου, δύναται ἡ περιεκτικότης τοῦ διαλύματος αὐτοῦ νὰ ἀντιστοιχῇ εἰς 1 βαθμὸν σκληρότητος ὄδατος δι’ ὥρισμένον ὅγκον αὐτοῦ. Τότε, ἀν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν καταναλωθοῦν ἔστω 20,5 ml ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου, ἡ σκληρότης τοῦ ὄδατος εἶναι 20,5 βαθμῶν σκληρότητος (ἄνευ ἄλλου ὑπολογισμοῦ). Τὰ διαλύματα αὐτὰ καλοῦνται ἐμπειρικά.

η) Διαλύματα εἰς όργανικούς διαλύτας.

Διὰ τὰ διαλύματα αὐτὰ ίσχύουν ὅλα ὅσα καὶ διὰ τὰ ἀντίστοιχα ὑδατικὰ διαλύματα ἔχουν προηγουμένως ἀναφερθῆ.

Γενικὴ παρατήρησις εἶναι ὅτι ἡ διαλυτότης τῶν ἀνοργάνων ἐνώσεων εἰς τοὺς όργανικούς διαλύτας εἶναι σχετικῶς περιορισμένη, ἀντιθέτως πρὸς ὅ,τι συμβαίνει εἰς τὰ όργανικὰ σώματα, τὰ περισσότερα τῶν ὅποιών διαλύονται εἰς τοὺς όργανικούς διαλύτας καὶ ὅχι εἰς τὸ ὕδωρ.

Τονίζεται καὶ πάλιν, ὅτι μεγάλη προσοχὴ πρέπει νὰ δίδεται κατὰ τὴν θέρμανσιν αὐτῶν, διότι ἔχουν κατὰ τὸ πλεῖστον χαμηλὸν σ. ζ. (κάτω τῶν  $100^{\circ}$  C) καὶ εἶναι σώματα λίαν εὔφλεκτα. Οθεν ἡ θέρμανσις αὐτῶν πρέπει νὰ γίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἡλεκτρικοῦ [σχ. 7·2β (β)].

θ) Ρυθμιστικὰ διαλύματα.

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις χημικῶν διεργασιῶν εἶναι ἀπαραίτητον εἰς ἐν διάλυμα, ὅπως ἡ ίσχύς τῆς δέγυτητος ἢ τῆς ἀλκαλικότητος αὐτοῦ ἔχῃ ώρισμένην τιμήν, δηλαδὴ ώρισμένον pH<sup>1</sup>.

1. Τὸ σύμβολον αὐτό, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Χημείας, χρησιμοποιεῖται διὰ νὰ ἐκφράζῃ τὸ μέτρον τῆς ἐνεργοῦ δέγυτητος τοῦ διαλύματος καὶ Ισοῦται πρὸς τὸν ἀρνητικὸν δεκαδικὸν λογάριθμον τῆς συγκεντρώσεως τῶν ίόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος,  $[H^+]$ , ἢτοι  $pH = -\log [H^+]$ . Αἱ τιμαί, τὰς δόποιας δύνανται νὰ λάβῃ τὸ pH, κυμαίνονται ἀπὸ 0 ἕως 14. Κατωτέρω δίδεται πίναξ ἀντίστοιχίας συγκεντρώσεως κατιόντων ὑδρογόνου διαλυμάτων ὑδροχλωρικοῦ δέέος καὶ ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου, καὶ τιμῶν τοῦ pH αὐτῶν.

Διαλύματα	$[H^+]$	pH	Ἀντίδρασις
1N HCl	$10^{-1}$	0	Ισχυρῶς δξινος
N/10 HCl	$10^{-2}$	1	
N/100 HCl	$10^{-3}$	2	
N/1000 HCl	$10^{-4}$	3	
H <sub>2</sub> O	$10^{-7}$	7	οὐδετέρα
N/100 NaOH	$10^{-12}$	12	Ισχυρῶς ἀλκαλική
N/10 NaOH	$10^{-13}$	13	
1N NaOH	$10^{-14}$	14	

Σημ. Διὰ pH 4 ἕως 7 ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀσθενῶς δξινος καὶ διὰ pH 7 ἕως 11 εἶναι ἀσθενῶς ἀλκαλική.

‘Η ἀπαιτουμένη δὲ μεταβολὴ τοῦ pH τῶν διαλυμάτων, μέχρις ὅτου τὰ διαλύματα ἀποκτήσουν τὴν ἐπιθυμητὴν τιμὴν, ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν λεγομένων ρυθμιστικῶν διαλυμάτων.

’Αποδεικνύεται θεωρητικῶς ὅτι διαλύματα μειγμάτων ἀσθενῶν δξέων μετὰ ἀλάτων τῶν ίδιων δξέων, π.χ. δξικοῦ δξέος μετὰ δξικοῦ νατρίου,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  καὶ  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , δύνανται προστιθέμενα εἰς δξινα διαλύματα νὰ ἐλαττώσουν τὴν ἐνεργὸν δξύτητα, ἥτοι νὰ αὐξήσουν τὸ pH αὐτῶν.

’Ακόμη, δι’ ὑπολογισμοῦ τῆς ἀπαιτουμένης ποσότητος τοῦ ἀλατος, δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν διαλύματα τῆς ἐπιθυμητῆς ἐκάστοτε τιμῆς pH. Τὰ διαλύματα αὐτὰ προστιθέμενα εἰς διαλύματα διαφορετικῆς ἐνεργοῦ δξύτητος προσδίδουν εἰς τὰ τελευταῖα τὴν ίδιαν αὐτῶν τιμὴν pH, ἡ δποία παραμένει σταθερά, ἔστω καὶ δι’ ἀραιώσεως τῶν διαλυμάτων αὐτῶν. Τὰ διαλύματα αὐτὰ λέγονται, ὡς ἡδη ἔγραφη, ρυθμιστικά, ἀρκεῖ δὲ ἡ προσθήκη 3 ἔως 5 ml ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν διὰ τὴν ρύθμισιν εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν τιμὴν τοῦ pH ἐνὸς διαλύματος δγκου 100 ἔως 150 ml.

’Η ίκανότης τῶν ρυθμιστικῶν διαλυμάτων διὰ τὴν ρύθμισιν τοῦ pH ἐνὸς διαλύματος δὲν εἰναι ἀπεριόριστος, καὶ προϋποθέτει ὅτι τὰ πρὸς ρύθμισιν διαλύματα δὲν εἰναι ἐντόνως δξινα ἡ ἐντόνως ἀλκαλικά. Εἰς ἀντιθέτους περιπτώσεις περιορίζεται ἡ μὲν μεγάλη δξύτης τοῦ διαλύματος διὰ προσθήκης βάσεως τινός, ἡ δὲ μεγάλη ἀλκαλικότης διὰ προσθήκης δξέος καὶ ἐπακολουθεῖ ἡ ρύθμισις τοῦ pH τοῦ προκύπτοντος διαλύματος διὰ προσθήκης τοῦ καταλλήλου ρυθμιστικοῦ διαλύματος.

’Ἐνώσεις χρησιμοποιούμεναι διὰ τὴν παρασκευὴν ρυθμιστικῶν διαλυμάτων διαφόρων τιμῶν pH εἰναι δργανικὰ δξέα μετὰ τῶν διὰ καλίου καὶ νατρίου ἀλάτων των, μονόδξινα καὶ δισόδξινα φωσφορικὰ ἀλατα, ἀμμωνία καὶ χλωριοῦχον ἀμμώνιον κ.ἄ. (Πίναξ IV εἰς τὸ τέλος τοῦ βιβλίου).

### 9 · 3 Ἀσκήσεις.

Αἱ κυρίως ἐργαστηριακαὶ ἀσκήσεις ἀρχίζουν ἐκ τῆς παρασκευῆς διαλυμάτων. Διότι ἡ παρασκευὴ αὗτη περιλαμβάνει τὴν ἔξασκησιν εἰς τὴν χρῆσιν τοῦ ὑδροβολέως, εἰς τὴν ζύγισιν (εἰς φαρμακευτικόν, εἰς τὴν ἀρχήν, ζυγόν), εἰς τὴν μέτρησιν δγκων ὑγρῶν διὰ τῶν κυλινδρων καὶ εἰς ἐνδεχομένην

θέρμανσιν τῶν διαλυμάτων. Οὕτω συνιστᾶται ἡ παρασκευὴ ὑπὸ ἐνὸς ἑκάστου ἀσκούμενου ἀνὰ 200 ml ἐνὸς ἑκάστου τῶν κάτωθι ἀντιδραστηρίων:

'Αραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος	} κατὰ τὰς δδηγίας τοῦ Πίνακος 9·2·1
» νιτρικοῦ                  »	
» θειικοῦ                  »	

ἀραιῖς ἀμμωνίας

'Ομοίως ἀραιοῦ ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου ἡ ὑδροξειδίου τοῦ καλίου κατὰ τὰς δδηγίας τοῦ Πίνακος 9·2·2. Τὰ ἀνωτέρω ἀντιδραστήρια θὰ παραμείνουν δι' ἀτομικήν χρῆσιν ἐνὸς ἑκάστου ἀσκούμενου.

'Εκ τῶν λοιπῶν ἀντιδραστηρίων μικροτέρας καταναλώσεως τῶν προηγουμένων ἀπαιτοῦνται περίπου ἀνὰ 200 ml δι' δμάδα 20 ἀσκούμενων, δύναται δὲ νὰ ἀνατεθῇ ἡ παρασκευὴ των κατὰ τὰς δδηγίας τοῦ Πίνακος 9·2·2 εἰς ἑκάστην δμάδα (1 ἔως 2 ἀντιδραστήρια δι' ἑκάστου ἀσκούμενον). Τὰ ἀπαιτούμενα γενικά ταῦτα ἀντιδραστήρια διὰ τὰς ἀσκήσεις, αἱ δποιαὶ θὰ ἀκολουθήσουν εἰναι τὰ κάτωθι:

νιτρικὸς ἀργυρος	θειικὸς χαλκὸς
διχρωμικὸν κάλιον	στυπτηρία ἀργιλίου (ἢ θειικὸν ἀργίλιον)
Ιωδιοῦχον κάλιον	χλωριοῦχον βάριον
σιδηροκυανιοῦχον κάλιον	δξαλικὸν ἀμμώνιον
θειικὸν μαγγάνιον	χλωριοῦχον ἀμμώνιον
θειικὸν μαγνήσιον	ἀνθρακικὸν νάτριον
δξικὸς μόλυβδος	διχλωριοῦχος ὑδράργυρος
φωσφορικὸν νάτριον	διχλωριοῦχος κασσίτερος.
τριχλωριοῦχος σίδηρος	

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 10

### ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΙΣ - ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΓΡΟΥ

#### 10.1 Γενικαὶ ἀρχαὶ.

Μία τῶν θεμελιωδῶν χημικῶν διεργασιῶν εἰναι ἡ μετατροπὴ μιᾶς ούσίας, ἡ δόποια εύρισκεται διαλελυμένη εἰς ἐν διάλυμα, εἰς ἄλλην ούσίαν ἀδιάλυτον. Ἡ διεργασία αὕτη καλεῖται καταβύθισις (ἢ καὶ καθίζησις) καὶ ἐπιτυγχάνεται συνήθως διὰ προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα ἐνὸς ἄλλου διαλύματος (τοῦ ἀντιδραστηρίου), τὸ δὲ ἀδιάλυτον σῶμα, τὸ δόποιον σχηματίζεται, λέγεται ἵζημα ἢ ὑπόστημα.

Διὰ τῆς καταβυθίσεως ἐπιδιώκεται εἰς τῶν δύο κατωτέρω σκοπῶν:

1) Ὁ ποιοτικὸς ἔλεγχος τοῦ διαλύματος, δηλαδὴ ἡ ἔξετασις τοῦ διαλύματος ἂν περιέχῃ ώρισμένα σώματα. Τοῦτο γίνεται διὰ προσθήκης ἐνὸς ἀντιδραστηρίου εἰς τὸ διάλυμα, δόποτε παρατηρεῖται ἂν σχηματίζεται ἡ ὅχι ἵζημα. Εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ σχηματισμοῦ ἵζηματος ἔξετάζονται αἱ ἰδιότητες αὐτοῦ, ὡς τὸ χρῶμα του, ποῦ διαλύεται κ. ἄ.

'Εξ αὐτῶν συμπεραίνεται ἂν εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα ὑπάρχει ἐν ἥ ἄλλῳ σῶμα.

Αἱ ἐργασίαι αὐταὶ ἐκτελοῦνται ἐντὸς δοκιμαστικῶν σωλήνων (σχ. 2·1γ), ὅπου ὅγκος 1 ἔως 3 ml ἐκάστου διαλύματος ἐκ τῶν παρασκευαζομένων κατὰ τὰς ὀδηγίας τῶν Πινάκων 9·2·1, 9·2·2 καὶ 9·2·3, εἰναι ἀρκετὸς διὰ τὴν δημιουργίαν ἵζηματος. Τὸ ἐκάστοτε ἐνδεδειγμένον ἀντιδραστήριον πρέπει νὰ προστίθεται κατ' ἵσον περίπου ὅγκον πρὸς τὸν τοῦ διαλύματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν εἰναι ἀπαραίτητος ἡ μέτρησις τοῦ ὅγκου τῶν διαλυμάτων διὰ κυλίνδρου ἡ σιφωνίου, ἀρκεῖ δὲ ἡ προσωπικὴ ὑφ' ἐνὸς ἐκάστου ἀσκουμένου ἐκτίμησις τοῦ ὅγκου τῶν δοκιμαστικῶν σωλήνων. Ἀκόμη δέ, ἐπειδὴ ἡ διατομὴ τῶν δοκιμαστικῶν σωλήνων, οἱ δόποιοι ἔχουν ὑψος 16 cm, εἰναι περίπου 1 cm<sup>2</sup>, χωρὶς μεγάλο σφάλμα δύναται νὰ ληφθῇ ὅτι ἀντιστοιχεῖ ἀνά 1 cm ὑψους αὐτοῦ εἰς ὅγκον 1 cm<sup>3</sup> ἡ 1 ml.

‘Ιδιαιτέρα προσοχὴ πρέπει νὰ δοθῇ, ἐὰν ἀπαιτῆται θέρμανσις τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος. Ἡ θέρμανσις αὐτὴ δύναται νὰ γίνη μετὰ πλήρους ἀσφαλείας, φερομένου τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος κατ’ εύθεταν ἐντὸς τῆς δξειδωτικῆς φλογὸς λύχνου Bunsen, ἀν τηρηθοῦν αἱ κάτωθι προφυλάξεις:

α) Ὁ δοκιμαστικὸς σωλὴν ἔξωτερικῶς νὰ εἰναι ξηρὸς (στεγνός), διότι ἄλλως θὰ θραυσθῇ.

β) Τὸ περιεχόμενον ὑγρὸν εἰς τὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα νὰ μὴ ὑπερβαίνῃ τὸ 1/3 περίπου τῆς ὅλης χωρητικότητος αὐτοῦ, διότι ἄλλως, λόγω τῆς μικρᾶς ἐπιφανείας τῆς στάθμης τοῦ ὑγροῦ ἐντὸς τοῦ σωλῆνος, δὲν εἰναι δυνατὸν νὰ βράσῃ τοῦτο ὁμολῶς καὶ ἐκτινάσσεται ἐκτοξεύόμενον εἰς μεγάλην ἀπόστασιν. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν πρέπει κατὰ τὴν θέρμανσιν δοκιμαστικοῦ σωλῆνος νὰ λαμβάνεται πάντοτε πρόνοια, ὥστε τὸ στόμιον αὐτοῦ νὰ κατευθύνεται πρὸς διεύθυνσιν, ὅπου, ἐὰν τὸ ὑγρὸν ἐκτοξευθῇ παρὰ τὰς προφυλάξεις, νὰ μὴ συναντήσῃ καὶ προξενήσῃ βλάβην εἰς ἄλλον τινα ἀσκούμενον.

γ) Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς θερμάνσεως συγκρατεῖται ὁ δοκιμαστικὸς σωλὴν εἰς τὴν φλόγα διὰ τῆς χειρὸς μέσω εἰδικῆς ξυλίνης ἢ μεταλλικῆς λοβίδος, πρέπει δὲ τὸ περιεχόμενον ὑγρὸν εἰς τὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα νὰ εύρισκεται ὑπὸ διαρκῆ ἀνακίνησιν, διότι ἄλλως ἐκτινάσσεται ἐστω καὶ ἀν ὁ ὅγκος αὐτοῦ εἰναι μικρός.

2) Ὁ διὰ καταβυθίσεως ἀποχωρισμὸς διαλελυμένων σωμάτων.

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις δὲν ἀρκεῖ ἡ καταβύθισις, ἀλλὰ ἀπαιτεῖται νὰ γίνῃ ὁ διαχωρισμὸς καὶ ἡ περισυλλογὴ τοῦ σχηματιζομένου ιζήματος ἐκ τοῦ ὑπολοίπου διαλύματος. Τότε ἡ καταβύθισις λαμβάνει χώραν ἐντὸς ποτηρίων ζέσεως μεγέθους ἀναλόγου πρὸς τὸν ὅγκον τόσον τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὅποιον θὰ γίνη αὐτή, ὅσον καὶ τοῦ ἀντιδραστηρίου, τὸ ὅποιον θὰ προστεθῇ (παράγρ. 2·3). Γίνεται δὲ προστιθεμένου τοῦ ἀντιδραστηρίου κατὰ μικρὰ ποσὰ καὶ κατὰ μῆκος τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων τοῦ ποτηρίου ζέσεως (πρὸς ἀποφυγὴν ἐκτινάξεων τοῦ ὑγροῦ) ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν τοῦ διαλύματος δι’ ὑαλίνου ραβδίου. Ἡ ἀναγκαία διὰ τὴν καταβύθισιν ποσότης ἀντιδραστηρίου πρέπει νὰ εἰναι πάντοτε κατὰ τι μεγαλυτέρα τῆς θεωρητικῶς ἀπαιτουμένης, δηλαδὴ εἰς ἐλαφρὰν περίσσειαν.

Ἐάν δὲ καθορισμός, ὡς ἀνωτέρω, τῆς ποσότητος τοῦ ἀντιδραστηρίου δὲν εἰναι δυνατὸς ἐκ τῶν προτέρων, εύρισκεται δοκιμαστικῶς ὡς ἔξῆς: Μεθ' ἑκάστην προσθήκην μικρᾶς ποσότητος ἀντιδραστηρίου καὶ ἀνάδευσιν ἀφίνεται τὸ ύγρὸν ἐν ἡρεμίᾳ, ὅτε τὸ σχηματισθὲν ἵζημα καθιζάνει καὶ συγκεντροῦται εἰς τὸν πυθμένα τοῦ ποτηρίου. Προστίθενται τότε μερικαὶ σταγόνες ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς τὸ ύπεράνω τοῦ ἵζηματος διαυγὲς διάλυμα καὶ, ἢν σχηματισθῇ ἵζημα, ἐπαναλαμβάνεται ἡ καταβύθισις, ὡς ἄνω, διὰ νέας ποσότητος ἀντιδραστηρίου, μέχρις ὅτου δὲν σχηματίζεται (διὰ τῆς ἀνωτέρω δοκιμῆς) νέον ποσὸν ἵζηματος.

Τὰ σχηματιζόμενα κατὰ τὴν καταβύθισιν ἵζηματα εἰναι εἴτε κρυσταλλικά, εἴτε πηγματώδη. Τὰ πηγματώδη ἵζηματα λέγονται καὶ κολλοειδῆ (ἐκ τοῦ ὀνόματος τῆς κόλλας).

Τὰ κρυσταλλικὰ ἀποτελοῦνται ἐκ συναθροισμάτων κρυστάλλων ἄλλοτε πολὺ μικροῦ μεγέθους (μικροκρυσταλλικά), ἄλλοτε μεγαλυτέρου, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν τῆς καταβυθίσεως καὶ τοῦ εἶδους τοῦ ἵζηματος π.χ. ἡ καταβύθισις ἔξι ἀραιοτέρων διαλυμάτων καὶ ἡ ἄφεσις αὐτῶν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ μακρὸν σχετικῶς χρόνον (ἀρκετὰς ὥρας), συντελοῦν εἰς τὸν σχηματισμὸν μεγαλοκρυσταλλικῶν ἵζημάτων. Τὰ πηγματώδη ἡ κολλοειδῆ ἵζηματα ἀποτελοῦνται ἐκ συσσωματωμάτων ἀδιαλύτων σωμάτων ὑπὸ μορφὴν θρόμβων ἡ πηγμάτων.

Μετὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ ἵζηματος ἀκολουθεῖ ὁ διαχωρισμὸς ἐκ τοῦ λοιποῦ διαλύματος καὶ ἡ ἑκπλυσις αὐτοῦ πρὸς ἀπαλλαγὴν του ἐκ τοῦ διαλύματος, διὰ τοῦ ὅποίου εἰναι διαποτισμένον, ὥστε νὰ ληφθῇ τελικῶς τὸ ἵζημα καθαρόν.

Ο διαχωρισμὸς οὗτος ἀπαιτεῖ ίδιαι τέραν φροντίδα διὰ τὸν ἔργαζόμενον εἰς χημικὰ ἔργαστηρια λόγω τῶν δυσκολιῶν, τὰς δποίας παρουσιάζει, ὡς ἀναπτύσσεται εἰς τὰ ἐπόμενα, ἐπιτυγχάνεται δὲ μηχανικῶς διὰ διαφόρων τρόπων, οἱ δποῖοι περιγράφονται εἰς τὰς ἐπομένας παραγράφους.

Ως ύγρὸν ἑκπλύσεως τῶν ἵζημάτων εἰς δλίγας περιπτώσεις χρησιμοποιεῖται τὸ καθαρὸν ὕδωρ. Τοῦτο διὰ δύο κυρίων λόγους:

1) Διότι οὐδὲν σῶμα εἰναι τελείως ἀδιαλύτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἄρα διαλύεται ἑκάστοτε ἐν μικρὸν ποσὸν ἵζηματος. Διὰ νὰ περιορισθῇ δὲ εἰς τὸ ἐλάχιστον ἡ διάλυσις αὐτὴ τοῦ ἵζηματος

χρησιμοποιεῖται ως ύγρὸν πλύσεως αὐτοῦ συνήθως ὕδωρ περιέχον μικρὰν ποσότητα (περίπου 1 %) ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου τῆς καταβυθίσεως.

2) Ὡρισμένα ίζήματα (τὰ πηγματώδη) κατὰ τὴν πλύσιν διὰ καθαροῦ ὕδατος λαμβάνοντα μορφὴν ψευδοιαλύματος καὶ διαχωρισμός τῶν ἀποβαίνει ὀδύνατος, ἐνῶ ἡ παρουσίᾳ ὥρισμένων δξέων ἢ ἀλάτων εἰς τὸ ύγρὸν πλύσεως διατηρεῖ τὰ ίζήματα αὐτὰ εἰς τὴν μορφὴν τῶν πηγμάτων, πρᾶγμα τὸ δόπιον καθιστᾶ δυνατὸν καὶ σχετικῶς εὔκολον τόσον τὸν διαχωρισμὸν δσον καὶ τὴν πλύσιν τῶν ίζημάτων αὐτῶν.

Δι' ὅλους τοὺς ἀνωτέρω λόγους ἔκαστον ίζημα ἀπαιτεῖ καὶ τὸ ἐνδεδειγμένον ύγρὸν πλύσεως.

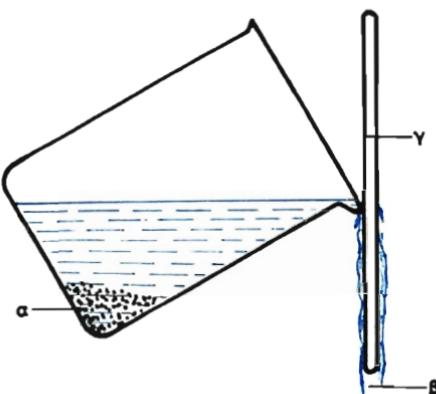
## 10 · 2 Απόχυσις.

Διὰ τὸν διαχωρισμὸν ἐνὸς ίζήματος δι' ἀποχύσεως ἀφίνεται τὸ ποτήριον ζέσεως, ὅπου ἔγινεν ἡ καταβύθισις ἐν ἡρεμίᾳ, δπότε τὸ ίζημα συγκεντρώνεται εἰς τὸν πυθμένα τοῦ σκεύους. Τότε ἀποχέεται ἡρέμως τὸ ὑπεράνω τοῦ ίζηματος ύγρὸν τῇ βοηθείᾳ ὑάλινου ραβδίου (σχ. 10·2 α) κατὰ τρόπον, ὡστε νὰ μὴ παρασυρθῇ καὶ ίζημα μετὰ τοῦ ἀποχεομένου διαλύματος.

'Εὰν ἀπαιτῆται πλύσις τοῦ ίζηματος, προστίθεται μετὰ τὴν πρώτην ἀπόχυσιν τὸ ύγρὸν πλύσεως εἰς τὸ ποτήριον, ἀναδεύεται τὸ ίζημα διὰ τοῦ ραβδίου, ἀφίνεται ἐν ἡρεμίᾳ νὰ συγκεντρωθῇ πάλιν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ ποτηρίου καὶ ἀποχέεται ἐκ νέου.

'Η ἀπόχυσις εἶναι μέθοδος διαχωρισμοῦ ίζήματος, ἡ δποία δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ κυρίως διὰ τὰ κρυσταλλικὰ ίζήματα

'Εργαστηριακὴ Ασκήσεις Χημείας



Σχ. 10 · 2 α.

Απόχυσις : α) Ιζημα. β) Ύγρὸν ἀποχεόμενον. γ) Ραβδίον ύάλινον.

καὶ ὅχι διὰ τὰ πηγματώδη. Τοῦτο δέ, διότι λόγω τοῦ μεγάλου δύκου τῶν πηγματωδῶν ίζημάτων ἡ συσσωμάτωσις αὐτῶν εἰς τὸν πυθμένα δὲν γίνεται τελεία καὶ εὔκόλως παρασύρονται μετὰ τοῦ ἀποχεομένου ύγρου. Πάντως μικρὰ ἀπώλεια ίζηματος διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς εἰναι ἀναπόφευκτος, ως δὲ ἐκ τούτου, ὅταν ἀπαιτήται ἡ πλήρης περισυλλογὴ τοῦ ίζηματος, πρέπει νὰ ἐφαρμοσθῇ ἄλλη μέθοδος.

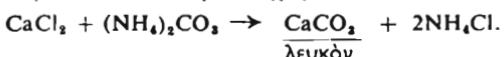
**Παράδειγμα:** 15 ἔως 20 ml χλωριούχου ἀσβεστίου (Πίναξ 9. 2 · 2) φέρονται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τῶν 250 ml, ἀραιοῦνται εἰς τὸ 2/πλάσιον ἔως 3/πλάσιον δι' ὕδατος, θερμαίνονται ἐλαφρῶς καὶ προστίθεται μετὰ ταῦτα ὑπὸ ἀνάδευσιν διάλυμα ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου κατὰ μικρὰς δόσεις, ως ἀνωτέρω περιεγράφη (παράγρ. 10 · 1). Τὸ σχηματισθὲν ίζημα ἔξι ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου<sup>1</sup> ἀφίνεται ἐπὶ 1/2 ὥραν περίπου πρὸς ἀπόθεσιν καὶ κατόπιν ἀποχέεται τὸ ὑπεράνω ύγρον.

### 10 · 3 Διήθησις μέσω διηθητικοῦ χάρτου.

‘Ο διαχωρισμὸς τῶν ίζημάτων διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐπιτυγχάνεται διὰ συγκρατήσεως αὐτῶν ἐπὶ εἰδικοῦ πορώδους χάρτου τοποθετημένου ἐντὸς ύαλίνου χωνίου, διόποιος ὅμως ἐπιτρέπει τὴν δίοδον τοῦ διαλύματος. ‘Η μέθοδος λέγεται διήθησις, διειδικὸς χάρτης διηθητικὸς χάρτης καὶ τὸ διερχόμενον δι' αὐτοῦ διαυγὲς πλέον ύγρὸν λέγεται διήθημα.

‘Ο διηθητικὸς χάρτης ἀποτελεῖται ἀπὸ Ινας καθαρᾶς κυτταρίνης καὶ εἰναι ἀνθεκτικὸς εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν διαλυμάτων τῶν διαφόρων ἀντιδραστηρίων, ἀκόμη καὶ τῶν ἀραιῶν δξέων καὶ βάσεων. ‘Αντιθέτως δὲν ἀντέχει εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν πυκνῶν δξέων καὶ βάσεων. ‘Υπάρχουν τρεῖς κυρίως κατηγορίαι διηθητικοῦ χάρτου, διαφόρους ἐκάστη μεγέθους δπῶν καὶ χρησιμοποιοῦνται ἀνα-

1. ‘Η ἀντιδρασις, ποὺ λαμβάνει χώραν, εἰναι :



Σημ. Τὰ ίζηματα εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις ύπογραμμίζονται, ἀναγράφεται δὲ συνήθως καὶ τὸ χρῶμα αὐτῶν.

λόγως τοῦ μεγέθους τῶν σωματιδίων τοῦ ίζήματος, τὰ δόποια πρέπει νὰ συγκρατηθοῦν, ἵτοι :

1) Διηθητικὸς χάρτης μελανῆς ταινίας ἢ λίαν μαλακὸς μετὰ μεγάλου μεγέθους πόρων, κατάλληλος δι' ίζήματα μεγαλοκρυσταλλικὰ καὶ γενικῶς παρουσιάζονται μεγάλα συσσωματώματα.

2) Διηθητικὸς χάρτης λευκῆς ταινίας, μαλακὸς ἢ χάρτης ὁξαλικοῦ ἀσβεστίου κατάλληλος διὰ διηθησιν τοῦ ὁξαλικοῦ ἀσβεστίου καὶ τῶν περισσοτέρων ίζημάτων, τὰ δόποια προσομοιάζουν πρὸς αὐτὸν ἀπὸ ἀπόψεως μεγέθους κόκκων.

3) Διηθητικὸς χάρτης κυανῆς ταινίας, σκληρὸς ἢ θευκοῦ βαρούν κατάλληλος διὰ τὸ θειικὸν βάριον,  $\text{BaSO}_4$ , καὶ διὰ μερικὰ ἄλλα ίζήματα, ώς ὁ θειικὸς μόλυβδος,  $\text{PbSO}_4$ , τὰ δόποια εἶναι ίζήματα παρὰ πολὺ μικροκρυσταλλικά.

‘Ο διηθητικὸς χάρτης καὶ τῶν τριῶν ἀνωτέρω κατηγοριῶν διατίθεται εἴτε εἰς φύλλα πλευρᾶς 50 ἔως 60 cm εἴτε εἰς κυτία, τὰ δόποια περιέχουν ἀνὰ 100 τεμάχια κυκλικά, διαμέτρου συνήθως 9 ἢ 11 cm. ‘Ο περιεχόμενος εἰς τὰ κυτία εἶναι διηθητικὸς χάρτης ὡρισμένης τέφρας. Δηλαδὴ ἐκάστον τεμάχιον ἐκ τῶν περιεχομένων ἔχει μετὰ τὴν ἐκτέφρωσιν αὐτοῦ ὡρισμένον βάρος τέφρας, π.χ. ἡ τέφρα ἐκάστον τεμαχίου διαμέτρου 9 cm ἔχει βάρος 0,00005 g, χρησιμοποιοῦνται δὲ διὰ τοὺς σταθμικούς προσδιορισμούς (βλέπε ἀντίστοιχον κεφάλαιον εἰς τὸ B' μέρος τοῦ παρόντος βιβλίου).

### α) Διήθησις διὰ κοινοῦ χωνίου.

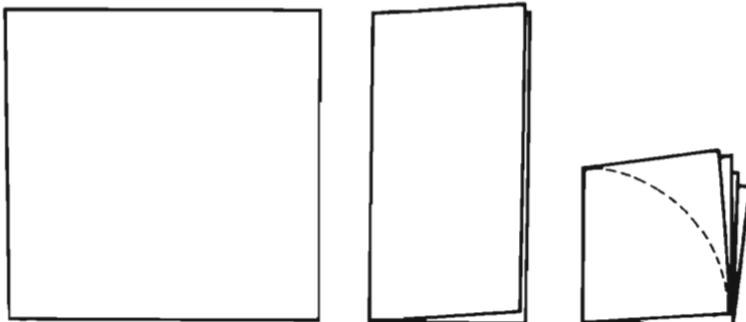
Αὔτὴ ἐνδείκνυται δι' ὅλας τὰς περιπτώσεις διηθήσεως διὰ διηθητικοῦ χάρτου, πλὴν ἐκείνων, εἰς τὰς δόποιας ἐπιζητεῖται ἡ πλήρης περισυλλογὴ τοῦ ίζήματος, ώς τοῦτο συμβαίνει εἰς τοὺς σταθμικούς προσδιορισμούς.

Τὸ μέγεθος τοῦ χωνίου καὶ τοῦ ἐντὸς αὐτοῦ διηθητικοῦ χάρτου πρέπει νὰ εἶναι ἀνάλογον ὅχι πρὸς τὸν ὅγκον τοῦ ὑγροῦ, τὸ δόποιον θὰ διηθηθῇ, ἀλλὰ πρὸς τὸν ὅγκον τοῦ ίζήματος, τὸ δόποιον θὰ περισυλλεγῇ.

‘Η τοποθέτησις τοῦ διηθητικοῦ χάρτου ἐντὸς τοῦ χωνίου δύναται νὰ γίνῃ κατὰ τοὺς κάτωθι δύο τρόπους :



1) Διαμόρφωσις ἀπλοῦ ἡθμοῦ<sup>1</sup>: Πρὸς τοῦτο ἀποκόπτεται ἀπὸ φύλλον διηθητικοῦ χάρτου ἐν τετράγωνον πλευρᾶς ἀναλόγου πρὸς τὸ μέγεθος τοῦ χωνίου καὶ διπλοῦται δύο φοράς, ὥστε



Σχ. 10 · 3 α.

Διαμόρφωσις ἡθμοῦ ἐκ διηθητικοῦ χάρτου διὰ κοινὸν χωνίου.

νὰ γίνη τετραπλοῦν (σχ. 10 · 3 α). Τέλος ἀποκόπτονται τὰ 4 ἄκρα κατὰ περιφέρειαν τεταρτοκυκλίου περίπου, ὡς ἡ ἐστιγμένη

γραμμὴ τοῦ σχήματος 10 · 3 α. 'Ο σχηματισθεὶς ἡθμὸς φέρεται ἐντὸς τοῦ χωνίου κατὰ τρόπον, ὥστε τὸ ἐν ἑκ τῶν τεταρτοκυκλίων νὰ καλύπτῃ τὴν ἡμίσειαν ἐκ τῆς κωνικῆς ἐπιφανείας τοῦ χωνίου, τὰ δὲ ἄλλα 3 τεταρτοκύκλια τὸ ὑπόλοιπον ἡμισυ αὔτης (σχ. 10 · 3 β), διαβρέχεται δι' ὕδατος καὶ πιέζεται διὰ τῶν δακτύλων κατὰ τρόπον, ὥστε νὰ γίνη τελεία ἐπαφὴ τοῦ χάρτου μετὰ τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων τοῦ χωνίου. 'Η τελεία αύτὴ ἐπαφὴ εἰναι ἀπαραίτητος, διότι ἡ τυχὸν παρεμβολὴ ἀέρος μεταξὺ τοῦ διηθητικοῦ χάρτου καὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ χωνίου παρεμποδίζει τὴν δίοδον τοῦ ύγρου καὶ οὕτω δυσχεραίνε-

Πῶς τοποθετεῖται ἡθμὸς ἐντὸς χωνίου.

νίου παρεμποδίζει τὴν δίοδον τοῦ ύγρου καὶ οὕτω δυσχεραίνε-

1. Οὕτως ἀποκαλεῖται τὸ μέσον, διὰ τοῦ διποίου ἐπιτυγχάνεται μία διήθησις. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν δὲ ἡθμὸς διαμορφώνεται διὰ διηθητικοῦ χάρτου.

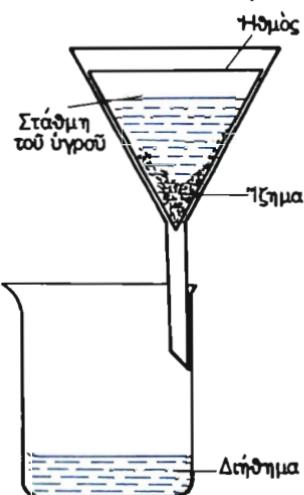
ται ή διήθησις καὶ ἐπιβραδύνεται κατὰ πολύ. Ὁ διαμορφωθεὶς ἡ-θμὸς πρέπει δχι μόνον νὰ μὴ ἔξεχῃ ἀπὸ τὰ ἄνω χεῖλη τοῦ χωνίου, ἀλλὰ τουναντίον νὰ εἰναι τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ ἡθμοῦ κατὰ 0,5 ἔως 1 cm χαμηλότερον τῶν χειλέων τοῦ χωνίου (σχ. 10·3γ).

Οὐ ποδοχεύς, συνήθως ποτήριον ζέσεως, εἰς τὸν ὅποιον θὰ ἔκρεη ἐκ τοῦ χωνίου τὸ διήθημα, τοποθετεῖται κατὰ τρόπον, ὥστε τὸ κάτω ἄκρον τοῦ χωνίου νὰ ἐφάπτεται τοῦ ἐσωτερικοῦ τοιχώματος τοῦ ὑποδοχέως (σχ. 10·3γ). Οὕτως ἀποφεύγεται ή ἐκτίναξις διαλύματος κατὰ τὴν διήθησιν.

Η διήθησις ίζήματος ἐπιτυγχάνεται πάντοτε τῇ βιοθείᾳ ραβδίου ὑαλίνου. Ἐφαρμόζεται ή ίδια τεχνικὴ ὡς καὶ κατὰ τὴν ἀπόχυσιν (σχ. 10·2α), μόνον ὅτι τὸ ὑπεράνω τοῦ ίζήματος ὑγρὸν ἀποχέεται τῇ βιοθείᾳ τοῦ κατακορύφως φερομένου ὑαλίνου ραβδίου ἄνωθεν τοῦ ἡθμοῦ. Ἐν συνεχείᾳ, μετὰ προσθήκην ἐντὸς τοῦ ποτήριον ποσότητος ὑγροῦ πλύσεως καὶ ἀνατάραξιν, μεταφέρεται ἐντὸς τοῦ χωνίου καὶ τὸ ίζημα. Κατὰ τὴν διήθησιν, δίδεται προσοχὴ, ὥστε ἡ στάθμη τοῦ ὑγροῦ ἐντὸς τοῦ χωνίου νὰ εἰναι τουλάχιστον 0,5 ἔως 1 cm κάτω τοῦ ἄκρου τοῦ ἡθμοῦ (σχ. 10·3γ).

Τὸ ραβδίον μεθ' ἕκαστην διήθησιν τοποθετεῖται πλαγίως ἐντὸς τοῦ ποτήριον τῆς καταβυθίσεως τοῦ ίζήματος. Τέλος διὰ τὴν συγκέντρωσιν ἐντὸς τοῦ ἡθμοῦ ὅλου τοῦ ίζήματος, τὸ ὅποιον ἀπομένει εἰς τὸ ποτήριον καταβυθίσεως, φέρεται τὸ ποτήριον μετὰ τοῦ ραβδίου διὰ τῆς μιᾶς χειρὸς ἄνωθεν τοῦ χωνίου, καὶ διὰ τοῦ ὑδροβολέως, τὸν ὅποιον κρατοῦμεν διὰ τῆς ἑτέρας χειρός, ἐκτοξεύεται ὑδωρ, τὸ ὅποιον παρασύρει τὸ ίζημα ἐκ τοῦ ποτήριον καταβυθίσεως εἰς τὸν ἡθμὸν (σχ. 10·3δ).

2) Ἡθμὸς πτυχωτός: Ἡ μορφὴ τοῦ ἡθμοῦ αὐτοῦ εἰκονίζεται εἰς τὸ σχῆμα 10·3ε. Διαμορφοῦται δὲ ὡς ἔξης: Ἀφοῦ τετρά-

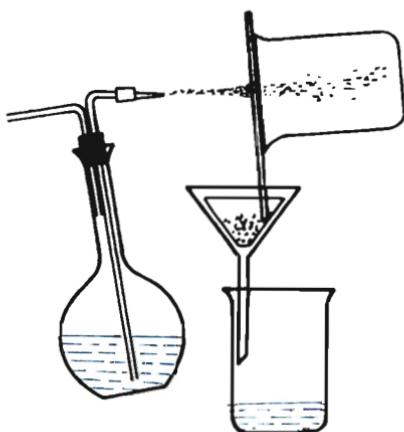


Σχ. 10·3γ.

Ορθὴ θέσις ἡθμοῦ ἐντὸς χωνίου καὶ χωνίου ὡς πρὸς ὑποδοχέα (ποτήριον ζέσεως).

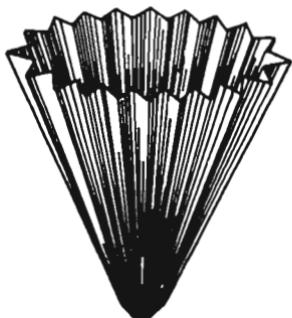
γωνον τεμάχιον διηθητικοῦ χάρτου διπλωθῆ ἅπαξ (σχ. 10·3 στ.), κατόπιν διπλοῦται κατὰ τὰς ἐκ τοῦ Κ πλήρεις καὶ ἐστιγμένας εὐθείας γραμμὰς τοῦ σχήματος, ἀλλὰ ἐναλλάξ πρὸς τὴν μίαν καὶ

κατόπιν πρὸς τὴν ἀντίθετον κατεύθυνσιν, ἀρχῆς γενομένης ἐκ τοῦ μέσου (γραμμὴ Κα). Τέλος ἀποκόπτονται τὰ ἄκρα (καμπύλη ἐστιγμένη γραμμή).



Σχ. 10·3 δ.

Μεταφορὰ ἐντὸς τοῦ ἡθμοῦ Ιζήματος ἀπομένοντος ἐντὸς τοῦ δοχείου καταβυθίσεως.

Σχ. 10·3 ε.  
Πτυχωτὸς ἡθμός.

‘Ο πτυχωτὸς ἡθμὸς ἐπιταχύνει κατὰ πολὺ τὴν διήθησιν λόγω τῆς μεγάλης ἐπιφανείας τοῦ χάρτου μέσω τῆς δποίας διέρχεται τὸ ύγρὸν ἐν σχέσει πρὸς τὸν ἀπλοῦν ἡθμόν. Πλὴν ὅμως, ἀκριβῶς διὰ τοὺς αὐτοὺς λόγους, εἰναι ἀκατάλληλος διὰ περισυλλογὴν Ιζημάτων, τὰ δποῖα καταμερίζονται εἰς αὐτὸν ἐπὶ μεγάλης ἐπιφανείας, δυσχεραίνεται δὲ καὶ ἡ πλύσις αὐτῶν.

‘Ως ἐκ τῶν ἀνωτέρω, δ πτυχωτὸς ἡθμὸς χρησιμοποιεῖται, δταν ἀπαιτῆται ἡ ἀπομάκρυνσις ἐνὸς Ιζήματος ἀχρήστου, ἐνῶ χρειάζεται μόνον τὸ διάλυμα (διήθημα).

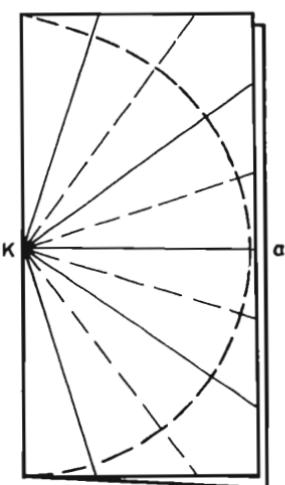
Εἰς τὸ ἐμπόριον προσφέρονται καὶ ἔτοιμοι διαμορφωμένοι πτυχωτοὶ ἡθμοὶ διαφόρων διαμέτρων.

### β) Διήθησις διὰ χωνίου ταχείας διηθήσεως.

Τὰ χωνία ταχείας διηθήσεως διαφέρουν τῶν κοινῶν κυρίως ὡς πρὸς τὰς διαστάσεις τοῦ στελέχους ἐκροῆς (σχ. 10·3 ζ), τὸ

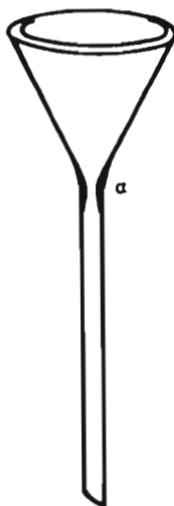
δποῖον εἰναι μεγαλυτέρου μήκους, μικροτέρας διαμέτρου καὶ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον φέρει εἰς τὸ ἄνω μέρος αὐτοῦ στένωμα α (σχ. 10·3ζ). Ἡ κατασκευή των αὐτὴ διευκολύνει λόγω τριχοειδῶν φαινομένων τὴν ταχεῖαν δίοδον τοῦ διηθήματος καὶ ἐπιταχύνει οὕτω τὴν διήθησιν. Τὰ χωνία αὐτὰ χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, ὅπου γίνεται κατεργασία μικρῶν σχετικῶς ὅγκων ίζημάτων καὶ ἀπαιτεῖται μετὰ τὴν διήθησιν ἡ τελεία πλύσις αὐτῶν. Εἰς τὰς ποσοτικὰς αὐτὰς ἀναλύσεις γίνεται πάντοτε χρῆσις ἡθμῶν ὥρισμένου βάρους τέφρας (παράγρ. 10·3).

Ἡ τοποθέτησις τοῦ ἡθμοῦ καὶ ἡ ὅλη τεχνικὴ τῆς διηθήσεως εἰναι ἀκριβῶς ἡ ἴδια ὡς εἰς τοὺς κοινοὺς ἡθμοὺς [σχ. 10·3(α)] μετὰ τηύξημένης προσοχῆς εἰς ὥρισμένας λεπτομερείας, αἱ δποῖαι θὰ ἀναφερθοῦν εἰς τὸ Β' μέρος τοῦ βιβλίου (παράγρ. 20·3).



Σχ. 10·3 στ.

Διαμόρφωσις πτυχωτοῦ ἡθμοῦ.



Σχ. 10·3 ζ.

Χωνίον ταχεῖας διηθήσεως.

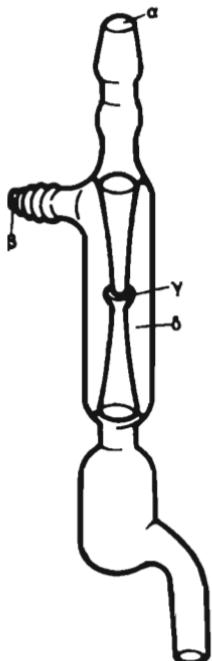
#### 10·4 Διήθησις τῇ βοηθείᾳ κενοῦ.

Ἡ διήθησις μεγάλου ὅγκου ίζημάτων, ὅπως συναντᾶται εἰς περιπτώσεις παρασκευασμάτων, ἢ καὶ μικροῦ μὲν ὅγκου, ἀλλὰ δυσκόλως διηθουμένων ίζημάτων, ἐπιταχύνεται κατὰ πολὺ τῇ βοηθείᾳ κενοῦ.

α) Σχηματισμὸς κενοῦ.

Δύο τρόποι σχηματισμοῦ κενοῦ χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια: δι' ἀντλίας περιστροφικῆς καὶ δι' ὑδραντλίας.

Αἱ περιστροφικαὶ ἀντλίαι κενοῦ βασίζονται ἐπὶ γνωστῶν



Σχ. 10 · 4 α.

Ὑδραντλία κενοῦ.

ἀρχῶν τῆς Φυσικῆς καὶ κινοῦνται δι' ἡλεκτρικοῦ κινητῆρος προσημοσμένου ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ὡς καὶ ἡ ἀντλία πλαισίου. Εἰναι δργανά, διὰ τῶν δποίων ἐπιτυγχάνεται πολὺ ύψηλὸν κενὸν καὶ ὡς ἐκ τούτου χρησιμοποιοῦνται κατὰ τὸ πλεῖστον δι' εἰδικὰς ἔργασίας, ὡς ἡ δημιουργία κενοῦ εἰς μεγάλους σχετικῶς χώρους. Δύνανται νὰ χρησιμοποιοῦνται εἰς διηθήσεις μεγάλου δγκου Ιζημάτων, δπου τυχὸν αἱ ὑδραντλίαι δὲν ἐπαρκοῦν.

Δι' ὅλας σχεδὸν τὰς περιπτώσεις διηθήσεως διὰ κενοῦ ἀρκεῖ τὸ κενόν, τὸ δποίον ἐπιτυγχάνει ἡ ὑδραντλία, δργανον ἀπλούστατον καὶ σχετικῶς εὐθηνόν.

Ἡ ἀρχὴ, ἐπὶ τῆς δποίας βασίζονται αἱ ἀντλίαι αὐταί, εἴτε ύάλινοι εἴτε μεταλλικαί, παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 10 · 4 α. Τὸ στόμιον α συνδέεται σταθερῶς μετὰ κρουνοῦ ὄντας ἀνωθεν λεκάνης ἀποχετεύσεως, ἐνῶ διὰ τοῦ β συνδέεται μετὰ τοῦ χώρου, δπου πρέπει νὰ δημιουργηθῇ τὸ κενόν. 'Ο σύνδεσμος αὐτὸς πρέπει νὰ γίνη μὲ ἐλαστικούς σωλῆνας κενοῦ, ἥτοι εἰδικῶς ἐνισχυμένους κατὰ τὸ πάχος, ὥστε νὰ μὴ ύφιστανται λόγω τοῦ κενοῦ παραμορφώσεις καὶ συμπιέσεις τῶν τοιχωμάτων των. Τὸ ἐκ τοῦ κρουνοῦ ρέον ὄνδωρ, ἀφοῦ διέλθῃ μέσω στενώματος παρὰ τὸ γ, αύξανομένης οὕτω τῆς ταχύτητος ροής του, ἀναγκάζεται νὰ κινηθῇ, ἐντὸς ἀλλου ἀνεξαρτήτου ἀπ' αὐτοῦ σωλῆνος εύρυνομένου κάτωθεν, πρὸς τὸ κάτω μέρος καὶ νὰ ἔξελθῃ ἐκ τοῦ κάτω μέρους τῆς ἀντλίας πρὸς τὴν ἀποχέτευσιν. Τὸ ὄνδωρ κατὰ τὴν ροήν του παρὰ τὸ γ παρασύρει μετ' αὐτοῦ συνεχῶς, λόγω τῆς ταχύτητός του, ἀέρα ἐκ τοῦ περιβάλλοντος χώρου δ, τὸν δποίον τείνει νὰ ἀναπληρώσῃ ἀήρ εἰσερχόμενος ἐκ τοῦ β, διότι δ

ύπόλοιπος χῶρος είναι κλειστός και ούτω δημιουργεῖται τὸ ἐπιθυμητὸν κενόν.

**β) Διήθησις μέσω κενοῦ.**

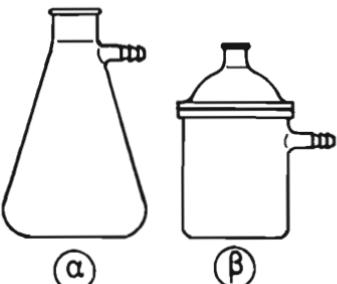
Τὸ σκεῦος, δῆποι γίνεται ἡ διήθησις (χωνίον ἢ εἰδικὸν χωνευτήριον κ.ἄ.), προσαρμόζεται διὰ τὴν διήθησιν μέσω κενοῦ, εἴτε ἐπὶ τοῦ στομίου κωνικῆς φιάλης κενοῦ [σχ. 10·4β(α)], εἴτε ἐπὶ τοῦ στομίου τῆς εἰδικῆς συσκευῆς κενοῦ [σχ. 10·4β(β)]. Καὶ τὰ δύο ὅργανα, ἔξ οὐλού εἰδικῆς ἀντοχῆς εἰς τὴν διαφορὰν ἀτμοσφαιρικῆς πιέσεως καὶ τοῦ ἐντὸς αὐτῶν κενοῦ, φέρουν πλευρικὸν σωλήνα, μετὰ τοῦ ὅποιού συνδέονται πρὸς τὴν ἀντλίαν τοῦ κενοῦ.

Ἡ εἰδικὴ συσκευὴ κενοῦ [σχ. 10·4β(β)] παρέχει τὴν δυνατότητα νὰ τοποθετηθῇ ἐντὸς αὐτῆς ποτήριον ζέσεως διὰ τὴν περισυλλογὴν τοῦ ἐκρέοντος διηθήματος.

Κατὰ τὴν χρήσιν τοῦ κενοῦ πρέπει πάντοτε, πρὸιν κλείσῃ ὁ κρουνὸς τοῦ ὄντα, νὰ ἀποσυνδέεται προηγουμένως ὁ σωλήν κενοῦ τοῦ πλευρικοῦ σωλήνος τῆς συσκευῆς καὶ κατόπιν νὰ κλείη ὁ κρουνὸς τοῦ ὄντα, διότι ἄλλως πρὸς ἔξιστροπήσιν τοῦ κενοῦ ἐπέρχεται ἀναρρόφησις ὄντα ἐκ τῆς ἀντλίας ἐντὸς τῆς συσκευῆς κενοῦ καὶ ἀναμειγνύεται τοῦτο μετὰ τοῦ διηθήματος.

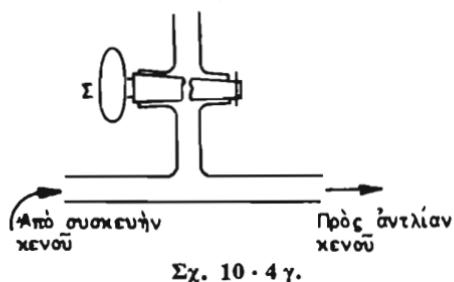
Καθ' ἀπλούστερον τρόπον ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης ἀσφαλής διήθησις διὰ κενοῦ, ἀν μεταξὺ τῆς συσκευῆς διήθησεως καὶ τῆς ἀντλίας κενοῦ παρεμβληθῇ σωλήν μετὰ καθέτου πλευρικῆς στρόφιγγος (σχ. 10·4γ).

Ούτω, πρὶν κλεισθῇ ὁ κρουνὸς τοῦ ὄντα, ἀνοίγεται βραδέως ἡ στρόφιγξ Σ, ἡ ὅποια κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς διήθησεως παρα-



Σχ. 10·4β.

“Οργανα διηθησεως μέσω κενοῦ: α) Κωνική φιάλη. β) Συσκευὴ διηθ. κενοῦ.



Σχ. 10·4γ.

μένει κλειστή, άποκαθισταμένης ούτως ίσορροπίας πιέσεως έντος τής συσκευής κενού, κλείεται κατόπιν ό κρουνὸς ὄντος, ὅτε άποφεύγεται άναρρόφησις αύτοῦ εἰς τὴν συσκευὴν κενοῦ.

Εἰς ἑκάστην τῶν δύο συσκευῶν (σχ. 10·4β) δύναται νὰ προσαρμοσθῇ εἴτε κοινὸν χωνίον, εἴτε εἰδικὸν χωνευτήριον μετὰ πορώδους ἢ διατρήτου πυθμένος ἢ καὶ εἰδικὸν χωνίον Μπούχνερ (Buchner).

γ) Διήθησις ὑπὸ κενοῦ διὰ κοινοῦ χωνίου.

“Οσα ἀνεφέρθησαν προηγουμένως διὰ τὴν διήθησιν διὰ κοινοῦ χωνίου [παράγρ. 10·3(α)] ὡς πρὸς τὴν τελείαν ἐφαρμογὴν τοῦ ἡθμοῦ κ.λπ. ἴσχυον ἀπολύτως καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ κενοῦ μετὰ μιᾶς ὅμως ἀπαραιτήτου προσθήκης: Μεταξὺ χωνίου καὶ ἡθμοῦ παρεμβάλλεται διάτρητος ἐκ μικρῶν ὁπῶν κῶνος ἐκ πλατινῆς (σχ. 10·4δ). Ἡ παρεμβολὴ τοῦ κώνου εἶναι ἀπαραίτητος, διότι ἀνευ αὐτοῦ ἢ διάρρηξις τοῦ ἡθμοῦ λόγω τοῦ κενοῦ εἶναι πλέον ἡ βεβαία.



Σχ. 10·4δ.

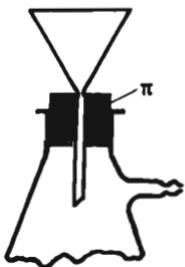
‘Ἡ προσαρμογὴ τοῦ χωνίου ὡς καὶ τῶν λοιπῶν ἐν συνεχείᾳ περιγραφομένων μέσων διηθήσεως (χωνευτηρίων κ.ἄ.) εἰς τὸ στόμιον τῶν συσκευῶν κενοῦ ἐπιτυγχάνεται μέσω πώματος ἐλαστικοῦ (σχ. 10·4ε) ἢ καὶ ἐλαστικῶν δακτυλίων [σχ. 10·4ζ(λ)].

δ) Διήθησις μέσω κενοῦ διὰ σκεύους μετὰ πορώδους πυθμένος.

Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται εἰδικὰ σκεύη - χωνευτήρια συνήθως ὑάλινα (ἢ ἐκ πορσελάνης) φέροντα πορώδη πυθμένα (σχ. 10·4στ), τὰ δποῖα προσαρμόζονται εἰς τὰς συσκευὰς κενοῦ μέσω εἰδικοῦ ὑποδοχέως ὑαλίνου (σχ. 10·4ζ) καὶ τὰ καὶ τὰ δποῖα καλοῦνται ὑάλινοι ἡθμοί.

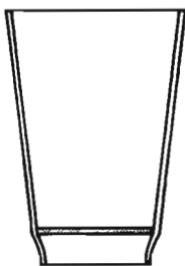
Τὰ χωνευτήρια αὐτὰ δὲν εἶναι ἐπιδεκτικὰ πυρώσεως, ἀλλὰ μόνον θερμάνσεως μέχρι  $200^{\circ}\text{C}$  ἔως  $300^{\circ}\text{C}$ . Δι’ αὐτὸν ἡ διήθησις αὐτὴ χρησιμοποιεῖται εἰς ποσοτικὰς ἀναλύσεις εύρύτατα διὰ διήθησιν ὅμως ιζημάτων, τὰ δποῖα μετὰ τὴν διήθησιν δὲν πρέπει ἐν συνεχείᾳ νὰ θερμανθοῦν ἀνω τῆς ἀνωτέρω ἀναφερομένης θερμοκρασίας. Χωνευτήρια αὐτοῦ τοῦ είδους μετὰ διαφόρους μεγέθους πόρων

φέρονται εἰς τὸ ἐμπόριον, χαρακτηρίζονται δὲ διὰ τῶν No 1, 2, 3, . . . μὲ συνεχῶς μικροτέρου μεγέθους πόρους ὅσου αὐξάνει δὲ ἀριθμός. Οὕτω διὰ τὰ συνήθη ίζήματα κατάλληλα χωνευτήρια εἶναι τὰ ὑπ' ἀριθ. 3, ἐνῶ διὰ πολὺ λεπτοκοκώδη ίζήματα τὰ ὑπ'



Σχ. 10·4 ε.

Προσαρμογὴ χωνίου εἰς στόμιον κωνικῆς φιάλης κενοῦ μέσω ἐλαστικοῦ πτώματος (π).



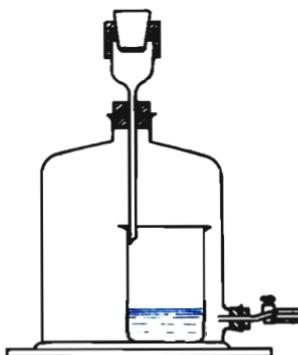
Σχ. 10·4 στ.

Υάλινον χωνευτήριον μετὰ πορώδους πυθμένος (ύαλινος ἡθμός).



Σχ. 10·4 ζ.

Προσαρμογὴ χωνευτηρίου μετὰ πορώδους πυθμένος εἰς κατάλληλουν ὑποδοχέα. λ) ἐλαστικός δακτύλιος.

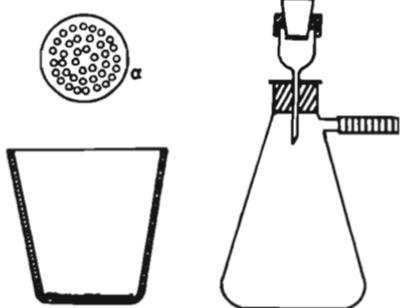


Σχ. 10·4 η.

Διάταξις διήθησεως ὑπὸ κενὸν μέσω χωνευτηρίου μετὰ πορώδους πυθμένος.

ἀριθ. 4. Δι' ὅλα δὲ τὰ ίζήματα καὶ ιδίως δι' ἔκεινα, τὰ ὄποια ἀπαιτοῦν μετὰ τὴν διήθησιν πύρωσιν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, χρησιμοποιοῦνται τὰ χωνευτήρια Γκούς (Gooch), ἦτοι ἐκ πορσελάνης μετὰ διατρήτου πυθμένος (σχ. 10·4 θ), ἐπὶ τοῦ δηποίου σχηματίζεται ἡθμός ἐκ στρώματος ἀμιάντου. Τὸ στρῶμα τοῦτο τοῦ ἀμιάντου μένει κατὰ τὴν διήθησιν ἀμετακίνητον δι' ἐ-

νὸς διατρήτου πλακιδίου ἐκ πορσελάνης [σχ. 10·4θ(α)], τὸ δόποῖον τοποθετεῖται ἐπὶ τοῦ στρῶματος τοῦ ἀμιάντου καὶ οὕτω τὸ συγκρατεῖ. Τὸ ἔξ ἀμιάντου στρῶμα σχηματίζεται ἐκάστοτε πρὸ τῆς χρήσεως τοῦ χωνευτηρίου. Πρὸς τοῦτο μικρὸν ποσὸν ἀμιάντου<sup>1</sup> εἰς ίνας καταμερίζεται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως 250 ml εἰς κατὰ τὸ δυνατὸν λεπτότερα ίνδια, προστίθεται θερμὸν ύδωρ περίπου 150 ml, ἀναδεύεται τὸ δλον δι' ὑαλίνου ραβδίου καὶ ἀποχέεται ἀποτόμως εἰς τὸ διάτρητον χωνευτήριον, τὸ δόποῖον εἶναι προσηρμοσμένον εἰς τὴν συσκευὴν κενοῦ, χωρὶς δῆμας κατ' ἀρχὰς τὴν χρῆσιν κενοῦ. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δίδεται δ χρό-



Σχ. 10·4θ.

Χωνευτήριν Gooch : α) Πλακίδιον πορσελάνης. β) Χωνευτήριον Gooch προσηρμοσμένον εἰς συσκευὴν κενοῦ.

νος μέχρι τῆς ἀποστραγγίσεως τοῦ ύγρου νὰ κατακαθίσῃ δ ἀμιάντος κατὰ τάξιν μεγέθους τῶν ίνῶν (αἱ μεγαλύτεραι εἰς τὸ κατώτερον μέρος).

Ἡ προσθήκη ἀμιάντου ἐκ τοῦ ποτηρίου σταματᾶ, ὅταν σχηματισθῇ στρῶμα αὐτοῦ πάχους 1 - 2 mm. Τοποθετεῖται ἐν συνεχείᾳ ἀνωθεν αὐτοῦ ἡ πλάξη τῆς πορσελάνης [σχ. 10·4θ(α)], δημιουργεῖται εἰς τὴν συσκευὴν μικρὸν κενὸν δι' ἀντιστοίχου ἀνοίγματος τοῦ κρουνοῦ ὕδατος καὶ ἐκπλύνεται τὸ χωνευτήριον συνεχῶς διὰ θερμοῦ ύδατος, ἵως ὅτου διήθημα λαμβανόμενον ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος καὶ παρατηρούμενον εἰς τὸ φῶς δὲν ἐμφανίζῃ καθόλου ίνδια ἀμιάντου ἐν αἰωρήσει. Τὸ σχηματισθὲν μὲ αὐτὸν τὸν τρόπον χωνευτήριον δύναται ἐν συνεχείᾳ νὰ ξηρανθῇ εἰς

- Τὸ ύλικὸν αὐτό, διὸ δὲν ἔχῃ προσφερθῇ ὑπὸ τοῦ ἐμπορίου καθάρον, πρέπει πρὸ τῆς χρήσεως του νὰ καθαρισθῇ. Πρὸς τοῦτο βράζεται μερικὰ λεπτὰ μετά πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος ἀραιωθέντος δι' ὕδατος κατ' ίσους δγκους, διηθεῖται, πλύνεται κατ' ἀρχὰς δι' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος καὶ τέλος καλῶς δι' ὕδατος.

πυριατήριον καὶ νὰ πυρωθῇ, τοποθετούμενον ἐντὸς μεγαλυτέρου χωνευτηρίου πορσελάνης, εἰς λύχνον Teclu ἡ ἀκόμη καὶ ἐντὸς ἡλεκτρικῆς καμίνου, πρὸ καὶ μετὰ τὴν διήθησιν δι' αὐτοῦ ίζήματος.

ε) Διήθησις μέσω κενοῦ διὰ χωνίου *Mpoúχνερ* (Buchner).

Τὰ χωνία αὐτά, συνήθως ἐκ πορσελάνης, φέρουν ἐπίπεδον διάτρητον πλάκα (σχ. 10·4 i). Πρὸς χρησιμοποίησιν αὐτῶν προσαρμόζονται εἰς τὴν συσκευὴν κενοῦ καὶ τοποθετεῖται ἐπὶ τῆς διατρήτου πλακός των κυκλικὸν τεμάχιον διηθητικοῦ χάρτου, κατὰ τρόπον, ὡστε νὰ καλύπτῃ μὲν τὰς ὄπας τῆς πλακός, χωρὶς ὅμως τὴν παραμικρὰν ἀναδιπλωσιν τοῦ διηθητικοῦ χάρτου. Προστίθεται ὕδωρ καὶ δημιουργεῖται κενὸν δι' ἀνοίγματος τοῦ κρουνοῦ ὕδατος, ὅτε ἐκ τοῦ λόγου τούτου προσκολλᾶται τελείως ὁ διηθητικὸς χάρτης ἐπὶ τῆς πλακὸς καὶ τὸ χωνίον εἶναι ἔτοιμον πρὸς διήθησιν. Ἡ πλήρης συγκράτησις διὰ τοῦ χωνίου αὐτοῦ ἐνὸς ίζήματος ἐπιτυγχάνεται, ὅταν ἡ διήθησις αὐτὴ γίνη, χωρὶς νὰ διακοπῇ τὸ κενόν, διότι ἄλλως δύναται νὰ ἀποκολληθῇ ὁ διηθητικὸς χάρτης καὶ μέρος τοῦ ίζήματος νὰ διέλθῃ διὰ τοῦ χωνίου.

‘Ο τρόπος αὐτὸς τῆς διηθήσεως εἶναι κατάλληλος διὰ διήθησιν παρασκευασμάτων καὶ ὅχι διὰ ποσοτικὰς ἀναλύσεις, ὡς ἐκ τοῦ κινδύνου διαφυγῆς μικροῦ ποσοστοῦ ίζήματος εἰς τὸ διήθημα.

## 10·5 Φυγοκέντρισις.

‘Η μέθοδος αὐτὴ διαχωρισμοῦ στερεοῦ ἀπὸ ύγρὸν χρησιμοποιεῖται κυρίως ὅταν τὰ ίζήματα εἶναι τόσον μικροῦ μεγέθους κόκκων, ὡστε νὰ διέρχωνται καὶ διὰ σκληροῦ ἀκόμη ἡθμοῦ, ὡς ἐπίσης ἐπὶ περιπτώσεων πολὺ μικρῶν δγκων ύγρων πρὸς ἀποφυγὴν ἀπωλειῶν τοῦ διαλύματος, ὅταν χρησιμοποιηθῇ ἄλλος τρόπος διηθήσεως.

Τὸ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμενον ὅργανον, ἡ φυγόκεντρος (σχ.



Σχ. 10·4 i.  
Χωνίον Buchner.

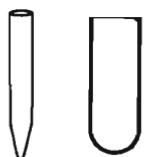
10 · 5 α), ἔχει ἐπὶ κατακορύφου ἄξονος προσηρμοσμένας συνήθως

2 ἢ 4 μεταλλικὰς ὑποδοχὰς δι'εἰδικοὺς ὑαλίνους σωλήνας (σχ. 10 · 5 β) ίκανῆς μηχανικῆς ἀντοχῆς καὶ ίσο-



Σχ. 10 · 5 α.

Φυγόκεντροι : α) Χειροκίνητος. β) Ἡλεκτρική.



Σχ. 10 · 5 β.

Ὑάλινοι σωλήνες φυγοκέντρων.

βαρεῖς. Όἄξων, ἐπὶ τοῦ δόποίου είναι προσηρμοσμέναι αἱ μεταλλικαὶ ὑποδοχαὶ μετὰ τῶν ἐντὸς αὐτῶν ὑαλίνων σωλήνων, δύναται νὰ περιστρέφεται μετὰ μεγάλης ταχύτητος (ἔως 6000 στροφὰς ἀνὰ λεπτὸν καὶ πλέον) συνήθως δι' ἡλεκτρικοῦ κινητῆρος. Διὰ τοῦ πρὸς διήθησιν ύγρου μετὰ τοῦ ιζήματος πληροῦνται δὲλοι οἱ σωλήνες καὶ εἰς τὸ αὐτὸν ὕψος. Τοῦτο είναι ἀπαραίτητον, διότι ἄλλως δὲν ἔξιστορροποῦνται ἀμοιβαίως αἱ ἀναπτυσσόμεναι κατὰ τὴν περιστροφὴν ἀπωστικαὶ δυνάμεις καὶ δ ἄξων δύναται νὰ θραυσθῇ. Κλείεται μετὰ ταῦτα ἡ φυγόκεντρος (ἄν ἔχῃ κάλυμμα) καὶ τίθεται εἰς λειτουργίαν διὰ τοῦ καταλλήλου διακόπτου. Τόσον ἡ ταχύτης περιστροφῆς ὅσον καὶ ὁ χρόνος λειτουργίας αὐτῆς ρυθμίζονται δι' εἰδικοῦ κομβίου καὶ ἔξαρτῶνται ἐκ τῆς μορφῆς καὶ τοῦ εἶδους τοῦ ιζήματος.

Κατ' ἀρχὰς γίνεται χρῆσις μέσου ἀριθμοῦ στροφῶν καὶ ἐπὶ χρόνον δλίγων λεπτῶν (4 ἔως 5). Ἀφοῦ σταματήσῃ τελείως<sup>1</sup> ἡ φυγόκεντρος, ἐλέγχεται, ἄν τὸ ιζῆμα ἔχῃ συσσωματωθῆ ἐις τὸν πυθμένα τῶν σωλήνων καὶ τὸ ύπεράνω ύγρὸν είναι τελείως διαυ-

1. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο πρέπει νὰ δοθῇ μεγάλη προσοχὴ, διότι ἄλλως ὑπάρχει κίνδυνος νὰ περιπλακῇ ἡ χείρ εἰς τὰ περιστρεφόμενα τμήματα τῆς φυγοκέντρου μὲ ἀποτέλεσμα τὸν τραυματισμόν.

γές. Ἐν δχι, ἐπαναλαμβάνεται ἡ φυγοκέντρισις μετὰ μεγαλυτέρου ἀριθμοῦ στροφῶν καὶ ἐπὶ περισσότερον χρόνον, μέχρις ἐπιτεύξεως τοῦ πλήρους διαχωρισμοῦ. Ἐπειδὴ διὰ τῆς φυγοκεντρίσεως ἐπιτυγχάνεται συνήθως τελεία πρόσφυσις τοῦ ιζήματος εἰς τὸν πυθμένα τῶν σωλήνων, δύναται εὐκόλως πλέον δι' ἀποχύσεως νὰ ληφθῇ διαυγὲς τὸ ὑπεράνω τοῦ ιζήματος διάλυμα.

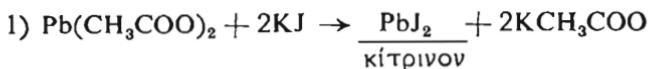
### 10·6 Παραδείγματα πρὸς ἀσκησιν.

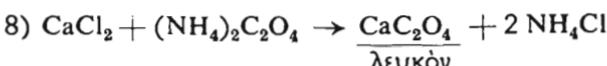
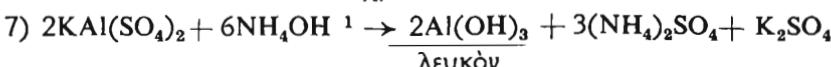
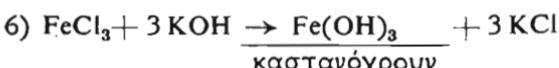
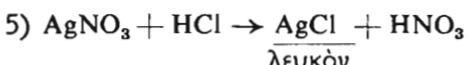
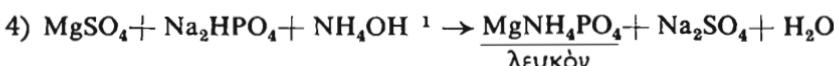
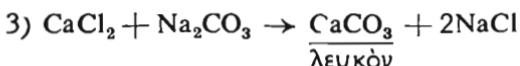
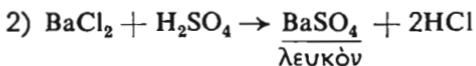
Συνιστᾶται ἡ δημιουργία διαφόρων ιζημάτων καὶ ἡ ἔξασκησις διαχωρισμοῦ αὐτῶν δι' ἐκάστου τῶν περιγραφέντων τρόπων καὶ δὴ ἀποχύσεως καὶ διηθήσεως, ἀφιεμένης σχετικῆς πρωτοβουλίας εἰς τὸν ἀσκούμενον νὰ ἐπιλέξῃ τὸν κατ' αὐτὸν ἐνδεειγμένον τρόπον διαχωρισμοῦ μέχρις ἀνευρέσεως τοῦ πλέον ἐπιτυχοῦς.

15 - 20 ml ἐκάστου τῶν ἐπομένων διαλυμάτων, περιεκτικότητος ὡς εἰς τοὺς Πίνακας 9·2·1 καὶ 9·2·2 ἀναγράφεται, ἀραιοῦνται δι' ὕδατος εἰς τὸ διπλάσιον ἔως τριπλάσιον καὶ προστίθεται εἰς ἕκαστον τὸ ἀντίστοιχον ἀντιδραστήριον δλίγον κατ' δλίγον, ὑπὸ ἀνάδευσιν καὶ ἐφ' ὅσον σχηματίζεται ιζημα.

<i>Διάλυμα</i>	<i>Αντιδραστήριον</i>	<i>Σχηματιζόμενον ιζημα</i>
1) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	KJ	$\text{PbJ}_2$
2) $\text{BaCl}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4$
3) $\text{CaCl}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3$
4) $\text{MgSO}_4$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (+ διάλ. $\text{NH}_3$ )	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$
5) $\text{AgNO}_3$	HCl	$\text{AgCl}$
6) $\text{FeCl}_3$	KOH (ἢ $\text{NaOH}$ )	$\text{Fe(OH)}_3$
7) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	διάλυμα $\text{NH}_3$	$\text{Al(OH)}_3$
8) $\text{CaCl}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$

Αἱ κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἀνωτέρω ιζημάτων λαμβάνουσαι χώραν χημικαὶ ἀντιδράσεις εἰναι κατὰ σειράν:





1. Αντί της ένωσεως  $\text{NH}_4\text{OH}$  δρθοτέρα είναι ή άναγραφή  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , διότι τὸ διάλυμα της  $\text{NH}_3$  παρέχει δλίγα μόνον  $\text{OH}^-$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 11

### ΑΠΟΣΤΑΞΙΣ

#### 11·1 Ἀρχή.

‘Ως εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Φυσικῆς, ἔκαστον ὑγρὸν σῶμα ἔνιαίς χημικῆς συστάσεως βράζει εἰς ὡρισμένην, τὴν ίδιαν πάντοτε, δι’ ἔκαστον σῶμα θερμοκρασίαν, ἡ δποία ἀποτελεῖ τὸ σημεῖον ζέσεως ἡ βρασμοῦ (σ.ζ.) αὐτοῦ.

‘Η θερμοκρασία αὐτὴ διατηρεῖται σταθερὰ καθ’ ὅλην τὴν διάρκειαν τοῦ βρασμοῦ, κατὰ τὸν δποῖον δλίγον κατ’ δλίγον ἔξατμίζεται τὸ ὑγρὸν τελείως. ‘Ἐὰν δὲ ἀτμός, δὲ δποῖος προέρχεται ἐκ τῆς ἀνωτέρω ἔξατμίσεως ἐνὸς ὑγροῦ, περισυλλεγῆ καὶ ψυχθῆ, ὑγροποιεῖται ἐκ νέου ἀνασχηματίζων τὸ ἀρχικὸν ὑγρόν. ‘Η ἔξατμισις ἐνὸς ὑγροῦ καὶ ἡ ἐκ νέου ὑγροποίησις αὐτοῦ διὰ ψύξεως τῶν σχηματιζομένων ἀτμῶν του καλεῖται ἀπόσταξις αὐτοῦ.

#### 11·2 Ἀπλῆ ἀπόσταξις.

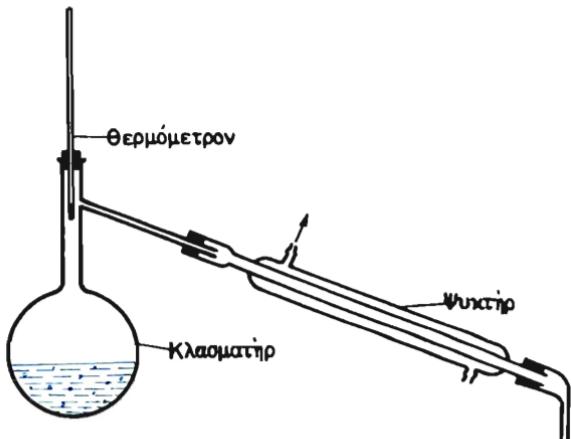
‘Η ἀπλῆ ἀπόσταξις χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν καθαρισμὸν ἐνὸς ὑγροῦ ἀπὸ ἄλλα σώματα, τὰ δποῖα δὲν συναποστάζουν ταυτοχρόνως μετὰ τοῦ πρὸς καθαρισμὸν ὑγροῦ.

‘Η διάταξις τῶν διαφόρων δργάνων κατὰ τὴν ἀπόσταξιν παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 11·2 α. Πρὸς τοῦτο ὁ κλασματήρας Κ, ἥτοι σφαιρικὴ φιάλη μετὰ πλευρικοῦ σωλῆνος, φέρων τὸ πρὸς ἀπόσταξιν ὑγρὸν καὶ θερμόμετρον Θ εἰς τὸ ἀνω μέρος, συνδέεται πρὸς τὸν ψυκτῆρα Ψ, ἥτοι σωλῆνα μετὰ διπλῶν τοιχωμάτων, εἰς τὸ ἔξωτερικὸν τῶν δποίων κυκλοφορεῖ ψυχρὸν ὕδωρ.

Πρὸς διενέργειαν τῆς ἀποστάξεως θερμαίνεται τὸ ὑγρὸν εἰς τὸν κλασματῆρα καί, ὅταν ἡ θερμοκρασία φθάσῃ τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὑγροῦ, ἀρχίζει δὲ βρασμὸς αὐτοῦ. Οἱ παραγόμενοι ἀτμοὶ ἀναγκάζονται νὰ διέλθουν διὰ τοῦ ψυκτῆρος, ὅπου ψύχονται καὶ συμπυκνοῦνται πρὸς ὑγρόν, τὸ δποῖον ἐκρέει ἐκ τοῦ ἄκρου τοῦ ψυκτῆρος καὶ συλλέγεται εἰς κατάλληλον ὑποδοχέα.

Διὰ τὴν καλῆν, ἀκριβῆ καὶ δμαλήν διεξαγωγὴν τῆς ἀποστά-

ξεως πρέπει πάντοτε νὰ τηροῦνται αἱ εἰς τὰ ἐπόμενα περιγραφό-  
μεναι συνθῆκαι:



Σχ. 11 · 2 α.  
Διάταξις ἀπλῆς ἀποστάξεως.

— Ή καλὴ σύνδεσις καὶ φραγὴ μεταξὺ θερμομέτρου - κλασμα-  
τῆρος καὶ κλασματῆρος - ψυκτῆρος. Συνήθως αὐτὴ ἐπιτυγχάνεται  
διὰ πωμάτων ἐκ φελλοῦ. Χρησιμοποιοῦνται καὶ ἐλαστικὰ πώμα-  
τα, δταν δὲν ἀποστάζωνται δργανικὰ ὑγρά, τὰ δποῖα διαλύουν  
ώρισμένας ούσίας τῶν ἐλαστικῶν. Ή τελεία φραγὴ ἐλέγχεται διὰ  
φυσήσεως ἐκ τοῦ κάτω μέρους τοῦ ψυκτῆρος, δτε εὐκόλως διαπι-  
στώνεται, ἐάν καὶ εἰς ποίαν σύνδεσιν ὑπάρχῃ διαφυγή.

Τὸ ίδεῶδες είναι ἡ χρησιμοποίησις δργάνων μετὰ ἐσμυρισμέ-  
νων ύαλίνων συνδέσεων, δπότε ἐπιτυγχάνεται τελεία φραγή, ὡς  
καὶ ἡ χρῆσις τῆς ύάλου ὡς μόνου ύλικοῦ, μὲ τὸ δποῖον ἔρχονται  
εἰς ἐπαφὴν τὰ ἀντιδραστήρια (παράγρ. 2 · 3), δργανα μετὰ προ-  
τύπων ἐσμυρισμένων προσαρμογῶν]. Οὕτω π.χ. εἰς τὸ σχῆμα 11 ·  
2β εἰς τὴν θέσιν α προσαρμόζεται σφαιρικὴ φιάλη ἔχουσα ἐσμυ-  
ρισμένα τὰ χείλη τοῦ λαιμοῦ, ἐνῶ εἰς τὴν θέσιν β θερμόμετρον καὶ  
εἰς τὴν θέσιν γ ὑποδοχεύς ἀναλόγου κατασκευῆς, ἀποφευγομένης  
οὕτω τῆς χρήσεως φελλοῦ ἢ ἐλαστικοῦ κατὰ τὰς συνδέσεις.

— Διὰ τὸν δμαλὸν βρασμὸν καὶ ἀποφυγὴν κατ' αὐτὸν ἐκτινα-  
γμῶν τοῦ ὑγροῦ, προστίθενται πάντοτε εἰς τὸν κλασματῆρα δλίγα

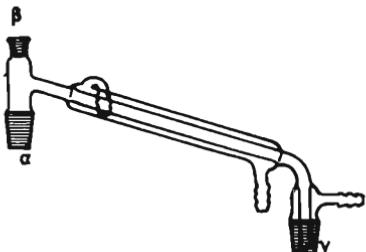
μικρὰ τεμάχια κισσήρεως (έλαφρόπετρας) ἢ καὶ οἰουδήποτε ἄλλου ἀδρανοῦς ύλικοῦ (κατὰ προτίμησιν πορώδους), π. χ. τεμαχίδια πορσελάνης ἢ ἀκόμη καὶ σφαιρίδια ύάλινα. Ὁλα αὐτὰ τὰ σώματα δημιουργοῦν ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ ύγρου κέντρα ἐκλύσεως διατελευμένων ἀερίων ὡς καὶ τοῦ παραγομένου ἀτμοῦ, καὶ οὕτως ὁ βρασμὸς ἀποβαίνει ὁμαλός.

—Τὸ θερμόμετρον πρέπει νὰ τοποθετηθῇ κατὰ τρόπον ὡστε ἡ λεκάνη ὑδραργύρου αὐτοῦ νὰ κεῖται παρὰ τὴν καμπήν τοῦ πλευρικοῦ σωλῆνος τοῦ κλασματῆρος<sup>1</sup> καὶ ὅχι χαμηλότερον ἢ ὑψηλότερον αὐτῆς, διότι τότε ἡ δεικνυομένη θερμοκρασία εἶναι ἐσφαλμένη.

—Ἡ εἰσαγωγὴ τοῦ ψυχροῦ ὕδατος γίνεται πάντοτε ἐκ τοῦ κάτω μέρους τοῦ ψυκτῆρος καὶ ἡ ἔξαγωγὴ αὐτοῦ ἐκ τοῦ ἀνω μέρους. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ὁ ἥδη κατὰ τὸ πλεῖστον ύγροποιηθεὶς ἐντὸς τοῦ ψυκτῆρος ἀτμὸς τοῦ ἀποσταζομένου ύγρου εύρισκει κατὰ τὴν ἔξοδόν του ἐκ τοῦ ψυκτῆρος τὸ ψυχρότερον μέρος αὐτοῦ καὶ ύγροποιεῖται τελείως, ἀποφευγομένων οὕτως ἀπωλειῶν. Ἡ ταχύτης ροής τοῦ ὕδατος ψύξεως πρέπει νὰ κανονισθῇ, ὡστε εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἔξόδου του ἐκ τοῦ ψυκτῆρος νὰ εἶναι, τὸ πολὺ, ἐλάχιστα θερμόν. Τοῦτο ἐλέγχεται διὰ τῆς χειρός. Ἐν ἀνάγκῃ δὲ ὁ ψυκτήρας ἀντικαθίσταται δι' ἄλλου μεγαλυτέρου μήκους.

Κατὰ τὴν ἀπόστοξιν ἐνὸς ύγρου τὸ πρῶτον ἀπόσταγμα καλεῖται κεφαλή, τὸ τελευταῖον οὐρὰ καὶ τὸ ἐνδιάμεσον, τὸ δποῖον εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλυτέρου ὅγκου τῶν ὄλλων, κολεῖται σῶμα.

Κατὰ τὸν δι' ἀποστάξεως καθαρισμὸν ἐνὸς ύγρου ἡ κεφαλὴ καὶ ἡ οὐρὰ ἀπορρίπτονται καὶ φυλάσσεται μόνον τὸ σῶμα, τὸ



Σχ. 11·2β.  
Ψυκτήρ ἀποστάξεως μετὰ ἐσμυρισμένων προσαρμογῶν.

1. Τοῦτο ἔχει ὄρισθη κατὰ συνθήκην, καὶ τότε μόνον ἀνταποκρίνονται τὰ σ.ζ. τῶν διαφόρων ύγρων, τὰ δποῖα ἀναγράφουν τὰ βιβλία, πρὸς τὰ τοῦ πειράματος.

δποῖον θεωρεῖται καθαρόν, ἐφ' ὅσον διὰ παρακολουθήσεως τῆς θερμοκρασίας κατά τὴν ἀπόσταξιν διαπιστώθῃ ὅτι τὸ συλλεγέν ἀπόσταγμα ἔχει ἀκριβῶς τὸ σ.ζ. τοῦ καθαροῦ σώματος<sup>1</sup>. Τοῦτο, διότι αἱ διάφοροι ἀκαθαρσίαι, ὅταν μὲν εἰναι σώματα πτητικά, ἔχουν μικρότερον ἢ μεγαλύτερον σ.ζ. τοῦ πρὸς κάθαρσιν σώματος καὶ ἄρα ἀποστάζουν εἴτε εἰς τὴν ἀρχὴν μετὰ τῆς «κεφαλῆς» εἴτε εἰς τὸ τέλος τῆς ἀποστάξεως μετὰ τῆς «οὐρᾶς», ὅταν δὲ αἱ ἀκαθαρσίαι δὲν εἰναι πτητικὰ σώματα, παραμένουν εἰς τὸν κλασματῆρα καὶ δι' αὐτὸν ἡ ἀπόσταξις διακόπτεται συνήθως δλίγον, πρὶν ἔξατμισθῇ τὸ σύνολον τοῦ ὑγροῦ.

Αἱ ἀνωτέρω συνθῆκαι δὲν ἀφοροῦν μόνον εἰς τὴν ἀπλῆν ἀπόσταξιν, ἀλλὰ εἰναι γενικαὶ καὶ πρέπει νὰ τηρῶνται εἰς δλας τὰς περιπτώσεις καὶ διὰ τὰς ὑπολοίπους κατηγορίας ἀποστάξεως.

### α) Φελλοτρυπητῆρες καὶ χρῆσις αὐτῶν.



Σχ. 11 · 2 γ.

· Ομάς φελλοτρυπητήρων διαφόρων διαμέτρων.

Τὸ τρύπημα τῶν φελλῶν διὰ τὴν δίοδον μέσω αὐτῶν διαφόρων σωλήνων, θερμομέτρων ἢ ἄλλων κυκλικῆς διαμέτρου δργάνων, γίνεται διὰ χρήσεως εἰδίκῶν μεταλλικῶν δργάνων, τῶν φελλοτρυπητήρων (ἢ ἀπλῶς τρυπητήρων). Αὔτα (σχ. 11 · 2 γ) ἀποτελοῦνται ἐκ λεπτῶν μεταλλικῶν σωλήνων διαδοχικῶς μεταβαλλομένης διαμέτρου, οἱ δποῖοι εἰς τὸ ἄνω μέρος φέρουν χειρολαβήν, ἐνῶ τὸ κάτω ἄκρον αὐτῶν εἰναι τροχισμένον καὶ κοπτερόν. Διὰ τὸ τρύπημα ἔνδος φελλοῦ ἐκλέγεται πρῶτον διατάλληλος φελλοτρυπητήρ, τοῦ δποίου ἡ διάμετρος πρέπει νὰ συμπίπτῃ πρὸς τὴν διάμετρον τοῦ δργάνου, τὸ δποῖον πρόκειται νὰ διέλθῃ διὰ τοῦ φελλοῦ. Κατόπιν διατρυπᾶται διὰ φελλὸς διὰ πιέσεως καὶ συγχρόνου περιστροφῆς τοῦ τρυπητῆρος εἰς τὸ καθωρισθὲν σημεῖον. Τὸ τρύπημα ὅμως ἔκάστου φελλοῦ πρέπει πάντοτε νὰ γίνεται εἰς δύο φάσεις. Κατὰ

1. Πολλάκις, ὅταν ἐπιζητῆται ἔξαιρετικὴ καθαρότης ἐνὸς ὑγροῦ, ὑποβάλλεται τοῦτο καὶ εἰς δευτέραν, ἐνίστε δὲ καὶ εἰς πολλαπλῆν ἀπόσταξιν. Βεβαίως ἔπειτα ἀπὸ ἔκάστην ἀπόσταξιν λαμβάνεται τοῦτο κατά τι καθαρώτερον.

τὴν πρώτην σταματᾶ, ὅταν ὁ τρυπητὴρ φθάσῃ περίπου εἰς τὸ μέσον τοῦ φελλοῦ. Κατόπιν ἔξαγεται ὁ τρυπητὴρ, ἀπομακρύνεται διὰ μεταλλικοῦ ἐμβόλου τὸ τυχὸν παραμεῖναν ἐντὸς τοῦ τρυπητῆρος τεμάχιον φελλοῦ, ἀναστρέφεται ὁ πρὸς διάτρησιν φελλὸς καὶ ἀκολουθεῖ ἡ δευτέρα φάσις, κατὰ τὴν δποίαν ὁ φελλὸς τρυπᾶται καθ' ὅμοιον ὡς καὶ κατὰ τὴν πρώτην φάσιν τρόπον ἀλλὰ ἐκ τῆς ἀντιθέτου πλευρᾶς αὐτοῦ, μέχρις ὅτου ὁ τρυπητὴρ συναντήσῃ τὴν δπήν, ἡ ὁποία ἔγινε κατὰ τὸ πρῶτον τρύπημα.

Διὰ τοῦ ὄρθιοῦ αὐτοῦ τρόπου τρυπήματος ἐπιτυγχάνονται τὰ ἔξῆς:

1) Ἡ δπὴ τοῦ φελλοῦ ἀρχίζει καὶ τελειώνει εἰς τὰ ἐπιθυμητὰ σημεῖα αὐτοῦ, ἐνῶ ἄλλως ἡ δπὴ δύναται νὰ μὴ εἰναι κατακόρυφος (παράλληλος πρὸς τὸ γεωμετρικὸν ὑψος τοῦ φελλοῦ).

2) Τὰ χείλη τῆς δπῆς εἰναι εἰς ἀμφότερα τὰ ἀνοίγματα, ἃνω καὶ κάτω, τελείως δμαλά, ἄλλως ἡ μία ἔξ αὐτῶν, ὅταν ὁ τρυπητὴρ ἔξέρχεται ἐκ τῶν ἔσω πρὸς τὰ ἔξω τοῦ φελλοῦ, δὲν ἀποκόπτεται δμαλῶς καὶ ἔτσι ἐμποδίζεται ἡ καλὴ ἐφαρμογὴ τοῦ φελλοῦ εἰς τὸ ὅργανον, τὸ δποῖον θὰ διέλθῃ δι' αὐτοῦ.

3) Δὲν φθείρεται τὸ κοπτερὸν ἄκρον τοῦ φελλοτρυπητῆρος, διότι καὶ κατὰ τὰς δύο φάσεις ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μόνον μὲ τὸν μαλακὸν φελλόν, ἄλλως, ὅταν διαπεράσῃ ὁ τρυπητὴρ ὅλον τὸν φελλόν διὰ μιᾶς καὶ συναντήσῃ τὴν σκληρὰν ἐπιφάνειαν, ἐπὶ τῆς δποίας στερεώνεται ὁ φελλὸς κατὰ τὸ τρύπημα, παραμορφώνεται καὶ καθίσταται ἄχρηστος.

Γενικώτερον διὰ τὴν διευκόλυνσιν τῆς εἰσαγωγῆς τῶν ὑαλίνων σωλήνων κ.λπ. εἰς τοὺς τρυπημένους φελλοὺς συνιστᾶται ἡ ἐπάλειψις τῶν σωλήνων δι' ὀλίγης βαζελίνης, προσέτι δὲ ἡ πίεσις αὐτῶν δι' εἰσαγωγὴν των εἰς τοὺς φελλοὺς νὰ γίνεται διὰ τῆς χειρὸς μὲ παρεμβολὴν πετσέτας, ώστε νὰ ἀποφευχθῇ ὁ τραυματισμὸς τῆς χειρός, ἐὰν θραυσθῇ διὰ τῆς πιέσεως δ σωλὴν ἢ τὸ ὅργανον (θερμόμετρον κ.λπ.).

### 11·3 Κλασματική ἀπόσταξις.

Ἡ μέθοδος αὐτὴ ἐφαρμόζεται διὰ τὸν διαχωρισμὸν μειγμάτων διαφόρων ὑγρῶν, τὰ δποία ἔχουν ἕκαστον διάφορον σ.ζ.

Πρὸς ἐπιτέλεσιν τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως πρέπει νὰ

παρακολουθήται ἡ θερμοκρασία αύτῆς καὶ νὰ δίδεται προσοχή, ώστε νὰ συλλέγεται εἰς ίδιαίτερον ύποδοχέα πᾶν ἀπόσταγμα - κλάσμα, τὸ δποῖον ἀποστάζει, ὅταν διατηρῆται ἡ θερμοκρασία σταθερὰ εἰς ὥρισμένον σ.ζ., νὰ ἀλλάσση δὲ δύποδοχεὺς εὐθὺς ὡς ἡ θερμοκρασία ἀλλάξῃ κ.ο.κ. Εἰς μερικὰς περιπτώσεις, ὡς εἰς τὸ ἀκάθαρτον πετρέλαιον, τὸ δποῖον εἶναι μεῖγμα κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων, ἀντὶ τοῦ χωρισμοῦ των διὰ τῆς μεθόδου αύτῆς εἰς ἔνα ἔκαστον τῶν συστατικῶν τοῦ μείγματος, γίνεται συλλογὴ τῶν ἀποσταγμάτων εἰς ὥρισμένας περιοχάς θερμοκρασιῶν, π.χ. μεταξὺ  $40^{\circ}\text{C}$  ἕως  $70^{\circ}\text{C}$  λαμβάνεται δ πετρελαϊκὸς αἴθηρ, δ δποῖος ἀποτελεῖται κυρίως ἐκ πεντανίου καὶ ἔξανίου, μεταξὺ  $70^{\circ}\text{C}$  ἕως  $150^{\circ}\text{C}$  λαμβάνεται ἡ βενζίνη, κυρίως μεῖγμα ἔξανίου - ἔπτανίου καὶ δκτανίου κ.ο.κ.

#### 11·4 Ἀπόσταξις ὑπὸ κενόν.

Ἡ μέθοδος αύτὴ χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν χωρισμὸν τῶν ύγρῶν δι' ἀποστάξεως αύτῶν εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν τοῦ κανονικοῦ σ.ζ. αύτῶν, ὅταν δ βρασμός των εἰς τὴν κανονικὴν θερμοκρασίαν ἐπιφέρῃ ἀλλοιώσεις περιεχομένων συστατικῶν εἰς τὸ πρὸς ἀπόσταξιν ύγρον.

Διὰ τὴν ἐπίτευξιν ἀποστάξεως ὑπὸ κενὸν δὲν ἀπαιτεῖται εἰμὴ ἡ προσαρμογὴ τοῦ ἄκρου, ἐκ τοῦ δποίου ἐκρέει τὸ ἀπόσταγμα (σχ. 11·2α) πρὸς μίαν τῶν συσκευῶν κενοῦ (π.χ. τοῦ σχήματος 10·4β), ἐνῶ δ πλευρικὸς σωλὴν αύτῶν συνδέεται πρὸς τὴν ἀντίλιαν κενοῦ. Διὰ τῆς δημιουργίας τοῦ κενοῦ ύποβιβάζεται, κατὰ τὰ γνωστὰ ἐκ τῆς Φυσικῆς, τὸ σ.ζ. ἔκάστου τῶν σωμάτων καὶ οὕτως ἡ ἀπόσταξις λαμβάνει χώραν εἰς θερμοκρασίαν μικροτέραν τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὴν κανονικὴν πίεσιν, καὶ τόσον μικροτέραν δσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ δημιουργούμενον κενόν.

#### 11·5 Ἀπόσταξις ἀζεοτροπικοῦ μείγματος.

Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ύδροχλωρικοῦ δξέος, εἴτε ἀραιοῦ εἴτε πυκνοῦ διαλύματος αύτοῦ, παρατηρεῖται ὅτι τὸ σ.ζ. αύτοῦ δὲν εἶναι σταθερόν, ἀλλὰ ἐμφανίζει ἐν μέγιστον εἰς τοὺς  $108,6^{\circ}\text{C}$ , δτε πάντοτε ἡ ἀναλογία εἰς ύδροχλώριον τόσον τοῦ εἰς τὸν κλασματῆρα δξέος δσον καὶ τοῦ ἀποσταζομένου εἶναι σταθερὰ καὶ ἀνέρ-

χεται εις 20,22 % κατ' δγκον. Και αν μὲν κατ' ἀρχὰς τὸ πρὸς ἀπόσταξιν δξὺ εἰναι ἀραιότερον τῆς ἀνωτέρω ἀναφερομένης ἀναλογίας (τοῦ 20,22 % κατ' δγκον), τότε ἀποστάζει κατ' ἀρχὰς μεῖγμα περιέχον περισσότερον ὕδωρ καὶ δλιγώτερον ὕδροχλώριον, ὥστε ἡ ἀναλογία τοῦ εις τὸν κλασματῆρα δξέος εις ὕδροχλώριον νὰ αύξηνη, μέχρις ὅτου γίνη 20,22 % κατ' δγκον. Ἐν δὲ τὸ πρὸς ἀπόσταξιν δξὺ εἰναι κατ' ἀρχὰς πυκνότερον τῶν 20,22 % κατ' δγκον εις ὕδροχλώριον, τὸ εις τὴν ἀρχὴν τῆς ἀποστάξεως λαμβανόμενον δξὺ εἰναι πολὺ πυκνότερον εις ὕδροχλώριον, ὥστε ἡ ἀναλογία εις αὐτὸ τοῦ ἀπομένοντος εις τὸν κλασματῆρα νὰ ἐλαττοῦται συνεχῶς, μέχρις ὅτου γίνη 20,22 %. Ἐκ τοῦ σημείου τούτου τόσον τὸ εις τὸν κλασματῆρα, δσον καὶ τὸ λαμβανόμενον ἀπόσταγμα ἔχουν τὴν αὐτὴν σταθερὰν ἀναλογίαν καὶ ὕδωρ καὶ ὕδροχλώριον, συναποστάζουν δὲ ὡς ἐν ἐνιαῖον σῶμα ὑπὸ τὴν σταθερὰν ἀναλογίαν καὶ εις τὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν τῶν 108,6° C.

Ἐκτὸς τοῦ ὕδροχλωρικοῦ δξέος καὶ ὧρισμένα ἄλλα μείγματα κατὰ τὴν ἀπόσταξιν, ἀντὶ νὰ χωρισθοῦν, συναποστάζουν ὑπὸ ὧρισμένην δι' ἐκαστον μεῖγμα ἀναλογίαν, καλοῦνται δὲ ἀζεοτροπικὰ μείγματα. Π.χ. ἐκ τῶν γνωστῶν ὑγρῶν σχηματίζουν ἀζεοτροπικὸν μεῖγμα τὸ οἰνόπνευμα μετὰ τοῦ ὕδατος εις θερμοκρασίαν 78,17° C, δτε ἡ ἀναλογία τοῦ οἰνοπνεύματος εις τὸ ἀζεοτροπικὸν αὐτὸ μεῖγμα εἰναι 95,59 % κατὰ βάρος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 12

### ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΙΣ – ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΙΣ

#### 12 · 1 Ἀρχή.

Εἰς προηγούμενον Κεφάλαιον ἀναφέρονται ἐν ἑκτάσει τὰ περὶ διαλυτότητος τῶν σωμάτων εἰς τὰ διάφορα ύγρα (παράγρ. 9 · 1), ὡς καὶ περὶ κεκορεσμένων διαλυμάτων.

‘Αναγράφεται εἰς τὰ περὶ κεκορεσμένων διαλυμάτων μετὰ παραδείγματος, ὅτι ἡ διαλυτότης εἰς τὸ αὐτὸν ύγρὸν ἐνὸς σώματος αὐξάνεται, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας. Οὕτως, ἐὰν ἐν διάλυμα καταστῇ κεκορεσμένον εἰς μεγαλυτέραν θερμοκρασίαν καὶ ἀφεθῇ κατόπιν νὰ ψυχθῇ, τὸ ἐπὶ πλέον διαλελυμένον ποσὸν τοῦ σώματος (λόγω τῆς μεγαλυτέρας διαλυτότητος αὐτοῦ εἰς τὴν μεγαλυτέραν θερμοκρασίαν), μὴ δυνάμενον νὰ συγκρατηθῇ ἐν διαλύσει κατὰ τὴν ψῦξιν τοῦ διαλύματος, ἀποβάλλεται ἐντὸς τοῦ ύγρου ὑπὸ μορφὴν κρυστάλλων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται κρυστάλλωσις. ‘Η κρυστάλλωσις εἶναι εἰς τῶν κυριωτέρων τρόπων διὰ τὸν καθαρισμὸν ἐνὸς διαλυτοῦ σώματος. Πρὸς τοῦτο ἐν σῶμα, τὸ δποῖον δὲν εἶναι τελείως καθαρόν, ἀλλὰ περιέχει ξένας πρὸς αὐτὸ προσμείξεις<sup>1</sup> διαλύεται εἰς ἐν διαλυτικὸν μέσον καὶ σχηματίζεται τὸ κεκορεσμένον διάλυμα αὐτοῦ εἰς ύψηλὴν θερμοκρασίαν [παράγρ. 9 · 2 (β)]. ‘Η θερμοκρασία αὐτὴ δὲν δύναται βεβαίως νὰ είναι μεγαλυτέρα (πολὺ) τοῦ σ.ζ. τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, π.χ. δταν τοῦτο εἶναι τὸ ὄνδωρ εἶναι τὸ πιο λόγιος βαθμοὺς ἀνωτέρα τῶν 100° C (δῆση δηλαδὴ αὐξησις τοῦ σ.ζ. δύναται νὰ προέλθῃ ἐκ τῆς διαλύσεως τοῦ ἀλατος εἰς τὸ ὄνδωρ). ‘Εὰν κατὰ τὴν διάλυσιν ἀπομείνῃ ἀδιάλυτον σῶμα (ἰζημα), διηθεῖται τὸ διάλυμα θερμὸν καὶ τὸ προκύπτον διήθημα, εἴτε τὸ ἀρχικὸν διάλυμα, ἐὰν

1. Διὰ τῆς λέξεως «προσμείξεις» ἐννοούνται οἱαδήποτε ἀλλα σώματα περιεχόμενα εἰς ἔκεινο, τὸ δποῖον πρέπει νὰ εἶναι καθαρόν, τὰ δποῖα καὶ ὑποβιβάζουν τὴν καθαρότητα αὐτοῦ (δηλ. αἱ ἀκαθαρσίαι).

δὲν μεσολαβήσῃ διήθησις, ἀφίνεται νὰ ψυχθῇ πρὸς κρυστάλλωσιν. Τὸ κεκορεσμένον διάλυμα, ἐντὸς τοῦ δποίου ἔχουν σχηματισθῆ ὁι κρύσταλλοι κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν λέγεται ἀλμόλοιπον ἢ μητρικὸν διάλυμα. Οἱ ἀποβληθέντες κρύσταλλοι ἀποχωρίζονται τοῦ ἀλμολοίπου διὰ τῆς καταλληλότερας ἑκάστοτε μεθόδου (παράγρ. 10·3 καὶ 10·4), ἐκπλύνονται δὲνίγον καὶ ξηραίνονται. Τὸ στερεὸν προϊόν, τὸ δποῖον λαμβάνεται τότε ὑπὸ μορφῆν κρυστάλλων, εἰναι πολὺ καθαρώτερον τοῦ ἀρχικοῦ, διότι αἱ μὲν τυχὸν ἀδιάλυτοι προσμείξεις ἀπεμακρύνθησαν διὰ τῆς διηθήσεως, ἐνῶ αἱ διαλυταὶ ἔμειναν διαλελυμέναι εἰς τὸ ἀλμόλοιπον, τὸ δποῖον διὰ τὰς προσμείξεις δὲν εἶναι κεκορεσμένον διάλυμα, διότι αὔται συνήθως εὑρίσκονται εἰς μικρὰν ἀνολογίαν ἔναντι τοῦ κυρίου σώματος. Βεβαίως τὸ βάρος τοῦ σώματος, τὸ δποῖον λαμβάνεται διὰ τῆς κρυσταλλώσεως, εἰναι μικρότερον τοῦ ἀρχικῶς διαλυθέντος, κατὰ τὸ ποσὸν τὸ παραμένον ἐν διαλύσει εἰς τὸ ἀλμόλοιπον. Πολλάκις χρησιμοποιεῖται τὸ ἴδιον ἀλμόλοιπον δι' ἐπανειλημμένας κρυσταλλώσεις διαφορετικῶν δόσεων κρυστάλλων τοῦ ἴδιου φυσικὰ σώματος, δόποτε αἱ ἀπώλειαι τοῦ σώματος εἶναι πολὺ μικρότεραι.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι, ἀν οἱ κρύσταλλοι, οἱ δποῖοι παρήχθησαν, διαλυθοῦν ἐκ νέου εἰς καθαρὸν διαλυτικὸν μέσον καὶ ἐπαναληφθῆ ἢ κρυστάλλωσις, θὰ ληφθοῦν καθαρώτεροι κρύσταλλοι μετὰ σχετικῆς πάλιν ἀπώλειας τοῦ βάρους των. Ἡ νέα ἐκ δευτέρου κρυστάλλωσις καλεῖται ἀνακρυστάλλωσις καὶ δύναται νὰ ἐπαναληφθῇ περισσοτέρας φορᾶς ἐπὶ τῶν ἴδιων κρυστάλλων καὶ πάντοτε νὰ λαμβάνωνται κρύσταλλοι καθαρώτεροι τῶν προηγουμένων.

Κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν τὸ μέγεθος τῶν λαμβανομένων κρυστάλλων ἔξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας τοῦ κεκορεσμένου διαλύματος, τῆς ταχύτητος τῆς ψύξεως καὶ τῆς ἡρεμίας ἢ ὅχι κατὰ τὴν ἀπόψυξιν αὐτοῦ. Οὕτω, διὰ νὰ ληφθοῦν μεγαλυτέρου μεγέθους κρύσταλλοι, πρέπει τὸ διάλυμα νὰ καταστῇ κεκορεσμένον εἰς μικροτέραν σχετικῶς θερμοκρασίαν, ἢ ψῦξις νὰ γίνη κατὰ τὸ δυνατὸν βραδυτέρα καὶ τὸ διάλυμα κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῆς νὰ παραμείνῃ ἐν ἀπολύτῳ ἡρεμίᾳ. Ἀντιθέτως ἢ μεγαλυτέρα δυνατὴ θερμοκρασία κορεσμοῦ τοῦ διαλύματος καὶ ἢ ἀπότομος ψῦξις αὐτοῦ ὑπὸ διαρκῆ ἀνάδευσιν συντείνουν εἰς τὴν ἀποβολὴν τοῦ σώ-

ματος ἐκ τοῦ διαλύματος ὑπὸ μορφὴν μικροκρυσταλλικοῦ ιζήματος.

Τὰ κατάλληλα ὅργανα, ἐντὸς τῶν δποίων ἀφίενται τὰ διαλύματα πρὸς κρυστάλλωσιν εἰναι τὰ κρυσταλλωτήρια (σχ. 7·1 α), μεγέθους βεβαίως ἀναλόγου πρὸς τὸν ὅγκον τοῦ πρὸς κρυστάλλωσιν διαλύματος.

Εἰς περιπτώσεις μὴ κεκορεσμένων (ἀραιοτέρων) διαλυμάτων, ὅπου ἀπαιτεῖται ἡ κρυστάλλωσις τῶν εἰς αὐτὰ διαλευμένων ἀλάτων, ὑποβάλλονται ταῦτα εἰς ἀφαίρεσιν μέρους τοῦ διαλυτικοῦ μέσου δι' ἔξατμίσεως (Κεφάλ. 7). "Οταν τὰ διαλύματα διὰ τῆς συμπυκνώσεως καταστοῦν κεκορεσμένα, ἀφίονται πρὸς κρυστάλλωσιν.

‘Υπενθυμίζεται ὅτι κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν ἐξ ὑδατικοῦ διαλύματος ἐνύδρων κρυσταλλικῶν σωμάτων οἱ σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι συγκρατοῦν καὶ τὰ ὥρισμένα, ἀνὰ μόριον αὐτῶν, μόρια κρυσταλλικοῦ ὕδατος (παράγρ. 6·5). Τὰ μόρια αὐτὰ τοῦ κρυσταλλικοῦ ὕδατος συμβάλλουν διὰ τὸν σχηματισμὸν εἰς τὸν χῶρον ἐνὸς ἑκάστου στοιχειώδους κρυστάλλου.

Ἄλλος τρόπος σχηματισμοῦ κρυστάλλων, ἢτοι κρυσταλλώσεως ἐνὸς σώματος, χωρὶς τὴν μεσολάβησιν διαλυτικοῦ μέσου, εἰναι ἡ θέρμανσις τοῦ σώματος μέχρι τήξεως καὶ ἡ ἀφεσις κατόπιν πρὸς ψῦξιν, ὅτε τὸ σῶμα στερεοποιεῖται ὑπὸ μορφὴν κρυστάλλων.

## 12·2 Κρυστάλλωσις διπλῶν ἀλάτων.

Εἰς διαλύματα μειγμάτων δύο ἀλάτων κρυσταλλοῦται διὰ συμπυκνώσεως αὐτῶν τὸ ἄλας, τὸ δποίων ἔχει τὴν μικροτέραν διαλυτότητα, διότι τὸ διάλυμα καθίσταται κεκορεσμένον πρῶτον ὡς πρὸς τὸ ἄλας τῆς μικροτέρας διαλυτότητος. Εἰς ὥρισμένας δόμως ἐκ τῶν ἀνωτέρω περιπτώσεων σχηματίζονται κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν κρύσταλλοι, ἔκαστος τῶν ὁποίων ἀποτελεῖται ἐξ ἴσου ἀριθμοῦ μορίων ἀμφοτέρων τῶν ἀλάτων, συνήθως δὲ περιέχουν καὶ μόρια κρυσταλλικοῦ ὕδατος. Τὰ ἀλατα αὐτὰ καλοῦνται διπλᾶ. Διπλᾶ ἀλατα αὐτοῦ τοῦ εἰδούς εἰναι αἱ στυπτηρίαι, αἱ δποῖαι ἀποτελοῦνται ἐκ θειικῶν ἀλάτων καλίου, νατρίου ἢ ἀμμωνίου μετὰ θειικῶν ἀλάτων σιδήρου, ἀργιλίου ἢ χρωμίου καὶ κρυσταλλοῦνται ἑκάστη

μετά 24 μορίων κρυσταλλικοῦ υδατος π.χ. ή στυπτηρία καλίου - άργιλίου (στύψις) έχει τὸν χημικὸν τύπον :



Κατὰ τὴν διάλυσιν τῶν διπλῶν ἀλάτων εἰς ύδωρ τὸ διάλυμα, τὸ δόποιον προκύπτει, περιέχει ὅλα τὰ συστατικὰ ἐνὸς ἑκάστου ἀλατος, ὡς ἐὰν εἶχον διαλυθῆ ἐν ἔκαστον ίδιαιτέρως.

### 12.3 Κρυστάλλωσις στυπτηρίας καλίου - άργιλίου.

Ἡ στυπτηρία αὐτὴ λαμβάνεται διὰ τῆς ἀναμείξεως διαλυμάτων ἵσου ἀριθμοῦ μοριογράμμων θειικοῦ ἀργιλίου καὶ θειικοῦ καλίου καὶ ἀφέσεως τοῦ μείγματος πρὸς κρυστάλλωσιν. Ἡ ἔξισωσις σχηματισμοῦ τῆς στυπτηρίας είναι :



Πρὸς τοῦτο διαλύονται ἐντὸς κάψης ἐκ πορσελάνης 15 g ἐνύδρου θειικοῦ ἀργιλίου,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>, εἰς 100 ml ύδατος καὶ προστίθεται ἐντὸς αὐτοῦ κεκορεσμένον διάλυμα θειικοῦ καλίου, περιέχον τὴν θεωρητικῶς βάσει τῆς ἀνωτέρω ἔξισώσεως ὑπολογισθεῖσαν ποσότητα θειικοῦ καλίου, ἡ δοποίᾳ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰ 15 g τοῦ θειικοῦ ἀργιλίου.

‘Ο θεωρητικὸς αὐτὸς ὑπολογισμὸς γίνεται ὡς ἔξῆς :

Δι' ἐν μοριόγραμμον θειικοῦ ἀργιλίου ἀπαιτεῖται 1 μοριόγραμμον θειικοῦ καλίου, ἦτοι :

διὰ 666 g θειικοῦ ἀργιλίου ἀπαιτοῦνται 174,2 g θειικοῦ καλίου  
διὰ τὰ 15 g      »      »      »      x

$$\text{Εξ } \eta \text{s } x = \frac{174,2}{666} = 3,94 \text{ ή περίπου } 4 \text{ g θειικοῦ καλίου.}$$

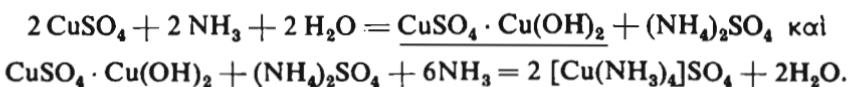
Διὰ γίνη δὲ δι' αὐτῶν κεκορεσμένον διάλυμα πρέπει νὰ διαλυθοῦν εἰς 4 ×  $\frac{100}{25} = 16$  ml ύδατος, διότι 100 ml ύδατος διαλύουν ἐν θερμῷ (εἰς 100° C) 25 g θειικοῦ καλίου (τοῦτο εὐρίσκεται ἐξ εἰδικῶν πινάκων διαλυτότητος τῶν σωμάτων εἰς διαφόρους θερμοκρασίας).

1. Ἡ διάλυσις ὑποβοηθεῖται ἐν ἀνάγκῃ δι' ἐλαφρᾶς θερμάνσεως. Ἀν τὸ διάλυμα δὲν εἶναι διαυγές, διηθεῖται ἀπορριπτομένου τοῦ Ιζήματος.

Μετ' δλίγον ἀρχίζει δ σχηματισμὸς τῶν κρυστάλλων τῆς στυπτηρίας. Μετὰ τὴν τελείαν ψῦξιν ἀποχωρίζονται οἱ κρύσταλλοι διὰ διηθήσεως καὶ φυλάσσεται δ ἔξ αὐτῶν μεγαλύτερος, ἐνῶ οἱ λοιποὶ ἀναδιαλύονται εἰς θερμὸν ὕδωρ πρὸς κεκορεσμένον διάλυμα [παράγρ. 9·2(β)], προστίθεται δὲ εἰς αὐτὸν δ κρατηθεῖς μεγάλος κρύσταλλος καὶ τὸ διάλυμα ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν. Ἡ προσθήκη τοῦ κρυστάλλου ἔχει σκοπὸν νὰ δημιουργήσῃ ἐντὸς τοῦ διαλύματος κέντρον κρυστάλλωσεως. Οὕτω μεγαλώνει δ ἴδιος καὶ γενικώτερον σχηματίζονται διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ὥραϊοι καὶ μεγάλοι κρύσταλλοι. Οἱ κρύσταλλοι διηθοῦνται διὰ χωνίου Buchner [παράγρ. 10·4(β)], ἐκπλύονται δι' δλίγον μόνον ὕδατος καὶ ξηραίνονται δι' ἐλαφρᾶς πιέσεως μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου.

#### 12·4 Κρυστάλλωσις τοῦ συμπλόκου ἄλατος θειικοῦ τετράμινο - χαλκοῦ.

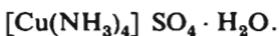
Ἐὰν ἐπὶ τοῦ διαλύματος θειικοῦ χαλκοῦ ἐπιδράσῃ ὑδροξείδιον τοῦ ἀμμωνίου (διάλυμα ἀμμωνίας εἰς ὕδωρ), σχηματίζεται κατ' ἀρχὰς ἵζημα κυανοπράσινον τῆς συστάσεως  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Τὸ σῶμα τοῦτο διὰ τῆς προσθήκης περισσοτέρας ἀμμωνίας ἀναδιαλύεται, δτε σχηματίζεται τὸ ἄλας : Θειικὸς τετράμινο - χαλκός, τὸ δποῖον ἔχει χημικὸν τύπον  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$  καὶ ἀποτελεῖ σύμπλοκον ἄλας. Αἱ ἀντιδράσεις, αἱ δποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰναι :



Τὸ διάλυμα χρωματίζεται τότε ἐντόνως κυανοῦν.

Τὸ ἄλας τοῦτο δὲν παρέχει πλέον τὰς ἀντιδράσεις τῶν ιόντων τοῦ χαλκοῦ, ἀλλὰ ἀντιδράσεις ἐνὸς νέου ιόντος, τοῦ  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ , τὸ δποῖον ἔχει ἄλλας διαφορετικὰς Ιδιότητας, καὶ λέγεται σύμπλοκον ιόν. Πᾶν σύμπλοκον ιόν ἔχει εἰς τὸ κέντρον ἐν ἀτομον στοιχείου, δπως τὸ δινωτέρω σύμπλοκον ἔχει τὸν χαλκόν, καὶ περιβάλλεται εἰς τὸν χῶρον εἴτε ὑπὸ ἀλλων ἀτόμων στοιχείων, εἴτε ὑπὸ ριζῶν, δπως π.χ. ὑπὸ ριζῶν κυανίου ( $\text{CN}^-$ ), εἴτε τέλος καὶ ὑπὸ ωρισμένων μορίων, π.χ. ἀμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) κ.ἄ. Μέταλλα σχηματίζοντα αὐτοῦ τοῦ εἶδους σύμπλοκα ιόντα καὶ ἀντιστοίχως σύμπλοκα ἄλατα εἰναι δ σίδηρος, δ ἀργυρος, τὸ νικέλιον, τὸ κοβάλτιον, δ χαλκός κ.ἄ.

Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἀνωτέρῳ συμπλόκου ἄλατος τοῦ χαλκοῦ, διαλύονται διὰ θερμάνσεως 25 g ἐνύδρου κρυσταλλικοῦ θειικοῦ χαλκοῦ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , εἰς 25 ml ὑδατος καὶ εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται πυκνὸν διάλυμα ἀμμωνίας ε.β. 0·9 (περίπου 25 %) κατὰ μικρὰς δόσεις ὑπὸ ἀνάδευσιν καὶ μέχρις ὅτου τὸ σχηματιζόμενον κατ' ἀρχὰς ἴζημα ἀναδιαλυθῇ. Τὸ διάλυμα, τὸ δόποιον προκύπτει, ἐντόνου κυανοῦ χρώματος, τοποθετεῖται εἰς μικρὸν στενὸν ποτήριον ζέσεως καὶ προστίθεται μεῖγμα ἵσων δγκων οἰνοπνεύματος 90 % καὶ ὑδατος, μετὰ προσοχῆς τῇ βοηθείᾳ ραβδίου κατὰ μῆκος τῶν τοιχωμάτων τοῦ ποτηρίου καὶ κατὰ τρόπον, ὡστε νὰ μὴ ἐπέλθῃ ἀνάμειξις μετὰ τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ νὰ σχηματισθῇ ἴδιαιτέρα στιβάς ὑψους περίπου 1 cm. Ἐν συνεχείᾳ προστίθενται διὰ τοῦ αὐτοῦ τρόπου καὶ τῆς αὐτῆς προσοχῆς 25 ml οἰνοπνεύματος 95 %. Τὸ ποτήριον καλύπτεται δι' ὑάλου ὥρολογίου καὶ ἀφίεται ἐπὶ μίαν περίπου ἑβδομάδα ἐν ἡρεμίᾳ, χωρὶς νὰ μετακινηθῇ. Κρυσταλλοῦται τότε ὁ θειικὸς τετράμινο - χαλκὸς εἰς μεγάλους ὠραίους κρυστάλλους, οἱ δόποιοι ἔχουν τὸν χημικὸν τύπον:



Οἱ σχηματισθέντες κρύσταλλοι διηθοῦνται καὶ ἐκπλύνονται κατ' ἀρχὰς δι' οἰνοπνεύματος καὶ κατόπιν δι' αἴθέρος, ὅτε εὔκολως ξηραίνονται εἰς τὸν ἀέρα.

## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ

## 13 · 1 Γενικά.

Πολλάκις κατά τὴν ἐργασίαν εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια παρίσταται ἀνάγκη χρησιμοποιήσεως ὡρισμένων ἀντιδραστηρίων, τὰ δποῖα δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνεύρῃ κανεὶς καὶ προμηθευθῆ ἐκ τοῦ ἐμπορίου. Τοῦτο δφείλεται εἰς διαφόρους αἰτίας. Οὔτως ὑπάρχουν σώματα, τῶν δποίων ἡ διάθεσις διὰ τοῦ ἐμπορίου δὲν συμφέρει εἴτε διότι εἶναι σχετικῶς ἀσταθῆ, ὥστε, ἀν δὲν καταναλωθοῦν ἐντὸς ὡρισμένου χρόνου, ἀλλοιοῦνται καὶ εἶναι ἀχρηστα, εἴτε ἀλλα διότι χρησιμοποιοῦνται σπανίως. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις, ὡς συμβαίνει μὲ τὰ διάφορα ἀέρια, π.χ. ὑδρογόνον, διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος κ.ἄ., εἶναι ἀδύνατος ἡ προμήθειά των εἰς μικροὺς ὅγκους καὶ συμφέρει αὐτῇ μόνον, δταν ἡ κατανάλωσις αὐτῶν εἶναι συχνὴ καὶ εἰς μεγάλους ὅγκους.

Ἄερια τοῦ εῖδους αύτοῦ πωλοῦνται εἰς τὸ ἐμπόριον ἐντὸς μεγάλων φιαλῶν συνήθως σιδηρῶν. Οὔτως εύκόλως εύρισκονται τὰ ἔξης: δξυγόνον, ἀζωτον, ἀκετυλένιον, διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, χλώριον, ὑδρογόνον, διοξείδιον τοῦ θείου.

Δυσκολώτερον δὲ εύρισκονται ἀμμωνία, ὑδροχλώριον, ἀργόν, ἥλιον, ὑδροφθόριον κ.ἄ.

Παρίσταται ως ἐκ τούτου ἐνίοτε εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια ἡ ἀνάγκη, ὅπως παρασκευασθοῦν ὡρισμένα σώματα. Εἰς τὰ ἐπόμενα δίδονται δδηγίαι παρασκευῆς τοιούτων σωμάτων, τῶν δποίων ἡ ἀνάγκη χρησιμοποιήσεώς των ἐμφανίζεται συνηθέστερον εἰς τὰ ἐργαστήρια.

Γενικῶς ως πρὸς τὰς μεθόδους τῆς ἐργαστηριακῆς παρασκευῆς τονίζεται δτι αύται πρέπει νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατὸν ἀπλαῖ καὶ εὔκολοι, ὅχι ἐπικίνδυνοι, προσέτι δὲ νὰ δύνανται νὰ ἐφαρμοσθοῦν διὰ τῶν μέσων, τὰ δποῖα διαθέτει ἐν ἐργαστήριον. Η οἰκονομικὴ πλευρά, ἡ δποία εἰς τὰς βιομηχανικὰς μεθόδους παραγωγῆς ἔχει τὴν πρώτην θέσιν, εἰς τὰ ἐργαστήρια σχεδὸν δὲν

ύπολογίζεται, διότι εἰς τὰ ἔργαστήρια ἡ κατανάλωσις τῶν πρώτων ύλῶν (ἀντιδραστηρίων) εἶναι πολὺ μικρά, πρᾶγμα τὸ ὅποιον δίδει τὴν δυνατότητα χρησιμοποιήσεως ἀκριβοτέρων ἀντιδραστηρίων δι' ἓνα εὔκολώτερον καὶ ἀπλούστερον τρόπον παρασκευῆς.

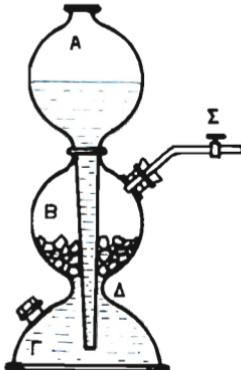
### 13·2 Παρασκευή άερίων χρησίμων εἰς τὸ ἔργαστήριον.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀερίων ἐπιδιώκεται εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια ὅχι μόνον δὲ εὔκολος καὶ ἀπλοῦς τρόπος παρασκευῆς των ἀλλὰ καὶ ἡ ἐν συνεχείᾳ συλλογή των, ὑπὸ πίεσιν δλίγον μεγαλυτέραν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς, ὥστε νὰ ἀποβαίνῃ εὔκολος ἡ χρησιμοποίησίς των.

#### α) Συσκευὴ Kipp.

Λίαν ἐπιτυχῇ λύσιν εἰς τὰς ἀπαιτήσεις τῆς προηγουμένης παραγράφου, δι' ἀρεια, τὰ ὅποια παράγονται δι' ἐπιδράσεως εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ύγροῦ ἐπὶ στερεοῦ, δίδει ἡ εἰδικὴ συσκευὴ Kipp (Kipp).

Ἡ συσκευὴ αὐτὴ (σχ. 13·2 α) ἀποτελεῖται ἐκ τριῶν ὑπερκειμένων ύαλίνων σφαιρῶν A, B, Γ, ἐκ τῶν ὅποιών ἡ A συγκοινωνεῖ διὰ κατακορύφου σωλῆνος μόνον μετὰ τῆς Γ, χωρὶς δῆμως νὰ ἐμποδίζεται ἡ ἐπικοινωνία τῆς Γ μετὰ τῆς B, ἡ ὅποια ἐπιτυγχάνεται διὰ τοῦ στενώματος παρὰ τὸ Δ. Εἰς τὴν σφαῖραν B τοποθετεῖται τὸ στερεόν, τὸ ὅποιον συγκρατεῖται ὑπὸ τοῦ στενώματος Δ καὶ δὲν πίπτει ἐντὸς τῆς Γ, ἐνῶ εἰς τὴν A τίθεται τὸ ύγρὸν ἀντιδραστήριον. Ἀνοίγεται ἡ στρόφιγξ Σ, ὅτε τὸ ύγρὸν ἐκ τῆς A κατέρχεται εἰς τὴν Γ, τὴν πληροῖ καὶ διὰ τοῦ στενώματος Δ ἀνέρχεται εἰς τὴν B, ὅπου εὑρίσκει τὸ στερεόν σῶμα, ἀντιδρᾶ μετ' αὐτοῦ, ὅτε παράγεται τὸ ἐπιθυμητὸν ἀέριον, τὸ ὅποιον ἔξερχεται ἐκ τῆς στρόφιγγος Σ. Ἐὰν ἡ στρόφιγξ Σ κλεισθῇ, τὸ παραγόμενον εἰς τὴν B ἀέριον δὲν ἔχει δυνατότητα νὰ διαφύγῃ καὶ ὡς ἐκ τούτου αὐξάνεται ἡ πίεσις αὐτοῦ.



Σχ. 13·2 α.  
Συσκευὴ Kipp.

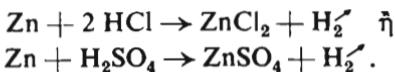
Ἐκ τοῦ λόγου τούτου τὸ εἰς τὴν σφαῖραν Β ὑγρὸν πιεζόμενον ὑπὸ τοῦ ἀερίου ἀναγκάζεται νὰ ὑποχωρήσῃ εἰς τὴν σφαῖραν Γ καὶ διὰ τοῦ κατακορύφου σωλῆνος νὰ ἀνέλθῃ εἰς τὴν Α. Τότε ὅμως διακόπτεται ἡ ἐπαφὴ τοῦ ὑγροῦ μετὰ τοῦ στερεοῦ εἰς τὴν Β καὶ παύει οὕτως ἡ παραγωγὴ τοῦ ἀερίου. Ἡ πίεσις ὅμως αὐτοῦ εἰς τὴν συσκευὴν εἶναι δλίγον μεγαλυτέρα τῆς ἀτμοσφαιρικῆς, διότι ἵσορροπεῖ ἐκτὸς αὐτῆς καὶ τὴν στήλην τοῦ ὑγροῦ ἀνιδραστηρίου, ἡ δποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν διαφορὰν στάθμης αὐτοῦ μεταξὺ τῆς Α καὶ Γ σφαίρας. Ἐὰν τώρα ἀνοιχθῇ ἡ Σ, ὑπάρχει ἥδη εἰς τὴν συσκευὴν ἔτοιμον ἀέριον, τὸ δποίον ἐκφεύγει ἐκ τῆς στρόφιγγος καὶ δύναται ἀμέσως νὰ χρησιμοποιηθῇ, ἐνῶ, διὰ τῆς ἐλαττώσεως τῆς πιέσεως τοῦ ἀερίου λόγω τῆς ἔξοδου του, εἰσέρχεται ἐκ νέου τὸ ὑγρὸν εἰς τὴν Β καὶ συνεχίζει τὴν παραγωγὴν τοῦ ἀερίου, ἐφ' ὅσον χρόνον ἡ στρόφιγξ Σ μένη ἀνοικτὴ κ.ο.κ.

Συνήθως ἡ συσκευὴ Kipp συνδέεται διὰ τοῦ στομίου ἔξοδου τοῦ ἀερίου μέσω ἐλαστικοῦ σωλῆνος πρὸς πλυντρίδα ἀερίων (σχ. 8·4 α), ἡ δποία περιέχει τὸ κατάλληλον ὑγρὸν πλύσεως δι' ἕκαστον τῶν παραγομένων ἀερίων.

β) Παρασκευὴ ἀερίων διὰ τῆς συσκευῆς τοῦ Kipp.

1) 'Υδρογόνου :

Αύτὴ ἐπιτυγχάνεται δι' ἐπιδράσεως ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἡ θειικοῦ δξέος (Πίναξ 9·2·1) ἐπὶ μεταλλικοῦ ψευδάργυρου κατὰ τὰς ἀντιδράσεις :



Οὔτως, δὲ μὲν ψευδάργυρος ὑπὸ μορφὴν ραβδίων τοποθετεῖται εἰς τὴν σφαῖραν Β (σχ. 13·2 α) τῆς συσκευῆς, τὸ δὲ δῦν εἰς τὴν Α, ὡς περιγράφεται εἰς τὴν παράγραφον 13·2(α). 'Ως ὑγρὸν τῆς πλυντρίδος χρησιμοποιεῖται ὄνδωρ, τὸ δποίον συγκρατεῖ τοὺς ἀτμοὺς τοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος, οἱ δποῖοι παρασύρονται μετὰ τοῦ ὑδρογόνου.

Σημ. Πάντοτε, δταν εἰς τὴν συσκευὴν Kipp χρησιμοποιῆται ὡς δξὲ τὸ ὑδροχλωρικόν, εἰς τὴν πλυντρίδα τίθεται ὡς ὑγρὸν πλύσεως ὄνδωρ.

2) 'Υδροθείου :

Ἡ παρασκευὴ τοῦ ὑδροθείου γίνεται δι' ἐπιδράσεως ὑδρο-

χλωρικοῦ δξέος ἐπὶ μονοθειούχου σιδήρου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



‘Ο θειούχος σίδηρος ὑπὸ μορφὴν μικρῶν τεμαχίων μήκους 1 ἔως 3 cm τοποθετεῖται εἰς τὴν σφαῖραν B τῆς Kipp, ἐνῶ τὸ δξύ, κατὰ τὰ γνωστά, εἰς τὴν A. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὑδροθείου, ως δξὺ χρησιμοποιεῖται τὸ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν δξύ (ε. β. 1,19) ἀραιωμένον δι' ὅδατος κατ' ἵσους δγκους, εἰς δὲ τὴν πλυντρίδα τίθεται καὶ πάλιν ως ὑγρὸν πλύσεως τὸ ὄδωρ.

### 3) Διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος:

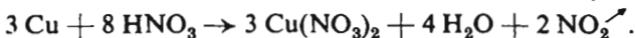
Τοῦτο λαμβάνεται δι' ἐπιδράσεως δξέος ἐπὶ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



‘Ως ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν σφαῖραν B τῆς Kipp μικρὰ τεμάχια μαρμάρου, ἐνῶ ως δξύ, τὸ ὑδροχλωρικόν, ως εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς παρασκευῆς ὑδροθείου. ‘Υγρὸν εἰς τὴν πλυντρίδα τὸ ὄδωρ.

### 4) Μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου :

Διὰ τὴν παρασκευὴν του χρησιμοποιοῦνται τορνεύματα χαλκοῦ, τὰ δποῖα τοποθετοῦνται εἰς τὴν σφαῖραν B τῆς Kipp καὶ ως δξύ μετρίως πυκνὸν νιτρικὸν δξύ (ἢτοι πυκνὸν νιτρικὸν δξύ ε. β. 1,40 ἀραιωμένον δι' ὅδατος κατ' ἵσους δγκους), τὸ δποῖον προστίθεται εἰς τὴν σφαῖραν A τῆς συσκευῆς. ‘Η ἀντίδρασις εἶναι :



‘Ως ὑγρὸν εἰς τὴν πλυντρίδα χρησιμοποιεῖται πάλιν τὸ ὄδωρ.

### γ) Παρασκευὴ δξυγόνου.

‘Η παρασκευὴ δξυγόνου εἰς τὰ ἐργαστήρια γίνεται συνήθως διὰ θερμάνσεως τοῦ χλωρικοῦ καλίου,  $\text{KClO}_3$ , τὸ δποῖον εἶναι ἔνωσις πλουσία εἰς δξυγόνον καὶ διασπᾶται κατὰ τὴν ἔξισωσιν :

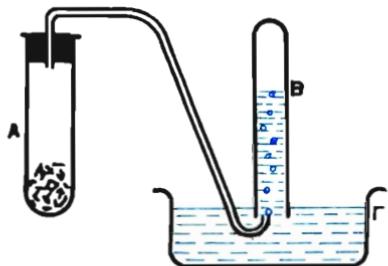


Πρὸς τοῦτο θερμαίνεται ἐντὸς σωλῆνος A (σχ. 13·2β) μεῖγμα ἐκ 5 g  $\text{KClO}_3$  καὶ 0,5 g πυρολουσίτου, δ δποῖος εἶναι ὀρυκτὸν τοῦ μαγγανίου καὶ ἀποτελεῖται ἐκ διοξειδίου τοῦ μαγγανίου,  $\text{MnO}_2$ . ‘Ο πυρολουσίτης προστίθεται, διότι δι' αὐτοῦ τὸ

‘Ἐργαστηριακαὶ Ἀσκήσεις Χημείας

$KClO_3$  διασπᾶται καὶ παρέχει τὸ δξυγόνον εἰς θερμοκρασίαν ( $250^{\circ} C$ ) μικροτέραν ἑκείνης, ἡ δποία θὰ ἔχρειάζετο, ἐὰν ἐθερμαίνετο μόνον τὸ χλωρικὸν κάλιον ( $400^{\circ} C$ ).

Τὸ μεῖγμα τοῦ χλωρικοῦ καλίου καὶ τοῦ πυρολουσίτου λειοτριβεῖται προηγουμένως καλῶς ἐντὸς ίγδιου<sup>1</sup> (γουδιοῦ) ἐκ πορσελάνης (σχ. 13 · 2 γ).



Σχ. 13 · 2 β.

Διάταξις ἐργαστηριακῆς παρασκευῆς δξυγόνου.



Σχ. 13 · 2 γ.

Ίγδιον πορσελάνης.

‘Ο σωλὴν Α συνδέεται διὰ πώματος μετὰ κεκαμμένου σωλῆνος, δ δποίος καταλήγει κάτωθεν ἄλλου Β πλήρους ὕδατος καὶ ἀνεστραμμένου ἐντὸς ὕδατος εἰς τὴν λεκάνην Γ.

Θερμαίνεται ἡπίως ὁ σωλὴν Α εἰς τὸ κάτω ἄκρον, ὅτε ἀρχίζει νὰ διασπᾶται τὸ χλωρικὸν κάλιον καὶ τὸ δξυγόνον, τὸ δποίον παράγεται, συλλέγεται ὑπὸ μορφὴν φυσαλλίδων ἐντὸς τοῦ σωλῆνος Β ἐκτοπίζον ἵσον ὅγκον ὕδατος.

### δ) Παρασκευὴ ἀμμωνίας.

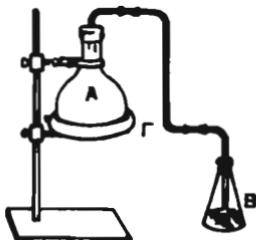
‘Η ἀμμωνία παρασκευάζεται εἰς τὸ ἐργαστήριον διὰ θερμάνσεως ἐσβεσμένης ἀσβέστου, ἢτοι ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου,  $Ca(OH)_2$ , μετὰ χλωριούχου ἀμμωνίου,  $NH_4Cl$ , κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

1. Εἰς τὰ δργανα αὐτὰ ἡ λειοτρίβησις δὲν γίνεται διὰ κρούσεως διὰ τοῦ ὑπέρου (κ. γουδοχέρι), ἀλλὰ διὰ τῆς περιστροφῆς αὐτοῦ μετὰ συγχρόνου πιέσεως διὰ τῆς χειρός· διὰ τοῦ τρόπου τούτου εἰναι ταχυτέρα ἡ λειοτρίβησις καὶ ἀποφεύγεται ἡ θραυσις τῶν ἐκ πορσελάνης σκευῶν. Εἰδικῶς δὲ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ χλωρικοῦ καλίου πρέπει δπωσδήποτε νὰ ἀποφευχθῇ ἡ κροῦσις, διότι τοῦτο εἰναι δυνατὸν νὰ ἐκραγῇ.



Πρὸς τοῦτο ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης A (σχ. 13·2δ) τίθεται μετ̄γμα ἑκ 30 g Ca(OH)<sub>2</sub> καὶ 20 g κονιοποιημένου NH<sub>4</sub>Cl καὶ κατόπιν προστίθενται 20 ml ὕδατος. Ἡ φιάλη A πωματίζεται διὰ πώματος, μέσω τοῦ ὅποιου διέρχεται κεκαμένος σωλήν, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 13·2δ. Ο σωλήν αὐτὸς εἰς τὸ ἄλλο ἄκρον του βυθίζεται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης B περιεχούσης περίπου 25 ἔως 50 ml ὕδατος, φθάνει δὲ μέχρις ἀποστάσεως 1 cm ἀπὸ τοῦ πυθμένος αὐτῆς.

Ἡ φιάλη A θερμαίνεται ἡπίως μέσω ἀμμολούτρου Γ (παράγρ. 7·5) διὰ λύχνου Bunsen, ὅτε ἡ ἐκλυομένη ἀμμωνία δεσμεύεται διαλυομένη εἰς τὸ ὕδωρ τῆς κωνικῆς φιάλης B, διότι αὐτὴ διαλύεται ἀφθόνως εἰς τὸ ὕδωρ (1 ὅγκος ὕδατος εἰς 15° C διαλύει περίπου 750 ὅγκους ἀμμωνίας). Διὰ βρασμοῦ τοῦ διαλύματος εἰς τὴν φιάλην A ἐπὶ ὀλίγον χρόνον ἐκλύεται τὸ πλεῖστον τῆς παραγομένης ἀμμωνίας.



Σχ. 13·2δ.  
Διάταξις ἐργαστηριακῆς  
παρασκευῆς ἀμμωνίας.

*Παρατήρησις.* Κατὰ τὸ πέρας τῆς παρασκευῆς πρέπει πρὸ τῆς διακοπῆς τῆς θερμάνσεως νὰ ἀποσυνδέθῃ ἡ φιάλη A ἀπὸ τῆς κωνικῆς, διότι ἀλλως λόγω τοῦ κενοῦ, τὸ ὅποιον δημιουργεῖται εἰς τὴν φιάλην A διὰ τῆς φύξεως αὐτῆς ἀναρροφεῖται τὸ σχηματισθὲν διάλυμα ἑκ τῆς φιάλης B εἰς τὴν A.

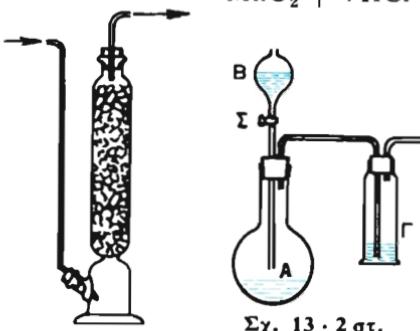
Εἰς τὸ σχηματισθὲν διάλυμα δύναται νὰ προσδιορισθῇ τὸ ε. β. αὐτοῦ δι' ἀραιομέτρου καὶ ἑκ τῶν εἰδικῶν πινάκων νὰ καθορισθῇ ἡ περιεκτικότης αὐτοῦ εἰς ἀμμωνίαν.

'Ἐὰν ἀπαιτῆται ἡ παρασκευὴ ἀερίου ἔτρας ἀμμωνίας, τὸ ἑκ τῆς φιάλης A παραγόμενον ἀέριον, ἀντὶ νὰ διοχετευθῇ εἰς ὕδωρ πρὸς διάλυσιν, διοχετεύεται εἰς τὸ κάτω μέρος ὑαλίνου πύργου ὡς τὸ σχῆμα 13·2ε, πλήρους διὰ τεμαχίων κεκαμένης ἀσβέστου, ὅτε συγκρατοῦνται οἱ τυχὸν παρασυρόμενοι ὑδρατμοὶ καὶ ἡ ἀμμωνία ἔξερχεται ἑκ τῶν ἄνω ἔτρας.

ε) *Παρασκευὴ χλωρίου.*

Τὸ χλώριον παρασκευάζεται ἐργαστηριακῶς δι' ἐλαφρᾶς

θερμάνσεως πυρολουσίτου [παράγρ. 13·2(γ)] μετά πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὁξέος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Σχ. 13·2 στ.

Σχ. 13·2 ε.  
Πύργος ἔργαστη-  
ριακῆς παρασκευῆς  
χλωρίου.

Ἡ ἀπαιτουμένη διάταξις (σχ. 13·2 στ.), λόγω τῆς δηλητηριώδους ίδιότητος τοῦ χλωρίου ἐγκαθίσταται εἰς καλῶς λειτουργοῦντα ἀπαγωγὸν (παράγρ. 1·2).

Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης Α τίθεται μικρὸν ποσὸν πυρολουσίτου (3 ἔως 5 g) λειοτριβηθέντος εἰς λεπτήν κόνιν ἐντὸς ίγδιου (σχ. 13·2 γ) καὶ πωματίζεται διὰ πώματος φέρον-

τος δύο ὅπας. Ἐκ τῆς μιᾶς ὅπης διέρχεται τὸ στέλεχος διαχωριστικῆς χοάνης Β, εἰς τὴν ὅποιαν διὰ κλειστῆς τῆς στρόφιγγος Σ εἰσάγονται τῇ βοηθείᾳ μικροῦ χωνίου περὶ τὰ 25 ἔως 30 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὁξέος (ε. β. 1,19), ἐνῶ ἐκ τῆς ἄλλης διέρχεται σωλήν, δὲ ὅποιος καταλήγει εἰς τὴν πλυντρίδα ἀερίων Γ, ἡ δόποια περιέχει ὕδωρ. Ἀνοίγεται ἡ στρόφιγξ Σ καὶ ἀφίνεται νὰ ἐκρεύσῃ τὸ δέκινον εἰς τὴν φιάλην Α, κλείεται δὲ ἡ Σ προτοῦ κενωθῆ τελείως ἡ διαχωριστικὴ χοάνη Β τοῦ ὁξέος, ὥστε νὰ ἐμποδισθῇ ἔξοδος τοῦ χλωρίου ἐκ τῆς Β, τὸ δόποιον ἢδη σχηματίζεται εἰς τὴν φιάλην Α.

Ἐν συνεχείᾳ ἡ παραγωγὴ τοῦ χλωρίου ὑποβοηθεῖται δι' ἐλαφροτάτης θερμάνσεως διὰ πολὺ μικρᾶς φλογὸς Bunsen μέσω πλέγματος ἀμιάντου. Τὸ παραγόμενον ἀερίον χλώριον ἐκ τῆς πλυντρίδος διαβιβάζεται κάτωθεν ἀνεστραμμένου καὶ πλήρους ὕδατος σωλήνος ἡ κυλίνδρου, τοῦ δόποιου τὸ στόμιον εύρισκεται ἐντὸς λεκάνης ὕδατος, ὡς ἀκριβῶς εἰς τὴν περίπτωσιν παρασκευῆς δέκυγόνου (σχ. 13·2 γ). Πρέπει πρὸ τῆς διακοπῆς τῆς θερμάνσεως τῆς φιάλης Α, εἰς τὸ τέλος τοῦ πειράματος, νὰ διακοπῇ ἡ ἐπικοινωνία τῆς φιάλης αὐτῆς μετὰ τῆς πλυντρίδος Γ πρὸς

ἀποφυγὴν ἀναρροφήσεως ἐκ τῆς Γ εἰς τὴν Α [βλ. καὶ παρατήρησιν εἰς παράγραφον 13·2 (δ)].

Τὸ χλώριον διαλύεται σχετικῶς δὲ λίγον εἰς ὕδωρ (εἰς 0° C εἰς δύκος ὕδατος διαλύει 3 δύκους χλωρίου). τὸ διάλυμα τοῦτο χρησιμοποιεῖται ως ἀντιδραστήριον ὑπὸ τὸ ὄνομα χλωριούχον ὕδωρ.

### 13·3 Παρασκευή διλλων ἀνοργάνων ἐνώσεων.

Εἰς ἐπομένας παραγράφους περιγράφεται ἡ παρασκευὴ μερικῶν ἀκόμη ἐνώσεων χρησίμων εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια.

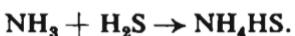
#### α) Παρασκευὴ δξειδίου τοῦ ἀσβεστίου.

Χρησιμοποιεῖται ως πρώτη ὑλὴ συνήθως μάρμαρον εἰς μικρὰ τεμάχια. Ἡ παρασκευὴ τοῦ σώματος αὐτοῦ ἔχει ἥδη περιγραφῇ ως ἀσκησις διὰ τὰς πυρώσεις (παράγρ. 6·6, ἀσκησις 2<sup>α</sup>).

Συμπληρωματικῶς ἀναφέρεται ὅτι ἡ πύρωσις πρέπει νὰ παραταθῇ περισσότερον, 2 ἔως 3 ὥρας συνολικῶς, ἐὰν ἡ ποσότης, ἡ δόσις θὰ πυρωθῇ είναι μεγαλυτέρα, ως ἐπίσης καὶ ἐὰν τὰ τεμάχια τοῦ μαρμάρου είναι μεγαλύτερα.

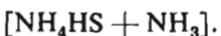
#### β) Παρασκευὴ διαλυμάτων θειούχου καὶ πολυθειούχου ἀμμωνίου.

Πρὸς τοῦτο ἐντὸς ἀπαγωγοῦ καλῶς λειτουργοῦντος διαβιθάζεται εἰς ὡρισμένον δύκον (π.χ. 100 ml) διαλύματος ἀραιᾶς ἀμμωνίας (Πίναξ 9·2·1) ἀέριον ὕδροθείον ἐκ συσκευῆς Kipp μετὰ σχετικῆς πλυντρίδος [παράγρ. 13·2(β·2)]. Τὸ διάλυμα τῆς ἀμμωνίας τοποθετεῖται ἐντὸς φιάλης καὶ τὸ ὕδροθείον διαβιθάζεται εἰς αὐτὴν μέσω κεκαμμένου σωλῆνος (σχ. 9·2 α). Ἡ διαβίβασις αὐτὴ παρατείνεται μέχρι κορεσμοῦ τοῦ διαλύματος τῆς ἀμμωνίας διὰ τοῦ ὕδροθείου [παράγρ. 9·2(γ)]. Κατὰ τὸν κορεσμὸν αὐτὸν σχηματίζεται εἰς τὸ διάλυμα δξινον θειούχον ἀμμώνιον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



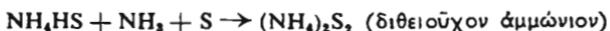
Μετὰ ταῦτα προστίθεται εἰς τὸ παραχθὲν διάλυμα ἴσος δύκος ἀραιᾶς ἀμμωνίας πρὸς τὸν κορεσθέντα ἀρχικῶς δι' ὕδροθείου. Οὕτως, ἐὰν ἐκορέσθησαν δι' ὕδροθείου 100 ml ἀραιᾶς ἀμμωνίας, θὰ

προστεθοῦν εἰς τὸ σχηματισθὲν διάλυμα ἄλλα 100 ml τοῦ ίδιου διαλύματος ἀραιᾶς ἀμμωνίας. Τότε εἰς τὸ διάλυμα ἔναντι ἐκάστου μορίου δξίνου θειούχου ἀμμωνίου ἀντιστοιχεῖ ἐν μόριον ἀμμωνίας, ἦτοι :



Τοῦτο ἀποτελεῖ τὸ διάλυμα τοῦ θειούχου ἀμμωνίου, τὸ δποῖον ἔχει τὴν ίδιότητα νὰ διαλύῃ διὰ θερμάνσεως ἀνὰ μόριον θειούχου ἀμμωνίου 1, 2, 3 ἢ καὶ πλέον ἀτομα θείου, ὅτε σχηματίζεται τὸ πολυθειοῦχον ἀμμώνιον.

Ἡ διάλυσις αὐτὴ τοῦ θείου γίνεται κατὰ τὰς ἀντιδράσεις :



Τὸ διάλυμα τοῦ πολυθειούχου ἀμμωνίου ἀποτελεῖται ἐκ διαλύματος μείγματος τῶν ἀνωτέρω δι-, τρι-, κ.λπ. πολυθειούχων ἐνώσεων τοῦ ἀμμωνίου, αἱ δποῖαι συμβολίζονται διὰ τοῦ γενικοῦ τύπου  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ , δπου ν δύναται νὰ είναι ἀπὸ 1 ἕως καὶ 5. Ἀναλόγους ἐνώσεις σχηματίζονται καὶ ἄλλα θειοῦχα ἀλατα, δπως π.χ. τὸ θειοῦχον υάτριον, τὸ θειοῦχον κάλιον.

Οσον περισσότερον θεῖον διαλύεται εἰς τὸ διάλυμα τοῦ θειούχου ἀμμωνίου, τὸ δποῖον εἶναι ἀχρον, τόσον ζωηρότερον κίτρινον χρῶμα προσλαμβάνει τὸ διάλυμα τοῦ σχηματιζομένου πολυθειούχου ἀμμωνίου. Δι' αὐτὸ τὸ ἀντιδραστήριον τοῦτο λέγεται καὶ κίτρινον θειοῦχον ἀμμώνιον. Εἰς τὴν πρᾶξιν, διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ διαλύματος τοῦ πολυθειούχου ἀμμωνίου θερμαίνονται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως 100 ml θειούχου ἀμμωνίου παρασκευασθέντα ὡς ἀνωτέρω μετὰ προσθήκην περίπου 5 g θείου καὶ θερμάνσεως μέχρι διαλύσεως αὐτοῦ.

Σημ. Τὰ διαλύματα τοῦ θειούχου καὶ πολυθειούχου ἀμμωνίου διὰ θερμάνσεως μέχρι ξηροῦ, εἴτε καὶ δι' δξινίσεως διασπῶνται.

γ) *Παρασκευὴ διαλύματος ὑποχλωριώδους νατρίου.*

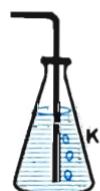
Τὸ διάλυμα τοῦτο σχηματίζεται διὰ κορεσμοῦ διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου ὑπὸ χλωρίου κατὰ τὴν ἀντιδρασιν:



Εἰς καλῶς λειτουργοῦντα ἀπαγωγὸν ἐγκαθίσταται ἡ διάτα-

ξις παρασκευής χλωρίου (σχ. 13·2 στ). 'Ο σωλήνη έξαγωγῆς τοῦ χλωρίου ἐκ τῆς πλυντρίδος Γ συνδέεται πρὸς κεκαμμένον σωλήνα (σχ. 13·3 α) βυθιζόμενον ἐντὸς κωνικῆς φιάλης Κ, ἡ δποία περιέχει 150 ml ἀραιοῦ διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ νατρίου (Πίν. 9·2·2).

Εἰς τὴν φιάλην Α (σχ. 13·2 στ) τίθενται 10 περίπου g πυρολουσίτου δλίγον χονδροκοκώδους<sup>1</sup>, ἐνῶ διὰ τῆς διαχωριστικῆς χοάνης Β εἰσάγεται πυκνὸν ύδροχλωρικὸν δξύ (ε.β. 1,19), δγκου τόσου, ώστε νὰ καλυφθῇ πλήρως δ πυρολουσίτης ἐντὸς τῆς σφαίρας Α. Παράγεται τὸ χλώριον δι' ἔλαφρᾶς θερμάνσεως τῆς Α [βλ. δδηγίας εἰς παράγρ. 13·2 (ε)] καὶ διαβιβάζεται μέχρι κορεσμοῦ τοῦ διαλύματος τοῦ ύδροξειδίου τοῦ νατρίου εἰς τὴν κωνικήν φιάλην Κ. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τοῦτο θὰ ἐπιτευχθῇ, δταν δ ρυθμὸς ἐκλύσεως φυσαλλίδων εἰς τὴν πλυντρίδα Γ καὶ τὴν κωνικήν φιάλην Κ εἶναι ὁ αὐτός, δπερ σημαίνει δτὶ τὸ διάλυμα εἰς τὴν Κ δὲν δύναται νὰ διαλύσῃ περισσότερον χλώριον. 'Εὰν κατὰ τὸν κορεσμὸν διὰ χλωρίου τοῦ διαλύματος εἰς τὴν Κ τὸ διάλυμα τοῦτο θερμανθῆ, πρέπει νὰ ψυχθῇ τοποθετουμένης τῆς κωνικῆς φιάλης ἐντὸς μεγαλυτέρου δοχείου περιέχοντος ύδωρ μετὰ τεμαχίων πάγου, διότι διὰ τῆς θερμάνσεως τὰ ύποχλωριώδη ἄλατα διασπῶνται.



Σχ. 13·3 α.  
Κορεσμός  
διαλύματος  
NaOH διὰ  
χλωρίου.

- Τοῦτο διὰ νὰ γίνεται βραδυτέρα ἡ ἐκλυσις τοῦ χλωρίου καὶ οὕτω νὰ προλαμβάνη νὰ δευμεύεται ὑπὸ τοῦ διαλύματος τοῦ ύδροξειδίου τοῦ νατρίου.

## ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ

### ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 14

##### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τὸ παρὸν μέρος τοῦ βιβλίου ἀφορᾶ εἰς τὴν ἐφαρμογὴν τῶν χημικῶν διεργασιῶν, αἱ δποῖαι περιεγράφησαν εἰς τὸ πρῶτον μέρος πρὸς πραγματοποίησιν τοῦ σκοποῦ, διὰ τὸν δποῖον προορίζονται τὰ χημικὰ ἔργαστήρια.

‘Ο ἀντικειμενικὸς σκοπὸς τῶν χημικῶν ἔργαστηρίων ὀσχέτως τῆς ἰδιομορφίας ἐκάστου ἐξ αὐτῶν, εἴτε δηλαδὴ εἰναι καθαρῶς ἀναλυτικά, εἴτε προσηρτημένα εἰς βιομηχανίας (παράγρ. 1·1), ἐπιτυγχάνεται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς διὰ τῆς ἔξετάσεως καὶ δὴ τῆς χημικῆς διαφόρων ύλικῶν ἡ, διὰ τὴν περίπτωσιν βιομηχανιῶν, τῶν πρώτων ύλῶν, τῶν ἐνδιαμέσων ὡς καὶ τῶν τελικῶν προϊόντων αὐτῆς. ‘Ἀκόμη καὶ εἰς τὰ ἔρευνητικὰ ἔργαστήρια (παράγρ. 1·1) ἡ ἔργασία καταλήγει νὰ ἀφορᾶ κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς ἔλεγχον διαφόρων ούσιῶν διὰ τῆς χημικῆς ἔξετάσεως αὐτῶν.

Βασικῶς δὲ ἀνωτέρω ἔλεγχος κατορθοῦται διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως, ἡ δποία περιλαμβάνει τοὺς τρόπους ἔξετάσεως τῶν ύλικῶν πρὸς διαπίστωσιν τῆς χημικῆς των ἐν γένει συστάσεως.

Μὲ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν τῶν διαφόρων σωμάτων ὀσχολεῖται Ἰδιαίτερος τομεὺς τῆς χημείας, ἡ Ἀναλυτικὴ Χημεία, ἡ δποία ἀνταποκρίνεται εἰς δύο βασικοὺς κλάδους αὐτῆς: τὴν ποιοτικὴν καὶ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν. ‘Ἐξ αὐτῶν ἡ μὲν ποιοτικὴ ἀνάλυσις περιλαμβάνει τὰς μεθόδους, διὰ τῶν δποίων διαπιστοῦται ἡ ποιοτικὴ σύστασις ἐνὸς ύλικοῦ, δηλαδὴ ἐκ ποίων στοιχείων ἀποτελεῖται τὸ ύλικὸν τοῦτο, ἐνῶ ἡ δευτέρα, ἡ ποσοτικὴ ἀνάλυσις, περιλαμβάνει τὰς μεθόδους, διὰ τῶν δποίων καθορίζεται ἐπακριβῶς ἡ ἀναλογία ἐνὶς ἐκάστου τῶν συστατικῶν, τὰ δποῖα περιέχονται εἰς ἐν ύλικόν.

Λόγω τοῦ μεγάλου πλήθους τῶν διαφορετικῶν ύλικῶν, τὰ δποῖα ὑπάρχουν, τόσον εἰς τὴν ποιοτικὴν ὅσον καὶ ίδιως εἰς τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, ἐφαρμόζονται πλεῖσται ὅσαι μέθοδοι, αἱ δποῖαι διαφέρουν μεταξύ των, ἐκλέγεται δὲ ἡ ἐκάστοτε ἐνδεδειγμένη τόσον ἀναλόγως τοῦ πρὸς ἔξετασιν ύλικοῦ ὅσον καὶ διαφόρων ἄλλων παραγόντων, οἱ δποῖοι θὰ περιγραφοῦν εἰς τὰ ἐπόμενα κεφάλαια. Ὡς ἐκ τούτου ἐν βιβλίον, ὡς τὸ παρόν, εἶναι τελείως ἀδύνατον νὰ περιλάβῃ ὅλας ἀνεξαιρέτως τὰς περιπτώσεις, αἱ δποῖαι εἶναι δυνατὸν νὰ ἐμφανισθοῦν.

Οθεν θὰ περιγραφοῦν αἱ χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι διὰ τὰ συνηθέστερον παρουσιαζόμενα πρὸς ἔξετασιν ύλικὰ μετὰ σχετικῶν παραδειγμάτων, κατὰ τρόπον ὅμως, ὥστε νὰ καλύπτεται καὶ ὅλον τὸ πεδίον τῶν ἐμφανιζομένων περιπτώσεων ἀπὸ ἀπόψεως μεθόδων διαφερουσῶν μεταξύ των κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν. Παρέχεται οὕτως ἡ δυνατότης εἰς ἔκαστον ἀσκούμενον νὰ ἐνημερωθῇ καὶ νὰ ἐκτελέσῃ μίαν τουλάχιστον ἀσκησιν δι' ἔκαστης μεθόδου, ὥστε νὰ δύναται νὰ ἐφαρμόσῃ αὐτὴν εἰς πᾶσαν περίπτωσιν, ἡ δποία ἐνδεχομένως ἥθελε παρουσιασθῆ ἐις αὐτόν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 15

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΙΚΗΝ ΑΝΑΛΥΣΙΝ

#### 15·1 Ποιοτική άνάλυσις.

‘Ως ήδη άνεφέρθη (Κεφάλ. 14), διὰ τῆς ποιοτικῆς άναλύσεως ἐπιζητεῖται ἡ ἀνεύρεσις τῶν στοιχείων, τὰ δόπια ἀποτελοῦντα ἐν σῶμα.

Αἱ μέθοδοι, τὰς δόπιας ἀκολουθεῖ ἡ ποιοτικὴ άνάλυσις, ἐπιδιώκουν τὴν μετατροπὴν τοῦ ἔξεταζομένου ὀγκού στου σώματος εἰς μορφὰς δυναμένας ἐκ τῶν ἰδιοτήτων των νὰ ἀποδοθοῦν εἰς ὀρισμένα ἐκάστοτε στοιχεῖα, τῶν δόπιων ἡ παρουσία εἰς τὸ ἔξεταζόμενον ύλικὸν διαπιστοῦται κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν. ‘Ἡ διαπίστωσις τῆς παρουσίας ἐνὸς στοιχείου εἰς ἔξεταζόμενον ύλικὸν καλεῖται ἀνίχνευσις αὐτοῦ. ‘Ἡ δονομασία εἶναι γενική, ἀφορᾶ δὲ ἀκόμη καὶ εἰς στοιχεῖα, τὰ δόπια περιέχονται ἐντὸς τῶν ἔξεταζομένων ύλικῶν εἰς ποσότητας μεγαλυτέρας τῶν ἴχνων.

‘Ἐξ ὄσων ἔχουν ἀναφερθῆ (παράγρ. 1·4) εἶναι προφανὲς ὅτι ἡ ἀνίχνευσις τῶν διαφόρων στοιχείων διευκολύνεται, ὅταν τὸ ἔξεταζόμενον ύλικὸν εἶναι ὑγρόν. ‘Ἐάν τὸ πρὸς ἔξετασιν ύλικὸν εἶναι στερεόν, τότε ἀπαίτεῖται εἴτε ἡ διάλυσις αὐτοῦ εἰς ὄνδωρ, ἐὰν φυσικὰ εἶναι σῶμα ὑδατοδιαλυτόν (παράγρ. 9·1), εἴτε εἰς δξέα, ἀν εἶναι δξυδιαλυτόν, ἢ ἄλλως ἡ μετατροπὴ του εἰς ἐνώσεις ὑδατοδιαλυτὰς ἢ δξυδιαλυτάς. ‘Ἡ μετατροπὴ γενικῶς ἐνὸς σώματος ἀδιαλύτου εἰς ὄνδωρ εἰς ἐνώσεις διαλυτὰς καλεῖται διαλυτοποίησις ταῦ σώματος.

Λόγω τῆς εὔκολίας τῶν χειρισμῶν θὰ περιγραφῇ κατ’ ἀρχὰς δ τρόπος τῆς ποιοτικῆς άναλύσεως τῶν διαλυμάτων καὶ ἐν συνεχείᾳ θὰ ἀναπτυχθῇ δ τρόπος τῆς διαλυτοποιήσεως εἰς τὰς περιπτώσεις στερεῶν σωμάτων.

#### 15·2 Περὶ ἀντιδράσεων.

‘Ως ἀνεφέρθη προηγουμένως, ἡ ἀνίχνευσις τῶν διαφόρων στοιχείων εἰς τὴν ποιοτικὴν άνάλυσιν γίνεται διὰ τῆς μετατροπῆς

αὐτῶν εἰς γνωστὰς μορφάς. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ τῆς ἔξεταζομένης ἀγνώστου ούσίας μιᾶς ἄλλης γνωστῆς, ἡ δόποια ὀνομάζεται ἀντιδραστήριον. Τὸ χημικὸν φαινόμενον, κατὰ τὸ δόποιον διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ τῆς ἔξεταζομένης ούσίας τοῦ ἀντιδραστηρίου σχηματίζεται νέα ούσία ἀναγνωριζομένη ἐκ τῶν ἰδιοτήτων αὐτῆς, καλεῖται ἀντίδρασις.

Αἱ διάφοροι ἀντιδράσεις, αἱ δόποιαι λαμβάνουν χώραν διὰ τῆς προσθήκης τῶν ἀντιδραστηρίων εἰναι χαρακτηριστικαὶ ἐνὸς ἐκάστου τῶν ίόντων, τὰ δόποια εὑρίσκονται εἰς τὸ διάλυμα.

‘Υπενθυμίζεται ἐκ τῆς Χημείας διτοιχία τοῦ ιόντος εἰναι ἀτομα στοιχείων ἢ ρίζαι μετάθετικοῦ (τὰ κατιόντα) ἢ ἀρνητικοῦ (τὰ διανότα) ήλεκτρικοῦ φορτίου. Τὰ ιόντα ἀποτελοῦν συστατικὰ τῶν ήλεκτρολυτῶν, εἰς τὰ διαλύματα τῶν δόποιων εὑρίσκονται ἔκαστον ἑλεύθερα καὶ ὑπὸ διαρκῆ κίνησιν. ‘Υπενθυμίζεται ἀκόμη διτοιχία τοῦ θετικοῦ ἢ ἀρνητικοῦ φορτίου ἔκαστου τῶν ιόντων εἰναι ἀνάλογος πρὸς τὸ σθένος αὐτοῦ καὶ ἔκαστον μὲν θετικὸν φορτίον συμβολίζεται γραφικῶς διὰ τοῦ +, ἔκαστον δὲ ἀρνητικὸν διὰ τοῦ —, τὰ δόποια τοποθετοῦνται ἀνω δεξιά τοῦ συμβόλου ἔκαστου ίόντος. π.χ. κατιόν ἀργύρου :  $\text{Ag}^+$ , κατιόν ἀσθετίου :  $\text{Ca}^{++}$  ἢ  $\text{Ca}^{2+}$ , κατιόν ἀμμωνίου :  $\text{NH}_4^+$ , δινιόν χλωρίου :  $\text{Cl}^-$ , δινιόν θειού :  $\text{S}^{--}$  ἢ  $\text{S}^{2-}$ , δινιόν θειικοῦ δέξιος :  $\text{SO}_4^{--}$  ἢ  $\text{SO}_4^{2-}$  κ.ο.κ.

Πολλάκις ἡ παράστασις τοῦ σθένους (ἢ δρθότερον τῆς δέξιειδωτικῆς βαθμίδος) ἐνὸς στοιχείου εἰς ἔνωσιν καὶ ίδιως δταν αὐτῇ ἀναγράφεται δχι διὰ τοῦ χημικοῦ αὐτῆς τύπου, ἀλλὰ ὀλογράφως, γίνεται διὰ λατινικοῦ δριθμοῦ παρὰ τὸ στοιχεῖον ἐντὸς παρενθέσεως, π.χ. χλωριοῦχος σίδηρος (II), ἀντὶ διχλωριούχου σιδήρου καὶ χλωριούχος κασσίτερος (IV), ἀντὶ τετραχλωριούχου κασσιτέρου κ.ο.κ.

Ἐκαστον ίὸν παρουσιάζει ίδιας ἀντιδράσεις. Τοῦτο γίνεται σαφέστερον διὰ παραδείγματος. Οὕτω κατὰ τὴν ἐπιδρασιν διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου ἐπὶ διαλύματος χλωριούχου νατρίου λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις :

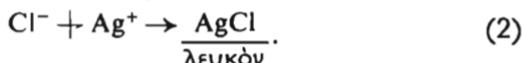


Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν σχηματίζεται λευκὸν ἀδιάλυτον σῶμα<sup>1</sup>, δ χλωριοῦχος ἀργυρος,  $\text{AgCl}$ , ἐνῷ τὰ κατιόντα να-

1. Ό συμβολισμὸς τῶν ίζημάτων γίνεται γραφικῶς κατὰ τοὺς ἔχης τρό-

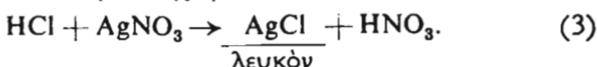
τρίου,  $\text{Na}^+$  καὶ τὰ νιτρικὰ ἀνιόντα,  $\text{NO}_3^-$ , παραμένουν εἰς τὸ διάλυμα.

“Οθεν κατ’ ούσιαν ἔλαβε χώραν ἡ ἀντίδρασις:



‘Η ἀντίδρασις αὐτὴ μεταξὺ ἀνιόντων χλωρίου καὶ κατιόντων ἀργύρου λαμβάνει πάντοτε χώραν ἀσχέτως τοῦ εἴδους τῆς ἐνώσεως, εἰς τὴν δόποιαν περιέχονται τὰ ίόντα αὐτά<sup>1</sup>.

Οὕτω δι’ ἐπιδράσεως διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου ἐπὶ ὑδροχλωρικοῦ δέξιος λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις:



Κατ’ αὐτὴν σχηματίζεται πάλιν χλωριοῦχος ἄργυρος, τὸ αὐτὸ δὲ θὰ συμβῇ, ἢν διατίθηται περιέχει ἀνιόντα χλωρίου,  $\text{Cl}^-$ . Δὲν θὰ λάβῃ χώραν ὅμως ἀντίδρασις, ἢν διατίθηται ἄργυρος προστεθῆ εἰς διάλυμα ἀερίου χλωρίου,  $\text{Cl}_2$ , ἢ εἰς χλωροφόριον,  $\text{CHCl}_3$ , διότι τὸ χλώριον εἰς ἀμφότερα τὰ σώματα αὐτὰ δὲν εύρισκεται ὑπὸ μορφῆς ἀνιόντος χλωρίου,  $\text{Cl}^-$ . Ἀκόμη, ἢν διατίθηται ἄργυρος προστεθῆ εἰς διάλυμα χλωρικοῦ καλίου,  $\text{KClO}_3$ , πάλιν δὲν θὰ σχηματισθῇ ιζημα χλωριοῦχου ἀργύρου, διότι τὸ χλωρικὸν καλίον δὲν

πους: α) δι’ ὑπογραμμίσεως, ὡς καὶ προτηγουμένως ἔχει ἀναφερθῆ (παράγρ. 10·2) καὶ ὡς παρίσταται εἰς τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν (1), β) διὰ ψηφίων παχυτέρων τῶν συμβολιζόντων ἐν διαλύσει σώματα· οὕτως ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις θὰ γραφῆ:



καὶ γ) διὰ βέλους ἔχοντος κατεύθυνσιν πρὸς τὰ κάτω, ὑποδηλοῦσαν τὴν καθίζησιν τοῦ ιζήματος π.χ.  $\text{AgCl} \downarrow$ .

1. Κατὰ τὴν γραφικὴν παράστασιν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων διαμόρφωση τῶν ίόντων διαδέχεται τὰ κάτω, ὑποδηλοῦσαν τὴν καθίζησιν τοῦ ιζήματος π.χ.  $\text{AgCl} \downarrow$ .

περιέχει άνιόντα χλωρίου,  $\text{Cl}^-$ , άλλα άνιόντα της ρίζης τοῦ χλωρικοῦ δξέος,  $\text{ClO}_3^-$ , τὰ όποια ἔχουν τὰς ίδικάς των άντιδράσεις, διαφορετικάς τῶν χλωριόντων<sup>1</sup>.

'Ακόμη ή άντιδρασις (2) θὰ συμβῇ, ἂν εἰς διάλυμα χλωριόντων προστεθῇ ώς άντιδραστήριον άντι τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου δξικός ἀργυρος,  $\text{AgCH}_3\text{COO}$ , περιέχων κατιόντα ἀργύρου,  $\text{Ag}^+$ , ἐνῶ άντιθέτως δὲν θὰ λάβῃ χώραν, ἂν εἰς τὰ χλωριόντα προστεθῇ μεταλλικός ἀργυρος μὴ περιέχων κατιόντα ἀργύρου, άλλα οὐδέτερα ἄτομα αύτοῦ, δηλαδὴ ἀνευ ἡλεκτρικοῦ φορτίου, ἥτοι:  $\text{Ag}^0$ .

Συμπέρασμα ἐκ τῶν άνωτέρω είναι ὅτι ἔκαστον ἵὸν ἔχει τὰς ίδιας αὐτοῦ άντιδράσεις, αἱ όποιαι πραγματοποιοῦνται ἀσχέτως τῆς ἐνώσεως, εἰς τὴν όποιαν περιέχονται.

### 15·3 Κατηγορίαι άντιδράσεων.

Αἱ άντιδράσεις κατατάσσονται εἰς ἑκείνας, αἱ όποιαι λαμβάνουν χώραν μεταξὺ διαλυμάτων, δηλαδὴ τὰς δι' ὑγρᾶς ὁδοῦ ἢ ὑγροχημικάς, καὶ εἰς ἑκείνας, αἱ όποιαι πραγματοποιοῦνται μεταξὺ στερεῶν σωμάτων εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, δηλαδὴ τὰς διὰ ὁδοῦ ἔηρᾶς ἢ πυροχημικὰς [παράγρ. 1·4 (α) καὶ 1·4 (β) ὡς καὶ ἐπόμενα κεφάλαια 16ον καὶ 17ον].

---

1. Τὰ άνιόντα χλωρίου λέγονται καὶ χλωριόντα, τὰ άνιόντα τοῦ θείου λέγονται καὶ θειοῖόντα κ.ο.κ.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 16

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΓΡΟΧΗΜΙΚΑΙ

#### 16 · 1 Είδη ύγροχημικῶν ἀντιδράσεων.

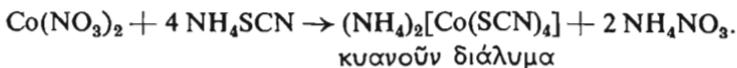
Αἱ ύγροχημικαὶ ἀντιδράσεις διακρίνονται εἰς τρία εἴδη :

α) Ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὅποιας σχηματίζεται ίζημα.

Παραδείγματα ἀντιδράσεων τοῦ εἴδους αὐτοῦ είναι ὅλαις αἱ ἀντιδράσεις αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὴν παράγραφον 10 · 6.

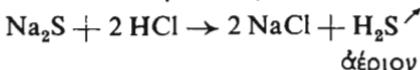
β) Ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὅποιας ἐπέρχεται ἀλλαγὴ χρώματος.

Οὕτως, ἐπὶ παραδείγματι, κατὰ τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ διαλύματος θειοκυανιούχου ἀμμωνίου,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , ἐπὶ διαλύματος νιτρικοῦ κοβαλτίου,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , σχηματίζεται κυανὴ χροιὰ δφειλομένη εἰς τὸ σύμπλοκον<sup>1</sup> ίόν :  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , τὸ ὅποῖον παράγεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



γ) Ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὅποιας δημιουργεῖται ἀέριον.

Οὕτως, ὅταν ἐπιδράσῃ ύδροχλωρικὸν ὁξὺ ἐπὶ διαλύματος θειούχου νατρίου, ἐκλύεται ἀέριον ύδροθειον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



#### 16 · 2 Ἀνίχνευσις ίόντων.

Ἡ ἀνίχνευσις τῶν ίόντων, τὰ ὅποια ὑπάρχουν ἐντὸς διαλύματος, γίνεται διὰ διαχωρισμοῦ αὐτοῦ εἰς 2 μέρη, ἐκ τῶν δόποιων τὸ ἐν χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν κατιόντων, τὸ δὲ ἔτερον διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν ἀνιόντων.

#### 16 · 3 Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις κατιόντων.

Διὰ τὴν ἀνίχνευσίν των χωρίζονται τὰ κατιόντα εἰς πέντε

1. Περὶ συμπλόκων ίόντων βλέπε εἰς παράγραφον 12 · 4.

δμάδας, αἱ δποῖαι καλοῦνται ἀναλυτικαὶ δμάδες (1η, 2α, κ.λπ.), ως ἐμφαίνεται εἰς τὸν Πίνακα 16.3.1.

Ο χωρισμὸς αὐτὸς βασίζεται εἰς τὴν καταβύθισιν ὑπὸ μορφὴν Ιζημάτων τῶν κατιόντων ἔκάστης δμάδος δι᾽ ἐνὸς κοινοῦ ἀντιδραστηρίου κατὰ τρόπον, ὥστε διὰ διηθήσεως νὰ δισχωρίζωνται αὐτὰ τῶν λοιπῶν μεταλλοκατιόντων<sup>1</sup>. Εἰς τὸ διήθημα δέ, τὸ δποῖον προκύπτει, καταβυθίζεται καθ’ ὅμοιον τρόπον δι’ ἔτερου κοινοῦ πάλιν ἀντιδραστηρίου ἡ ἐπομένη δμὰς μεταλλοκατιόντων κ.ο.κ. Τὰ λαμβανόμενα Ιζήματα, διαλύονται ίδιαιτέρως καὶ εἰς τὰ προκύπτοντα διαλύματα, τὰ δποῖα περιέχουν πολὺ δλιγώτερα μεταλλοκατιόντα τοῦ ἀρχικοῦ, ἐπαναλαμβάνεται διαδοχικῶς ἡ καταβύθισις ἐνὸς ἔκάστου κατιόντος διὰ τοῦ εἰδικοῦ ἀντιδραστηρίου αὐτοῦ. Τὰ νέα Ιζήματα, διαλυόμενα ίδιαιτέρως, παρέχουν διαλύματα περιέχοντα τώρα ἐν διαλύσει ἐν μόνον μεταλλοκατιόν. Η δλη μέχρι τοῦδε χρησιμοποιηθεῖσα τεχνικὴ τῆς ἀναλύσεως ἀποτελεῖ τὸν καλούμενον διαχωρισμὸν τῶν μεταλλοκατιόντων.

Εἰς ἑκαστὸν τώρα τῶν τελευταίων διαλυμάτων, τὰ δποῖα λαμβάνονται κατὰ τὸν ἀνωτέρω περιγραφέντα τρόπον, γίνεται πλέον ἡ ἀνίχνευσίς τοῦ πιθανῶς περιεχομένου μεταλλοκατιόντος διὰ μιᾶς ἐκ τῶν χαρακτηριστικῶν ἀντιδράσεων αὐτοῦ, ἡ δποῖα καλεῖται ἀντιδρασὶς ταυτότητος αὐτοῦ.

Μία ἀντιδρασὶς ἀνιχνεύσεως ιόντος λέγεται θετικὴ, ὅταν διὰ τῆς προσθήκης τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς διάλυμα, ὅπου δὲν εἶναι γνωστόν, ἀν ὑπάρχῃ ἢ ὄχι τὸ ἀνιχνεύόμενον ιόν, λαμβάνη χώραν ἡ ἀναμενομένη ἀντιδρασὶς ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ ιόντος εἰς τὸ διάλυμα· ἄλλως, μὴ σχηματιζομένων δηλαδὴ τῶν ἀναμενομένων προϊόντων αὐτῆς, ἡ ἀντιδρασὶς λέγεται ἀρνητικὴ καὶ πιστοποιεῖ τὴν ἀπουσίαν τοῦ ιόντος ἐκ τοῦ διαλύματος. Αἱ ἀντιδράσεις ταυτότητος, ὅταν ἀποβαίνουν θετικαί, ἀποδεικνύουν τὴν παρουσίαν τοῦ ἀνιχνευομένου μεταλλοκατιόντος εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα, ἐνῷ ἀντιθέτως, ὅταν εἶναι ἀρνητικαί, πιστοποιοῦν τὴν ἀπουσίαν αὐτοῦ ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος.

1. Τὰ ιόντα (κατιόντα) τῶν μετάλλων λέγονται καὶ μεταλλοκατιόντα.

## Π Ι Ν Α Ζ 16 · 3 · 1

**Διαχωρισμὸς τῶν μεταλλοκατιόντων εἰς ἀναλυτικὰς διμάδας**

Αναλυτικαὶ διμάδες	Μεταλλοκατιόντα	Γενικὸν ἀντιδραστήριον διμάδος	Σχηματιζόμενα ἀντίστοιχα ίζηματα
1η	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_{\frac{2}{2}}^{2+ - 1}$	$\text{HCl}$	$\underline{\text{AgCl}}$ , $\underline{\text{PbCl}_2}$ , $\underline{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ <sup>1</sup>
2α	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{AsO}_4^{3- - 2}$	$\text{H}_2\text{S}$ (εἰς δξινον περιβάλλον)	$\underline{\text{HgS}}$ , $\underline{\text{CuS}}$ , $\underline{\text{Bi}_2\text{S}_3}$ , $\underline{\text{CdS}}$ , $\underline{\text{SnS}}$ , $\underline{\text{SnS}_2}$ , $\underline{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ , $\underline{\text{Sb}_2\text{S}_5}$ , $\underline{\text{As}_2\text{S}_3}$
3η	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	$\text{NH}_4\text{HS} + \text{NH}_3$	$\underline{\text{Fe}_2\text{S}_3}$ , $\underline{\text{Al(OH)}_3}$ <sup>4</sup> , $\underline{\text{MnS}}$ , $\underline{\text{CoS}}$ , $\underline{\text{NiS}}$ , $\underline{\text{Cr(OH)}_3}$ <sup>4</sup> , $\underline{\text{ZnS}}$
4η	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\underline{\text{CaCO}_3}$ , $\underline{\text{BaCO}_3}$ , $\underline{\text{SrCO}_3}$
5η	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	— <sup>3</sup>	—

#### 16 · 4 Γενικαὶ δόδηγίαι.

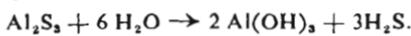
Κατὰ τὴν ἀνάλυσιν διαφόρων διαλυμάτων εἶναι συνήθως

1. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἀνήκουν ιόντα διμοριακῶν ἐνώσεων ὑδραργύρου, τὰ δποῖα περιέχουν τὴν διμάδα: -Hg-Hg- καὶ δπου τὸ ίὸν ὑδραργύρου φέρεται μεθ' ἐνὸς θετικοῦ ἡλεκτρικοῦ φορτίου ἀνὰ ἔκαστον ἀτομον αὐτοῦ.

2. Ιόντα  $\text{As}^{5+}$  ύψιστανται εἰς τὰ διαλύματα μόνον ὑπὸ εἰδικὰς συνθῆκας, ἐνῶ εἰς τὴν θέσιν αὐτῶν σταθερὰ εἶναι τὰ ἀρσενικὰ ἀνιόντα,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , τὰ δποῖα ἀνάγονται κατ' ἀρχὰς ὑπὸ τοῦ ὑδροθείου καὶ τελικῶς σχηματίζουν δι' αὐτοῦ τριθειούχον ἀρσενικόν:  $\underline{\text{As}_2\text{S}_3}$ , ὑπὸ εἰδικὰς δὲ μόνον συνθῆκας πενταθειούχον ἀρσενικόν:  $\underline{\text{As}_2\text{S}_5}$ .

3. Δὲν ἀπαιτεῖται γενικὸν ἀντιδραστήριον διὰ τὴν διμάδα αὐτήν, διότι δὲν ὑπάρχουν ἄλλα μεταλλοκατιόντα, ἀπὸ τὰ δποῖα καὶ πρέπει νὰ διαχωρισθοῦν.

4. Αντὶ τῶν θειούχων ἐνώσεων  $\text{Al}_2\text{S}_3$  καὶ  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , αἱ δποῖαι εἶναι ἀσταθεῖς, σχηματίζονται ὑδροξεΐδια αὐτῶν λόγω διασπάσεώς των ὑπὸ τοῦ ὑδατος, π.χ. διὰ τὸ  $\text{Al}_2\text{S}_3$ :



δυνατὸν ὡς ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ἔξεταζομένου ὑλικοῦ νὰ ἀποκλεισθῇ ἐξ ἀρχῆς ἢ παρουσίᾳ εἰς τὸ διάλυμα πολλῶν μεταλλοκατιόντων. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ ἀνάλυσις ἀπλοποιεῖται κατὰ πολύ, ἀποφευγομένης τῆς ἐργασίας διαχωρισμοῦ καὶ ἀνιχνεύσεως δλοκλήρων ἀναλυτικῶν δμάδων. Δι' αὐτὸν ἄλλωστε κατὰ τὴν γενικὴν ἀνάλυσιν γίνεται πάντοτε εἰς τὸ ἔξεταζόμενον διάλυμα προδοκιμασία ἀνιχνεύσεως τῆς παρουσίας εἰς αὐτὸν ἐκάστης δμάδος μεταλλοκατιόντων, ὥστε νὰ ἀποφευχθῇ ἡ ἀσκοπος ἐργασία εἰς περίπτωσιν ἀπουσίας μιᾶς ἢ καὶ περισσοτέρων δμάδων μεταλλοκατιόντων ἐκ τοῦ διαλύματος.

‘Η προδοκιμασία αὐτὴ συνίσταται εἰς τὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ μικροῦ μέρους τοῦ διαλύματος, πρὸ τῆς καταβυθίσεως εἰς τὸ σύνολον τοῦ διαλύματος ἐκάστης ἀναλυτικῆς δμάδος, τοῦ γενικοῦ ἀντιδραστηρίου αὐτῆς, δόποτε ἡ ἀπουσία σχηματισμοῦ ίζηματος δηλοῖ τὴν ἀπουσίαν ἐκ τοῦ διαλύματος δὲν τῶν μεταλλοκατιόντων τῆς δμάδος αὐτῆς.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἔκαστον γενικὸν ἀντιδραστηρίον δμάδος καταβυθίζει καὶ τὰ μεταλλοκατιόντα τῶν προηγουμένων δμάδων. “Οθεν τόσον ἡ προδοκιμασία ὅσον καὶ ἡ ἐπακολουθοῦσα καταβύθισις μιᾶς δμάδος εἰς τὸ σύνολον τοῦ διαλύματος πρέπει νὰ γίνεται εἰς διάλυμα ἐστερηγμένον μεταλλοκατιόντων προηγουμένων ἀναλυτικῶν δμάδων, διότι ἄλλως θὰ καταβυθίσθοιν δλα μαζί.

‘Ως ἡδη ἔχει τονισθῇ ἐν ἐκτάσει (παράγρ. 10·1), μέθ' ἐκάστην διήθησιν γίνεται πάντοτε πλύσις τοῦ ίζηματος διὰ τοῦ ἐκάστοτε ἐνδεειγμένου ύγρου, τὸ δόποιον, ἀν δὲν καθορίζεται ἐπακριβῶς, ἀποτελεῖται ἐξ ἀπεσταγμένου ὑδατος περιέχοντος καὶ 1 ἔως 2 % ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου καταβυθίσεως.

Οἱ ἀπαιτούμενοι χειρισμοὶ καὶ διεργασίαι κατὰ τὴν πορείαν τῆς ἀναλύσεως, ὡς εἰναι καταβυθίσεις ίζημάτων, διήθησεις, διαλύσεις κ.λπ., γίνονται ὡς ἀκριβῶς ἔχουν λεπτομερῶς περιγραφῇ εἰς τὰ ἀντίστοιχα κεφάλαια τοῦ πρώτου μέρους τοῦ παρόντος βιβλίου.

Συμπληρωματικῶς δμως ἀναφέρονται ἐνταῦθα ὡρισμένοι νέοι χειρισμοί, δπως:

‘Ο τρόπος μεταφορᾶς ίζηματος (κατὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν) ἐκ τοῦ ἡθμοῦ μετὰ τὴν διήθησιν ἐντὸς κάψης πορσελάνης,

ὅ δποῖος εἶναι εἰς ἐκ τῶν συνηθεστέρων χειρισμῶν. Πρὸς τοῦτο ἀνασύρεται δὴθμὸς μετὰ τοῦ ἴζηματος ἐκ τοῦ χωνίου, ἐκδιπλοῦται καὶ τοποθετεῖται, ἀφοῦ ἀναστραφῆ, ἐντὸς στεγνῆς κάψης κατὰ τρόπον, ὡστε τὸ ἴζημα νὰ ἐφάπτεται τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας αὐτῆς. Κατόπιν διὰ τεμαχίου διηθητικοῦ χάρτου πιέζεται ἔλαφρῶς ἡ ἄνω ἐξωτερικὴ ἐπιφάνεια τοῦ ἡθμοῦ, ὡστε νὰ ἀναρροφηθῇ τὸ μεταξὺ τοῦ ἴζηματος καὶ ἡθμοῦ ὅδωρ. Τότε εὐχερῶς ἀφαιρεῖται δὴθμός, δπως ἀκριβῶς εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς χαλκομανίας, ἐνῷ τὸ πλεῖστον μέρος τοῦ ἴζηματος παραμένει ἐντὸς τῆς κάψης.

Ἄλλος χειρισμὸς εἶναι δὲ ἐλεγχος τῆς ἀντιδράσεως, δξίνης ἢ ἀλκαλικῆς (βασικῆς), τὴν δποίαν παρουσιάζει ἐν διάλυμα, ἥτοι ἀν εἰς τὸ διάλυμα περισσεύη δξὺ ἢ βάσις. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται συνήθης χάρτης ἡλιοτροπίου, ἥτοι λωρίδες διηθητικοῦ χάρτου ἐμπεποτισμέναι διὰ διαλύματος βάμματος τοῦ ἡλιοτροπίου, τὸ δποῖον, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Χημείας, χρωματίζεται ἐρυθρὸν μὲν ὑπὸ τῶν δξέων, κυανοῦν δὲ ὑπὸ τῶν βάσεων. Διὰ τὸν ἐλεγχον δὲ τῆς δξίνης ἢ ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως ἐνὸς διαλύματος φέρεται σταγῶν αὐτοῦ δι' ὑαλίνου ραβδίου ἐπὶ χάρτου ἡλιοτροπίου καὶ παρατηρεῖται τὸ χρῶμα τοῦ χάρτου αὐτοῦ, τὸ δποῖον γίνεται ἐρυθρὸν εἰς τὰ δξινα διαλύματα καὶ κυανοῦν εἰς τὰ βασικά. Εἰς τὰ οὐδέτερα διαλύματα τὸ χρῶμα τοῦ χάρτου ἡλιοτροπίου δὲν ἀλλάσσει.

Ὑπάρχουν τριῶν εἰδῶν χάρται ἡλιοτροπίου: ἐρυθροὶ — οὐδέτεροι — κυανοὶ, ἀπαντεῖς χρησιμοποιούμενοι διὰ τὸν αὐτὸν σκοπόν, διὰ τὴν διαπίστωσιν τῆς ἀντιδράσεως ἐνὸς διαλύματος, ἥτοι τὸν ἐλεγχον τῆς περισσείας δξέος ἢ βάσεως εἰς τὸ διάλυμα, δ δποῖος γίνεται, καθ' ὃν τρόπον ἀνωτέρω περιεγράφῃ. Ἡ διαφορὰ εἶναι μόνον δτι εἰς τὴν περίπτωσιν δξίνου διαλύματος ἢ ἐρυθρανσις τοῦ χάρτου εἶναι καταφανεστέρα μὲ τὴν χρησιμοποίησιν κυανοῦ χάρτου ἡλιοτροπίου, ὡς ἐπίσης ἡ κυάνωσις εἰς περίπτωσιν ἀλκαλικῶν (βασικῶν) διαλυμάτων εἶναι σαφεστέρα, δταν χρησιμοποιηθῇ ἐρυθρὸς χάρτης ἡλιοτροπίου.

Λίαν συνήθως παρίσταται ἀνάγκη ἀλλαγῆς τοῦ δξίνου, οὐδετέρου ἢ καὶ ἀλκαλικοῦ (βασικοῦ) περιβάλλοντος ἐνὸς διαλύματος. Ὁξινα διαλύματα καθίστανται οὐδέτερα καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀλκαλικὰ (βασικὰ) διὰ προσθήκης εἰς αὐτά, κατὰ μικρὰς δόσεις καὶ

ύπὸ ἀνάδευσιν, διαλύματος ἀμμωνίας ἢ ἄλλης ἐνδεδειγμένης βάσεως. Οὕτω κατὰ τὴν διεργασίαν αὐτήν τὸ πρῶτον ποσὸν τῆς προστιθεμένης βάσεως ἔξουδετερώνει τὴν περίσσειαν τοῦ ὑπάρχοντος εἰς τὸ διάλυμα δέξεος (οὐδετέρα ἀντίδρασις τοῦ διαλύματος), τὸ δὲ ἐν συνεχείᾳ προστιθέμενον ποσὸν αὐτῆς (εἰς μικρὰν περίσσειαν), προσδίδει τὴν ἀλκαλικήν (βασικήν) ἀντίδρασιν εἰς τὸ διάλυμα.

Ἄναλόγως βασικὰ διαλύματα διὰ προσθήκης δέξεος, συνήθως ὑδροχλωρικοῦ, καθίστανται κατ' ἀρχὰς οὐδέτερα καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ περαιτέρω προσθήκης τοῦ δέξεος εἰς μικρὰν περίσσειαν καθίστανται δέξινα. Ἡ ἐργασία αὐτὴ ἀποκαλεῖται μονολεκτικῶς δέξινισις τοῦ διαλύματος καὶ ἐλέγχεται διὰ χάρτου τοῦ ἡλιοτροπίου μετὰ τὴν ἀνάδευσιν αὐτοῦ, ὅποτε καθίσταται δμοιογενές.

‘Ως πρὸς τὸν ἀπαιτούμενον δύκον διαλύματος δι’ ἕκαστην ἀνάλυσιν (γενικήν) χρησιμοποιοῦνται συνήθως περίπου 75 ἔως 100 ml διαλυματος, τὸ δποῖον περιέχει 0,5 ἔως 1 g τὸ πολὺ διαλελυμένων σωμάτων.

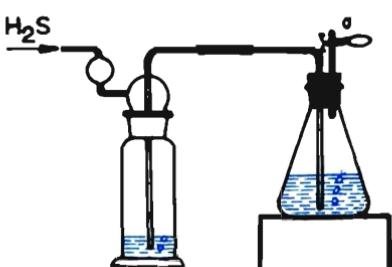
“Ἀλλη διεργασία, ἡ δποία ἀπαιτεῖ προσοχήν, εἰναι ἡ διαβίβασις ὑδροθείου εἰς διάλυμα διὰ τὴν καταβύθισιν τῶν μεταλλοκατιόντων τῆς 2ας ἀναλυτικῆς ὁμάδος, ἡ δποία γίνεται κατὰ τὸν ἔχης τρόπον ἐντὸς ἀπαγωγοῦ καλῶς λειτουργοῦντος: ‘Ἐντὸς κωνικῆς φιάλης (500 ἢ 750 ml) θερμαίνεται τὸ δέξινον ἐξ ὑδροχλωρικοῦ δέξεος διάλυμα<sup>1</sup> εἰς 70° C περίπου καὶ διαβιβάζεται ὑδροθείον ἐκ συσκευῆς Kipp μέσω τῆς σχετικῆς πλυντρίδος [παράγρ. 13·2 (β)]. Πρὸς τοῦτο συνδέεται ἡ πλυντρίς μετὰ τῆς κωνικῆς φιάλης, ὅπου εύρισκεται τὸ διάλυμα, μέσω κεκαμμένου ὑαλίνου σωλῆνος διερχομένου διὰ κολῶς ἐφηρμοσμένου εἰς τὴν κωνικήν φιάλην πώματος (σχ. 16·4).

Διὰ τοῦ ἴδιου πώματος διέρχεται μικρὸς ὑάλινος σωλήν, δ

1. Εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται, δταν δὲν ὑπάρχη ὑδροχλωρικὸν δέξύ, περίπου 5 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δέξεος (ε.β. 1,19) ἀνὰ 100 ml διαλύματος. Ἀν τὸ διάλυμα προέρχεται ἐκ τῆς καταβυθίσεως τῆς 1ης ὁμάδος κατιόντων, περιέχει τὴν περίσσειαν τοῦ ὑδροχλωρικοῦ δέξεος τοῦ προστεθέντος ὡς γενικοῦ ἀντιδραστηρίου καταβυθίσεως μεταλλοκατιόντων τῆς πρώτης ὁμάδος, μὴ ἀπαιτουμένης νέας προσθήκης αὐτοῦ.

δόποιος καταλήγει εἰς ἔτερον ἐλαστικὸν κλειόμενον εἴτε διὰ σφιγκτῆρος σ (σχ. 16·4) εἴτε διὰ τεμαχίου ὑαλίνου ραβδίου εἰσαγομένου εἰς τὸν ἐλαστικὸν σωλῆνα δίκην πώματος.

Κατ' ἀρχὰς διαβιβάζεται ἐκ τῆς συσκευῆς Kipp ὑδροθείου, ἀνοιγομένου τοῦ σφιγκτῆρος σ ἐπ' ὀλίγον χρόνον, ὥστε τὸ εἰσερχόμενον εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην ὑδροθείου νὰ ἐκτοπίσῃ τὸν ἐλαφρότερον αὐτοῦ ἀέρα καὶ νὰ πληρωθῇ ἡ φιάλη δι' αὐτοῦ. Κατόπιν κλείεται ὁ σφιγκτὴρ σ καὶ ἀναδεύεται συνεχῶς ἡ φιάλη, ἐνῶ



Σχ. 16·4.

Διαβιβασις υδροθείου εἰς διάλυμα.

περιεχόμενον αὐτῆς καὶ διαβιβάζεται ἐκ νέου ύδροθείου ὑπὸ τὴν αὐτὴν ὡς ἀνω διαδικασίαν πάλιν μέχρι κορεσμοῦ.

Διὰ τὴν καταβύθισιν τῶν θειούχων ίζημάτων ἔχουν γίνει προσπάθειαι νὰ παραλειφθῇ ἡ χρῆσις τῆς συσκευῆς Kipp διὰ παραγωγὴν τοῦ ύδροθείου, ὅπως π.χ. διὰ τῆς χρήσεως θειοακεταμίδης, ούσίας, ἡ δόποια προστιθεμένη εἰς ἐν διάλυμα, διασπᾶται ἐκλύουσα ύδροθείον. Πλὴν ὅμως ἡ χρῆσις αὐτῆς εἶναι πολὺ περιωρισμένη, διότι παρουσιάζει σημαντικὰς ἄλλας δυσκολίας, ὡς εἶναι ἡ ἐπακριβής ρύθμισις τῆς ισχύος τῶν δξέων εἰς τὸ διάλυμα, ἡ δόποια εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὴν καλὴν καταβύθισιν τῶν θειούχων ίζημάτων, κ.α.

‘Η καταβύθισις δι' ύδροθείου πρέπει νὰ γίνη εἰς διάλυμα ἐστερημένον δξειδωτικῶν σωμάτων. Οὕτως, ἀν ἐν διάλυμα ἔχη προέλθει ἐκ διαλύσεως στερεᾶς ούσίας εἰς νιτρικὸν δξύ<sup>1</sup>, σῶμα τὸ

1. Κατὰ τὴν διάλυσιν τὸ ἀντιδραστήριον προστίθεται πάντοτε εἰς μικρὰν περίσσειαν.

δποίον δξειδώνει τό ύδροθειον ύπτὸ ἀποβολὴν κόνεως θείου και ούτως ἐμποδίζει τὴν καταβύθισιν τῶν θειούχων ιζημάτων, πρέπει, πρὸ τῆς διαβιβάσεως εἰς αὐτὸν ύδροθειον, νὰ ύποβληθῇ τὸ διάλυμα τοῦτο εἰς ἔξατμισιν ἐντὸς κάψης ἐπὶ ἀτμολογύτρου (παράγρ. 7·2) μέχρι ξηροῦ. Οὕτως ἡ περίσσεια τοῦ νιτρικοῦ δξέος ἀπομακρύνεται διὰ τῆς ἔξατμισεως. Κατόπιν διαβρέχεται τὸ ύπόλειμμα τῆς ἔξατμισεως διὰ πυκνοῦ ύδροχλωρικοῦ δξέος (5 ἔως 8 ml), ἀραιώνεται δι' 100 ἔως 150 ml ύδατος και εἰς τὸ προκύψαν νέον διάλυμα γίνεται ἡ καταβύθισις κανονικῶς δι' ύδροθειον.

## 16·5 Συστηματικός διαχωρισμός και άνίχνευσης κατιόντων.

Εἰς τὰ ἐπόμενα δίδεται εἰς πίνακας ὁ συστηματικὸς τρόπος διαχωρισμοῦ τῶν μεταλλοκατιόντων διὰ κάθε δμάδα μετὰ τῶν ἀντιδράσεων ταυτότητος ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν.

α) Διαχωρισμός και άνίχνευσης μεταλλοκατιόντων Ιης δμάδος.

### Π Ι Ν Α Ζ 16·5·1

Διεργασία κατὰ τὴν πορείαν τῆς ἀναλύσεως	Μορφὴ τῶν Ιόντων μεθ' ἐκάστην διεργασίαν
'Ιόντα της δμάδος εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$
Καταβύθισις αὐτῶν δι' ἀραιοῦ $\text{HCl}$ (2 N)	$\underline{\text{AgCl}}$ , $\underline{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ , $\underline{\text{PbCl}_2}$
Διήθησις <sup>1</sup> . Βρασμὸς τοῦ ιζήματος μεθ' ύδατος <sup>2</sup> ἐπὶ 3' καὶ διήθησις θερμοῦ τοῦ ύγρου <sup>3</sup>	$\underline{\text{AgCl}}$ , $\underline{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ , $\underline{\text{Pb}^{2+}}$
Τὸ ιζηματος διαλύεται ἐλαφρῶς ἐντὸς δοκιμ. σωλῆνος μετὰ 2 ml πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος 'Αραίωσις δι' ύδατος καὶ διήθησις	$\underline{\text{AgCl}}$ $\text{Hg}^{2+}$
Τὸ ιζηματος διαλύεται εἰς δλίγην πυκνὴν ἀμμωνίαν (ἐπὶ τοῦ ήθμοῦ)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

1. Τὸ διήθημα τοῦτο φυλάσσεται διὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν ἐπομένων δμάδων μεταλλοκατιόντων.

2. 'Ο βρασμὸς τοῦ ιζήματος μεθ' ύδατος γίνεται διὰ μεταφορᾶς τοῦ ιζήματος ἐκ τοῦ ήθμοῦ ἐντὸς κάψης.

3. 'Η διήθησις θὰ λάβῃ χώραν, ἐὰν μετὰ τὸν βρασμὸν ἀπομείνῃ ιζηματος διαλύματος.

Ἀντιδράσεις ταυτότητος διαχωρισθέντων μεταλλοκατιόντων

Μορφὴ ίόντος εἰς τελικὸν διάλυμα	Ἀντιδραστήριον ταυτότητος	Σῶμα σχηματιζόμενον ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ ἀνιχνευομένου ίόντος <sup>1</sup>
Pb <sup>2+</sup>	διάλυμα K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	κίτρινος PbCrO <sub>4</sub>
Hg <sup>2+</sup>	διάλυμα SnCl <sub>2</sub>	λευκὸς Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ἢ τεφρόχρονος Hg λευκὸς AgCl
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	δξίνισις διὰ HNO <sub>3</sub> <sup>2</sup>	

β) Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις μεταλλοκατιόντων 2ας ὅμαδος.

Τὰ κατιόντα τῆς διαχωρισμού αὐτῆς ἀναλόγως τῆς διαλυτότητος ἡ μὴ τῶν ἀντιστοίχων θειούχων ίζημάτων αὐτῶν εἰς τὸ πολυθειοῦχον ἀμμώνιον [παράγρ. 13 · 3 (β)] χωρίζονται εἰς δύο, Αον καὶ Βον μέρος, ἐκαστον τῶν διποίων ἔχετάζεται ίδιαιτέρως. Κατωτέρω ἀναγράφεται διαχωρισμὸς τῶν μεταλλοκατιόντων εἰς τὰ δύο μέρη καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ ἀνάλυσις ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν.

### Π Ι Ν Α Ξ 16 · 5 · 2

Καταβύθισις μεταλλοκατιόντων 2ας ὅμαδος  
καὶ διαχωρισμὸς αὐτῶν εἰς Αον καὶ Βον μέρος

Διεργασία κατὰ τὴν πορείαν τοῦ διαχωρισμοῦ	Μορφὴ τῶν ίόντων μεθ' ἐκάστην διεργασίαν
Ιόντα 2ας ὅμαδος <sup>3</sup> εἰς τὸ ἐκ τῆς 1ης διήθημα (Πίναξ 16 · 5 · 1)	Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> <sup>4</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup> Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sb <sup>5+</sup> As <sup>3+</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

(Συνεχιζεται)

1. Ἐάν μία ἡ περισσότεραι τῶν ἀντιδράσεων ταυτότητος ἀποβούν ἀρνητικαὶ, διαπιστώνεται ἡ ἀπουσία τῶν ἀντιστοίχων μεταλλοκατιόντων εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα.

2. Ἡ δξίνισις δέον νὰ ἐλεγχθῇ διὰ χάρτου ἡλιοτροπίου.

3. Τὸ διάλυμα εἶναι δυνατόν νὰ περιέχῃ καὶ τὰ ίόντα τῶν ἐπομένων διαχωρισμῶν.

4. Τὰ ίόντα τοῦ μολύβδου ἀνευρίσκονται καὶ εἰς τὴν 2αν ὅμαδα, διότι ὁ χλωριοῦχος μόλυβδος δὲν εἶναι ίζημα τελείως ἀδιάλυτον καὶ οὕτω μικρὸν ποσοστὸν αὐτοῦ ἀνευρίσκεται μετὰ τῶν ίόντων τῆς 2ας ὅμαδος εἰς τὸ διήθημα ἐκ τῆς 1ης ὅμαδος.

(συνέχεια Πίνακος 16·5·2)

Καταβύθισις δι' ύδροθείου (παράγρ. 16·4) Διήθησις (τὸ διήθημα φυλάσσεται διὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν ιόντων 3ης 4ης καὶ 5ης δομάδος)	<u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>	<u>SnS</u> , <u>SnS<sub>2</sub></u> , <u>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u> , <u>Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub></u> , <u>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u>
Βρασμὸς τοῦ Ιζήματος μετὰ πολυθειούχου ἀμμωνίου. Διήθησις	Aον μέρος 2ας δομάδος — ἀδιάλυτα Ιζήματα <u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>	Βον μέρος 2ας δομάδος — διαλυτὰ θειοάλατα <sup>1</sup> <u>SnS<sub>2</sub></u> <sup>2-</sup> , <u>SbS<sub>4</sub></u> <sup>3-</sup> , <u>AsS<sub>4</sub></u> <sup>3-</sup>

## Π Ι Ν Α Ζ 16·5·3

Διαχωρισμὸς καὶ άνιχνευσις μεταλλοκατιόντων  
Αον μέρους 2ας δομάδος

Διεργασία κατὰ τὴν πορείαν τῆς ἀναλύσεως	Μορφὴ τῶν ιόντων μεθ' ἐκάστην διεργασίαν		
· Ιζήματα Αον μέρους 2ας ἀναλυτικῆς δομάδος (βλ. Πίν. 16·5·2)	<u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>		
Βρασμὸς Ιζήματος ἐντὸς κάψης μετ' ἀραιοῦ νιτρικοῦ δξέος. Διήθησις	<u>HgS</u>	<u>Pb<sup>2+</sup></u> , <u>Bi<sup>3+</sup></u> , <u>Cu<sup>2+</sup></u> , <u>Cd<sup>2+</sup></u>	
Προσθήκη ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος εἰς τὸ διάλυμα, ἔξατμισις μέχρις ἐκλύσεως καπνῶν $SO_3$ , ἀραίωσις - διήθησις		<u>PbSO<sub>4</sub></u>	<u>Bi<sup>3+</sup></u> , <u>Cu<sup>2+</sup></u> , <u>Cd<sup>2+</sup></u>
Προσθήκη εἰς τὸ διήθημα ἀμμωνίας μέχρις ἀλ-			

(Συνεχίζεται)

1. Αἱ διαλυταὶ ἐνώσεις, αἱ δποῖαι σχηματίζονται εἰναι τὰ θειοκασσιτερικὸν ἀμμώνιον,  $(NH_4)_2SnS_2$ , θειοαντιμονικὸν ἀμμώνιον,  $(NH_4)_2SbS_4$ , καὶ θειοαρσενικικὸν ἀμμώνιον,  $(NH_4)_2AsS_4$ .

Συνέχεια Πίνακος 16 · 5 · 3)

καλικής άντιδράσεως καὶ διήθησις	<u>Bi(OH)SO<sub>4</sub></u>	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+(A)</sup>
Προσθήκη εἰς τὸ διήθη- μα διαλύματος κυανιού- χου καλίου, KCN. <sup>1</sup>		[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-(B)</sup>

Αντιδράσεις ταυτότητος διαχωρισθέντων ίόντων

Μορφὴ δια- χωρισθείσης ἐνώσεως	Διεργασία καὶ άντιδραστήριον ταυτότητος	Σχηματιζόμενον σῶμα ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ ἀνιχνευομένου ίόντος
<u>HgS</u>	Διάλυσις εἰς δλίγον βασιλικὸν ὄ- δωρ <sup>2</sup> , ἔξατμισις σχεδόν μέχρι ξη- ροῦ, ἀραιώσις δι’ δλίγουν ὄντας καὶ προσθήκη διαλύματος SnCl <sub>2</sub> .	λευκὸς <u>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u> , ἢ τεφρόχρονος <u>Hg</u>
<u>PbSO<sub>4</sub></u>	Διάλυσις διὰ βρασμοῦ ἐντὸς δο- κιμαστικοῦ σωλῆνος δι’ δλίγουν ἀραιοῦ NaOH, δξινισις δι’ δξι- κοῦ δξέος καὶ προσθήκη διαλύ- ματος K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ,	κίτρινος <u>PbCrO<sub>4</sub></u>
<u>Bi(OH)SO<sub>4</sub></u>	Διάλυσις Ιζήματος εἰς δλίγον ἀ- ραιόν ύδροχλωρικὸν δξὺν ἐν ψυ- χρῷ καὶ προσθήκη διαλύματος K <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> . <sup>3</sup>	μέλαν <u>Bi</u>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	Παρατηρεῖται τὸ χρῶμα τοῦ διη- θήματος A (Πίν. 16 · 5 · 3)	ἐντόνως κυανοῦν ἐκ [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Εἰς τὸ διάλυμα B (Πίν. 16 · 5 · 3) διαβιβάζεται ύδροθειον	κίτρινον <u>CdS</u>

1. Τόσον διὰ τῆς προσθήκης τῆς ἀμμωνίας εἰς τὴν ἀμέσως προηγου- μένην διεργασίαν δσον καὶ διὰ τῆς προσθήκης τοῦ διαλύματος τοῦ κυανιού- χου καλίου τὰ ίόντα τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ καδμίου σχηματίζουν τὰ ἀναγρα- φόμενα άντιστοίχως σύμπλοκα (παράγρ. 12 · 4) ίόντα αὐτῶν.

2. Τούτο εἶναι μείγμα 1 δγκου πυκνοῦ HNO<sub>3</sub> καὶ 3 δγκων πυκνοῦ HCl.

3. Τούτο παρασκευάζεται διὰ προσθήκης εἰς διάλυμα SnCl<sub>2</sub> κατὰ μι- κρὰς δόσεις διαλύματος KOH. Κατ’ ἀρχὰς σχηματίζεται Ιζημα ἐκ Sn(OH)<sub>2</sub>, τὸ δόπιον διὰ τῆς περαιτέρω προσθήκης KOH ἀναδιαλύεται ὑπὸ σχηματισμὸν κασσιτερώδους καλίου, K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>.

## Π Ι Ν Α Ξ 16·5·4

**Διαχωρισμός και άνιχνευσις μεταλλοκατιόντων  
Βού μέρους 2ας όμάδος**

Διεργασία κατά τήν πορείαν τῆς άνιχνευσεως	Μορφή τῶν ιόντων μεθ' ἐκάστην διεργασίαν		
Διήθημα περιέχον τὸ Βον μέρος τῆς 2ας όμάδος (βλ. Πίν. 16·5·2)	<u>SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup></u> ,	<u>SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup></u>	<u>As<sub>4</sub><sup>3-</sup></u>
'Οξινίσις διαλύματος δι' ἀραιοῦ HCl - Διήθησις. Τὸ διήθημα ἀπορρίπτεται	<u>SnS<sub>2</sub></u> ,	<u>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub></u> ,	<u>As<sub>2</sub>S<sub>6</sub></u>
Μεταφορὰ τοῦ ίζηματος εἰς κάψαν καὶ βρασμὸς αὐτοῦ μετὰ HCl (1 : 1) <sup>1</sup> Διήθησις.	<u>Sn<sup>4+</sup></u> ,	<u>Sb<sup>5+</sup> (Γ)</u>	<u>As<sub>2</sub>S<sub>6</sub></u>

'Αντιδράσεις ταυτότητος διαχωρισθέντων ιόντων

Διαχωρισθεῖσα ἔνωσις ή ίὸν	Διεργασία καὶ ἀντιδραστήριον ταυτότητος	Σχηματιζόμενον σῶμα ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ άνιχνευομένου ιόντος
<u>Sb<sup>5+</sup></u>	Τὸ διάλυμα Γ (Πίν. 16·5·4) τοῦ μείγματος <u>Sb<sup>5+</sup></u> καὶ <u>Sn<sup>4+</sup></u> ἔξατμίζεται, μέχρι λίαν μικροῦ δύγκου, σταγών δὲ τοῦ ἀπομένοντος διαλύματος φέρεται ἐπὶ φύλλου κασσιτέρου <sup>2</sup>	μελανὴ κηλὶς ἐξ <u>Sb</u>
<u>Sn<sup>4+</sup></u>	Τὸ ὑπόλοιπον ἐκ τῆς άνιχνεύσεως τοῦ <u>Sb</u> διάλυμα ἀραιοῦται δι' ὄντας, βράζεται δὲ ἐπὶ δλίγον μετὰ κόνεως σιδήρου, διηθεῖται καὶ εἰς τὸ διήθημα προστίθεται <u>HgCl<sub>2</sub></u>	λευκὸς <u>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u> , ἢ τεφρόχρονος <u>Hg</u>
<u>As<sub>2</sub>S<sub>6</sub></u>	Τὸ ίζημα διαλύεται ἐντὸς κάψης διὰ θερμάνσεως μετὰ πυκνοῦ νιτρικοῦ δέξιος, ἔξατμίζεται σχεδὸν μέχρι ξηροῦ, διηθεῖται ἀπὸ τυχόν ἀποβληθέν θεῖον, καθίσταται ἀλκαλικὸν τὸ διήθημα δι' ἀμμωνίας καὶ προστίθεται μαγνησιακὸν μεῖγμα <sup>3</sup>	λευκὸν κρυσταλλικόν <u>MgNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub></u>

1. "Ητοι 1 δύγκος πυκνοῦ HCl ἀραιωμένος δι' ίσου δύγκου ὄντας.

2. 'Εδν ἡ ἀντιδρασίς αὐτὴ ταυτότητος ἀποβῆ ἀσφής, φέρεται σταγών τοῦ διαλύματος ἐπὶ ἐλάσματος πλαστίνης (λευκοχρύσου), βυθίζεται δὲ ἐντὸς τῆς σταγόνος ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ ἐλάσματος τῆς πλαστίνης ραβδίον ψευδαργύρου, Ζη, δε τε παρουσίᾳ Sb<sup>5+</sup> σχηματίζεται μελανὴ κηλὶς ἐπὶ τοῦ ἐλάσματος.

3. Τὸ μαγνησιακὸν μεῖγμα, εἶναι διάλυμα σχηματιζόμενον δι' ἀναμείξεως

γ) Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις μεταλλοκατίόντων 3ης ὀμάδος.

Τὸ διήθημα τὸ λαμβανόμενον ἐκ τῆς καταβυθίσεως δι' ὑδροθείου τῆς 2ας ὀμάδος (Πίναξ 16. 5. 2), βράζεται πρὸς ἑκδίωξιν τοῦ ὑδροθείου, τὸ δποῖον εἶναι διαλελυμένον, προστίθεται 1 ἔως 2 ml πυκνοῦ νιτρικοῦ ὁξέος, βράζεται πάλιν ἐπὶ μερικὰ λεπτὰ καὶ ἐπὶ μικροῦ μέρους ἀνιχνεύονται, ἀν ὑπάρχουν, δξαλικὰ ἀνιόντα [παράγρ. 16. 7 (ζ)], ἐπὶ ἄλλου δὲ μικροῦ μέρους αὐτοῦ ἀνιχνεύονται τὰ φωσφορικὰ ἀνιόντα [παράγρ. 16. 7 (δ)]. Ἀν αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ ἀποβοῦν θετικαί, πρέπει τὰ ἀνιόντα αὔτὰ νὰ ἀπομάκρυνθοῦν, διότι εἰς τὸ ἀλκαλικὸν περιβάλλον, εἰς τὸ δποῖον θὰ γίνη ἡ καταβύθισις τῆς 3ης ὀμάδος σχηματίζονται μετὰ τῶν περισσότερων κατιόντων ἀδιάλυτα δξαλικὰ καὶ φωσφορικὰ ἀλατα. Ἀν δὲν ὑπάρχουν δξαλικὰ ἢ φωσφορικὰ ἀλατα, τὸ διάλυμα εἶναι ἔτοιμον διὰ τὴν καταβύθισιν τῶν κατιόντων τῆς 3ης ὀμάδος (Πίναξ 16. 5. 5).

Ἀπομάκρυνσις δξαλικῶν ἀνιόντων. Ἐξατμίζεται τὸ διάλυμα ἐντὸς κάψης πορσελάνης μέχρι ξηροῦ καὶ κατόπιν ἡ κάψα πυροῦται ἡπίως διὰ γυμνῆς φλογός, περιστρεφομένου συνεχῶς τοῦ λύχνου κάτωθεν αὔτῆς διὰ τῆς χειρὸς εἰς τρόπον, ωστε νὰ μὴ πυρωθῇ ἐντόνως καὶ σχηματισθοῦν δξείδια ἀδιάλυτα εἰς δξέα. Κατὰ τὴν πύρωσιν αὔτὴν τὰ δξαλικὰ ἀλατα διασπῶνται, συνεχίζεται δὲ ἡ πύρωσις, ἐφ' ὅσον ἐκλύονται ἀέρια προϊόντα διασπάσεως τῶν δξαλικῶν ἀλάτων ὑπὸ μορφὴν καπνῶν. Ἀφίνεται κατόπιν ἡ κάψα νὰ ψυχθῇ, διαβρέχεται τὸ ἐντὸς αὔτῆς ὑπόλειμμα διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὁξέος, θερμαίνεται ἐλαφρῶς πρὸς διάλυσιν τοῦ ὑπολείμματος, ἀραιοῦται δι' ὕδατος καὶ ἐὰν δὲν εἶναι διαυγές, λόγω ἀποβολῆς ἀνθρακος ἐκ τῆς διασπάσεως τῶν δξαλικῶν ἐνώσεων, διηθεῖται πρὸς ἀπομάκρυνσιν αὔτοῦ.

Ἀπομάκρυνσις φωσφορικῶν ἀνιόντων. Πρὸς τοῦτο ἔξατμίζεται τὸ διάλυμα ἐντὸς κάψης ἐπὶ ἀτμολούτρου μέχρι ξηροῦ 3 φορᾶς μετὰ διαβροχὴν ἐκάστοτε διὰ 10 ml πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος. Τέλος

διαλυμάτων χλωριούχου μαγνησίου,  $MgCl_2$ , χλωριούχου ἀμμωνίου,  $NH_4Cl$  καὶ ἀμμωνίας. Τὸ διάλυμα τοῦτο πρέπει νὰ παραμένῃ διαυγές μετὰ τὴν προσθήκην τῆς ἀμμωνίας, ἀλλως προστίθεται νέον ποσὸν  $NH_4Cl$ .

προστίθενται πάλιν 10 ml τοῦ αύτοῦ όξέος καὶ 1 g φύλλων καστιέρου καθαροῦ, βράζεται τὸ σύνολον ἐπὶ δλίγα λεπτά, ἀραιώνεται δι' 100 ml θερμού νερού, μεταφέρεται ἐντὸς θερμού κυλίνδρου, δῆποτε ἀφίνεται ἐπὶ μερικὰς ὥρας. 'Υπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς τὸ σχηματισθὲν μετακασσιτερικὸν όξύ,  $H_2SnO_3$ , προσροφεῖ καὶ συγκρατεῖ τὰ φωσφορικὰ ἀνιόντα. Τὸ σύνολον κατόπιν διηθεῖται, τὸ ίζημα ἀπορρίπτεται, τὸ δὲ διάλυμα εἶναι πλέον ἔτοιμον πρὸς καταβύθισιν τῶν κατιόντων τῆς 3ης ἀναλυτικῆς ὁμάδος, ἡ ὧδη γίνεται κατὰ τὸν Πίνακα 16.5.5.

### Π Ι Ν Α Ζ 16.5.5

#### Διαχωρισμός και άνιχνευσις μεταλλοκατιόντων 3ης ἀναλυτικῆς ὁμάδος

Διεργασία κατὰ τὴν πτορείαν τῆς ἀναλύσεως	Μορφὴ τῶν ιόντων μεθ' ἐκάστην διεργασίαν	
Ιόντα 3ης ὁμάδος εἰς τὸ διπλὸν τῆς 2ης διήθημα (Πίναξ 16.5.2).	$Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Zn^{2+}$	
Προσθήκη εἰς τὸ διάλυμα δλίγου $NH_4Cl$ , θέρμανσις μέχρι βρασμοῦ, κατόπιν προσθήκη ἀμμωνίας μέχρις ἀλκαλικῆς δυντιδράσεως καὶ τέλος θειούχου ἀμμωνίου: $(NH_4HS + NH_3) - Διήθησις^1$	$CoS$ , $NiS$ , $Fe_2S_3$ , $Cr(OH)_3$ , $MnS$ , $Al(OH)_3$ , $ZnS$	
Τὸ ίζημα ἀναδεύεται ἐπὶ 10'-15' μετὰ 20-25 ml ἀραιοῦ $HCl$ - Διήθησις. Ἐξάτμισις διηθήματος εἰς μικρὸν δύκον, προσθήκη 1 ἵως 2 ml πυκνοῦ	$CoS$ , $NiS$ $\Delta$	$Fe^{2+}$ καὶ $Fe^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Zn^{2+}$

(Συνεχίζεται)

1. Τὸ διήθημα τοῦτο φυλάσσεται διὰ τὸν διαχωρισμὸν και άνιχνευσιν τῶν ἐπομένων ὁμάδων κατιόντων (4ης και 5ης).

(Συνέχεια ἐκ τοῦ Πίνακος 16 · 5 · 5)

$\text{HNO}_3$ , βρασμὸς ἐπὶ 1', προσθήκη $\text{KOH}$ ἡως I- σχυρᾶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως, ἀραιώσις δι' ἀφθόνου ὑδατος, βρασμὸς καὶ διήθησις <sup>1</sup>	$\text{Fe(OH)}_3$ , $\text{Cr(OH)}_3$ , E $\text{Mn(OH)}_2$	$[\text{Al(OH)}_4]^-$ $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ $\text{AlO}_4^{2-}$ , $\text{ZnO}_4^{2-}$
"Ιζημα E : διάλυσις εἰς $\text{HCl}$ , θέρμανσις μέχρι βρασμοῦ, προσθήκη $\text{NH}_4\text{Cl}$ καὶ ἀμμωνίας καὶ ταχίστη διήθησις.	H $\text{Fe(OH)}_3$ , $\text{Cr(OH)}_3$	$\Theta$ $\text{Mn}^{2+}$
Διηθήμα Z : δξίνισις δι' $\text{HCl}$ , θέρμανσις μέχρι βρασμοῦ, προσθήκη : $\text{NH}_4\text{Cl}$ καὶ ἀμμωνίας εἰς μικράν περίσσειαν - Διήθησις		I $\text{Al(OH)}_3$ K $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

## 'Άντιδράσεις ταυτότητος διαχωρισθέντων ίόντων

Μορφὴ διαχωρισθεῖσῆς ἐνώσεως	Διεργασία καὶ ἀντιδραστήριον ταυτότητος	Σχηματιζόμενον σῶμα ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ ἀνιχνευούμενου ίόντος
$\text{NiS}$ , $\text{CoS}$	Τὸ ιζημα Δ διαλύεται εἰς δλίγον βασιλικὸν ὑδωρ, ἔξατμίζεται τὸ διάλυμα ἐπὶ στμολούτρου μέχρι ξηροῦ, διαλύεται τὸ ὑπόλειμμα εἰς δλίγον ὑδωρ καὶ χωρίζεται τὸ διάλυμα εἰς 2 μέρη, εἰς τὸ ἐν τῶν δποίων ἀνιχνεύεται τὸ $\text{Co}^{2+}$ , ἐνῷ εἰς τὸ δλλο τὸ $\text{Ni}^{2+}$	

(Συνεχίζεται)

1. Τὸ διάλυμα τῶν ἐνώσεων αὐτῶν προκύπτει, διότι τὰ ὑδροξείδια ἀργιλίου καὶ ψευδαργύρου,  $\text{Al(OH)}_3$  καὶ  $\text{Zn(OH)}_2$ , διαλύονται εἰς περίσσειαν  $\text{KOH}$  καὶ σχηματίζουν τὰ ἀναγραφόμενα εἰς τὴν θέσιν (Z) ίόντα.

2. Τὰ ίόντα τὰ δποία σχηματίζονται εἰναι σύμπλοκα (παράγρ. 12.4).



(Συνέχεια ἐκ τοῦ Πίνακος 16·5·5)

	'Ανίχνευσης $Co^{2+}$ : Προσθήκη πυκνού διαλύματος $NH_4SCN$ και άμυλικού πνεύματος	Κυανή χροιά <sup>1</sup> τοῦ άμυλικού πνεύματος ἐκ : $[Co(SCN)_6]^{2-}$
	'Ανίχνευσης $Ni^{2+}$ : Εις τὸ ἔτερον μέρος τοῦ διαλύματος προσθήκη άμμωνίας και διμεθυλογλυξίμης <sup>2</sup>	έρυθρὸν ίζημα ἐκ $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$
$Fe(OH)_3$ , $Cr(OH)_3$	Τὸ ίζημα Ή χωρίζεται εἰς δύο μέρη, εἰς τὸ ἐν δινιχνεύεται δ $Fe^{3+}$ και εἰς τὸ ἄλλο τὸ $Cr^{3+}$	
	'Ανίχνευσης $Fe$ : διάλυσις μέρους τοῦ ίζηματος εἰς δλίγον $HCl$ και προσθήκη διαλύματος <sup>4</sup> $K_4[Fe(CN)_6]$	κυανοῦν ίζημα <sup>3</sup> ἐκ $Fe_4[Fe(CN)_6]$
	'Ανίχνευσης $Cr^{3+}$ : Αὐτὴ γίνεται εἰς τὸ ἔτερον μέρος τοῦ ίζηματος πυροχημικῶς [παράγρ. 17·4·(β)]	κυανοῦν διάλυμα ἐκ $CrO_6$
$Mn^{2+}$	Προσθήκη εἰς τὸ διάλυμα θ θειούχου άμμωνίου, διήθησις, διάλυσις ίζηματος εἰς ἀραιὸν θειικὸν δξύ, προσθήκη δλίγου πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος και διοξειδίου τοῦ μολύβδου, $PbO_2$ , βρασμὸς και ἀραιώσις	'Ερυθροῖῶδες διάλυμα ἐκ $MnO_4^-$
$Al(OH)_3$	Τὸ ίζημα <sup>1</sup> διαποτίζεται ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ δι' δλίγων σταγόνων διαλύματος νιτρικοῦ κοβαλτίου, $Co(NO_3)_2$ , και κατόπιν δ ἡθμὸς μετά τοῦ ίζηματος φέρεται διὰ λα-	Κυανή ἐνωσις <sup>5</sup> $CoAl_2O_4$

(Συνεχίζεται)

1. Τὴν ἀντίδρασιν αύτὴν βλ. και εἰς παράγραφον 16·1.
2. Είναι ἐνωσις δργανική και σχηματίζει μετά τῶν  $Ni^{2+}$  χαρακτηριστικὸν ἔρυθρὸν δγκῶδες ίζημα, τὸ δποίον ἀποτελεῖ μεταλλοοργανικὴν ἐνωσιν.
3. Τὸ ίζημα αύτὸν λέγεται και κυανοῦν τοῦ *Βερολίνου*.
4. Τὸ σιδηροκυανιοῦχον κάλιον,  $K_4[Fe(CN)_6]$ , είναι σύμπλοκον ἄλας τοῦ σιδήρου και ἀποτελεῖ σπουδαῖον ἀντιδραστήριον.
5. 'Η ἐνωσις αύτὴ λέγεται και κυανοῦν τοῦ *Τενάρ* (*Thénard*).



(Συνέχεια του Πίνακος 16 · 5 · 5)

$\text{Al(OH)}_3$	βιδος εις φλόγα, δπου έκτεφρούται, παρατηρεῖται δὲ τὸ χρῶμα τῆς τέφρας αὐτοῦ	
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ή $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Τὸ διάλυμα τοῦτο δξινίζεται δι' δξικοῦ δξέος, $\text{CH}_3\text{COOH}$ , καὶ προστίθεται εις αὐτὸ διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	λευκὸν ίζημα ἐκ $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

## δ) Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις μεταλλοκατιόντων 4ης ὁμάδος.

Τὸ διήθημα, τὸ ὅποιον λαμβάνεται ἐκ τῆς καταβυθίσεως τῶν κατιόντων τῆς 3ης ὁμάδος (Πίναξ 16 · 5 · 5), ἔξατμίζεται μέχρι περίπου 20 ml, δξινίζεται ἐλαφρῶς δι' ὑδροχλωρικοῦ δξέος (ἔλεγχος τούτου διὰ χάρτου ήλιοιτροπίου), βράζεται καὶ ἐν ἀνάγκῃ διηθεῖται, ἐὰν διὰ τῆς ἀνωτέρω διεργασίας ἀποβληθῇ ίζημα, τὸ ὅποιον ὄφειλεται εἰς θεῖον προερχόμενον ἐκ τοῦ θειούχου ἀμμωνίου. Εἰς τὸ λαμβανόμενον διάλυμα καταβυθίζεται ἡ 4η ὁμάδας μεταλλοκατιόντων, ὡς περιγράφεται εἰς τὸν Πίνακα 16 · 5 · 6.

## Π Ι Ν Α Ξ 16 · 5 · 6

## Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις μεταλλοκατιόντων 4ης ὁμάδος

Διεργασία κατά τὴν πορείαν τῆς ἀναλύσεως	Μεθ' ἐκάστην διεργασίαν σχηματίζονται
'Ιόντα 4ης ὁμάδος εἰς τὸ ἀπὸ τῆς 3ης διήθημα (Πίν. 16 · 5 · 5).	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$
Α. Προστίθεται εἰς τὸ διάλυμα ἀμμωνίας ἔως ἀσθενῶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως, θερμαίνεται τοῦτο μέχρι βρασμοῦ καὶ προστίθεται κατόπιν ὀνθρακικὸν ἀμμώνιον, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , εἰς ἐλαφράν περίστειαν. Μετὰ 10' διήθησις	$\text{BaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{CaCO}_3$
Μ. Διάλυσις τοῦ ίζηματος ἐπὶ τοῦ ήθμοῦ διὰ 5 - 10 ml θερμοῦ ἀραιοῦ δξικοῦ δξέος, $\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$

(Συνεχίζεται)



(συνέχεια τοῦ Πίνακος 16·5·6)

N. Προσθήκη εἰς τὸ διάλυμα περισσείας $K_2Cr_2O_7$ . Διήθησις	$BaCrO_4$	$Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$
Ξ. Εἰς ὃδο διήθημα προστίθεται περίσσεια ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου, θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ καὶ διηθεῖται		$SrCO_3$ , $CaCO_3$
Ο. Διάλυσις τοῦ Ιζήματος ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ διὰ 5 - 10 ml θερμοῦ ἀραιοῦ δξικοῦ δξέος		$Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$
Π. Ἀραίωσις τοῦ διαλύματος δι' ίσου δγκού ύδατος, προσθήκη περισσείας ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος καὶ βρασμὸς αὐτοῦ ἐπὶ 10' - 15'. Διήθησις		$SrSO_4$ $Ca^{2+} P$

## 'Αντιδράσεις ταυτότητος ιόντων 4ης δμάδος

'Ιὸν Διεργασία καὶ ἀντιδραστήριον ἀνιχνεύσεως	Σχηματιζομένη ἔνωσις
$Ba^{2+}$ Ἡ ἀνιχνεύσις τοῦ $Ba^{2+}$ γίνεται διὰ διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ , παρουσίᾳ $Sr^{2+}$ καὶ $Ca^{2+}$ ἐπὶ μέρους τοῦ διαλύματος τῆς ἀνωτέρω διεργασίας Μ. Ἐὰν ἡ ἀνιχνεύσις τοῦ $Ba^{2+}$ ἀποβῇ ἀρνητική, παραλείπονται αἱ διεργασίαι Ν, Ξ καὶ Ο.	Κίτρινον ίζημα ἐκ $BaCrO_4$
$Sr^{2+}$ Ἡ ἀνιχνεύσις τοῦ $Sr^{2+}$ γίνεται διὰ βρασμοῦ μετὰ διαλύματος γύψου, $CaSO_4$ , ἐπὶ μέρους τοῦ διαλύματος τῆς διεργασίας Ο. Ἐὰν ἡ ἀνιχνεύσις τοῦ $Sr^{2+}$ ἀποβῇ ἀρνητική, παραλείπεται ἡ διεργασία Π.	Λευκὸν θόλωμα (ίζημα) ἐκ $SrSO_4$
$Ca^{2+}$ Ἡ ἀνιχνεύσις τοῦ ἀσβεστίου γίνεται διὰ προσθήκης ἀμμωνίας καὶ δξαλικοῦ ἀμμωνίου εἰς τὸ διάλυμα Ρ.	Λευκὸν ίζημα ἐξ $CaC_2O_4$

Σημ. 1. Ἡ παρουσία, εἰς τὸ διάλυμα πρὸς καταβύθισιν τῆς 4ης δμάδος, μεγάλης ποσότητος ἀμμωνιακῶν ἀλάτων δύναται νὰ παρεμποδίσῃ τελείως τὴν καταβύθισιν αὐτήν. Ἐλέγχεται τότε μέρος τοῦ διαλύματος, ἀν περιέχῃ  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  ή  $Ca^{2+}$  διὰ τῶν ἀνωτέρω ἀναφερομένων ἀντιδράσεων ταυτότητος καὶ ἀν ἐστω καὶ μία ἐξ αὐτῶν ἀποβῇ θειική, ἐκδιώκονται τὰ ἀμμωνιακὰ ἄλατα ἐκ τοῦ λοιποῦ διαλύματος. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται δι' ἔξατμίσεως

τοῦ διαλύματος ἐντὸς κάψης μέχρι ξηροῦ καὶ κατόπιν ἡπίας πυρώσεως αὐτῆς διὰ φλογός, ὡς εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν δξαλικῶν ἀνιόντων [παράγρ. 16 · 5 (γ)]. Τότε ἄλλα μὲν ἀμμωνιακὰ ἀλατα ἔξαχνοῦνται ἄλλα δὲ διασπῶνται. Τὸ ύπόλειμμα τῆς πυρώσεως εἰς τὴν κάψαν παραλαμβάνεται δι' ἀραιοῦ ύδροχλωρικοῦ δξέος, διηθεῖται, ἀν δὲν εἶναι διαυγές, καὶ εἰς τὸ διήθημα καταβυθίζονται, ὡς ἀνωτέρω περιγράφεται, τὰ κατιόντα τῆς 4ης ὁμάδος.

**Σημ. 2.** Τὸ ἐκ τῆς διεργασίας Λ διήθημα φυλάσσεται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν κατιόντων τῆς 5ης ἀναλυτικῆς ὁμάδος.

**Σημ. 3.** Ἐκτὸς τῆς ἀνωτέρω περιγραφείσης μεθόδου διαχωρισμοῦ καὶ ἀνίχνευσεως τῆς 4ης ὁμάδος κατιόντων ύπάρχει καὶ ἄλλη βασιζομένη εἰς διαφορὰν διαλυτότητος τῶν νιτρικῶν καὶ χλωριούχων ἀλάτων τῶν κατιόντων τῆς ὁμάδος αὐτῆς εἰς ὑδωρ καὶ ἀπόλυτον οἰνόπνευμα.

### ε) Ἀνίχνευσις μεταλλοκατιόντων 5ης ὁμάδος.

Ἐκ τῶν ἰόντων τῆς ὁμάδος αὐτῆς τὸ ἀμμώνιον,  $\text{NH}_4^+$ , ἀνιχνεύεται πρῶτον ἐξ ὅλων τῶν κατιόντων πασῶν τῶν ὁμάδων ἐπὶ μικροῦ μέρους τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος, διότι ἐν τῷ μεταξὺ προστίθενται εἰς τὸ ἔξεταζόμενον διάλυμα διάφορα ἀμμωνιακὰ ἀλατα κατὰ τὰς διαφόρους διεργασίας (π.χ. θειοῦχον ἀμμώνιον). Ἐκ τῶν λοιπῶν κατιόντων τῆς ὁμάδος ἀνιχνεύεται κατ' ἀρχὰς τὸ μαγνήσιον,  $\text{Mg}^{2+}$ , ἐπὶ μικροῦ μέρους τοῦ διαλύματος καὶ, ἐφ' ὅσον ἀνευρεθῇ, ἀπομακρύνεται τοῦ ύπολοιποῦ διαλύματος, εἰς τὸ δποῖον τελικῶς ἀνιχνεύονται τὸ νάτριον,  $\text{Na}^+$ , καὶ τὸ κάλιον  $\text{K}^+$ , (Πίναξ 16 · 5 · 7).

### Π Ι Ν Α Ξ 16 · 5 · 7

### Ἀνίχνευσις κατιόντων 5ης ἀναλυτικῆς ὁμάδος

Ίδων	Διεργασία ἀνίχνευσεως
$\text{NH}_4^+$	Εἰς μέρος τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος προστίθεται περίσσεια διαλύματος $\text{KOH}$ καὶ θερμαίνεται τοῦτο ἐλαφρῶς. Παρουσίᾳ $\text{NH}_4^+$ ἐκλύεται ἀμμωνία, $\text{NH}_3$ , ἀναγνωριζομένη ἐκ τῆς δσμῆς καὶ τῆς κυανώσεως τοῦ χάρτου τοῦ ἡλιοτροπίου.
$\text{Mg}^{2+}$	Εἰς μικρὸν μέρος τοῦ διαλύματος προστίθεται δξινον φωσφορικὸν νάτριον, $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , καὶ ἀμμωνία. Μετὰ ισχυρὰν ἀνάδευσιν τοῦ μείγματος παρουσίᾳ $\text{Mg}^{2+}$ σχηματίζεται λευκόν ίζημα ἐκ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

(Συνεχίζεται)



(συνέχεια του Πίνακος 16·5·7)

$K^+$ , $Na^+$	'Εάν ή άνωτέρω περιγραφεῖσα άνιχνευσις $Mg^{2+}$ άποβη άρνητική, τὸ ὑπόλοιπον διάλυμα ἔξατμίζεται ἐντὸς κάψης μέχρι ξηροῦ, πυροῦται ήπιώς πρὸς ἐκδίωξιν τῶν ἀμμωνιακῶν ἀλάτων, ὡς εἰς Πίνακα 16·5·6. Σημ. 1.
	Εἰς τὸ ἀπομεῖναν ὑπόλειμμα ἀνιχνεύονται τὰ $K^+$ καὶ $Na^+$ διὰ τῆς χρώσεως τῆς φλογὸς (παράγρ. 17·2). 'Εάν δμως τὸ διάλυμα περιέχῃ $Mg^{2+}$ , ἐκδιώκονται πάλιν ἐκ τοῦ ὑπολοίπου διαλύματος τὰ ἀμμωνιακὰ ἀλατα, ὡς άνωτέρω, διαλύεται τὸ ὑπόλειμμα εἰς ὀλίγον ὄνδωρ, προστίθεται περίσσεια διαλύματος ὄνδροξειδίου τοῦ βαρίου, $Ba(OH)_2$ , βράζεται τὸ σύνολον καὶ διηθεῖται τὸ σχηματιζόμενον ίζημα ἐξ $Mg(OH)_2$ , τὸ δποῖον καὶ ἀπορρίπτεται. 'Έκ τοῦ διηθήματος ἀπομακρύνεται ή περίσσεια τοῦ $Ba(OH)_2$ διὰ βρασμοῦ μετά περισσείας $(NH_4)_2SO_4$ καὶ διηθήσεως, τέλος δὲ ἀνιχνεύονται τὰ $K^+$ καὶ $Na^+$ εἰς τὸ διηθήμα μετά τὴν ἀπομάκρυνσιν ἐκ τούτου τῆς περισσείας τοῦ θειικοῦ ἀμμωνίου δι' ἔξατμίσεως μέχρι ξηροῦ καὶ πυρώσεως αὐτοῦ, ὡς άνωτέρω περιγράφη.

## 16·6 Μεμονωμένη άνιχνευσις ώρισμένων κατιόντων.

'Η ἀπαίτησις ποιοτικῆς άναλύσεως ὑλικῶν τελείως ἀγνώστου συστάσεως πολὺ σπανίως ἐμφανίζεται εἰς τὴν πρᾶξιν. Τουναντίον συνηθέστερον παρουσιάζονται γνωστὰ κατὰ βάσιν ὑλικά, εἰς τὰ δποῖα ἀπαιτεῖται ποιοτικὸς ἔλεγχος διὰ τὴν παρουσίαν εἰς αὐτὰ ἐνὸς ή περισσοτέρων συγκεκριμένων ίόντων. Καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἐφαρμόζεται ὁ περιγραφεὶς συστηματικὸς τρόπος ποιοτικῆς άναλύσεως (παράγρ. 16·5). Πολλάκις δμως εἰναι δυνατὸν διὰ τὴν άνιχνευσιν ώρισμένων μεταλλοκατιόντων νὰ ἀκολουθηθῇ πορεία άναλύσεως ἐπιταχύνουσα τὴν ὅλην διεργασίαν. Τὰ πρὸς ἔξέτασιν ὑλικά, ἐὰν εἰναι στερεά, διαλυτοποιοῦνται κατ' ἀρχάς, ὡς θὰ περιγραφῇ εἰς παράγραφον 18·1, χρησιμοποιοῦνται δὲ συνήθως διαλύματα ἐλαφρῶς δξινα ἐξ ὄνδροχλωρικοῦ δξέος (ἥτοι περιέχοντα μικρὰν περίσσειαν ὄνδροχλωρικοῦ δξέος).

Κατωτέρω άναφέρονται παραδείγματα μεμονωμένης άνιχνεύσεως ώρισμένων κατιόντων, ἐκ τῶν συνηθεστέρων.

α) 'Ανιχνευσις κατιόντων σιδήρου.

Εἰς περίποι 50 ml τοῦ πρὸς ἔξέτασιν διαλύματος (ή συνή-  
'Εργαστηριακὴ Ἀσκήσεις Χημείας



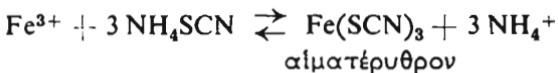
θης περιεκτικότης είς διαλελυμένα σώματα τῶν ἔξεταζομένων κατὰ τὴν ποιοτικήν ἀνάλυσιν διαλυμάτων κυμαίνεται ἀπὸ 1 ἔως 2 %) προστίθεται 0,5 ἔως 1 ml νιτρικοῦ δέξεος (ε.β. 1,40), βράζεται τὸ διάλυμα δλίγα λεπτὰ (3 ἔως 4) καὶ προστίθεται εἰς αὐτὸ ὑπὸ ἀνάδευσιν διάλυμα ἀμμωνίας 2 N μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως (ἥτοι εἰς μικράν περίσσειαν ἐλεγχομένην διὰ χάρτου ἡλιοτροπίου). Ἡ δλη διεργασία γίνεται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως 250 ml. Τὸ περιεχόμενον τοῦ ποτηρίου θερμαίνεται ἐκ νέου μέχρι βρασμοῦ καὶ διηθεῖται τὸ σχηματισθὲν ίζημα. "Ἄν δὲν σχηματισθῇ ίζημα, τὸ διάλυμα δὲν περιέχει κατιόντα σιδήρου.

Τὸ ίζημα, ἐὰν βεβαίως σχηματισθῇ, διαλύεται ἐπὶ τοῦ ἡ-θυμοῦ διὰ θερμοῦ ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δέξεος (2 N) καὶ τὰ κατιόντα τοῦ σιδήρου ἀνιχνεύονται εἰς τὸ προκύπτον διάλυμα. 'Υπάρχουν πρὸς τοῦτο δύο τρόποι, ἕκαστος τῶν δποίων εἶναι ἐνδεειγμένος ἀναλόγως τῆς ποσότητος τῶν κατιόντων σιδήρου, τὰ δποῖα εύρισκονται εἰς τὸ διάλυμα.

Εἰς περίπτωσιν μεγάλης περιεκτικότητος κατιόντων σιδήρου, ἡ δποία ἀναμένεται, ὅταν ἀφ' ἐνὸς μὲν τὸ διηθητὲν ίζημα εἶναι ἐντόνως κεχρωσμένον καστανόχρουν [ἐκ τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου,  $\text{Fe(OH)}_3$ ], ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸ τελικὸν εἰς ὑδροχλωρικὸν δξὺ διάλυμα εἶναι κίτρινον, ἡ ἀνίχνευσις γίνεται διὰ προσθήκης εἰς μέρος αὐτοῦ, διαλύματος σιδηροκυανιούχου καλίου, δπότε, ἀν ὑπάρχουν κατιόντα σιδήρου, σχηματίζεται ἐντόνως κυανοῦν ίζημα ἐκ σιδηροκυανιούχου σιδήρου. Τὸ ίζημα τοῦτο, τὸ δποῖον λέγεται κυανοῦν τοῦ Βερολίνου, σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



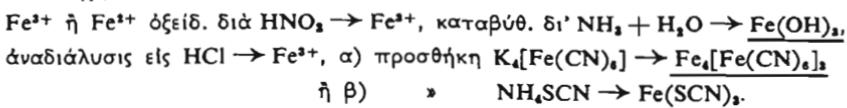
Εἰς περίπτωσιν ἐλαχίστης περιεκτικότητος κατιόντων σιδήρου, ὅτε τὸ τελικὸν διάλυμα εἶναι ἄχρουν (ἥ καὶ σχεδὸν ἄχρουν), ἡ ἀνίχνευσις αὐτῶν γίνεται διὰ προσθήκης εἰς αὐτὸ διαλύματος θειοκυανιούχου ἀμμωνίου, δπότε παρουσία καὶ ἰχνῶν ἀκόμη κατιόντων σιδήρου τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἐντόνως αίματέρυθρον ὡς ἐκ τοῦ σχηματιζομένου θειοκυανιούχου σιδήρου, δ ὁ δποῖος σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



‘Η άντιδρασις αύτή είναι λίαν εύαίσθητος.

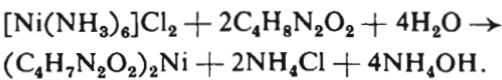
*Σημ. 1.* Όρθότερον σχηματίζεται σύμπλοκον ίον τοῦ τύπου  $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

*Σημ. 2.* Η διεργασία κατά τὴν ἀνωτέρω ἀνίχνευσιν ἀκολουθεῖ τὸ κάτωθι σχῆμα:



β) Ανίχνευσις κατιόντων νικελίου.

Εἰς περίπου 50 ml τοῦ πρὸς ἔξετασιν διαλύματος προστίθεται διάλυμα ἀμμωνίας ἐν περισσείᾳ, θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ καὶ διηθεῖται, παρατηρεῖται δὲ τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος<sup>1</sup>. Παρουσία ἔστω καὶ μικρῶν ποσοστῶν νικελίου τὸ διάλυμα χρωματίζεται κυανοῦν ὡς ἐκ τοῦ σχηματίζομένου συμπλόκου ίοντος  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ . Πρὸς διαστολὴν ἐκ τῶν κατιόντων τοῦ χαλκοῦ, τὰ δποῖα ὑπὸ τὰς ίδιας ὡς ἄνω συνθήκας σχηματίζουν καὶ αὐτὰ κυανοῦν διάλυμα, ὅσον καὶ πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς παρουσίας ἐλαχίστων ποσοστῶν κατιόντων νικελίου, δτε ἡ χρῶσις τοῦ διαλύματος είναι ἀνεπαίσθητος, προστίθενται εἰς τὸ διάλυμα 15 ἔως 20 ml διαλύματος διμεθυλογλυοξίμης<sup>2</sup> δπότε σχηματίζεται ίζημα ἐρυθρὸν ἐκ νικελοδιμεθυλογλυοξίμης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

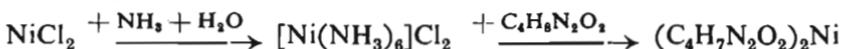


1. Οταν τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος δὲν είναι τόσον ἔντονον, ὥστε νὰ είναι καταφανὲς μακρόθεν, δ ἐλεγχος τοῦ χρώματος γίνεται ὡς ἔχης: γεμίζονται δύο δοκιμαστικοὶ σωλήνες τοῦ αὐτοῦ μεγέθους καὶ τῆς αὐτῆς ποιότητος ὑάλου, δ εἰς διά τοῦ πρὸς ἔξετασιν διαλύματος καὶ δ ἀλλος δι' ὑδατος, τὸ δποῖον είναι ἀχρουν, καὶ παρατηροῦνται ἀμφότεροι δ εἰς παρὰ τὸ πλευρὸν τοῦ ἀλλου καὶ ἐκ τῶν ἄνω, ὥστε νὰ γίνη ἡ παρατήρησις κατὰ τὸ μεγαλύτερον πάχος τοῦ ὕγρου, ἐνῶ κάτωθεν αὐτῶν τοποθετεῖται τεμάχιον λευκοῦ χάρτου. Τότε καὶ ἡ παραμικροτέρα διαφορὰ χρώματος τοῦ πρὸς ἔξετασιν διαλύματος καθίσταται καταφανής. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ νικελίου, δπως καὶ τοῦ χαλκοῦ, ὑπὸ τὰς ίδιας συνθήκας τὸ διάλυμα χρωματίζεται κυανοῦν.

2. Τὸ διάλυμα τοῦτο παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 1 g στερεᾶς διμεθυλογλυοξίμης εἰς 100 ml οινοπνεύματος καθαροῦ 95 ἔως 96 βαθμῶν.

**Σημ. 1.** Τὰ κατιόντα χαλκοῦ,  $Cu^{2+}$ , καὶ μαγγανίου,  $Mn^{2+}$ , παρέχουν μετά τῆς διμεθυλογλυοξίμης καστανήν χροιάν. Ἐάν μετά τὴν προσθήκην τοῦ ἀντιδραστηρίου χρωματισθῆ σκοτεινῶς καστανὸν τὸ διάλυμα (έκ μεγάλης ποσότητος π.χ. χαλκοῦ) καὶ δὲν γίνεται καταφανές τὸ ἐρυθρὸν ίζημα τοῦ νικελίου, τὸ ύγρὸν διηθεῖται καὶ δὸ θήμος ἐκπλύνεται δι' ὄντας, δπότε καὶ ἔχην ἐρυθροῦ ίζηματος καθίστανται καταφανῇ ἐπὶ τοῦ θήμου.

**Σημ. 2.** Ἡ διεργασία κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀνίχνευσιν ἀκολουθεῖ τὸ κάτωθι σχῆμα:



**Σημ. 3.** Παρουσία μεγάλης ποσότητος σιδήρου, δπως εἰς τὴν ἀνίχνευσιν νικελίου εἰς χάλυβας, ἀποφεύγεται ἡ καταβύθισις τοῦ σιδήρου διὰ τῆς ἀμμωνίας καὶ ἀκολουθεῖται δὲ οἶης τρόπος ἀνίχνευσεως τοῦ νικελίου: εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται τρυγικὸν δξὺ (1 g τρυγικοῦ δξέος ἀνὰ 0,8 g διαλελυμένου σιδήρου), θερμαίνεται τὸ διάλυμα μέχρι βρασμοῦ, προστίθενται 25 ἔως 30 ml διαλύματος διμεθυλογλυοξίμης, καθίσταται τὸ διάλυμα σαφῶς ἀλκαλικὸν δι' ἀμμωνίας καὶ ἀφίνεται εἰς ήρεμίαν ἐπὶ 1 περίπου ὥραν. Κατόπιν διηθεῖται καὶ δὸ θήμος πλύνεται διὰ θερμοῦ ὄντας, δπότε παρουσία νικελίου καὶ εἰς ἐλαχιστότατα ποσά διαπιστώνεται ἐπὶ τοῦ θήμου τὸ ἐρυθρὸν ίζημα.

**Σημ. 4.** Ἡ ἀνίχνευσις τοῦ νικελίου (καὶ τοῦ κοβαλτίου) δύναται νὰ γίνῃ καὶ κατ' ἄλλον τρόπον: καταβυθίζεται τὸ διάλυμα δι' ἀμμωνίας καὶ θειούχου ἀμμωνίου, διηθεῖται, διαλύνεται τὸ ίζημα εἰς ύδροχλωρικὸν δξὺ πυκνόν, ἀραιωμένον δι' ὄντας κατ' Ίσους δγκους, (1 : 1), διηθεῖται τὸ ἀπομεῖναν ἀδιάλυτον ίζημα ἐκ θειούχων ἐνώσεων νικελίου καὶ κοβαλτίου καὶ, εἴτε τοῦτο πυροῦται, ἀνίχνευομένων τῶν δύο μεταλλοκατιόντων πυροχημικῶς (παράγρ. 17 · 5) εἰς τὸ ὑπόλειμμα τῆς πυρώσεως, εἴτε διαλύεται εἰς δλίγον βασιλικὸν όντωρ [παράγρ. 16 · 5 (3)], ἔξατμίζεται σχεδὸν μέχρι ξηροῦ, ἀραιούται τὸ ὑπόλειμμα δι' ὄντας καὶ χωρίζεται τὸ προκύψαν διάλυμα εἰς δύο μέρη. Εἰς τὸ ἔν ανίχνεύονται τὰ κατιόντα νικελίου δι' ἀμμωνίας καὶ διμεθυλογλυοξίμης, ὡς ἀνωτέρω, εἰς δὲ τὸ ἔτερον μέρος τὰ κατιόντα κοβαλτίου διὰ θειοκυανιούχου ἀμμωνίου καὶ ἀμυλικοῦ πνεύματος (Πίναξ 16 · 5 · 5).

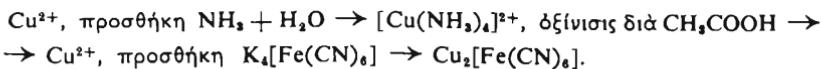
### γ) Ἀνίχνευσις κατιόντων χαλκοῦ.

Εἰς περίπου 50 ml τοῦ πρὸς ἔξέτασιν διαλύματος προστίθεται διάλυμα ἀμμωνίας ἐν περισσείᾳ, θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ καὶ διηθεῖται, παρατηρεῖται δὲ τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος. Παρουσία ἔστω καὶ ἐλαχίστων ποσοστῶν κατιόντων χαλκοῦ τὸ διάλυμα χρωματίζεται κυανοῦν ὡς ἐκ τοῦ σχηματιζομένου συμπλόκου ίόντος τοῦ τετραμινοχαλκοῦ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , (παράγρ. 12 · 4). Πρὸς διαπίστωσιν τούτου δξινίζεται τὸ διάλυμα τοῦτο δι' ὁξικοῦ

δέξιος και προστίθεται διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου, δηπότε παρουσία κατιόντων χαλκοῦ σχηματίζεται καστανόχρονος ίζημας έκ σιδηροκυανιούχου χαλκοῦ κατά τήν άντιδρασιν:



**Σημ. 1.** Ή διεργασία κατά τήν άνωτέρω άνιχνευσιν άκολουθεῖ τὸ κάτωθι σχῆμα:

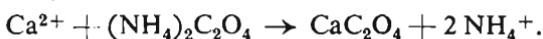


**Σημ. 2.** Έὰν τὸ διάλυμα, εἰς τὸ δποῖον θὰ άνιχνευθοῦν κατιόντα χαλκοῦ, περιέχη κατιόντα νικελίου ἡ ἐν ἀφθονίᾳ κατιόντα σιδήρου, εἰναι ἀπαραίτητος πρὸ τῆς ὡς ἄνω προσθήκης ἀμμωνίας εἰς τὸ διάλυμα ἡ διαβίβασις ὑδροθέίου εἰς αὐτὸν κατά τὰς γενικὰς ὀδηγίας (παράγρ. 16·4), ἡ διήθησις τοῦ ἀποβληθησομένου ίζηματος, ἡ διάλυσις αὐτοῦ εἰς θερμὸν νιτρικὸν δξὺ (2N) καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ περαιτέρω άνιχνευσίς ὡς ἀκριβῶς περιγράφεται άνωτέρω [παράγρ. 16·6(γ)].

**Σημ. 3.** Κατ' ἄλλον τρόπον ἡ άνιχνευσίς χαλκοῦ εἰς δρυκτὰ καὶ μεταλλεύματα σιδήρου δύναται νὰ γίνῃ καὶ ὡς ἔξης: Ποσότης δείγματος (1 ἑως 2 g) άναδεύεται μετά 5 ἑως 10 ml ὑδροχλωρικοῦ δέξιος (ε. β. 1,19) καὶ τὸ δόλον ἔξατμιζεται ἐντὸς κάψης μέχρι σχηματισμοῦ πολτοῦ, μέρος τοῦ δποίου προσαρμοζόμενον εἰς περιεστραμμένον ἄκρον σύρματος πλαστίνης εἰσάγεται εἰς ἀχρούν φλόγα φωταερίου [πυροχημικαὶ ἀντιδράσεις, παράγρ. 17·2(α)]. Έὰν τὸ δεῖγμα περιέχῃ χαλκόν, ἡ φλόξ χρωματίζεται ἐντόνως πρασίνη.

### δ) Άριχνευσίς κατιόντων ἀσβεστίου.

Εἰς τὸ διάλυμα (περίπου 50 ml) προστίθενται 0,5 ml πυκνοῦ νιτρικοῦ δέξιος καὶ βράζεται ἐπὶ 1' ἔως 2'. Προστίθεται ἀμμωνία ἐν περισσείᾳ καὶ θειούχον ἀμμώνιον, διηθεῖται τὸ τυχὸν ἀποβαλλόμενον ίζημα, τὸ δποῖον καὶ ἀπορρίπτεται. Τὸ διήθημα βράζεται ἐπ' ὀλίγον, δξινίζεται ἐλαφρῶς δι' ὑδροχλωρικοῦ δέξιος, διηθεῖται (ἄν ἀποβληθῇ λευκὸν ίζημα ἐκ θείου), καὶ χωρίζεται εἰς δύο μέρη. Εἰς τὸ ἐν ἐξ αὐτῶν άνιχνεύονται τὰ κατιόντα μαγνησίου, ἀν χρειάζεται, ὡς περιγράφεται κατωτέρω [παράγρ. 16·6·(στ)], εἰς δὲ τὸ ἔτερον μέρος προστίθεται ἀμμωνία ἐν περισσείᾳ καὶ διάλυμα δξαλικοῦ ἀμμώνιου,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , δηπότε παρουσία κατιόντων ἀσβεστίου σχηματίζεται λευκὸν ίζημα ἐξ δξαλικοῦ ἀσβεστίου κατά τήν άντιδρασιν:



‘Η κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον ἀνίχνευσις τῶν κατιόντων τοῦ ἀσβεστίου εἶναι ὁρθή, ὅταν τὸ διάλυμα δὲν περιέχῃ κατιόντα βαρίου καὶ στροντίου, τὰ δποῖα σπανίως (Ιδίως τὰ τοῦ στροντίου) ἔμφανίζονται ὡς συστατικὰ ύλικῶν. ‘Ἐὰν αὐτὰ ὑπάρχουν εἰς τὸ διάλυμα, τότε ἡ ἀνίχνευσις τῶν κατιόντων ἀσβεστίου (ἀλλὰ καὶ τῶν τοῦ βαρίου καὶ στροντίου) γίνεται διὰ τῆς συστηματικῆς ἀναλύσεως τῶν κατιόντων τῆς 4ης δμάδος (Πίναξ 16 · 5 · 6).

ε) Ἀνίχνευσις κατιόντων βαρίου.

‘Η ἀνίχνευσις τῶν κατιόντων τοῦ βαρίου δύναται νὰ γίνη ἐπὶ μέρους τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος διὰ βρασμοῦ αὐτοῦ μετὰ διαλύματος θειικοῦ δξέος (2 N), ὅπότε παρουσία τῶν κατιόντων τοῦ βαρίου σχηματίζεται λευκὸν ἵζημα ἐκ θειικοῦ βαρίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

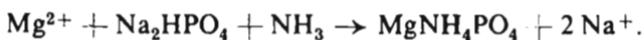


‘Ομοίως λευκὰ ἵζηματα μετὰ τῶν θειικῶν ἀνιόντων ἔξ ἀντιστοίχων θειικῶν ἀλάτων παρέχουν καὶ τὰ κατιόντα μολύβδου καὶ στροντίου. ‘Ἐπομένως ἡ παρουσία τῶν δύο τελευταίων κατιόντων εἰς τὸ ἔξεταζόμενον διάλυμα ἐπιβάλλει, διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν κατιόντων τοῦ βαρίου, τὴν κανονικὴν πορείαν τῆς συστηματικῆς ἀναλύσεως.

στ) Ἀνίχνευσις κατιόντων μαγνησίου.

Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν κατιόντων τοῦ μαγνησίου χρησιμοποιεῖται τὸ ἐν ἐκ τῶν δύο μερῶν τοῦ τελικῶς ληφθέντος διαλύματος κατὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν κατιόντων τοῦ ἀσβεστίου [παράγρ. 16 · 6 (δ)], τὸ δποῖον ὑποβάλλεται εἰς διαφορετικὸν τρόπον ἀναλύσεως, ἀναλόγως τοῦ ἐὰν περιέχῃ ἢ ὅχι κατιόντα ἀσβεστίου.

— Τὸ διάλυμα δὲν περιέχει κατιόντα ἀσβεστίου : Τότε προστίθενται εἰς αὐτὸ διαλύματα δξίνου φωσφορικοῦ νατρίου καὶ ἀμμωνίας μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως καὶ ἀναδεύεται ἴσχυρῶς, ὅπότε παρουσία κατιόντων μαγνησίου σχηματίζεται λευκὸν κρυσταλλικὸν ἵζημα ἐκ φωσφορικοῦ ἀμμωνιομαγνησίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



— Τὸ διάλυμα περιέχει κατιόντα ἀσβεστίου: Τότε θερμαίνεται τὸ διάλυμα μέχρι βρασμοῦ, καθίσταται ἀλκαλικὸν δι' ἀμμωνίας καὶ προστίθεται ἀνθρακικὸν ἀμμώνιον, δόποτε τὰ κατιόντα ἀσβεστίου καταβυθίζονται ὑπὸ μορφὴν ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου,  $\text{CaCO}_3$ . Μετὰ παραμονὴν 5' ἔως 10' διηθεῖται τὸ σχηματισθὲν ίζημα καὶ ἀπορίπτεται, εἰς δὲ τὸ διήθημα διασπᾶται ἡ περίσσεια τοῦ ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου δι' ἐλαφρᾶς δξινίσεως αὐτοῦ (δι' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος) καὶ εἰς τὸ προκύψαν διάλυμα ἀνιχνεύονται τὰ κατιόντα μαγνητίου, ὡς περιεγράφη ἀνωτέρω.

ζ) *Άνιχνευσις κατιόντων μαγγανίου καὶ χρωμίου.*

Ἡ ἀνίχνευσις αὐτὴ γίνεται πυροχημικῶς διὰ συντήξεως στερεῶν ἐνώσεων αὐτῶν μετὰ σόδας καὶ νίτρου [παράγρ. 17·4 (α) καὶ 17·4 (β)].

η) *Άιχνευσις κατιόντων καλίου καὶ νατρίου.*

Ἡ ἀνίχνευσις κατιόντων καλίου καὶ νατρίου γίνεται κυρίως πυροχημικῶς διὰ τῆς χρώσεως τῆς φλογὸς [παράγρ. 17·2 (β)].

θ) *Άνιχνευσις κατιόντων ἀμμωνίου.*

Αὔτη γίνεται πάντοτε ἐπὶ μέρους τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος, ἥτοι πρὸ τῆς ἀνιχνεύσεως οίουδήποτε ἄλλου ιόντος, διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ μετὰ περισσείας διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ καλίου,  $\text{KOH}$ , δόποτε ἐκλύεται ἀέριος ἀμμωνίας κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ἡ ἐκλυομένη ἀέριος ἀμμωνία ἀναγνωρίζεται εἴτε ἐκ τῆς δομῆς, εἴτε ἐκ τῆς κυανώσεως χάρτου ἡλιοτροπίου δισβραχέντος δι' ὕδατος καὶ εἰσαχθέντος ἐντὸς τοῦ δρυγάνου τοῦ πειράματος ἀνωθεν τοῦ ὑγροῦ καὶ χωρὶς νὰ ἐγγίσῃ τὰς παρειὰς τοῦ δρυγάνου.

Σημ. 1. Ἐλάχιστα ἴχνη κατιόντων ἀμμωνίου ἀνιχνεύονται διὰ προσθήκης εἰς 5 ἔως 6 ml τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος (π. χ. ποσίμου ὕδατος) 5 ἔως 6 σταγόνων διαλύματος ἀντιδραστηρίου *Nessler*, δόποτε παρουσίᾳ ἰχνῶν κατιόντων ἀμμωνίου σχηματίζεται καστανοκιτρίνη χροιά ἡ καὶ ίζημα ἀναλόγως τῆς ποσότητος τῶν κατιόντων τοῦ ἀμμωνίου. Τὸ ἀντιδραστήριον *Nessler* είναι ἀλκαλικὸν διάλυμα τοῦ συμπλόκου ἄλατος:  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ .

## 16 · 7 Ἀνίχνευσις ἀνιόντων.

### α) Γενικά.

Διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν ἀνιόντων δὲν ὑπάρχουν γενικὰ ἀντιδραστήρια, διὰ τῶν δποίων νὰ εἰναι δυνατὸν νὰ διαχωρισθοῦν αὐτὰ διαδοχικῶς εἰς δμάδας, δπως γίνεται εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν κατιόντων. Κατατάσσονται δμως καὶ αὐτὰ εἰς δμάδας ἀναλόγως τοῦ σχηματισμοῦ ἢ ὅχι ίζημάτων μετὰ διαλυμάτων χλωριούχου βαρίου,  $BaCl_2$ , νιτρικοῦ ἀργύρου,  $AgNO_3$ , καὶ δξικοῦ μολύβδου,  $Pb(CH_3COO)_2$ , ως καὶ τῆς διαλυτότητος τῶν ίζημάτων αὐτῶν εἰς δξέα (Πίναξ 16 · 7 · 1). Εἰς τὴν γενικωτέραν περίπτωσιν, ἀφοῦ διὰ τῶν γενικῶν ἀντιδραστηρίων καθορισθῇ ποίας δμάδος (ἐν ἢ περισσότερα) ἀνιόντα περιέχονται εἰς τὸ διάλυμα, καθορίζεται ποῖον ἀκριβῶς ἀνιὸν περιέχεται διὰ τῆς ίδιαιτέρας αὐτοῦ ἀντιδράσεως ταυτότητος. Αἱ ἀντιδράσεις ταυτότητος τῶν ἀνιόντων γίνονται κατὰ τὸ πλεῖστον, ως καὶ αἱ ἀντίστοιχοι τῶν κατιόντων, ἐντὸς δοκιμαστικῶν σωλήνων καὶ ἔκαστη εἰς ίδιαίτερον μέρος ἀρχικοῦ διαλύματος, μετὰ κατάλληλον αὐτοῦ προετοιμασίαν, ως κατωτέρω περιγράφεται.

Τὸ διάλυμα πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν ἀνιόντων πρέπει νὰ ἔκπληροι τὰς δύο κάτωθι συνθήκας:

- 1) Νὰ εἰναι οὐδετέρας ἀντιδράσεως καὶ
- 2) νὰ μὴ περιέχῃ μεταλλοκατιόντα ἔκτὸς τοῦ καλίου καὶ τοῦ νατρίου<sup>1</sup>.

‘Ως ἔκ τούτου κατὰ πρῶτον ἐλέγχεται ἡ ἀντίδρασις τοῦ διαλύματος διὰ χάρτου ἥλιοτροπίου. ‘Αν τὸ διάλυμα εἰναι δξινον, ἔξουδετεροῦται τοῦτο διὰ διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ καλίου, τὸ δποίον προστίθεται στάγδην καὶ ύπὸ ἀνάδευσιν, μέχρις ὅτου σταγῶν τοῦ διαλύματος φερομένη ἐπὶ χάρτου τοῦ ἥλιοτροπίου παράσχῃ ἀντίδρασιν οὐδετέραν. ‘Αν δμως τὸ διάλυμα εἰναι δλκαλικόν (βασικόν), τότε τοῦτο ἔξουδετεροῦται (πλὴν μικροῦ

1. Ἐκ τῶν ἀνιόντων τὰ θειικά, χλωριδύτα καὶ φωσφορικά, ἀνίχνεύονται κατ’ ἔξαίρεσιν παρουσίᾳ καὶ μεταλλοκατιόντων, διότι ἡ ἀνίχνευσις των γίνεται εἰς δξινον περιβάλλον, δπότε παρεμποδίζεται δ σχηματισμὸς ἀνεπιθυμήτων ίζημάτων τῶν ἀνίχνευσομένων ἀνιόντων μετὰ μεταλλοκατιόντων.

## Π Ι Ν Α Ξ 16·7·1

## Κατάταξις άνιόντων εἰς διάδαση

Όρθρος	Γενικά άντιδραστήρια			'Ανιόντα
	BaCl <sub>2</sub>	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	
1η	'Ιζήματα άδιάλυτα εἰς HNO <sub>3</sub>	ούδέν		Θειικά, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Φθοριοπυριτικά, SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
2α	'Ιζήματα διαλυτά εἰς άραιον HNO <sub>3</sub> , &λλά δυσδιάλυτα εἰς δξικόν δξύ, CH <sub>3</sub> COOH			'Οξαλικά, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Φθοριόντα, F <sup>-</sup> Χρωμικά, CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Διχρωμικά, Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> Θειώδη, SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Θειοθειικά, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
3η	'Ιζήματα εύδιάλυτα εἰς άραιόν HNO <sub>3</sub> , &λλά καὶ εἰς δξικόν δξύ			Φωσφορικά, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 'Αρσενικά, AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 'Αρσενικώδη AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Πυριτικά, SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Βορικά, BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> καὶ BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 'Ανθρακικά, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Τρυγικά, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
4η	Ούδέν	'Ιζήματα δια- λυτά (κατά τὸ πλεῖστον) εἰς HNO <sub>3</sub>	'Ιζήματα άδιάλυτα εἰς HNO <sub>3</sub>	Χλωριόντα, Cl <sup>-</sup> Βρωμιόντα, Br <sup>-</sup> 'Ιωδιόντα, I <sup>-</sup> Κυανιόντα, CN <sup>-</sup> Θειοκυανιόντα, SCN <sup>-</sup> Θειοϊόντα, S <sup>2-</sup> 'Υποχλωριώδη, ClO <sup>-</sup>
5η	Ούδὲν ίζημα			Νιτρικά, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Νιτρώδη, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 'Οξικά, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> Χλωρικά, ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

μέρους αύτοῦ) δι' ἀραιοῦ νιτρικοῦ δξέος καθ' ὅμοιον πρὸς τὸν προηγούμενον τρόπον. Τὸ δὲ μικρὸν μέρος τοῦ διαλύματος ἔξουδετεροῦται δι' ἀραιοῦ δξικοῦ δξέος καὶ εἰς αὐτὸν ἀνιχνεύονται τὰ νιτρικὰ ἀνιόντα.

Διαλύματα, τὰ ὅποια περιέχουν μεταλλοκατιόντα (πλὴν καλίου καὶ νατρίου, τὰ ὅποια δὲν ἐμποδίζουν τὴν ἀνίχνευσιν τῶν ἀνιόντων), πρέπει νὰ ὑποβληθοῦν εἰς διεργασίαν ἀπομακρύνσεώς των. Πρὸς τοῦτο τὰ διαλύματα αὐτὰ βράζονται μετὰ μικρᾶς περισσείας διαλύματος σόδας,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , δπότε τὰ ἀνεπιθύμητα μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν ἀδιάλυτα ίζηματα ἐξ ἀνθρακικῶν ἢ βασικῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων καὶ ἀπομακρύνονται διὰ διηθήσεως. Τὸ διήθημα, τὸ ὅποιον εἶναι ἀλκαλικὸν λόγω τῆς μικρᾶς περισσείας τῆς σόδας ἔξουδετερώνεται, ως ἀνωτέρω περιγράφη, καὶ εἶναι πλέον ἔτοιμον διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν ἀνιόντων.

Κατωτέρω περιγράφεται ὁ τρόπος ἀνιχνεύσεως τῶν συνηθέστερον ἐμφανιζομένων περιπτώσεων ἀνιόντων.

### β) Ἀνίχνευσις χλωριόντων.

Τὸ διάλυμα (2 ἔως 3 ml ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος) δξινίζεται δι' ἀραιοῦ νιτρικοῦ δξέος καὶ προστίθενται 1 ἔως 2 ml διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου, δπότε παρουσίᾳ χλωριόντων σχηματίζεται κατὰ τὴν γνωστὴν ἀντίδρασιν (παράγρ. 15 · 2) λευκὸν ίζημα (ἢ θόλωμα ἀναλόγως τῆς ποσότητος τῶν χλωριόντων) ἐκ χλωριούχου ἀργύρου.

*Σημ. 1.* Ἡ ἀνίχνευσις τῶν χλωριόντων δύναται νὰ γίνῃ παρουσία καὶ μεταλλοκατιόντων. Ο αὐτὸς ἄρα τρόπος ἐφαρμόζεται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν αὐτῶν καὶ εἰς πόσιμα ὄντα.

*Σημ. 2.* Ἀνάλογον ἀντίδρασιν σχηματίζουν καὶ δλλα ἀνιόντα τῆς 4ης δόμαδος (Πίναξ 16 · 7 · 1), ως τὰ βρωμίόντα, λιωδίόντα, κυανιόντα καὶ θειοκυανίόντα. Ἐπομένως ἡ ἀνωτέρω ἀνίχνευσις εἶναι ἀσφαλής, δταν ἐλλείπουν τὰ ἀνωτέρω ἀνιόντα ἀπὸ τὸ διάλυμα. Ἀλλως τὸ σχηματιζόμενον διὰ τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου ίζημα διηθεῖται, ὑφίσταται κατεργασίαν ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ δι' δλίγης ἀραιᾶς ἀμμωνίας καὶ τὸ λαμβανόμενον διήθημα δξινίζεται διὰ νιτρικοῦ δξέος, δπότε δ σχηματισμὸς λευκοῦ ίζηματος ἢ θολώματος ἐκ χλωριούχου ἀργύρου πιστοποιεῖ τὴν παρουσίαν χλωριόντων εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα. Ἡ κατὰ τὸν τελευταῖον αὐτὸν τρόπον ἀνίχνευσις τῶν χλωριόντων ἀκολουθεῖ τὸ κάτωθι σχῆμα :



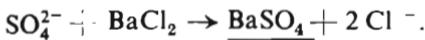
$\text{Cl}^-$ , προσθήκη  $\text{AgNO}_3 \rightarrow \underline{\text{AgCl}}$ , κατεργασία ίζηματος διὰ  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , δξίνισης διὰ  $\text{HNO}_3 \rightarrow \underline{\text{AgCl}}$ .

Σημ. 3. Έκ τῶν χλωριούχων ἀλάτων, ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὄνδωρ εἰναι ὁ χλωριούχος ἄργυρος,  $\text{AgCl}$ , ὁ χλωριούχος ὑδράργυρος (!),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  καὶ ὁ χλωριούχος μόλυβδος,  $\text{PbCl}_2$  (δυσδιάλυτος).

Σημ. 4. Τὸ λευκὸν ίζημα ( $\text{AgCl}$ ) ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτὸς ἀμαυροῦται.

### γ) Ανίχνευσης θειικῶν άνιόντων.

Τὸ διάλυμα (5 ἔως 6 ml ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος) ὀξεῖται δι' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος καὶ προστίθενται 2 ἔως 3 ml διαλύματος χλωριούχου βαρίου,  $\text{BaCl}_2$ , 10 %, ὅπότε παρουσία θειικῶν άνιόντων σχηματίζεται λευκὸν μικροκρυσταλλικὸν ίζημα ἐκ θειικοῦ βαρίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Σημ. 1. Ἡ άνιχνευσης τῶν θειικῶν άνιόντων κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον δύναται νὰ γίνῃ παρουσία καὶ μεταλλοκατιόντων.

Σημ. 2. Έκ τῶν λοιπῶν άνιόντων μόνον τὰ φθοριοπυριτικά,  $\text{SiF}_6^{2-}$ , παρέχουν ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας λευκὸν ίζημα, ἀλλ' ἐπειδὴ σπανιώτατα ἀπαντῶνται, ή ἀνωτέρω ἀντίδρασις, ὅταν εἰναι θειική, ἀποδίδεται εἰς τὰ θειικὰ άνιόντα.

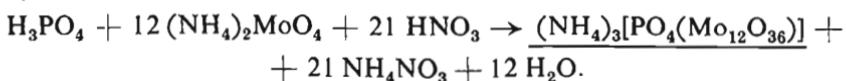
Σημ. 3. Ἐκτὸς τοῦ θειικοῦ βαρίου ἀδιάλυτα θειικὰ ἀλατα εἰναι ὁ θειικὸς μόλυβδος,  $\text{PbSO}_4$ , καὶ τὸ θειικὸν στρόντιον,  $\text{SrSO}_4$ , ἐν μέρει δὲ τὸ θειικὸν δισβέστιον,  $\text{CaSO}_4$  (δυσδιάλυτον).

### δ) Ανίχνευσης φυσφορικῶν άνιόντων.

Εἰς 1 ἔως 2 ml διαλύματος ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος προστίθενται 2 ἔως 3 ml πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος καὶ 5 ἔως 6 ml διαλύματος μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου, περίπου 5 %. Ὁ δοκιμαστικὸς σωλὴν θερμαίνεται ἐλαφρῶς<sup>1</sup> (προσοχὴ νὰ μὴ βράσῃ) μερικὰ

1. Ἡ ήπια θέρμανσις ἐπιτυγχάνεται ἀσφαλέστερον, ἐὰν ἀφεθῇ ὁ δοκιμαστικὸς σωλὴν ἐπὶ 5' ἔως 10' ἐντὸς ὄνδατος, τὸ δόποιον προτηγουμένως ἔχει θερμανθῆ μέχρι βρασμοῦ. Ἡ ήπια θέρμανσις εἰναι ἀναγκαία, διότι διὰ βρασμοῦ, διασπᾶται τὸ ἀντιδραστήριον, ἀποβαλλομένου ίζηματος ὑπολεύκου ἐξ δξειδίου τοῦ μολυβδαινίου.

λεπτά δόπτε, παρουσία φωσφορικῶν ἀνιόντων σχηματίζεται κίτρινον ἵζημα ἐκ φωσφορομολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



**Σημ. 1.** Ἡ ἀνίχνευσις τῶν φωσφορικῶν ἀνιόντων διὰ τοῦ ἀνωτέρω τρόπου δύναται νὰ γίνῃ παρουσία καὶ μεταλλοκατιόντων.

**Σημ. 2.** Ἐκ τῶν λοιπῶν ἀνιόντων ἀνάλογον πρὸς τὴν ἀνωτέρω ἀντίδροσιν τῶν φωσφορικῶν ἀνιόντων παρουσιάζουν τὰ ἀρσενικικά,  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Ἡ ἀνίχνευσις τῶν φωσφορικῶν ἀνιόντων γίνεται τότε κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον εἰς διάλυμα, ἀπὸ τοῦ δποίου ἔχουν προτιγουμένως ἀπομακρυνθῆ τὰ ἀρσενικὰ ἀνιόντα διὰ καταβυθίσεώς των ὑπὸ μορφὴν τριθειούχου ἀρσενικοῦ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , εἰς δξινον ἔξι ὑδροχλωρικοῦ δξέος διάλυμα, ὡς περιγράφεται εἰς τὴν καταβύθισιν τῆς 2ας δμάδος κατιόντων (Πίνακες 16 · 5 · 2) καὶ διηθήσεως αὐτῶν.

**Σημ. 3.** Ἐκ τῶν φωσφορικῶν ούδετέρων ἀλάτων διαλυτὰ εἰς ὕδωρ εἶναι τὰ τοῦ ἀμμωνίου, καλίου καὶ νατρίου. Τὰ λοιπὰ εἶναι ἀδιάλυτα.

### ε) Ἀνίχνευσις ἀνθρακικῶν ἀνιόντων.

Τὰ ἀνιόντα αὐτὰ ἐν διαλύματι, δύνανται νὰ περιέχωνται ὑπὸ τὴν μορφὴν ἀνθρακικῶν ἀλάτων καλίου, νατρίου καὶ ἀμμωνίου. Τὰ λοιπὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα εἶναι ἀδιάλυτα εἰς ὕδωρ. Διαλυτὰ ἐπίσης εἰς ὕδωρ εἶναι καὶ τὰ δξινα ἀνθρακικὰ ἄλατα ἀσβεστίου, βαρίου, στροντίου καὶ μαγνησίου. Βεβαίως δὲ καὶ τὰ δξινα ἀνθρακικὰ ἄλατα καλίου, νατρίου καὶ ἀμμωνίου<sup>1</sup>. Ἀπαντα ὅμως τόσον τὰ διαλυτὰ δσον καὶ τὰ ἀδιάλυτα ἀνθρακικὰ ἄλατα διασπῶνται ὑπὸ τῶν δξέων ὑπὸ ἔκλυσιν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ὡς π.χ. τὸ μάρμαρον, τὸ δποῖον εἶναι ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον,  $\text{CaCO}_3$  καὶ διασπᾶται ὑπὸ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Ἡ ἔκλυσις αὐτὴ τοῦ ἀερίου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἐνὸς δξέος ἐπὶ οἰασδήποτε ἀνθρακικῆς ἐνώσεως εἶναι χαρακτηριστικὴ τῶν ἀνθρακικῶν ἀνιόντων. Ἐπομένως ἡ ἀνί-

1. Οὔτως εἰς τὰ πόσιμα ὕδατα τὸ ἀσβέστιον καὶ τὸ μαγνήσιον εὑρίσκονται ὑπὸ τὴν μορφὴν δξινων ἀνθρακικῶν ἀλάτων :  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  καὶ  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .

χνευσις του διοξειδίου του ανθρακος προερχομένου έκ της έπιδράσεως δξέος ἐπὶ του ἔξεταζομένου δείγματος ἀποδεικνύει την παρουσίαν εἰς αὐτὸ τῶν ανθρακικῶν άνιόντων.

Ἡ ανίχνευσις του ἐκλυομένου διοξειδίου του ανθρακος γίνεται ως ἔξης: 'Εντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος τίθενται μερικὰ ml ἐκ του πρὸς ἔξετασιν διαλύματος εἴτε καὶ 0,1 ἵως 0,2 g, ἢν πρόκειται περὶ ἔξετασεως στερεοῦ σώματος. Προστίθενται 5 ἵως 10 ml ύδροχλωρικοῦ δξέος ἀραιοῦ, ὅποτε παρουσία ανθρακικῶν άνιόντων προκαλεῖται αναβρασμὸς<sup>1</sup> ως ἐκ του ἐκλυομένου διοξειδίου του ανθρακος. 'Ο αναβρασμὸς ὅμως δὲν ἀποτελεῖ ἀπόδειξιν, διότι καὶ ἄλλα άνιόντα ως καὶ μέταλλα τῇ ἐπιδράσει δξέων ἐκλύουν διάφορα ἀέρια. Πρέπει λοιπὸν νὰ διαπιστωθῇ ὅτι τὸ ἐκλυόμενον ἀέριον εἶναι διοξειδίου του ανθρακος. Πρὸς τοῦτο ραβδίον ύδλινον μετὰ σταγόνος διαλύματος ύδροξειδίου του βαρίου, Ba(OH)<sub>2</sub>, φέρεται ἐντὸς του δοκιμαστικοῦ σωλῆνος ἄνωθεν τῆς στάθμης του ἐντὸς αὐτοῦ ύγρον. Παρουσία διοξειδίου του ανθρακος, τὸ δποῖον ως βαρύτερον του ἀέρος συγκρατεῖται ἐντὸς του δοκιμαστικοῦ σωλῆνος, ἡ ἐπὶ του ραβδίου σταγῶν του διαλύματος του ύδροξειδίου του βαρίου θολοῦται ἀμέσως, ως ἐκ του σχηματιζόμενου λευκοῦ ιζήματος ανθρακικοῦ βαρίου, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



*Σημ. 1.* Τὸ ραβδίον μετὰ τῆς σταγόνος του διαλύματος ύδροξειδίου του βαρίου δὲν πρέπει νὰ ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μετὰ τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων του δοκιμαστικοῦ σωλῆνος, διότι ἡ περίσσεια του ἐντὸς αὐτοῦ ύδροχλωρικοῦ δξέος διαλύει τὸ σχηματιζόμενον ιζήμα ανθρακικοῦ βαρίου καὶ οὕτω καθίσταται ἀδύνατος ἡ ανίχνευσις τῶν ανθρακικῶν άνιόντων.

*Σημ. 2.* Πρέπει ἐπίσης νὰ λαμβάνεται ύπ' ὅψιν, διτε εἰς τὸν ἀέρα ύπαρχει μικρὸν ποσοστὸν διοξειδίου του ανθρακος, τὸ δποῖον δύναται βραδέως νὰ θολώσῃ τὴν σταγόνα του διαλύματος ύδροξειδίου του βαρίου. Δέον

1. Ὁταν ἡ περιεκτικότης τῶν ανθρακικῶν άνιόντων εἶναι μικρά, τὸ ἐκλυόμενον ἐκ τῆς διασπάσεως ύπὸ του δξέος δλίγον διοξειδίου του ανθρακος διατηρεῖται διαλελυμένον εἰς τὸ ύγρὸν καὶ ἡ ἐκλυσίς του δὲν γίνεται καταφανής. Τότε θερμαίνεται ἐλαφρῶς ὁ δοκιμαστικὸς σωλῆν χωρὶς νὰ βράσῃ τὸ διάλυμα καὶ ἀναταράσσεται, ὅποτε, ἢν ύπαρχη διοξείδιον του ανθρακος ἐν διαλύσει, ἐκλύεται καὶ δνιχνεύεται κατὰ τὸν δνωτέρω τρόπον.

ώς ἐκ τούτου διὰ τὴν ἀσφαλῆ ἀνίχνευσιν τῶν ἀνθρακικῶν ἀνιόντων νὰ εἰσαχθῇ ταχέως τὸ ραβδίον μετὰ τῆς σταγόνος ἐντὸς τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος καὶ νὰ παρατηρηθῇ ἂν ἡ θόλωσις τῆς σταγόνος γίνη ἀμέσως μετὰ τὴν εισαγωγήν της καὶ ὅχι μετὰ παρέλευσιν ἀρκετοῦ χρόνου.

στ) Ἀνίχνευσις θειοϊόντων.

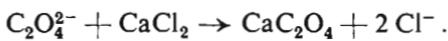
Τὰ διαλυτὰ εἰς ὕδωρ θειοῦχα ἀλατα είναι τὰ τοῦ καλίου, νατρίου καὶ ἀμμωνίου. Τὰ λοιπὰ είναι ἀδιαλύτα. Τόσον τὰ διαλυτὰ ὅσον καὶ τὰ πλεῖστα τῶν ἀδιαλύτων εἰς ὕδωρ θειούχων ἀλάτων τῇ ἐπιδράσει δξέων ἐκλύουν ὑδρόθειον ἀέριον [παράγρ. 16·1 (γ)], ἡ διαπίστωσις τῆς παρουσίας τοῦ ὅποίου χρησιμεύει εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τῶν θειοϊόντων.

Οὕτω πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν θειοϊόντων τίθενται ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος ὀλίγα ml ἐκ τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος, εἴτε καὶ 0,1 ἔως 0,2 g, ἃν πρόκειται περὶ στερεοῦ ὄλικοῦ, προστίθενται 5 ἔως 8 ml ὑδροχλωρικοῦ δξέος ἀραιοῦ, θερμαίνεται ἐν ἀιάγκη ἐλαφρῶς καὶ ἔξετάζεται, ἃν ἐκλύεται ἡ ὅχι ἀέριον ὑδρόθειον. Τοῦτο ἀναγνωρίζεται εἴτε ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς του, τῶν σεσηπότων ὠῶν, εἴτε θετικώτερον, διὰ μικρὰ ποσὰ ὑδροθείου, ἐκ τῆς ἀμαυρώσεως λωρίδος διηθητικοῦ χάρτου διαποτισμένου διὰ διαλύματος δξικοῦ μολύβδου,  $Pb(CH_3COO)_2$ , ὡς ἐκ τοῦ σχηματίζομένου ἐπὶ τοῦ χάρτου μέλανος λζήματος ἐκ θειούχου μολύβδου,  $PbS$ . Ἡ λωρίς τοῦ ἀνωτέρω, ὅπως λέγεται «χάρτου δξικοῦ μολύβδου», φέρεται ἐντὸς τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος ὑπεράνω τῆς στάθμης τοῦ ὑγροῦ μετὰ σχετικῶν προφυλάξεων, ὥστε ὁ χάρτης νὰ μὴ ἐγγίσῃ τὰς παρείας τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος. Παρουσία ὑδροθείου εἰς τὸν ἀνωθεν τοῦ διαλύματος χῶρον τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος ἐπέρχεται ἀμεσος ἀμαύρωσις τοῦ χάρτου δξικοῦ μολύβδου.

**Σημ. 1.** Μερικαὶ φυσικαὶ θειοῦχοι ἐνώσεις, ὡς ὡρισμένα θειοῦχα δρυκτά, είναι ἀδιαλύτοι εἰς τὸ ὑδροχλωρικὸν δξὺ καὶ ἐπομένως δέν ἐκλύουν διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ τελευταίου, ὑδρόθειον. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ ἀνίχνευσις τῶν θειοϊόντων γίνεται ὡς ἔξης: ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος φέρονται ὀλίγα κοκκία μεταλλικοῦ ψευδαργύρου,  $Zn$ , προστίθενται 0,1 ἔως 0,2 g τοῦ πρὸς ἔξετασιν ἀδιαλύτου ὄλικοῦ καὶ 3 περίπου ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος. Ὁ δοκιμαστικὸς σωλήν θερμαίνεται, δπότε παρουσία θειοϊόντων σχηματίζεται ὑδρόθειον, τὸ δποτὸν ἀνίχνεύεται ὡς ἀνω διὰ χάρτου δξικοῦ μολύβδου.

ζ) Ανίχνευσις δξαλικῶν ἀνιόντων.

Ἡ ἀνίχνευσις τῶν ἀνιόντων αὐτῶν πρέπει νὰ γίνη εἰς διάλυμα ἐστερημένον μεταλλοκατιόντων βαρέων μετάλλων. Ὡς ἐκ τούτου ἔαν ἐνυπάρχουν εἰς τὸ πρὸς ἔξετασιν διάλυμα, πρέπει προτγουμένως νὰ ἀπομακρυνθοῦν διὰ βρασμοῦ μετὰ διαλύματος σόδας,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ως ἀκριβῶς περιγράφεται εἰς παράγραφον 16·7 (α). Τὸ ἕα σόδας διήθημα δξινίζεται δι' δξικοῦ δξέος καὶ προστίθεται εἰς αὐτὸ διάλυμα χλωριούχου ἀσβεστίου, δπότε παρουσία δξαλικῶν ἀνιόντων σχηματίζεται λευκὸν ίζημα ἐξ δξαλικοῦ ἀσβεστίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Σημ. 1. Ἀντὶ τοῦ χλωριούχου ἀσβεστίου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ώς ἀντιδραστήριον καὶ διάλυμα γύψου,  $(\text{CaSO}_4)$ , (Πίναξ 9·2·3), δπότε πάλιν σχηματίζεται τὸ αὐτὸ ώς ἄνω ίζημα ἐξ δξαλικοῦ ἀσβεστίου.

Σημ. 2. Κατὰ τὸν τρόπον, δ ὅποῖος περιεγράφη ἀνωτέρω, μόνον τὰ φθοριόντα,  $\text{F}^-$ , παρέχουν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας λευκὸν ίζημα ἐκ φθοριούχου ἀσβεστίου,  $\text{CaF}_2$ . Ἐάν ὑπάρχῃ ὑπόνοια παρουσίας καὶ φθοριόντων εἰς τὸ ἀρχικὸ διάλυμα, τὸ λαμβανόμενον ώς ἄνω ίζημα διὰ τοῦ διαλύματος γύψου διηθεῖται, διαλύεται διὰ θερμάνσεως εἰς δλίγον ἀραιόν θειικὸν δξὺ καὶ εἰς τὸ θερμὸν τοῦτο διάλυμα προστίθενται 3 ἔως 4 σταγόνες διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου,  $\text{KMnO}_4$ . Παρουσία δξαλικῶν ἀνιόντων τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον ἀποχρωματίζεται, ἀλλως διατηρεῖται τὸ βυσσινόχρουν χρῶμα τοῦ ἀντιδραστηρίου.

η) Ανίχνευσις ἄλλων ἀνιόντων.

Ως ἡδη ἀνεφέρθη [παράγρ. 16·7 (α)] μετὰ τὴν διαπίστωσιν βάσει τοῦ Πίνακος 16·7·1 ποίας δμάδος ἀνιόντα περιέχονται εἰς ἐν διάλυμα, δ καθορισμὸς ποῖα συγκεκριμένως ἀνιόντα τῆς δμάδος περιέχονται ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ἀντιδράσεων ταυτότητος ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν. Αὐταὶ γίνονται κάθε μία εἰς ἴδιαιτερον μέρος τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος προετοιμασθέντος κατὰ τὰς δδηγίας [παράγρ. 16·7 (α)], ἡτοι διαλύματος οὐδετέρου καὶ ἀπηλλαγμένου μεταλλοκατιόντων πλὴν καλίου καὶ νατρίου. Αἱ ἀντιδράσεις ταυτότητος ὠρισμένων ἐκ τῶν λοιπῶν μὴ ἀναφερθέντων ἡδη ἀνιόντων ἀναγράφονται εἰς τὸν Πίνακα 16·7·2.

## Π Ι Ν Α Ξ 16 · 7 · 2

## Αντιδράσεις ταυτότητος μερικῶν ἀνιόντων

Ανιόντα	Αντιδράσεις ταυτότητος
Χρωμικά, $\text{CrO}_4^{2-}$ Διχρωμικά, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Εἰς τὸ διάλυμα ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος προστίθεται ἀραιόν θειικόν δξύ, διάλυμα ὑπεροξείδιου τοῦ ὑδρογόνου (δξυζενὲ) καὶ 1 ἔως 2 ml αἰθέρος, ἀναταράσσεται δὲ ἀμέσως, ὅπότε παρουσία τῶν ἀνιόντων ἡ στοιβᾶς τοῦ αἰθέρος χρωματίζεται κυανῇ ὥς ἐκ τοῦ σχηματιζομένου ὑπεροξείδιου τοῦ χρωμίου, $\text{CrO}_5$ .
Θειώδη, $\text{SO}_3^{2-}$	Δι' ἐλαφρᾶς θερμάνσεως μετὰ ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος ἐκλύεται ἀέριον διοξείδιον τοῦ θείου χαρακτηριστικῆς δσμῆς, χωρὶς νὰ ἀποβληθῇ θείον (διαφορὰ ἀπὸ θειοθειικά). Ἐπίσης, διὰ διαλύματος νιτροπρωσσικοῦ νατρίου, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]$ , σχηματίζεται ἐρυθρὰ χροιά.
Θειοθειϊκά, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Δι' ἐλαφρᾶς θερμάνσεως μετὰ ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος ἐκλύεται ἀέριον διοξείδιον τοῦ θείου χαρακτηριστικῆς δσμῆς, ἀποβαλλομένου συγχρόνως καὶ θείον ὑπὸ μορφὴν λευκοῦ Ιζήματος.
Βορικά, $\text{BO}_3^{3-}$ καὶ $\text{BO}_2^-$	Διαβρέχεται χάρτης κροκορίζης (cucumata) διὰ τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος, δξεινισθέντος προηγουμένως, καὶ ξηραίνεται, ὅπότε παρουσία βορικῶν ἀνιόντων δχάρτης χρωματίζεται καστανέρυθρος, διαβρεχόμενος δὲ ἐν συνεχείᾳ διὰ διαλύματος ὑδροξείδιου τοῦ καλίου γίνεται μελανοπράσινος.
Ιωδιόντα, $\text{J}^-$	Διὰ προσθήκης εἰς τὸ ἔξεταζόμενον διάλυμα 2 ἔως 3 ml χλωριούχου ὄντατος (παράγρ. 13 · 2 ε) ἀποβάλλεται ίώδιον <sup>1</sup> . Δι' ἀναταράξεως τοῦ μείγματος μετὰ 1 ἔως 2 ml διθειάνθρακος ἡ χλωροφορμίου, ἡ στοιβᾶς αὐτῶν χρωματίζεται ίώδης.
Νιτρικά, $\text{NO}_3^-$	Εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα τίθενται 2 ἔως 3 ml διαλύματος βρυκίνης εἰς πυκνὸν θειικόν δξύ (ε.β. 1.84) καὶ ἐν συνεχείᾳ προστίθενται 8 ἔως 10 σταγόνες τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος. Ὁ σωλήν πρέπει νὰ εἶναι ἐλαφρῶς κεκλι-

(Συνεχίζεται)

1. Πρέπει νὰ δοθῇ προσοχή, ὅστε νὰ μὴ προστεθῇ περίσσεια χλωριούχου ὄντατος, διότι τότε τὸ ίώδιον, τὸ ὅποιον ἀποβάλλεται, δξειδοῦται πρὸς ἀχρουν ίωδικὸν δξύ,  $\text{HJO}_3$ .

(Συνέχεια ἐκ τοῦ Πίνακος 16·7·2)

	μένος καὶ ἡ προσθήκη τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος νὰ γίνεται ἡρέμως διὰ τῶν παρειῶν τοῦ σωλῆνος, ὥστε τὰ δύο ύγρά νὰ μὴ ἀναμειχθοῦν, ἀλλὰ νὰ σχηματισθῇ μία στιβάς ἐπαφῆς, ἡ δποία παρουσία νιτρικῶν ἀνιόντων χρωματίζεται ἐρυθρά.
Νιτρώδη, $\text{NO}_2$	Εἰς τὸ ἔξεταζόμενον διάλυμα προστίθεται διάλυμα ιωδίουχου καλίου καὶ ἀμύλου, κατόπιν δὲ δξινίζεται δι' δξικοῦ δξέος. Παρουσία νιτρωδῶν ἀνιόντων τὸ διάλυμα χρωματίζεται κυανοῦν.

*Σημ. 1.* Τὸ στοιχεῖον ίωδιον,  $\text{J}_2$ , ἔχει μικρὰν διαλυτότητα εἰς τὸ ὄδωρο. "Οταν λοιπὸν ἀποβάλλεται ἐξ δξειδώσεως ίωδιούχων ἐνώσεων (ίωδιόντων) καὶ τὰ διαλύματα αὐτᾶ είναι πυκνά, ἔχει μορφὴν καστανομέλανος Ιζήματος. "Αλλως τὸ διάλυμα χρωματίζεται καστανόχρουν. Τὸ ίωδιον διαλυόμενον εἰς δργανικούς διαλύτας, οἱ δποίοι δὲν περιέχουν δξυγόνον εἰς τὸ μόριον αὐτῶν (ώς είναι τὸ χλωροφόρμιον,  $\text{CHCl}_3$ , καὶ δ διθειάνθραξ,  $\text{CS}_2$ ), χρωματίζει τὰ διαλύματα ίωδη, εἰς τὸ οινόπνευμα δμως, τὸ δποίον ἔχει εἰς τὸ μόριον του δξυγόνου ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), τὸ χρωματίζει καστανόχρουν (ὅπως εἰς τὸ βάμμα τοῦ ίωδίου).

Πολὺ ἐνδιαφέρουσα ἀντίδρασις τοῦ ίωδίου διὰ τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν είναι δτι τὸ στοιχεῖον τοῦτο καὶ εἰς ἐλάχιστα ἵχνη χρωματίζει τὸ διάλυμα τοῦ ἀμύλου ἐντόνως κυανοῦν. "Η ἀντίδρασις, ἡ δποία είναι ἀπολύτως ἀσφαλής καὶ χαρακτηριστική διὰ τὸ ίωδιον (καὶ δχι διὰ τὰ ίωδιόντα) ἐπιτυγχάνεται, δταν τὸ ίωδιον είναι εἰς μικρὰ ποσά. "Ἐφαρμογὴ τῆς ίδιότητος αὐτῆς γίνεται εἰς τὴν δγκομετρίαν (ίωδιομετρίαν), δύναται δὲ νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν ίωδιόντων, δταν εύρισκονται εἰς πολὺ μικρὰ ποσά. Πρὸς τοῦτο προστίθεται εἰς τὸ ἔξεταζόμενον διάλυμα χλωριούχον ὄδωρ καὶ κατόπιν τὸ διάλυμα ἀμύλου, δπότε παρουσία ίωδιόντων εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα, χρωματίζεται τὸ σύνολον ἐντόνως κυανοῦν.

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΟΧΗΜΙΚΑΙ

## 17 · 1 Είδη πυροχημικῶν ἀντιδράσεων.

Εἰς τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς (παράγρ. 15 · 3) ὑπάγονται τρία κυρίως εἴδη: ἡ χρῶσις τῆς φλογός, ἡ πύρωσις ἐπὶ ἄνθρακος καὶ ἡ χρῶσις τῶν μαργαριτῶν. Ἐκτὸς ὅμως αὐτῶν ἡ πύρωσις εἰς ξηρὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα ὡς καὶ αἱ συντήξεις στερεῶν μειγμάτων ἀποτελοῦν πυροχημικὰς ἀντιδράσεις.

Εἰς τὰς ἐπομένας παραγράφους ἀναπτύσσονται ἐκάστη τῶν ἀνωτέρω πυροχημικῶν ἀντιδράσεων διὰ χαρακτηριστικῶν παραδειγμάτων ἐφαρμογῆς των εἰς ποιοτικὴν ἀνάλυσιν.

## 17 · 2 Χρῶσις τῆς φλογός.

Ἐνώσεις ὥρισμένων μετάλλων εἰσαγόμεναι εἰς ἄχρουν φλόγα (παράγρ. 6 · 2) προσδίδουν εἰς αὐτὴν ὥρισμένον ἐκάστη χρῶμα. Οὕτω, π. χ. αἱ ἐνώσεις τοῦ νατρίου χρωματίζουν τὴν φλόγα ἐντόνως κιτρίνην.

Διεπιστώθη ὅτι τὸ χρῶμα, τὸ δποῖον προσλαμβάνει μία ἄχρους φλόξ ἐκ τῆς εἰσαγωγῆς εἰς αὐτὴν μιᾶς ἐνώσεως, εἰναι χαρακτηριστικὸν τοῦ μεταλλοκατιόντος τῆς ἐνώσεως, δφείλεται δὲ ἀποκλειστικῶς εἰς αὐτὸν καὶ ὅχι εἰς τὸ ἀνιὸν αὐτῆς. Οὕτως, ἄχροοι φλόγες ἐκ τῆς καύσεως φωταερίου, βενζίνης, βουτανίου κ.ἄ. χρωματίζονται κίτριναι δι' εἰσαγωγῆς εἰς αὐτὰς οἵασδήποτε ἐνώσεως νατρίου, π.χ. χλωριούχου, βρωμιούχου ἢ νιτρικοῦ νατρίου κ.λπ.

Εἰς τὸν Πίνακα 17 · 2 · 1 ἀναγράφονται τὰ μέταλλα, τῶν δποίων ἐνώσεις εἰσαγόμεναι εἰς ἄχρουν φλόγα καυστῆρος Bunsen χρωματίζουν αὐτὴν, ὡς καὶ τὸ ἀντιστοίχως προσδιδόμενον χρῶμα.

Ἐξήγησις εἰς γενικὰς γραμμὰς διὰ τὴν κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον χρῶσιν τῆς φλογὸς δίδεται εἰς παράγραφον 26 · 5.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι αἱ ἀντιδράσεις χρώσεως τῆς φλογὸς εἰναι λίαν εύαίσθητοι, ἤτοι ἀρκεῖ ἐλάχιστον ποσοστὸν ἐνώσεως

ἐνὸς ἐκ τῶν ἀνωτέρω μετάλλων διὰ νὰ χρωματισθῇ ἡ φλόξ. Οὕτω π.χ. διὰ τὸ νάτριον ἀρκεῖ ποσότης αὐτοῦ μικροτέρα τοῦ 1 p.p.m.<sup>1</sup>, διὰ νὰ χρωματίσῃ τὴν φλόγα κιτρίνην.

### Π Ι Ν Α Ξ 17.2.1

**Χρῶσις τῆς φλογὸς δι’ εἰσαγωγῆς εἰς αὐτὴν ἐνώσεων μετάλλων**

Ἐνώσεις μετάλλων	Χρῶσις τῆς φλογὸς
Νατρίου	Κιτρίνη
Καλίου	Ίώδης
Λιθίου - στροντίου	Ἐρυθρὰ
Ασβεστίου	Κεραμέρυθρος
Βαρίου	Κιτρινοπρασίνη
Χαλκοῦ	Σμαραγδοπρασίνη
Μολύβδου, ἀρσενικοῦ, ἀντιμονίου	Ὑποκύανος

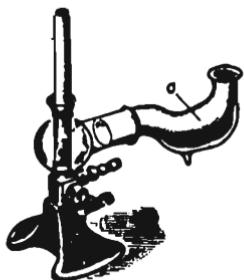
Κατὰ τὴν εἰσαγωγὴν εἰς τὴν φλόγα μείγματος ἐνώσεων διαφόρων μετάλλων τὸ προσδιδόμενον εἰς αὐτὴν χρῶμα διείλεται εἰς τὴν συνισταμένην τοῦ ἐκπεμπομένου χρώματος ἀπὸ ἕκαστον τῶν συστατικῶν τοῦ μείγματος καὶ ὑπὸ ἔντασιν ἀνάλογον πρὸς τὴν περιεκτικότητα ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν εἰς τὸ μεῖγμα. Οὕτως, εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μείγματος καθίσταται ἀδύνατος εἰς τὸν διθαλμὸν ἡ διάκρισις ἐνὸς ἐκάστου τῶν μετάλλων, εἰς τὰ δόποια διείλεται τὸ ἐμφανιζόμενον χρῶμα τῆς φλογός. Ἀπαιτεῖται ὅθεν εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὁ διαχωρισμὸς προηγουμένως μιᾶς ἐκάστης τῶν ἐνώσεων τοῦ μείγματος, καὶ ἡ εἰσαγωγή των κεχωρισμένως εἰς τὴν φλόγα.

α) *Τεχνικὴ τῆς χρώσεως τῆς φλογός.*

‘Ο χρωματισμὸς τῆς φλογὸς ἐπιτυγχάνεται προκειμένου

1. Εἰς περιπτώσεις λίαν μικρῶν περιεκτικοτήτων χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ μονάδες ὡς τὰ p.p.m., τὰ δόποια σημαίνουν μέρη ἀνὰ ἑκατομμύριον. Διὰ τὰ διαλύματα τὰ p.p.m. ἐκφράζονται διὰ τῶν αὐτῶν ἀριθμῶν πρὸς τὰ mg ἀνὰ λίτρον.

περὶ διαλύματος δι' ἐμβαπτίσεως ἐντὸς αὐτοῦ περιεστραμμένου ἄκρου σύρματος πλατίνης (λευκοχρύσου, σχ. 17·5), δόποτε συγκρατεῖται ἐπὶ τοῦ ἄκρου τοῦ σύρματος σταγῶν τοῦ διαλύματος. Ἡ σταγῶν αὐτὴ φέρεται διὰ τοῦ σύρματος πλησίον τῆς φλογὸς μέχρις ἔξατμίσεως τοῦ ὑγροῦ διαλύτου καὶ κατόπιν εἰσάγεται τὸ ἐπὶ τοῦ ἄκρου τοῦ σύρματος στερεὸν ὑπόλειμμα ἐντὸς τῆς φλογός. Εἰς τὴν περίπτωσιν στερεοῦ σώματος τὸ ἄκρον τοῦ σύρματος τῆς πλατίνης διαπυροῦται προηγουμένως καὶ κατόπιν βυθίζεται εἰς τὸ στερεὸν ύλικόν, δόποτε μέρος αὐτοῦ προσκολλᾶται εἰς τὸ σύρμα καὶ φέρεται οὕτως εἰς τὴν φλόγα. Μονιμώτερον χρωματίζεται ἡ φλόξ διὰ τῆς εἰδικῆς συσκευῆς Beckman, ἡ ὁποία προσαρμόζεται εἰς τοὺς καυστῆρας Bunsen (σχ. 17·2).



Σχ. 17·2.

Συσκευὴ χρωματισμοῦ φλογὸς ἐπὶ λύχνου Bunsen.

βρασμοῦ τοῦ ὑγροῦ λόγω τοῦ παραγομένου ὑδρογόνου ἐκ τοῦ ψευδαργύρου καὶ τοῦ δξέος [ἀντίδρασις εἰς παράγρ. 13·2(β)]. Τὰ σταγονίδια αὐτὰ καταλήγουν εἰς τὴν φλόγα, εἰς τὴν δόποιαν καὶ προσδίδουν τὸν σχετικὸν χρωματισμόν.

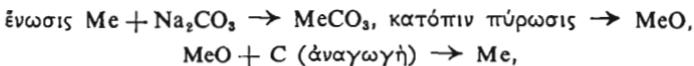
β) Ἀνίχνευσις διὰ τῆς χρώσεως τῆς φλογὸς ἐνώσεων καλίου παρουσίᾳ καὶ ἐνώσεων νατρίου.

Ως ἡδη ἀνεφέρθη, παρουσίᾳ ἐνώσεων νατρίου ἡ φλόξ χρωματίζεται ἐντόνως κιτρίνη. Τὸ ἐντονον τοῦτο χρῶμα, ὅταν ὑπάρχουν ταυτοχρόνως καὶ ἐνώσεις καλίου, καλύπτει τὸ ὑπὸ τῶν τελευταίων ἐνώσεων δημιουργούμενον ίδεις χρῶμα. Εἰναι δημως, εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν, δυνατὸν νὰ διαπιστωθῇ, ἀν ὑπάρχῃ καὶ δὲ ίώδης χρωματισμὸς τῆς φλογός, διὰ παρατηρήσεως τοῦ χρώματος αὐτῆς μέσω τεμαχίου ὑάλου, τὸ δόποιον ἔχει κυανοῦν.

χρῶμα καὶ λέγεται υαλος κοβαλτίου<sup>1</sup>. Τότε τὸ κίτρινον χρῶμα τῆς φλογός, τὸ δποῖον προέρχεται ἐκ τῶν ἐνώσεων τοῦ νατρίου ἀπορριφεῖται ὑπὸ τοῦ συμπληρωματικοῦ χρώματός του, τοῦ κυανοῦ τῆς ὑάλου κοβαλτίου<sup>2</sup> καὶ ἀπομένει διὰ τὸν παρατηρητὴν μόνον ἡ ἴωδης χρῶσις τῶν ἐνώσεων τοῦ καλίου, ἡ δποία εἰναι καταφανής, ἃν βεβαίως ὑπάρχουν ἐνώσεις καλίου εἰς τὸ ἔξεταζόμενον διάλυμα.

### 17·3 Πύρωσις μετὰ σόδας ἐπὶ ἀνθρακος.

Ἡ διεργασία αὐτὴ ἔκτελεῖται ὡς ἔξης: 'Αναμειγνύεται καλῶς ἡ πρὸς ἔξετασιν στερεὰ ούσια μετὰ διπλασίου βάρους ἀνύδρου ἀνθρακικοῦ νατρίου (σόδας), τοποθετεῖται τὸ μεῖγμα ἐντὸς μικρᾶς κοιλότητος, δ ὅποια δημιουργεῖται ἐπὶ τεμαχίου ξυλάνθρακος καὶ πυροῦται τῇ βοηθείᾳ εἰδικοῦ ὀργάνου, τοῦ αὐλοῦ καμινευτῆρος (σχ. 17·3). Διὰ τοῦ ὀργάνου αὐτοῦ, προσφυσάται ἀήρ διὰ τοῦ στόματος μέσω τοῦ εἰδικοῦ στομίου α ἐνῷ τὸ ἄκρον τοῦ ὀργάνου σ τοποθετεῖται ἐγγύτατα πρὸς μικρὰν αἰθαλίζουσαν φλόγα λύχνου Bunsen. Τότε ἀναγκάζεται ἡ ἀναγωγικὴ φλόξ τοῦ καυστῆρος, διὰ τῆς προσφυσήσεως, νὰ καμφθῇ καὶ νὰ πυρώσῃ τὸ ἐπὶ τοῦ τεμαχίου τοῦ ἀνθρακος τοποθετημένον μεῖγμα. Αἱ οὕτω πυρούμεναι ἐνώσεις μετατρέπονται κατ' ἀρχὰς εἰς ἀνθρακικάς, αἱ δποῖαι ἐν συνεχείᾳ διασπῶνται εἰς ὁξείδια καὶ τέλος τὰ τελευταῖα ἀνάγονται ὑπὸ τοῦ ἀνθρακος καὶ τῆς ἀναγωγικῆς φλογὸς πρὸς μέταλλα κατὰ τὸ σχῆμα:



δποι διὰ Me παριστάνεται ἄτομον δισθενοῦς μετάλλου.

'Αναλόγως τῶν Ιδιοτήτων τῶν μεταλλικῶν αὐτῶν τελικῶν προϊόντων, τὰ δποῖα ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα 17·3·1, δύναται κανεὶς νὰ κατατοπισθῇ περὶ τῆς βασικῆς συστάσεως τοῦ ἔξεταζόμενος στερεοῦ ὑλικοῦ.



Σχ. 17·3.

1. Λέγεται υαλος κοβαλτίου, διότι δ χρωματισμός της ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης κατὰ τὴν παρασκευὴν της, εἰς τὸ μεῖγμα τῶν πρώτων ὑλῶν, ἐνώσεων κοβαλτίου.

2. Τοιαῦτα ἔγχρωμα διαφανῆ ὑλικά (ἀκόμη καὶ διαλύματα), τὰ δποῖα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἀπορρόφησιν ὥρισμένων ἀκτινοβολιῶν, ὥστε νὰ ἀπομονωθοῦν ἄλλαι, αἱ δποῖαι ἐνδιαφέρουν, καλοῦνται φωτοηθμοὶ καὶ χρησιμοποιοῦνται εύρυτατα εἰς τὰ ὀπτικὰ ὀργανα.

## Π Ι Ν Α Ξ 17 · 3 · 1

Ἄποτελέσματα πυρώσεως ύλικῶν μετὰ σόδας ἐπὶ ἀνθρακος

Παρατηρούμενα ἐπὶ τοῦ ἀνθρακος προϊόντα		Μέταλλα εἰς ἐνώσεις τῶν δποίων δφείλονται
Μέταλλον ἄνευ ἐπανθίσματος	'Ελατὸν σφαιρίον Τεφρόχροα φυλλίδια 'Ερυθρὰ φυλλίδια	Ag, (Au) Fe, Co, Ni, (Pt) Cu
Μέταλλον μετὰ ἐπανθίσματος	'Ελατὸν σφαιρίον μετὰ λευκοῦ ἐπανθίσματος Σκληρὸν      »      »      » »      »      κιτρίνου      » 'Ελατὸν      »      »      »	Sn Sb Bi Pb
'Επάνθισμα ἄνευ μεταλλικοῦ σφαιρίου	Λευκὸν (μετὰ δσμῆς σκόρδου) Λευκὸν ἐν ψυχρῷ, ἀλλὰ κίτρινον ἐν θερμῷ καστανόχρουν	As Zn Cd

Σημ. 1. Ἡ πυροχημικὴ αὐτὴ ἀντίδρασις ἐκτελεῖται εἰς ύλικὰ ἀγνώστουν συστάσεως μὴ διαλυόμενα ὑγροχημικῶς (εἰς δέξα), δπότε διὰ τοῦ ἀνωτέρῳ κατατοπισμοῦ περὶ τῆς βασικῆς συστάσεως τοῦ ἀγνώστου ύλικοῦ ἐκλέγεται τὸ ἀντίστοιχον κατάλληλον ἀντιδραστήριον συντήξεως, διὰ τοῦ δποίου καὶ ἐπιτυγχάνεται τελικῶς ἡ διαλυτοποίησις (παράγρ. 15 · 1) τοῦ ἀδιαλύτου ύλικοῦ (παράγρ. 18 · 3).

Σημ. 2. Ἐνώσεις περιέχουσαι καὶ θεῖον (ώς θειικαὶ κ.λπ.) κατὰ τὴν πύρωσιν μετὰ σόδας ἐπὶ ἀνθρακος σχηματίζουν ἀναγόμεναι θειούχον νάτριον,  $\text{Na}_2\text{S}$ , τὸ δποίον περιέχεται εἰς τὸν ἐπὶ τοῦ ἀνθρακος πλακοῦντα. Ὁ πλακοῦς αὐτὸς ἀποχωρίζεται διὰ μαχαιριδίου, φέρεται ἐπὶ ἔλασματος ἀργύρου καὶ προστίθεται σταγῶν ὄντας. Σχηματίζεται τότε ἐπὶ τοῦ ἀργύρου μελανὴ κηλὶς ἐκ θειούχου ἀργύρου,  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ λέγεται ἀντίδρασις ἥπατος.

#### 17 · 4 Πύρωσις μετὰ σόδας καὶ νίτρου.

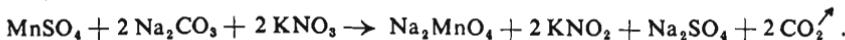
Ἡ διεργασία αὐτὴ χρησιμεύει διὰ τὴν ἀνίχνευσιν στοιχείων εἰς ἐνώσεις των δπως τοῦ μαγγανίου καὶ τοῦ χρωμίου, τὰ δποῖα διὰ τῆς δέξειδωτικῆς λόγω τοῦ νίτρου ( $\text{KNO}_3$ ) συντήξεως σχηματίζουν ἐνώσεις χαρακτηριστικοῦ δι' ἔκαστον χρώματος.

Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς μικρὸν βάρος τῆς ἔξεταζομένης ούσιας ὑπὸ μορφὴν λεπτῆς κόνεως ἀναμειγνύεται καλῶς μετὰ μείγμα-

τος ίσων μερῶν κόνεων ἀνύδρου σόδας ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και νίτρου. Τὸ μετίγμα συντήκεται<sup>1</sup> ἐπὶ ἑλάσματος πλατίνης ἢ ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ τοῦ αὐτοῦ ὄλικοῦ ἢ καὶ ἐκ ποροελάνης, παρατηρεῖται δὲ τὸ σχηματιζόμενον χρῶμα τοῦ τῆγματος μετὰ τὴν ψῦξιν αὐτοῦ.

**α) Πυροχημικὴ ἀνίχνευσις μαγγανίου.**

Ἐκ τῆς ἔξεταζομένης ούσίας συντήκεται 0,02 g, ὡς ἀνωτέρῳ, μετὰ τριπλασίου ἔως τετραπλασίου βάρους μείγματος σόδας και νίτρου, διόπτε παρουσίᾳ ἐνώσεων μαγγανίου σχηματίζεται πράσινον τῆγμα ἐκ μαγγανικοῦ νατρίου,  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ , κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

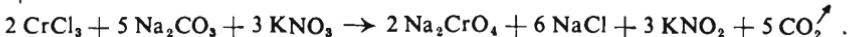


**Σημ. 1.** Τὸ πράσινον τοῦτο τῆγμα διαλυόμενον εἰς ὕδωρ παρέχει πράσινον διάλυμα τὸ δποῖον βραδέως διασπᾶται πρὸς βυσσινόχρουν διάλυμα ἐξ ὑπερμαγγανικοῦ νατρίου,  $\text{NaMnO}_4$ , καὶ καστανομέλαν ἴζημα ἐκ μαγγανιώδους δξέος,  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ .

**Σημ. 2.** Ἡ σύντηξις δύναται νὰ γίνῃ καὶ ἐπὶ σύρματος πλατίνης ὡς εἰς ἀνίχνεύσιν διὰ χρώσεως τῆς φλογὸς [παράγρ. 17 · 2 (α)].

**β) Πυροχημικὴ ἀνίχνευσις χρωμίου.**

Ἐκ τῆς κόνεως τῆς πρὸς ἔξετασιν ούσίας συντήκεται 0,1 g, ὡς ἀνω (παράγρ. 17 · 4), μετὰ ἔξαπλασίου βάρους μείγματος σόδας και νίτρου, διόπτε σχηματίζεται κίτρινον τῆγμα ἐκ χρωμικοῦ νατρίου,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



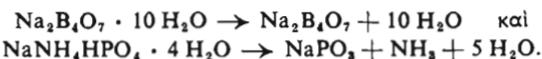
**Σημ. 1.** Ἐπειδὴ παρουσίᾳ ἐνώσεων καὶ μερικῶν ἀλλων στοιχείων εἰναι δυνατὸν νὰ λάβῃ τὸ τῆγμα ὑποκίτρινον χρῶμα, πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς παρουσίας ἐνώσεων χρωμίου εἰς τὴν ἔξεταζομένην ούσίαν, ἀνιχνεύεται ἡ παρουσία τῶν χρωμικῶν ἀνιόντων εἰς τὸ ὡς ἀνω ληφθὲν τῆγμα διὰ διαλύσεως εἰς ὕδωρ, δξινίσεως τοῦ διαλύματος ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος δι' ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος, προσθήκης αιθέρος, ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου καὶ ἀναταράξεως. Τότε παρουσίᾳ χρωμικῶν ἀνιόντων ἡ στιβάς τοῦ αιθέρος χρωματίζεται κυανὴ ὡς ἐκ τοῦ σχηματιζομένου ὑπεροξειδίου τοῦ χρωμίου,  $\text{CrO}_6$  (Πίναξ 16 · 7 · 2).

**1.** Ἡ ἀντίδρασις θεωρεῖται περατωθεῖσα, δταν παύση ἡ ἐκλυσις φυσαλλίδων (ἐκ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος,  $\text{CO}_2$ ) εἰς τὸ τῆγμα καὶ τοῦτο ἡρεμήση, δπότε διακόπτεται ἡ πύρωσις καὶ ἀφίνεται τὸ τῆγμα πρὸς ψῦξιν καὶ στερεοποίησιν.

### 17 · 5 Χρῶσις τῶν μαργαριτῶν.

Διὰ πυρώσεως τοῦ ἄκρου σύρματος πλατίνης διαμορφωμένου εἰς μικρὸν κύκλον, ως εἰς τὸ σχῆμα 17 · 5, ἢ καὶ ραβδίου ἐκ μαγνησίας,  $MgO$ , καὶ βυθίσεως αὐτοῦ, ἐντὸς βόρακος (βορικοῦ νατρίου  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) ἢ φωσφορικοῦ ἀλατος (δξίνου φωσφορικοῦ ἀμμωνιονατρίου,  $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ ),

προσκολλᾶται ἐπ' αὐτοῦ μέρος ἑκάστου τῶν ἀλάτων. Δι' ἡπίας θερμάνσεως αὐτῶν εἰς τὴν φλόγα ἀποβάλλουν τὸ κρυσταλλικὸν αὐτῶν ὄνδρω, κατόπιν δὲ διὰ πυρώσεως αὐτῶν εἰς δξειδωτικὴν φλόγα τίκονται καὶ σχηματίζουν ἀχρόους ὑάλους ἐξ ἀνύδρου βορικοῦ νατρίου τὸ πρῶτον,  $Na_2B_4O_7$ , καὶ ἐκ μεταφωσφορικοῦ νατρίου,  $NaPO_3$ , τὸ δεύτερον, ὑπὸ μορφὴν μικρῶν διαφανῶν σφαιριδίων, τὰ δποῖα συγκρατοῦνται εἰς τὸ κυκλικὸν ἄκρον τοῦ σύρματος τῆς πλατίνης καὶ ὀνομάζονται μαργαρῖται. Αἱ ἀντιδράσεις τοῦ σχηματισμοῦ τῶν εἰναι :



"Εκαστος τῶν ἀνωτέρω μαργαριτῶν πυρούμενος ἐκ νέου μετ' ἐλαχίστου ποσοῦ κόνεως ἐνώσεων μερικῶν μετάλλων προσλαμβάνει ὥρισμένον δι' ἐκαστον τῶν μετάλλων χρωματισμὸν καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν αὐτοῦ. Τοῦτο δοφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν μετὰ τῶν μετάλλων ἀντιστοίχων βορικῶν ἢ

**Σχ. 17 · 5.** φωσφορικῶν ἀλάτων, π.χ. μετὰ ἐνώσεων κοβάλτου εἰς μὲν τὸν μαργαρίτην τοῦ βόρακος σχηματίζεται μεταφωρικὸν κοβάλτιον,  $Co(BO_3)_2$ , εἰς δὲ τὸν μαργαρίτην τοῦ φωσφορικοῦ ἀλατος φωσφορικὸν νατριοκοβάλτιον,  $CoNaPO_4$ , ἀμφότερα κυανοῦ χρώματος.

Μέταλλα, τῶν δποίων ἐνώσεων χρωματίζουν τοὺς μαργαρίτας εἰς τὴν δξειδωτικὴν φλόγα, ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα 17 · 5 · 1.

#### Π Ι Ν Α Ξ 17 · 5 · 1

#### Χρῶσις τῶν μαργαριτῶν δι' ἐνώσεων μερικῶν μετάλλων

Μέταλλα τῶν δποίων ἐνώσεις χρωματίζουν τοὺς μαργαρίτας	Χρῶσις τῶν μαργαριτῶν εἰς δξειδωτικὴν φλόγα μετὰ τὴν ψῦξιν
Κοβάλτιον	Co
Νικέλιον	Ni
Σίδηρος	Fe
Χρώμιον	Cr
Χαλκός	Cu
Μαγγάνιον	Mn

**Σημ. 1.** Ἐνώσεις τῶν κάτωθι ἀναφερομένων μετάλλων δὲν χρωματίζουν τοὺς μαργαρίτας: Hg, Pb, Bi, Sb, Cd, Sn, Al, Zn, Ca, Ba, Sr, K, Na.

**Σημ. 2.** Τὸ διοξείδιον τοῦ πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) καὶ αἱ πυριτικαὶ ἐνώσεις δὲν χρωματίζουν τοὺς μαργαρίτας, ἀλλὰ εἰς τὸν μαργαρίτην τοῦ φωσφορικοῦ ἀλατος, δὲ ποτοῖς ἀποτελεῖται ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέρθη ἀπὸ διαφνανῆ ὑαλον, σχηματίζουν σκελετόν.

## 17·6 Πύρωσις εἰς ξηρὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα.

Ἐνῶ δι' ὅλων τῶν μέχρι τοῦδε περιγραφεισῶν πυροχημικῶν ἀντιδράσεων ἀνιχνεύονται τὰ κατιόντα μιᾶς ἐνώσεως (ἢ τουλάχιστον τὸ κυριώτερον ἔξ αὐτῶν), διὰ τῆς πυρώσεως μέρους τῆς ἔξεταζομένης ούσίας εἰς ξηρὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα ἐπιτυγχάνεται εἰς τὰς περισσότερας τῶν περιπτώσεων δὲ κατατοπισμὸς περὶ τῆς φύσεως τοῦ βασικοῦ ἀνιόντος τοῦ ἔξεταζομένου ύλικοῦ. Ἡ ἀντίδρασις αὐτή, ὡς καὶ αἱ περισσότεραι πυροχημικαὶ ἀντιδράσεις (παράγρ. 17·3, 17·4, 17·5), ἐκτελεῖται εἰς περιπτώσεις κυρίως δπου ἢ ἔξεταζομένη ούσία εἰναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὄντωρ καὶ τὰ δξέα, ἐπιδιώκεται δὲ δι' αὐτῶν δὲ κατατοπισμὸς περὶ τῆς φύσεως τῆς ἔξεταζομένης ούσίας, ὥστε νὰ ἐπιλεγῇ τὸ κατάλληλον μέσον συντήξεως τῆς καὶ νὰ ἐπιτευχθῇ οὔτως ἢ διαλυτοποίησις αὐτῆς, διὰ νὰ ἐπακολουθήσῃ ἢ πλήρης ἀνάλυσίς τῆς. Πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς ἀντιδράσεως πυροῦται ἐλαφρῶς εἰς φλόγα λύχνου Bunsen ἐντὸς ξηροῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος περίπου 0,1 g κόνεως τῆς ὑπὸ ἔξετασιν ούσίας, παρατηρεῖται δὲ καὶ καθορίζεται τὸ εἶδος τῶν ἐκλυομένων κατ' αὐτὴν πτητικῶν ἐνώσεων καὶ ἀερίων, ὡς περιγράφεται εἰς τοὺς Πίνακας 17·6·1 καὶ 17·6·2, ἐκ τῶν δποίων συνάγεται συμπέρασμα περὶ τῆς φύσεως τοῦ πυρωθέντος εἰς τὸν σωλῆνα ύλικοῦ.

### Π Ι Ν Α Ξ 17·6·1

#### Σώματα ἔξαχνούμενα κατὰ τὴν πύρωσιν εἰς ξηρὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα

Πυρούμενα σώματα	Χρῶμα σχηματιζομένου ἔξαχνώματος
'Αμμωνιακὰ ἀλατα, $\text{HgCl}_2$ , $\text{HgBr}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{S}$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{HgJ}_2$ $\text{Hg}$ $\text{HgS}$ , $\text{As}$ , $\text{J}_2$	Λευκὸν Κίτρινον Τεφρόχρουν Μέλαν

**Σημ. 1.** Ο  $\text{HgJ}_2$  βραδέως διὰ τοῦ χρόνου, ταχύτατα δὲ διὰ προστριβῆς, γίνεται ἀπὸ κίτρινος ἐρυθρός.

## Π Ι Ν Α Ζ 17 · 6 · 2

'Αέρια προϊόντα πυρώσεως διαφόρων ένώσεων  
εἰς ξηρὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα

Πυρούμενα σώματα	'Αέριον προϊόν	Τρόπος άνιχνεύσεως Έκλυσμένου άερίου
'Υπεροξείδια, χλωρικά, βρωμικά καὶ ιωδικά ἄλατα	O <sub>2</sub>	"Αχρουν ἀέριον, τὸ δποῖον ὀναφλέγει καὶ καίει ξύλάριον διάπυρον εἰς ἐν σημεῖον
'Ανθρακικὰ ἢ ὁξαλικά ἄλατα	CO <sub>2</sub>	"Αχρουν ἀέριον, τὸ δποῖον σχηματίζει λευκόν ίζημα μετὰ διαλύματος Ba(OH) <sub>2</sub> (παράγρ. 16 · 7 ε)
'Οξαλικὰ ἄλατα καὶ μερικαὶ δργανικαὶ ένώσεις	CO	"Αχρουν ἀέριον, τὸ δποῖον καίεται μετὰ κυανιζούσης φλογὸς
Θειοῦχα, θειώδη καὶ θειοθειικά ἄλατα	SO <sub>2</sub>	"Αχρουν ἀέριον μετὰ δριμείας ὀσμῆς καὶ ομένου θείου
Χλωριοῦχοι ένώσεις	HCl	"Αχρουν ἀέριον δριμείας ὀσμῆς, τὸ δποῖον καθιστᾶ ἐρυθρὸν τὸν χάρτην ἡλιοτροπίου καὶ σχηματίζει λευκούς καπνούς μετ' ἀτμῶν ἀμμωνίας
'Αμμωνιακὰ ἢ θειοκυανιοῦχα ἄλατα	NH <sub>3</sub>	"Αχρουν ἀέριον μετὰ ὀσμῆς ἀμμωνίας
Κυανιοῦχοι ένώσεις	(CN) <sub>2</sub>	"Αχρουν ἀέριον μετὰ ὀσμῆς πικραμυγδάλου
Χλωριοῦχοι ένώσεις παρουσίᾳ δξειδωτικῶν σωμάτων	Cl <sub>2</sub>	'Αέριον χρώματος χλωροπρασίνου
Βρωμιοῦχοι ένώσεις παρουσίᾳ δξειδωτικῶν σωμάτων	Br <sub>2</sub>	'Αέριον καστανέρυθρον, τὸ δποῖον ἐρεθίζει τοὺς ὀφθαλμούς
'Ιωδιοῦχοι ένώσεις παρουσίᾳ δξειδωτικῶν σωμάτων	I <sub>2</sub>	'Αέριον ιῶδες, ταχέως στερεοποιούμενον κατὰ τὴν ψύξιν πρὸς μέλανούς κρυστάλλους
Νιτρικὰ καὶ νιτρώδη ἄλατα	NO <sub>2</sub>	'Αέριον καστανόχρουν

Σημ. 1. Κατὰ τὴν πύρωσιν εἰς ξηρὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα δργανικῶν ένώσεων μή πτητικῶν ἐπέρχεται διάσπασις αύτῶν, ἀποβαλλομένων ἐντὸς τοῦ σωλῆνος μέλανος ἀνθρακος (ἀπανθράκωσις — βλ. παράγρ. 6 · 5).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 18

### ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

#### 18 · 1 Διαλυτοποίησις στερεῶν ούσιῶν.

‘Ως ἡδη διαφέρθη (παράγρ. 16 · 2), προκειμένου περὶ ἀναλύσεως διαλυμάτων χωρίζεται τὸ διάλυμα εἰς δύο μέρη καὶ εἰς τὸ ἐν ἔξ αὐτῶν ἀνιχνεύονται τὰ κατιόντα (παράγρ. 16 · 3), εἰς δὲ τὸ ἄλλο τὰ ἀνιόντα (παράγρ. 16 · 7). Ἐὰν ὅμως ἡ πρὸς ἔξετασιν ούσια εἶναι στερεά, ἀπαίτεῖται προηγουμένως ἡ διαλυτοποίησις αὐτῆς (παράγρ. 15 · 1), ἀφοῦ προετοιμασθῇ καταλήλως τὸ πρὸς ἀνάλυσιν δεῖγμα, ὡς περιγράφεται εἰς τὴν ἐπομένην παράγραφον.

#### α) *Προετοιμασία στερεῶν ούσιῶν πρὸς ἀνάλυσιν.*

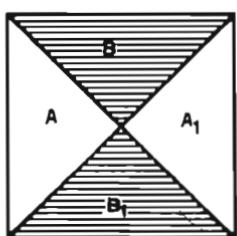
Διὰ νὰ δύνανται τὰ ἀποτελέσματα μιᾶς δρθῶς ἐκτελουμένης ποιοτικῆς ἡ καὶ ποσοτικῆς ἀναλύσεως νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν σκοπόν, πρὸς τὸν δποῖον γίνεται ἡ σχετικὴ ἀνάλυσις, πρέπει τὸ δεῖγμα, τὸ δποῖον θὰ ὑποβληθῇ εἰς αὐτήν, νὰ ἔχῃ ἀπολύτως τὴν ἴδιαν σύστασιν πρὸς τὸ ὑλικόν, ἐκ τοῦ δποίου λαμβάνεται. ‘Ως ἐκ τούτου δ ὁρθὸς τρόπος τῆς δειγματοληψίας εἰς ἑκάστην περίπτωσιν, ὡς εἶναι εύνόητον, παρουσιάζει τεραστίαν σημασίαν. Καὶ διὰ μὲν τὰ διαλύματα, τὰ δποῖα εἶναι σώματα ἐντελῶς δμογενῆ, οίονδήποτε μικρὸν μέρος αὐτῶν ἀποτελεῖ τελείως ἀντιπροσωπευτικὸν μέρος τοῦ συνολικοῦ διαλύματος. Διὰ τὰ στερεὰ ὄμως τὸ πρᾶγμα διαφέρει, ἴδιως ὅταν πρόκειται περὶ μειγμάτων διαφόρων ούσιῶν ἡ περὶ τῆς ἴδιας μὲν βασικῶς ούσιας, ἀλλὰ διαφερούσης εἰς τὰ διάφορα τμῆματα αὐτῆς ὡς πρὸς τὴν περιεκτικότητα. Αὐτὸ συμβαίνει κατὰ κανόνα εἰς τὰ φυσικὰ ὑλικὰ (δρυκτὰ κ.λπ.) καὶ τὰ περισσότερα τεχνητὰ προϊόντα, ἀκόμη δὲ περισσότερον εἰς τὰ φυσικὰ πετρώματα, τὰ δποῖα εἶναι μείγματα περισσοτέρων δρυκτῶν εἰς διαφόρους ἀναλογίας. Πᾶν δρυκτὸν ἀποτελεῖται κατὰ τὸ πλεῖστον ἐξ ἐνὸς σώματος, τοῦ κυρίου δηλαδὴ συστατικοῦ, τὸ δποῖον λόγω τοῦ τρόπου τοῦ σχηματισμοῦ του εἰς τὸν φλοιὸν τῆς γῆς περιέχει εἰς μικρὸν ποσοστὸν καὶ ἄλλα σώ-

ματα ἐκ τῶν γειτονικῶν δρυκτῶν καὶ πετρωμάτων. Αἱ περιεχόμεναι αὐταὶ ἐνώσεις εἰς μικρὰν συνήθως περιεκτικότητα, αἱ όποιαι εἶναι ξέναι πρὸς τὸ κύριον συστατικόν, λέγονται ξέναι προσμείξεις ἢ καὶ ἀπλῶς προσμείξεις αὐτοῦ. Π.χ. ὁ ἀσβεστόλιθος, ἐκ τοῦ διποίου ἀποτελοῦνται οἱ κοινοὶ λίθοι, συνίστανται κατὰ βάσιν ἔξι ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου,  $\text{CaCO}_3$ , μετὰ προσμείξεων ἐκ διοξειδίου τοῦ πυριτίου, ἀργίλου κ.ἄ.

Διὰ τὴν δειγματοληψίαν τῶν στερεῶν σωμάτων ἀκολουθοῦνται δύο διαφορετικοὶ τρόποι, ἄλλος διὰ τὰς στερεὰς ἐνώσεις καὶ ἄλλος διὰ τὰ μέταλλα καὶ κράματα. Εἰς τὰς στερεὰς ἐνώσεις κατατάσσονται ἀπὸ ἀπόψεως τρόπου δειγματοληψίας καὶ τὰ στερεὰ ἀμέταλλα στοιχεῖα, τὰ δποία δύνανται νὰ κονιοποιηθοῦν.

### I. Δειγματοληψία στερεῶν ἐνώσεων.

Αὐτὴ γίνεται διὰ τελείας ἀναμείξεως τοῦ ὑλικοῦ μετὰ τὴν κονιοποίησιν αὐτοῦ. Ἡ ποσότης, ἡ δποία λαμβάνεται ἑκάστοτε, εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸ μέγεθος τῶν τεμαχίων, λαμβάνεται δὲ ἐκ διαφόρων σημείων τῆς ὅλης πρὸς δειγματοληψίαν ποσότητος, καθ' ὥρισμένας ἀποστάσεις, τόσον ἐκ τῆς ἐπιφανείας ὃσον καὶ εἰς βάθος. Τὸ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν συγκεντρούμενον δεῖγμα κονιοποιεῖται εἰς καθαρὰν ἐπιφάνειαν, ἀναμειγνύεται καλῶς καὶ διαμορφώνεται εἰς τετράγωνον περίπου σωρόν. Χωρίζεται τότε τὸ ὑλικὸν διαγωνίως εἰς 4 ἵσα μέρη (σχ. 18·1 α), ἀποχωρίζονται καὶ συγκεντρώνονται τὰ 2 ἀπέναντι μέρη (τὰ A καὶ A<sub>1</sub> ἢ B καὶ B<sub>1</sub>), κονιοποιοῦνται εἰς μικροτέρου μεγέθους κόκκους, ἀναμειγνύονται καλῶς, διαμορφώνεται διὰ τοῦ ὑλικοῦ νέος τετράγωνος σωρός, χωρίζεται πάλιν διαγωνίως, συλλέγονται τὰ δύο ἀπέναντι μέρη



Σχ. 18·1 α.

κ.ο.κ., ἔως ὅτου ἀπομείνῃ μικρὸν βάρος λεπτῆς κόνεως 20 ἔως 100 g. Συνήθως ἡ ἀνωτέρω δειγματοληψία γίνεται εἰς τὸν χῶρον, δπου εὑρίσκεται τὸ πρὸς δειγματοληψίαν ὑλικὸν καὶ τὸ συγκεντρωθὲν δεῖγμα ἀποστέλλεται εἰς τὸ χημικὸν ἔργαστήριον.

Ἐκ τοῦ δείγματος τούτου λαμβάνεται μικρὸν ἀντιπροσωπευτικὸν μέρος ἀρκετὸν διὰ 2 ἔως 3 ἀναλύσεις, κονιοποιεῖται καλῶς

κατά μικράς δόσεις είς λγδίον ἐκ πορσελάνης [παράγρ. 13·2(γ)] καὶ ἐν συνεχείᾳ είς λγδίον ἐξ ἀχάτου<sup>1</sup> μέχρι τελείως ἀναφοῦς κόνεως<sup>2</sup>.

‘Η λειοτρίβησις είς λγδίον ἐξ ἀχάτου ἔχει ως ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν λεπτοτάτης κόνεως, πρέπει δὲ πάντοτε νὰ γίνεται κατὰ μικρὰς δόσεις (περίπου ἀπὸ 0,2 ἵνα 0,3 g), διότι γίνεται τελειοτέρα καὶ είς συντομώτερον χρόνον, παρὰ ἐὰν ἐπιδιωχθῇ ἡ λειοτρίβησις μεγάλης ποσότητος δείγματος είς μίαν μόνον φοράν.

Τὸ λειοτρίβηθὲν δεῖγμα εἰναι κατάλληλον διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν. Διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν ὅμως πρέπει τὸ λειοτρίβηθὲν δεῖγμα, πρὸ τῆς διαλυτοποιήσεως νὰ προξηρανθῇ διὰ θερμάνσεως ἐπὶ δύο ὥρας περίπου είς θερμοκρασίαν 105° C ἵνα 110° C ἐντὸς πυριατηρίου (παράγρ. 8·2).

## II. Δειγματοληψία μετάλλων καὶ κραμάτων.

‘Η δειγματοληψία αὐτῶν γίνεται εἴτε διὰ ρίνης (λίμας), ὅτε λαμβάνονται ρινίσματα αὐτῶν ἀποτελούμενα ἐκ μικροτάτων τεμαχίων ὑπὸ μορφὴν κόνεως, εἴτε διὰ τρυπανίου ἢ ἀκόμη καὶ διὰ τόρνου ἢ πλάνης, διότε λαμβάνονται τὰ τορνεύματα, τὰ δποῖα εἰναι τεμαχίδια μεταλλικὰ κάπως μεγαλύτερα τῶν ρινισμάτων, ἀμφότερα δὲ εἰναι κατάλληλα διὰ τὴν ἀνάλυσιν.

‘Η κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον λῆψις τοῦ δείγματος γίνεται εἰς διάφορα σημεῖα τοῦ μεταλλικοῦ τεμαχίου ἀπέχοντα κατ’ ἵσα διαστήματα καὶ ἀφοῦ προηγουμένως καθαρισθῇ ἡ ἐπιφάνεια τοῦ μετάλλου, ἀπὸ ὅπου θὰ ληφθῇ τὸ δεῖγμα διὰ τοῦ ίδίου ἐργαλείου, ἀπορριπτομένων τῶν ἀρχικῶν λαμβανομένων ρινισμάτων ἢ τορνευμάτων. Τοῦτο γίνεται, διότι εἰναι δυνατόν τὸ ὑλικὸν νὰ ἔχῃ ὑποστῆ ἐις τὴν ἐπιφάνειαν ἀλλοίωσιν τῆς συστάσεώς του λόγω δξειδώσεως παρουσία τῆς ὑγρασίας ἐκ τοῦ δξυγόνου τῆς ἀτμο-

1. ‘Ο ἀχάτης εἰναι σκληρότατον δρυκτὸν ἐκ διοξειδίου τοῦ πυριτίου,  $\text{SiO}_2$ .

2. ‘Αναφῆς λέγεται ἡ κόνις, δταν εἰναι τόσον λεπτή, ὥστε προστριβομένη μεταξὺ τῶν δακτύλων, νὰ μὴ εἰναι δυνατόν νὰ γίνῃ ἀντιληπτή διὰ τῆς ἀφῆς ἢ παρουσία εις αὐτὴν οἰουδήποτε μεγέθους κόκκων, δπως εἰναι ἡ κοινὴ πούδρα ἢ καὶ τὸ ἀλευρον ἀρτοποιίας.

σφαίρας ή καὶ τῇ συμβολῇ καὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος αύτῆς. Τὰ λαμβανόμενα ρινίσματα ἢ τορνεύματα ἀναμειγνύονται καλῶς καὶ ἐξ αὐτῶν χρησιμοποιεῖται τὸ ἀναγκαῖον βάρος δι' ἐκάστην ποιοτικὴν ἢ καὶ ποσοτικὴν ἀνάλυσιν.

### β) Προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως.

Ἄφοῦ προετοιμασθῇ κατὰ τὸν ἀνωτέρω [παράγρ. 18 1 (α)] περιγραφέντα τρόπον τὸ πρὸς ἀνάλυσιν δεῖγμα, ἀναζητεῖται διὰ δοκιμῶν εἰς μικρὸν μέρος αὐτοῦ τὸ ἐνδεδειγμένον διαλυτικὸν μέσον μεταξὺ διαφόρων ὑγρῶν ἀντιδραστηρίων ἀπαραιτήτως ὅμως κατὰ τὴν κάτωθι ἀναφερομένην σειράν: 1) ὕδωρ, 2) ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν δξὺ (2 N), 3) πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν δξὺ (ε.β. 1,19), 4) ἀραιὸν νιτρικὸν δξὺ (2 N), 5) πυκνὸν νιτρικὸν δξὺ (ε.β. 1,40) καὶ 6) βασιλικὸν ὕδωρ.

"Οπως εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Χημείας, τὸ βασιλικὸν ὕδωρ εἶναι μετίγμα 1 δγκου πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος καὶ 3 δγκων πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος, παρασκευάζεται δὲ ἐκάστοτε δλίγον πρὸ τῆς χρήσεώς του, διότι τὰ ἀντιδραστήρια αύτά, δταν παραμένουν ἀναμειγμένα, ἀντιδροῦν μεταξύ των ἐκλυομένου χλωρίου,  $\text{Cl}_2$ .

Πρὸς ἐκτέλεσιν τῶν δοκιμῶν αύτῶν βράζεται ἐπὶ 1' ἔως 2' ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος μικρὸν ποσὸν ἐκ τοῦ δείγματος εἰς κόνιν ἢ ρινίσματα (0,05 ἔως 0,1 g) μετὰ 4 ἔως 6 ml ἐκάστου τῶν ἀνωτέρω ἀντιδραστηρίων καὶ παρατηρεῖται ἡ ἀντίδρασις τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἐπὶ τοῦ στερεοῦ. Οὕτως, ὡς ἐνδεδειγμένον διαλυτικὸν μέσον ἐκλέγεται τὸ ἀντιδραστήριον, εἰς τὸ δποῖον θὰ διαλυθῇ τὸ στερεόν. Εἰς περιπτώσεις διαλύσεως ἐνὸς ύλικοῦ εἰς περισσότερα τοῦ ἐνὸς ἀντιδραστήρια ἐκλέγεται πάντοτε τὸ προηγούμενον εἰς τὴν ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσαν σειρὰν ἡπιώτερον ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ἀντιδραστήριον.

Πολλάκις καὶ ίδιως εἰς τὴν περίπτωσιν φυσικῶν στερεών σωμάτων ἡ διαλυτοποίησις εἰς τὸ ἀντιδραστήριον δὲν γίνεται πλήρης, χωρὶς αύτὸν νὰ σημαίνῃ ὅτι τὸ ἐπιλεγέν ἀντιδραστήριον δὲν εἶναι τὸ ἐνδεδειγμένον. Οὕτω, προσμείζεις πυριτικαὶ ὑπὸ μορφὴν ἄκμουν καὶ ἀργίλου εἰς φυσικὰ ύλικά, π.χ. εἰς ἀσβεστόλιθον, δ δποῖος ἔχει βασικὴν σύστασιν ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, παραμένουν

άδιάλυτοι είς άραιὸν ύδροχλωρικὸν δέξύ, τὸ δποῖον εἶναι τὸ ἐνδεδειγμένον διαλυτικὸν μέσον, διὰ τὰ ἀνθρακικὰ ὑλικά.

‘Ως ἔκ τούτου ἀντιδραστήριον, εἰς τὸ δποῖον μία οὔσια κατὰ τὴν προδοκιμασίαν διαλύεται κατὰ τὰ 3/4 περίπου, θεωρεῖται ὡς τὸ ἐνδεδειγμένον διαλυτικὸν μέσον, ἐφ' ὅσον δι' ἄλλου ἀντιδραστηρίου δὲν διαλύεται μεγαλύτερον ποσοστόν. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς τὸ ἀδιάλυτον μέρος ἀποχωριζόμενον διὰ διηθήσεως ἔξετάζεται ίδιαιτέρως κατὰ τοὺς κατωτέρω (παράγρ. 18·3) ἀναφερομένους τρόπους.

‘Η διάλυσις μιᾶς οὔσιας εἰς ἐν ἀντιδραστήριον ἥ καὶ ἡ ἀπλῆ προσβολή της δι' αὐτοῦ γίνεται ἐπίσης καταφανῆς εἰς πολλὰς περιπτώσεις καὶ ἔξ ἄλλων παρατηρήσεων, ὡς εἶναι ὁ χρωματισμὸς τοῦ προστεθέντος ἀντιδραστηρίου ἐκ τῶν διαλυομένων μεταλλοκατιόντων (π.χ. αἱ ἐνώσεις τοῦ σιδήρου διαλυόμεναι εἰς πυκνὸν ύδροχλωρικὸν δέξύ τὸ χρωματίζουν κίτρινον) καὶ ἡ ἔκλυσις ἀερίων, ὡς τοῦ ύδρογόνου κατὰ τὴν διάλυσιν μετάλλων εἰς ύδροχλωρικὸν ἥ ἀραιὸν θειικὸν δέξύ ἥ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὸ δποῖον ἔκλυεται κατὰ τὴν διάλυσιν ἀνθρακικῶν ἀλάτων εἰς ἀραιὰ δέξεα.

## 18·2 Διαλυτοποίησις δέξυδιαλυτών στερεών ένώσεων.

Πρὸς τοῦτο ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως 100 ἔως 200 ml βράζονται 0,5 ἔως 1 g τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος λειοτριβηθέντος εἰς μορφὴν λεπτῆς κόνεως (παράγρ. 18·1 α) μετὰ τοῦ ἐπιλεγέντος κατὰ τὴν προδοκιμασίαν ἀντιδραστηρίου. Καὶ ἀν μὲν τὸ ἀντιδραστήριον αὐτὸν εἶναι ἔκ τῶν ἀραιῶν δέξεων, προστίθενται 50 ἔως 100 ml αὐτοῦ, ἀν δὲ ἔκ τῶν πυκνῶν, περὶ τὰ 10 ἔως 20 ml. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν μετὰ τὴν διὰ βρασμοῦ διάλυσιν ἀραιοῦται τὸ προκύψαν ύγρὸν δι' ὕδατος μέχρι περίπου 100 ml.

‘Αν ἔκ τῆς διαλύσεως, κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον, ἀπομείνῃ ἀδιάλυτον μέρος, τὸ δποῖον δφείλεται συνήθως εἰς πυριτικὰς ἐν γένει προμείξεις, τοῦτο διηθεῖται καὶ τὸ ίζημα ἔξετάζεται ίδιαιτέρως, (παράγρ. 18·3), τὸ δὲ διηθῆμα χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν κατιόντων καὶ ἀνιόντων (παράγρ. 16·2).

Αἱ πυριτικαὶ προσμείξεις ἀναγνωρίζονται ἔκ τοῦ τριγμοῦ, δ δποῖος

δημιουργεῖται κατὰ τὴν προστριβήν των δι' ὑαλίνου ραβδίου καὶ δφείλεται εἰς περιεχομένην ἄμμον (κρυσταλλικὸν διοξείδιον τοῦ πυριτίου), εἴτε διά τοῦ σκελετοῦ, τὸν δόποιον σχηματίζουν εἰς τὸν μαργαρίτην τοῦ φωσφορικοῦ ἀλατος (Πίναξ 17.5.1, Σημ. 2). Ἐάν παρίσταται ἀνάγκη λεπτομερεστέρας ἔξετάσεως, ἀκολουθεῖται ἡ κανονική πορεία ἀναλύσεως πυριτικῶν ἐνώσεων [παράγρ. 18.3 (δ)]. ‘Υπενθυμίζεται ὅτι, ἀν ὡς διαλυτικὸν μέσον χρησιμοποιηθῆ ἀραιόν ἡ πυκνὸν νιτρικὸν δέξι ἡ βασιλικὸν ὑδωρ, πρέπει κατὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν κατιόντων καὶ πρὸ τῆς διαβιβάσεως ὑδροθείου διὰ τὴν καταβύθισιν τῆς 2ας διάδοσης μεταλλοκατιόντων, νὰ ἐκδιωχθῇ ἡ περίσσεια τοῦ νιτρικοῦ δέξιος, ὡς περιγράφεται εἰς τὴν παράγραφον 16.4.

### 18.3 Διαλυτοποίησις ἐνώσεων ἀδιαλύτων εἰς δέξια.

Αἱ ἀδιάλυτοι εἰς δέξια ἐνώσεις ἀπαιτοῦν, ἀναλόγως τῆς βασικῆς χημικῆς συστάσεώς των, ἐκάστη κατηγορία ἐξ αὐτῶν ίδιαιτερον ἀντιδραστήριον ὡς καὶ τρόπον διαλυτοποιήσεως της. Ὡς ἐκ τούτου προκειμένου περὶ μιᾶς ἀγνώστου ἀδιαλύτου ἐνώσεως ἀποβαίνει ἀπαραίτητος ὁ κατατοπισμὸς περὶ τῆς φύσεως αὐτῆς, ἦτοι τῆς βασικῆς σύστασεώς της, ὥστε νὰ ἐπιλεγῇ ὁ κατάλληλος τρόπος διαλυτοποιήσεως της. ‘Ο κατατοπισμὸς αὐτὸς ἐπιτυγχάνεται διὰ διαφόρων προδοκιμασιῶν καὶ κυρίως διὰ τῆς πυρώσεως μέρους τῆς πρὸς ἀνάλυσιν ούσίας μετὰ σόδας ἐπὶ ἄνθρακος (παράγρ. 17.3., Πίναξ 17.3.1) ὡς καὶ τῆς χρώσεως καὶ μορφῆς τῶν μαργαριτῶν (παράγρ. 17.5, Πίναξ 17.5.1).

Κατωτέρω ἀναφέρονται αἱ ἀδιάλυτοι εἰς δέξια ἐνώσεις καὶ ἐν συνεχείᾳ ἡ διαλυτοποίησις τῶν κυριωτέρων ἐξ αὐτῶν.

#### α) Ἐνώσεις ἀδιάλυτοι εἰς δέξια.

— Φυσικαὶ πυριτικαὶ ἐνώσεις, ὡς αἱ ἀργιλοὶ καὶ ὁ καολίνης, αἱ δόποιαι ἔχουν ὡς βασικὴν σύστασιν τὸ πυριτικὸν ἀργίλιον, οἱ δαστριοὶ, οἱ δόποιοι περιέχουν ἐπὶ πλέον ὡς βασικὸν συστατικὸν καὶ κάλιον ἡ νάτριον, καὶ ἄλλα μικροτέρας σημασίας δρυκτά. Μερικαὶ τεχνηταὶ πυριτικαὶ ἐνώσεις, δπως τὸ τσιμέντο, τὸ δόποιον εἶναι κυρίως πυριτικαὶ καὶ ἀργιλικαὶ ἐνώσεις ἀσβεστίου, διασπῶνται καὶ διαλυτοποιοῦνται δι' ὑδροχλωρικοῦ δέξιος.

— Οξείδια ὡρισμένων στοιχείων, ἤτοι δεξείδια ἀργιλίου,  $Al_2O_3$ , πυριτίου,  $SiO_2$ , κασσιτέρου,  $SnO_2$ , χρωμίου,  $Cr_2O_3$ , τιτανίου,  $TiO_2$ , ὡς καὶ τὰ φυσικὰ δρυκτά, τὰ δόποια ἔχουν σύστασιν μὲ βάσιν τὰ ἀνωτέρω δεξείδια, δπως εἶναι δ βωξίτης,  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , δ χρωμίτης,  $FeO \cdot Cr_2O_3$ . Ἐπίστης τὸ πυρωμένον δεξείδιον τοῦ σιδήρου,  $Fe_2O_3$ .

— Τὸ θεικὸν βάριον,  $BaSO_4$ , δ θεικός μόλυβδος,  $PbSO_4$ , καὶ τὸ θεικὸν

άσβέστιον,  $CaSO_4$ , ως καὶ τὰ άντιστοιχοῦντα εἰς αὐτὰ φυσικά όρυκτά, π.χ. ή βαρυτίνη,  $BaSO_4$ .

—'Αλογονούχοι ένώσεις τοῦ άργυρού ( $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ ) καὶ κυανιούχος άργυρος,  $AgCN$ .

—'Ανθρακοπυρίτιον,  $SiC$ .

—Φθοριοπυριτικά ένώσεις (μερικαῖ), ως τὸ διὰ βαρίου ἄλας,  $BaSiF_6$ .

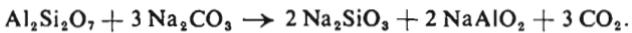
### β) Διαλυτοποίησις πυριτικῶν ένώσεων.

Αἱ πυριτικαὶ ένώσεις καὶ τὸ διοξείδιον τοῦ πυριτίου,  $SiO_2$ , αἱ ὁποῖαι ἀνιχνεύονται διὰ τοῦ σκελετοῦ εἰς τὸν μαργαρίτην τοῦ φωσφορικοῦ ἄλατος (Πίναξ 17·5·1 σημ. 2), διαλυτοποιοῦνται διὰ συντήξεως μετ' ἀνύδρου ἀνθρακικοῦ νατρίου<sup>1</sup> ἐντὸς χωνευτήρίου ἐκ λευκοχρύσου (πλατίνης).

Τὰ χωνευτήρια ἐκ πορσελάνης εἰναι ἀκατάλληλα διὰ τὴν σύντηξιν αὐτὴν δεδομένου ὅτι ἡ πορσελάνη ἀποτελεῖται κυρίως ἐκ πυριτικῶν ένώσεων ἀργιλίου καὶ ώς ἐκ τούτου προσβάλλονται κατ' αὐτήν.

Πρὸς τοῦτο, ἀναμειγνύονται καλῶς περίπου 0,5 g λεπτῆς κόνεως τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὔσιας μετὰ ἔξαπλασίου βάρους ἀνύδρου ἀνθρακικοῦ νατρίου<sup>1</sup> ἐντὸς τοῦ χωνευτήρίου καὶ τὸ χωνευτήριον θερμαίνεται<sup>2</sup> ἡπίως διὰ μικρᾶς φλογὸς Bunsen. Κατὰ τὴν θέρμανσιν αὐτὴν τὸ μεῖγμα συντήκεται, ὅπότε ἐκ τῶν ἀδιαλύτων πυριτικῶν ένώσεων σχηματίζεται διαλυτὸν εἰς ὕδωρ πυριτικὸν νάτριον,  $Na_2SiO_3$ .

Οὕτω κατὰ τὴν σύντηξιν τοῦ πυριτικοῦ ἀργιλίου λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις :



1. 'Αντὶ τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου χρησιμοποιεῖται μεῖγμα ἵσων μοριογράμμων ἀνθρακικοῦ νατρίου ἀνύδρου καὶ ἀνθρακικοῦ καλίου [ $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ ], ὑπὸ τὸ δνομα «ἀνθρακικὸν καλιονάτριον», διότι τὸ μεῖγμα τοῦτο εἶναι εὐτηκτότερον ἐνδὲ ἐκάστου τῶν συστατικῶν αὐτοῦ.

2. Κατὰ τὴν θέρμανσιν δργάνων ἐκ πλατίνης πρέπει νὰ λαμβάνεται πάντοτε ὑπ' ὅψιν ὅτι ἡ πλατίνα σχηματίζει, ὅταν εἶναι διάπτυρος, εὐκόλως κράματα μετάλλων μετάλλων ώς καὶ μετὰ τοῦ διαπτύρου ἀνθρακος, δόποτε καθίσταται εὔτηκτος. Συνεπῶς οὐδέποτε πρέπει νὰ γίνεται ἡ θέρμανσις τῶν σκευῶν αὐτῶν δι' αιθαλιζούσης φλογός, δλλὰ πάντοτε δι' ἀχρόου δξειδωτικῆς φλογός. 'Επ' εὐκαιρίᾳ τονίζεται ὅτι ἡ πλατίνα προσβάλλεται ὑπὸ τῶν τετηγμένων καυστικῶν ἀλκαλίων καὶ θειούχων ένώσεων.

<sup>1</sup>Ἐργαστηριακὴ Ἀσκήσεις Χημείας



‘Η θέρμανσις παρατείνεται ἐπ’ ὀλίγον χρόνον, περίπου 15’, μετά τὴν παῦσιν τῆς ἐκλύσεως φυσαλλίδων (ἐκ διοξείδιου τοῦ ἀνθρακος) καὶ τῆς τελείας ἡρεμίας τοῦ τήγματος. Μετὰ τὴν τελείαν ψῦχιν τὸ χωνευτήριον τίθεται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως, καλύπτεται διὰ ζέοντος ὄντος καὶ θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου, ἕως ὅτου διαμερισθῇ ὁ πλακοῦς τοῦ τήγματος<sup>1</sup>.

Κατόπιν ἔξαγεται τὸ χωνευτήριον, δξινίζεται τὸ περιεχόμενον τοῦ ποτηρίου διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἔξατμιζεται αὐτὸ ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου μέχρι ξηροῦ, διαβρέχεται τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἔξατμίσεως ὡς εἶναι θερμὸν διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀραιοῦται μέχρι περίπου 100 ml διὰ θερμοῦ ὄντος. Διὰ τῆς ἀνωτέρω διεργασίας τὸ μὲν πυριτικὸν νάτριον σχηματίζει ἀδιάλυτον πυριτικὸν ὀξύ,  $H_2SiO_3$ , τὰ δὲ λοιπὰ συστατικὰ διαλυτὰς χλωριούχους ἐνώσεις. Οὕτω μετὰ τὴν διὰ διηθήσεως ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀδιαλύτου πυριτικοῦ ὀξέος ἐκτελεῖται ἡ περαιτέρω ἀνάλυσις εἰς τὸ διήθημα, ὡς ἔχει ἡδη περιγραφῇ (παράγρ. 16 · 2).

**Σημ.** Κατὰ τὰς διαλυτοποιήσεις γενικῶς εἶναι περιττὴ ἡ ἀνίχνευσις τῶν ίόντων τῶν ἀντιδραστηρίων διαλυτοποιήσεως, ἡ δποία βεβαίως θὰ εἶναι πάντα θετική. Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν αὐτῶν εἰς ἐν ὑλικὸν γίνεται ἡ διαλυτοποίησις αὐτοῦ δι’ ἀλλού ἀντιδραστηρίου.

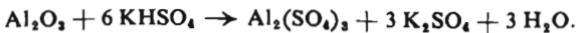
### γ) Διαλυτοποίησις ἀδιαλύτων εἰς δξέα δξειδίων.

Ἐκ τῶν δξειδίων αὐτῶν τὸ δξείδιον τοῦ ἀργιλίου,  $Al_2O_3$ , καὶ ὅλα τὰ ὄρυκτά, τῶν δποίων τοῦτο ἀποτελεῖ βασικὸν συστατικὸν (ὁ βωξίτης κ.ἄ.)<sup>2</sup>, διαλυτοποιοῦνται διὰ συντήξεως 0,3 ἕως 0,5 g ἐξ αὐτῶν ὑπὸ μορφὴν κόνεως ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πλατίνης μετὰ ἔξαπλασίου ἕως δκταπλασίου βάρους δξίνου θειικοῦ καλίου,  $KHSO_4$  (ἡ καὶ πυροθειικοῦ καλίου,  $K_2S_2O_7$ , τὸ δποῖον δρᾶ ἀκριβῶς κατὰ τὸν ίδιον τρόπον).

1. Διὰ τῆς κατεργασίας διὰ τοῦ ὄντος, προσμείξεις τοῦ συντακέντος ὑλικοῦ ἐκ βαρέων μετάλλων σχηματίζουν ἀδιαλύτους εἰς ὄνδωρ ἀνθρακικὰς ἡ βασικὰς ἀνθρακικὰς ἐνώσεις.

2. ‘Επίσης καὶ τὸ δξείδιον τοῦ τιτανίου,  $TiO_2$ , ὡς καὶ τὰ πυρωμένα δξειδία σιδήρου, κοβαλτίου καὶ νικελίου, τὰ δποία δὲν διαλύονται εἰς δξέα, διαλυτοποιοῦνται κατὰ τὸν αὐτὸν ἀκριβῶς τρόπον.

Κατά τὴν σύντηξιν αὐτῶν σχηματίζεται ἐκ τοῦ δξειδίου τοῦ ἀργιλίου διαλυτὸν θειικὸν ἀργίλιον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Τὸ μεῖγμα συντήκεται εὔκόλως θερμαινόμενον διὰ μικρᾶς δξειδωτικῆς φλογὸς Bunsen εἰς κατὰ τὸ δυνατὸν μικροτέραν θερμοκρασίαν. Ἡ ἡπία αὐτὴ θέρμανσις παρατείνεται, ἔως ὅτου τὸ τετηγμένον εἰς τὸ χωνευτήριον ὑγρὸν καταστῇ τελείως διαυγές. Μετὰ τὴν τελείαν ψῦξιν διαλύεται τὸ τῆγμα διὰ θερμάνσεως μετὰ 50 ἔως 100 ml ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος (2 N) διὰ κατεργασίας τοῦ περιεχομένου τοῦ χωνευτηρίου καθ' ὅμοιον τρόπουν ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς διαλυτοποίησεως τῶν πυριτικῶν ένώσεων [παράγρ. 18·3(β)]. Ἐὰν μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ τήγματος εἰς τὸ δξὺ παρατηρηθῇ λευκὸν ἵζημα ὀφειλόμενον εἰς προσμείξεις πυριτικοῦ δξέος, διηθεῖται καὶ εἰς τὸ διήθημα ἐκτελεῖται ἡ ἀνάλυσις διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν Ιόντων (παράγρ. 16·2).

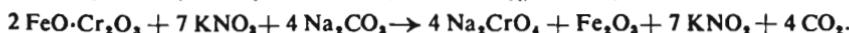
*Σημ. 1.* Ἡ ἀνίχνευσις τοῦ δξειδίου τοῦ ἀργιλίου καὶ τῶν ένώσεών του γίνεται διὰ συντήξεως ἐλαχίστου μέρους κόνεως αὐτοῦ μετὰ μικροῦ ποσοῦ σόδας καὶ σταγόνων διαλύματος νιτρικοῦ κοβαλτίου, δπότε σχηματίζεται τὸ κυανοῦν τοῦ Thenard (Πίνακ 16·5·5 καὶ 16·5·6 σημ. 4).

*Σημ. 2.* Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν σύντηξιν μετὰ σόδας ἡ σόδας καὶ νίτρου, δπου ἐπικρατεῖ τὸ ἀλκαλικὸν περιβάλλον (λόγω τῆς σόδας), ἡ σύντηξις μετὰ δξίνου θειικοῦ καλίου ἡ πυροθειικοῦ καλίου δημιουργεῖ περιβάλλον δξίνον λόγω τοῦ κατ' αὐτὴν ἐκλυομένου τριοξειδίου τοῦ θείου,  $\text{SO}_3$ , ἀνυδρίτου τοῦ θειικοῦ δξέος :



Εἰς τὸ δξίνον τοῦτο περιβάλλον τὸ τυχὸν περιεχόμενον, ὡς πρόσμειξις, πυριτικὸν δξὺ δὲν διαλύεται (ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἀλκαλικὴν σύντηξιν), ἀλλὰ ἀποβάλλεται καθαρὸν ὡς λευκὸν ἵζημα καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ λαμβανόμενον κατὰ τὴν σύντηξιν αὐτὴν τῆγμα δὲν είναι διαυγές.

*Σημ. 3.* Τὸ δξειδίον τοῦ χρωμίου,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , καὶ τὸ δρυκτὸν χρωμίτης,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , τὰ δποῖα ἀνιχνεύονται πυροχημικῶς [παράγρ. 17·4(β)], διαλυτοποιοῦνται διὰ συντήξεως μετὰ σόδας καὶ νίτρου ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πλαταίνης (ἢ καὶ νικελίου), δπότε τὸ δξειδίον τοῦ χρωμίου δξειδοῦται ὑπὸ τοῦ νίτρου,  $\text{KNO}_3$ , πρὸς διαλυτὸν εἰς ὄνδωρ χρωμικὸν νάτριον,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , κατὰ τὴν ἀντίδρασιν (διαλυτοποίησεως τοῦ χρωμίτου) :



Ἡ δλη τεχνικὴ καὶ διαδικασία τῆς συντήξεως ἀκολουθεῖ τὸν τρόπον

διαλυτοποιήσεως τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων, μὲ τὴν παρατήρησιν διτὶ δὲν ἀναμένεται ἀνίχνευσις κατιόντων χρωμίου  $\text{Cr}^{3+}$ , εἰς τὸ τελικὸν διάλυμα, ἀλλὰ τῶν χρωμικῶν ἀνιόντων, τὰ δποῖα μετὰ τὴν δέξινσιν μετατρέπονται εἰς δι-χρωμικά ἀνιόντα,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

**Σημ. 4.** Τὸ διοξείδιον τοῦ κασσιτέρου,  $\text{SnO}_2$ , καὶ τὸ ἀντίστοιχον δρυκτόν, διαστιτερίτης, διαλυτοποιοῦνται διὰ συντήξεως μετὰ σόδας καὶ θείου, δπότε σχηματίζεται διαλυτὸν θειοκασσιτερικὸν νάτριον,  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ . Τὸ τῆγμα παραλαμβάνεται δι' ὑδατος καὶ διηθεῖται. Τὸ διήθημα ἀναλύεται διὰ τὰ κατιόντα τοῦ Β' μέρους, 2ας δμάδος (Πίνακας 16 · 5 · 4), ἐνῶ τὸ ίζημα διαλύεται εἰς ἀραιὸν νιτρικὸν δξὺν καὶ ὑποβάλλεται εἰς κανονικήν πορείαν ἀναλύσεως.

### δ) Διαλυτοποίησις ἄλλων ἀδιαλύτων ἐνώσεων.

Τὸ θειικὸν βάριον,  $\text{BaSO}_4$ , καὶ τὸ ἀντίστοιχον δρυκτόν, ἡ βαρυτίνη ἡ βαρυτίτης, διαλυτοποιεῖται<sup>1</sup> διὰ συντήξεως μετὰ σόδας ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πλατίνης καθ' δμοιον ἀκριβῶς τρόπον, δπως αἱ πυριτικαὶ ἐνώσεις [παράγρ. 18 · 3 (β)]. Μὲ μόνην τὴν διαφορὰν διτὶ μετὰ τὴν κατεργασίαν τοῦ τῆγματος διὰ θερμοῦ ὑδατος καὶ πρὸ τῆς δέξινσεως τὸ προϊὸν αὐτῆς διηθεῖται καὶ τὸ μὲν ίζημα διαλύεται ίδιαιτέρως εἰς ὑδροχλωρικὸν δξύν (2 N), ἀνίχνευσομένων τῶν κατιόντων εἰς τὸ προκύπτον διάλυμα, τὸ δὲ διήθημα μετὰ δέξινσιν χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν ἀνιόντων.

Αἱ ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ ἀργύρου διαλυτοποιοῦνται διὰ θερμάνσεως μετὰ ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος παρουσίᾳ καὶ ραβδίου ἐκ ψευδαργύρου, δπότε καὶ ἀνάγονται πρὸς μεταλλικὸν ἀργυρον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



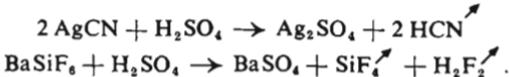
Μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ μὴ διαλυθέντος ραβδίου ψευδαργύρου τὸ προϊὸν διηθεῖται καὶ εἰς τὸ διήθημα ἀνίχνεύονται τὰ ἀνιόντα, ἐνῶ τὸ ίζημα διαλύεται εἰς νιτρικὸν δξύν ἀραιὸν (2 N) καὶ εἰς τὸ προκύπτον διάλυμα ἀνίχνεύονται τὰ κατιόντα ἔξαιρέσει τοῦ προστεθέντος ψευδαργύρου.

Αἱ ἀδιαλύτοι εἰς δξέα κυανιοῦχοι ἐνώσεις ὡς καὶ αἱ φθοριοπυριτικαὶ<sup>2</sup> διαλυτοποιοῦνται εἰς καλῶς λειτουργοῦνται ἀπαγωγὸν διὰ θερμάνσεως μετὰ πυκνοῦ θειικοῦ δξέος (ε.β. 1,84) ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πλατίνης, δπότε διασπωμένων τῶν ἀδιαλύτων ἐνώσεων σχηματίζονται ἀφ' ἐνὸς μὲν θειικὰ ἀλατα, ἀφ' ἐτέρου δὲ ἐκλύονται τὰ ἀντίστοιχα δξέα καὶ ἐνώσεις πτητικαί, αἱ δποῖαι

1. Κατὰ τὸν ίδιον τρόπον διαλυτοποιοῦνται καὶ αἱ λοιπαὶ ἀδιαλύτοι θειικαὶ ἐνώσεις.

2. Διὰ τοῦ αὐτοῦ τρόπου διαλυτοποιοῦνται καὶ αἱ φθοριοῦχοι ἐνώσεις, παρ' δλον διτὶ διαλύονται εἰς δξέα, διότι οὕτω ἐκδιώκεται ἐκ τοῦ διαλύματος τὸ ὑδροφθόριον, τὸ δποῖον, ὡς γνωστόν, προσβάλλει τὴν ὑαλον τῶν χημικῶν ὅργανων (παράγρ. 2 · 2).

διὰ τῆς θερμάνσεως ἐκδιώκονται, ώς φαίνεται διὰ τῶν κατωτέρω ἀντιδράσεων :



Τὸ σχηματιζόμενον εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ἀδιάλυτον θειικὸν βάριον διαλυτοποιεῖται ὡς περιγράφεται εἰς τὴν παράγραφον 18·3 (δ).

Τέλος τὸ ἀνθρακοπυρίτιον, SiC, καὶ αἱ λοιπαὶ πυριτιοῦχοι ἐνώσεις ὠρισμένων μετάλλων διαλυτοποιοῦνται διὰ συντήξεως μετὰ ὑδροξείδου τοῦ καλίου ἢ νατρίου εἰς χωνευτήριον ἔξι ἀργύρου, δόποτε σχηματίζονται διαλυταὶ εἰς τὸ ὑδωρ ἐνώσεις κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



#### 18·4 Διαλυτοποίησις μετάλλων και κραμάτων.

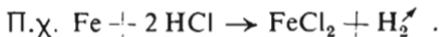
Κατὰ κανόνα, ἡ διαλυτοποίησις τῶν μετάλλων και τῶν κραμάτων ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς ἐπιδράσεως ὁξέων ἐπὶ αὐτῶν.

Κατωτέρω, ἀναφέρεται κεχωρισμένως ἢ ἐπίδρασις ἐνὸς ἐκάστου τῶν κυριωτέρων ὁξέων ἐπὶ τῶν μετάλλων και κραμάτων.

α) Ἐπίδρασις ὁξέων ἐπὶ τῶν μετάλλων.

‘Υδροχλωρικοῦ ὁξέος :

Ἐπειδὴ τὸ ὑδροχλωρικὸν ὁξὺ δρᾶ ἐπὶ τῶν μετάλλων διὰ τῶν κατιόντων ὑδρογόνου, H<sup>+</sup>, τὰ δόποια περιέχει, διαλύει ὑπὸ ἔκλυσιν ὑδρογόνου και σχηματισμὸν ἀντιστοίχων χλωριούχων ἀλάτων ὅλα τὰ μέταλλα, τὰ δόποια εὑρίσκονται πρὸς τὰ ἀριστερὰ τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὴν ἡλεκτροχημικὴν σειρὰν τῶν κατιόντων (Πίναξ 18·4·1), ἐνῶ ἀντιθέτως δὲν διαλύει τὰ πρὸς τὰ δεξιὰ αὐτοῦ εύρισκόμενα μέταλλα. Λόγω τοῦ κατὰ τὴν διάλυσιν ἐκλυομένου ὑδρογόνου «ἐν τῷ γεννᾶσθαι», σώματος κατ' ἔξοχὴν ἀναγωγικοῦ, τὰ μεταλλοκατιόντα, τὰ δόποια σχηματίζονται κατ' αὐτήν, ἔχουν τὴν μικροτέραν δυνατήν ὁξειδωτικὴν βαθμίδα (σθένος).



#### Π Ι Ν Α Ξ 18·4·1

‘Ηλεκτροχημικὴ σειρὰ κατιόντων

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, As, Cu, Ag, Hg, Pt, Au



*Θειαικοῦ δξέος:*

Τὸ δξὺ τοῦτο, ὅταν εἶναι ἀραιόν, δρᾶ ἐπὶ τῶν μετάλλων διὰ τῶν κατιόντων τοῦ ὑδρογόνου καὶ ἐπομένως συμπεριφέρεται ὡς τὸ ὑδροχλωρικὸν δξὺ (βλ. ἀνωτέρω), ἔξαιρουμένης τῆς ἐπιδράσεώς του ἐπὶ τοῦ μολύbdou, ὁ δποῖος δὲν διαλύεται, διότι ὁ ἐπιφανειακῶς σχηματιζόμενος θειικὸς μόλυbdos ὡς ἀδιάλυτος προστατεύει τὸ μέταλλον ἐκ τῆς περαιτέρω προσβολῆς τοῦ δξέος. Πυκνὸν ὅμως διαλύει διὰ βρασμοῦ ἀκόμη καὶ τὸν χαλκόν, τὸν ἄργυρον, τὸν ὑδράργυρον, καὶ τὸ ἀντιμόνιον ὑπὸ σύγχρονον ἔκλυσιν διοξείδιον τοῦ θείου,  $\text{SO}_2$ . Τοῦτο ἔξηγεῖται, διότι ὡς πυκνὸν καὶ ἐν θερμῷ δρᾶ δξειδωτικῶς κατ' ἀρχὰς ἐπὶ τῶν μετάλλων, τὰ δὲ οὔτως ἐνδιαιμέσως σχηματιζόμενα δξείδια αὐτῶν, ἀντιθέτως πρὸς αὐτὰ ταῦτα τὰ μέταλλα, διαλύονται εἰς τὴν περίσσειαν τοῦ δξέος σχηματίζοντα θειικὰ ἄλατα ὡς π.χ.



Παρατήρησις ἐνδιαιφέρουσα τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν κραμάτων: δ μὲν κασσίτερος διαλυόμενος εἰς τὸ πυκνὸν θειικὸν δξὺ ἐν θερμῷ σχηματίζει  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ , τὸ δὲ ἀντιμόνιον ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ . Ἐπίσης δ μόλυbdos διαλύεται ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας πρὸς σχηματισμὸν δξίνου θειικοῦ ἄλατος,  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ , τὸ δποῖον δι' ἀραιώσεως σχηματίζει ἀδιάλυτον λευκὸν ἴζημα ἐκ  $\text{PbSO}_4$ .

*Νιτρικοῦ δξέος:*

Τὸ δξὺ τοῦτο, τὸ δποῖον εἶναι ἔντονον δξειδωτικὸν σῶμα, προσβάλλει δλα τὰ μέταλλα πλὴν τῶν εύγενῶν καὶ σχηματίζει ἀντίστοιχα νιτρικὰ ἄλατα, ἔξαιρέσει τῶν: κασσιτέρου, ἀντιμονίου καὶ ἀρσενικοῦ, τὰ δποῖα δξειδούμενα σχηματίζουν ἀντιστοίχως ἀδιάλυτον λευκὸν μετακασσιτερικὸν δξύ,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ , ἀδιάλυτον λευκὸν μετακαντιμονικὸν δξύ,  $\text{HSbO}_3$ , καὶ διαλυτὸν ἀρσενικικὸν δξύ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Ἡ ἐπίδρασις τοῦ νιτρικοῦ δξέος ἐπὶ τῶν μετάλλων συνοδεύεται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὑπὸ ἔκλυσεως νιτρωδῶν ἀτμῶν ( $\text{NO}$  ἢ  $\text{NO}_2$ ).

Σημ. 'Ωρισμένα μέταλλα, δπως τὸ χρώμιον, δ σίδηρος καὶ τὸ ἀργί-

λιον, ὅταν είναι καθαρά, δὲν προσβάλλονται ύπό τοῦ πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος, διότι καθίστανται παθητικά (βλ. Χημείαν).

**β) Προδοκιμασία και διαλυτοποίησις μετάλλων και κραμάτων.**

Ἡ προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως τῶν μετάλλων και τῶν κραμάτων γίνεται, κατὰ τὸν γενικὸν τρόπον [παράγρ. 18·1 (β)], ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος ἀποφευγομένης φυσικὰ τῆς προδοκιμασίας διαλυτοποιήσεως εἰς ὅδωρ. Συνηθέστερον ὅμως χρησιμοποιεῖται ὡς διαλυτικὸν μέσον τὸ νιτρικὸν δξὺν και ίδια τὸ πυκνόν, διότι, ὡς ἥδη ἀνεφέρθη, προσβάλλει και διαλύει δλα σχεδὸν τὰ μέταλλα. Διὰ τὴν περίπτωσιν ὅμως, κατὰ τὴν δποίαν ἡ διαλυτοποίησις δὲν ἔπιτευχθῇ πλήρως, ἡ ἐργασία γίνεται ὡς ἔξῆς:

"Ἄν κατὰ τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος ἀπομείνῃ ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα καί,

α) ἔχῃ μεταλλικὴν ὑφήν, δύναται τοῦτο νὰ ἀποτελῆται ἐκ χρυσοῦ, Au, λευκοχρύσου (πλατίνης), Pt, ἡ και βορίου, B. Ἐξ αὐτῶν δ χρυσὸς και ἡ πλατίνα διαλύονται εἰς βασιλικὸν ὅδωρ, ἐνῷ τὸ βόριον, τὸ δποίον είναι ἀδιάλυτον εἰς αὐτό, διαλυτοποιεῖται διὰ συντήξεως μεθ' ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου,

β) ἀποτελῆται ἐκ λευκοῦ ἵζηματος, δύναται τοῦτο νὰ ὀφείλεται εἰς μετακασσιτερικὸν ἡ μετακαντιμονικὸν δξὺν (ἡ και εἰς ἀμφότερα), τὰ δποία είναι προϊόντα τῆς ἐπιδράσεως τοῦ πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος ἐπὶ κασσιτέρου ἡ ἀντιμονίου ἀντιστοίχως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ λευκόν ἵζημα διαλυτοποιεῖται διὰ συντήξεως μετὰ σόδας και θείου [παράγρ. 18·3 (γ), σημ. 4].

Κατὰ τὴν ἀνάλυσιν κραμάτων και ίδιως χαλύβων πρέπει νὰ λαμβάνεται ύπ' δψει δι τῶν μετάλλων ὑπεισέρχονται ὡς συστατικὰ τῶν κραμάτων, εἰς μικρὰ ἡ πολὺ μικρὰ ποσοστά, και ὠρισμένα στερεὰ ἀμέταλλα στοιχεῖα, δπως δ ἀνθρακ, C, τὸ πυρίτιον, Si, δ φωσφόρος, P, και τὸ θείον S.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗΝ ΑΝΑΛΥΣΙΝ

‘Η ποσοτική άναλυσις περιλαμβάνει τούς τρόπους, διὰ τῶν δόποίων είναι δυνατὸν νὰ καθορισθῇ ἡ περιεκτικότης τῶν συστατικῶν ἐνὸς ύλικοῦ.

Πολλαὶ μέθοδοι είναι δυνατὸν νὰ ἐφαρμοσθεῖν διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ἐνὸς ἑκάστου συστατικοῦ. ‘Η ἐπιλογὴ ὅμως τῆς ἐνδεδειγμένης δι’ ἑκάστην περίπτωσιν ἔχειται ἐκ πολλῶν σχετικῶν παραγόντων, ὅπως ἐκ τῆς περιεκτικότητος τοῦ ύλικοῦ εἰς τὸ πρὸς προσδιορισμὸν συστατικὸν (ἢτοι ἀν εύρισκεται εἰς μεγάλην ἢ μικράν ἀναλογίαν ἢ ἀκόμη εἰς ἐλάχιστον ποσοστόν), ἐκ τῆς χημικῆς συστάσεως τοῦ ὑπολοίπου μέρους τοῦ ύλικοῦ, ἐκ τῆς ἀκριβείας τῆς μεθόδου, ἐκ τοῦ χρόνου, ὁ ὅποιος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἀνάλυσιν δι’ ἑκάστης μεθόδου, ἐκ τῶν διατιθεμένων εἰς τὸ χημικὸν ἔργαστήριον δργάνων καὶ συσκευῶν κ.ἄ.

‘Η προσδιοριζομένη περιεκτικότης τῶν διοφόρων συστατικῶν κατὰ τὰς χημικὰς ἀναλύσεις ἐκφράζεται συνήθως ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν (%) κατὰ βάρος τοῦ ἔξεταζομένου ύλικοῦ. Διὰ περιεκτικότητας πολὺ μικροτέρας τοῦ 1 % τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται ἐπὶ τοῖς χιλίοις (‰) καὶ δι’ ἀκόμη μικροτέρας εἰς μέρη ἀνὰ ἑκατομμύριον, τὰ ὅποια συμβολίζονται διὰ τῶν p.p.m. (parts per million). Π.χ. περιεκτικότης 35 p.p.m. ἐνὸς συστατικοῦ σημαίνει ὅτι εἰς ἐν ἑκατομμύριον μερῶν βάρους π.χ. g τοῦ ύλικοῦ περιέχονται 35 g τοῦ συστατικοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν διολυμάτων, ἰδίᾳ δὲ ἀραιῶν, ἡ περιεκτικότης ἐκφράζεται συνήθως εἰς βάρος περιεχομένου συστατικοῦ κατ’ ὅγκον διάλυματος, ἢτοι g ἀνὰ λίτρον ἢ καὶ mg ἀνὰ λίτρον (παράγρ. 9.1).

Τὰ προσδιοριζόμενα ἐκ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως συστατικὰ εἰς τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται:

α) ‘Ως πλήρεις ἐνώσεις ἡ στοιχεῖα, ἀν περιέχωνται ὡς τοιαῦται εἰς τὸ ἔξεταζόμενον ύλικόν, π.χ. εἰς διάλυμα σακχάρου τὸ ἀποτέλεσμα ἐκφράζεται εἰς σάκχαρον ‰, ἐνῶ εἰς τὴν περίπτωσιν

κραμάτων, διὰ τῶν περιεχομένων στοιχείων, π.χ. τοῦ δρειχάλκου ἐκφράζεται εἰς χαλκόν, Cu, %, καὶ ψευδάργυρον, Zn, %.

β) Ὡς στοιχεῖα, ὅταν πρόκειται περὶ ἑνώσεων μετάλλων καὶ ἀμετάλλων, π.χ. εἰς τὸν γαληνίτην, δρυκτὸν μὲ βάσιν τὸν θειούχον μόλυβδον, PbS, ἐκφράζεται εἰς Pb %, καὶ S %.

γ) Ὡς δξείδια μετάλλων καὶ δξείδια ἀμετάλλων, ὅταν πρόκειται περὶ ἑνώσεων (ἀλάτων) δξυγονούχων, π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν δολομίτου, δρυκτοῦ μὲ βάσιν τὸ ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον καὶ ἀνθρακικὸν μαγνήσιον, CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub>, τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται εἰς δξείδιον τοῦ ἀσβεστίου, CaO %, δξείδιον τοῦ μαγνησίου, MgO %, καὶ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, CO<sub>2</sub> %.

Ἡ ἀκρίβεια τῶν προσδιορισμῶν, ἡ ὅποια ἐπιτυγχάνεται κατὰ τὰς ποσοτικὰς ἀναλύσεις, δὲν εἶναι πάντοτε ἡ αὐτὴ δι' ὅλα τὰ προσδιοριζόμενα συστατικά, ὡς ἐπίσης εἶναι διαφορετικὴ δι' ἔν καὶ τὸ αὐτὸ συστατικόν, ὅταν προσδιορίζεται διὰ διαφορετικῶν μεθόδων, ἔξαρτᾶται δὲ τόσον ἐκ τῆς περιεκτικότητος τῶν συστατικῶν ὅσον καὶ ἐκ τῶν μεθόδων, αἱ ὅποιαι χρησιμοποιοῦνται. Συνήθως, χωρὶς τοῦτο νὰ εἶναι ἀπόλυτον, μέθοδοι δλιγώτερον ταχεῖαι παρουσιάζουν μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν προσδιορισμοῦ παρὰ ταχύτεραι μέθοδοι. Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι τὸ σφάλμα ἐνὸς προσδιορισμοῦ, δηλαδὴ ἡ ἀπόκλισις τῆς προσδιοριζομένης περιεκτικότητος ἀπὸ τῆς ἀκριβοῦς αὐτῆς τιμῆς, ὀφείλεται εἰς αἴτια προερχόμενα ἐκ δύο πηγῶν. Ἡ μία πηγὴ σφαλμάτων εἶναι ἀναπόφευκτος, διότι ὀφείλεται εἰς αἴτια, τὰ ὅποια δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀντιμετωπισθοῦν, ὅπως εἶναι ἡ ἔστω καὶ ἐλαχίστη διαλυτότης τῶν ίζημάτων, ἡ ἀκρίβεια ζυγίσεως τῶν σωμάτων καθὼς ἐπίσης ὁ καθορισμὸς τοῦ ὅγκου τῶν διαλυμάτων καὶ διάφορα ἄλλα ἀνάλογα αἴτια. Ἡ ἔτερα πηγὴ σφαλμάτων ὀφείλεται εἰς αἴτια, τὰ ὅποια ἀφοροῦν εἰς τὸν ἐκτελοῦντα τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν, ἐκτὸς τῶν ὀφειλομένων εἰς κακὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἀναλύσεως. Οὔτω π.χ. δύο διάφορα πρόσωπα εἶναι δυνατὸν νὰ θεωρήσουν διαφορετικὸν τὸ πέρας μιᾶς μετρήσεως, ἡ ὅποια ἀναγνωρίζεται διὰ μεταβολῆς τοῦ χρώματος ἐνὸς διαλύματος, διότι ἡ μεταβολὴ αὐτὴ τοῦ χρώματος εἶναι δυνατὸν νὰ ἐμφανίζεται διαφορετικὴ εἰς ἔκαστον παρατηρητήν. Πάντως τὰ ἐκ τῆς δευτέρας πηγῆς σφάλματα, τὰ ἀφορῶντα εἰς τοὺς ἐκτελεστὰς τῆς ἀναλύσεως, εἶναι δυνατὸν νὰ

περιορισθοῦν εἰς τὸ ἐλάχιστον διὰ τῶν ἐνδεδειγμένων δι' ἔκάστην περίπτωσιν τρόπων.

'Η ἀκρίβεια ἐνὸς προσδιορισμοῦ καθορίζεται ἐκ τοῦ σφάλματος τοῦ προσδιορισμοῦ, τὸ δποῖον ἐκφράζεται διὰ τῆς ἀποκλίσεως τοῦ εύρεθέντος ἀποτελέσματος τῆς ἀναλύσεως ἀπὸ τῆς πραγματικῆς περιεκτικότητος τοῦ συστατικοῦ. Οὔτως, ἀν ἡ πραγματικὴ περιεκτικότης ἐνὸς συστατικοῦ εἶναι  $\alpha\%$ , ἐνῷ ἐκ τῆς ἀναλύσεως εὑρέθη  $\beta\%$ , ἡ διαφορὰ  $(\alpha - \beta)\%$  παριστᾶ τὸ ἀπόλυτον σφάλμα τοῦ προσδιορισμοῦ. 'Ἐνίστε ἀναφέρεται καὶ τὸ σχετικὸν σφάλμα, τὸ δποῖον εἶναι ὑπολογισμένον ἐπὶ 100 μερῶν τοῦ προσδιοριζομένου συστατικοῦ, ἦτοι ισοῦται μὲν  $\frac{(\alpha - \beta)}{\alpha} \cdot 100$ . Οὔτως, ἐνὸς συστατικοῦ, τοῦ δποίου ἡ ἀκριβὴς μὲν περιεκτικότης εἶναι 10%, εὑρέθη δὲ ἐκ τῆς μετρήσεως δτι εἶναι 9,80%, τὸ μὲν ἀπόλυτον σφάλμα τῆς μετρήσεως εἶναι  $10,00 - 9,80 = 0,20\%$ , τὸ δὲ σχετικὸν σφάλμα  $\frac{10,00 - 9,80}{10,00} \times 100 = 2\%$ , τὸ δποῖον σημαίνει δτι εἰς κάθε 100 μέρη βάρους τοῦ προσδιοριζομένου συστατικοῦ δ προσδιορισμὸς σύτοῦ γίνεται μὲν σφάλμα 2 μερῶν βάρους.

'Η εύρεσις τοῦ σφάλματος μιᾶς μεθόδου προσδιορισμοῦ γίνεται διὰ πολλαπλῆς ἐπαναλήψεως τῆς ἀναλύσεως διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου καὶ συγκρίσεως τῶν ἀποτελέσμάτων πρὸς τὴν ἀληθῆ τιμὴν τῆς περιεκτικότητος. Οὔτω διὰ τῆς συγκρίσεως αὐτῆς καθορίζεται ἡ μεγίστη δυνατὴ διακύμανσις ἀπὸ τῆς πραγματικῆς τιμῆς, ἡ δποία δταν μὲν εἶναι ἀνωτέρα αὐτῆς, παριστάνεται ὡς θετική, συμβολιζομένη διὰ τοῦ +, δταν δὲ εἶναι κατωτέρα, ὡς ἀρνητική, συμβολιζομένη διὰ τοῦ -. Π.χ. ἀπόλυτον σφάλμα  $\pm 0,15\%$  σημαίνει δτι αἱ προσδιοριζόμεναι τιμαὶ δύνανται νὰ εἶναι τὸ πολὺ ἀνώτεραι ἢ κατώτεραι τῆς ἀπολύτου τιμῆς τῆς πραγματικῆς περιεκτικότητος κατὰ 0,15%.

'Αναλόγως τοῦ βασικοῦ τρόπου, διὰ τοῦ δποίου προσδιορίζονται τὰ συστατικὰ ἐνὸς σώματος ὑποβαλλομένου εἰς ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, διακρίνονται αἱ χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι κυρίως εἰς τὰς κάτωθι μεγάλας κατηγορίας:

1) Εἰς τοὺς σταθμικοὺς προσδιορισμούς.

2) Εἰς τοὺς ὁγκομετρικοὺς προσδιορισμούς.

3) Εἰς προσδιορισμοὺς τῆς χημικῆς συστάσεως βασιζομένους εἰς φυσικὰς μεθόδους.

Τὰ χρησιμοποιούμενα διὰ τὰς ποσοτικὰς ἀναλύσεις ἀντιδραστήρια πρέπει νὰ εἶναι ἀπολύτως καθαρά.

Εἰς τὸ ἐμπόριον διατίθενται τριῶν κατηγοριῶν ἀντιδραστήρια ἀπό ἀπόψεως καθαρότητος:

- 1) Τὰ ἀπλῶς καθαρά, τὰ ὅποια εἶναι καὶ τὰ εὐθηνότερα.
- 2) Τὰ φαρμακευτικῶς καθαρά, καθαρώτερα τῶν προηγουμένων, διότι ἡ περιεκτικότης των εἰς προσμείξεις δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίνῃ ώρισμένα δρια, τὰ ὅποια καθορίζει ἡ χρῆσις των διὰ φαρμακευτικούς σκοποὺς καὶ
- 3) τὰ δι᾽ ἀναλυτικούς σκοπούς ἀντιδραστήρια, τὰ ὅποια εἶναι καὶ τὰ καθαρώτερα καὶ ἀκριβώτερα ὅλων καὶ εἰγατὰ τὰ ἐνδεδειγμένα διὰ τὰς ποσοτικὰς ἀναλύσεις.

Ἐκάστη φιάλη τῶν ἀντιδραστηρίων αὐτῶν φέρει ἐπὶ τῆς ἐπιγραφῆς τὰ διακριτικά: «p.a.», ἀρχικὰ τῶν λέξεων, ἢ ὀλοκλήρους τὰς λέξεις Pro Analyti, ἢ καὶ «AR», ἀρχικὰ τῶν λέξεων Analytical Reagent, ἀκόμη δὲ καὶ πλήρη πίνακα τῆς ποσοτικῆς περιεκτικότητος ὅλων τῶν προσμείξεων τοῦ ἀντιδραστηρίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 20

### ΣΤΑΘΜΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

#### 20 · 1 Γενικά.

Εις τοὺς σταθμικοὺς προσδιορισμοὺς ὑπάγονται (κατατάσσονται) αἱ μέθοδοι ἀναλύσεως, εἰς τὰς δόποιας τὰ συστατικὰ τῶν ἔξεταζομένων σωμάτων προσδιορίζονται κατὰ τὸ τελικὸν στάδιον τῆς ἀναλύσεως διὰ ζυγίσεως.

Εἰς γενικὰς γραμμὰς εἰς σταθμικὸς προσδιορισμὸς περιλαμβάνει τὴν καταβύθισιν ἐνὸς συστατικοῦ ἢ ἐνὸς διαλύματος ὑπὸ μορφὴν ἀδιαλύτου ίζήματος, τὴν ἀπομάκρυνσιν αὐτοῦ ἐκ τῶν ὑπολοίπων λόντων τοῦ διαλύματος διὰ διηθήσεως, τὴν μετατροπὴν τοῦ ίζήματος εἰς σταθερὰν ἔνωσιν, ἐὰν δὲν εἰναι τοιαύτη, καὶ τέλος τὴν ζύγισιν αὐτῆς. Ἐκ τῆς χημικῆς δὲ συστάσεως τῆς ζυγισθείσης ἔνώσεως καὶ τοῦ βάρους αὐτῆς ὑπολογίζεται τὸ προσδιοριζόμενον συστατικόν. Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω προσδιορισμῶν, σταθμικοὶ εἰναι καὶ μερικοὶ ἄλλοι βασιζόμενοι μόνον εἰς μεταβολὴν τοῦ βάρους τῶν ύλικῶν, μετὰ ὥρισμένας κατεργασίας, ὡς π.χ. εἰναι ἡ ξήρανσις, ἡ πύρωσις κ.ἄ.

Οθεν προκειμένου περὶ ἀναλύσεως στερεοῦ ύλικοῦ ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ἀνωτέρω διεργασιῶν προϋποθέτει τὴν διαλυτοποίησιν τοῦ ύλικοῦ, ἡ δόποια γίνεται διὰ τῶν αὐτῶν μέσων ὡς καὶ εἰς τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν (παράγρ. 18 · 1 καὶ 18 · 2), λαμβανομένων δημοσίων ὅλων τῶν ἀπαραιτήτων προφυλάξεων διὰ τὴν ἀποφυγὴν σφαλμάτων ἢ ἀπωλειῶν ἡ καὶ ἔξ ατελοῦς διαλυτοποιήσεως.

Διὰ τὴν καταβύθισιν ἐνὸς συστατικοῦ ὑπὸ μορφὴν ίζήματος δι' ἐνὸς ἀντιδραστηρίου πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν αὐτοῦ ἀπαραίτητος προϋπόθεσις εἰναι ὅτι διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου αὐτοῦ οὐδὲν ἄλλο ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος καταπίπτει ὡς ίζημα πλὴν τοῦ προσδιοριζομένου. Ως ἐκ τούτου διὰ τὴν ἐπιλογὴν τῆς ἐνδεικνυομένης μεθόδου τόσον εἰς τοὺς σταθμικοὺς προσδιορισμοὺς ὅσον καὶ γενικώτερον εἰς ὅλας τὰς ποσοτικὰς ἀναλύσεις εἰναι ἀναγκαία ἡ γνῶσις τῆς ἀκριβοῦς ποιοτικῆς συ-

στάσεως τοῦ ἔξεταζομένου ύλικοῦ, βάσει δὲ αὐτῆς καθορίζεται ὁ τρόπος τῆς προετοιμασίας τοῦ διαλύματος διὰ τὴν καταβύθισιν καὶ τὸν ἐν συνεχείᾳ προσδιορισμὸν τοῦ συστατικοῦ. Π.χ. γίνεται ἀπομάκρυνσις ὡρισμένων συστατικῶν, τὰ ὅποια παρεμποδίζουν τὴν καταβύθισιν τοῦ πρὸς προσδιορισμὸν συστατικοῦ ἢ καὶ συγκαταβυθίζονται ὅμοι μετ' αὐτοῦ.

"Ωστε πρὸ πάσης ποσοτικῆς ἀναλύσεως ἐνὸς ἀγνώστου ύλικοῦ πρέπει νὰ προηγηθῇ ἀπαραιτήτως ἢ ποιοτικὴ ἀνάλυσις αὐτοῦ. Ἐπειδὴ δῆμως τὰ περισσότερα ἐκ τῶν συνήθων ύλικῶν ἔχουν γνωστὴν τὴν ποιοτικήν των σύστασιν, ἐνῷ διαφέρει ἡ περιεκτικότης των εἰς τὰ συστατικά των, ὁ τρόπος τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν συστατικῶν αὐτῶν περιγράφεται εἰς τὰ διάφορα βιβλία χημικῆς ἀναλύσεως μετὰ σχετικῶν λεπτομερεῖῶν, ὅπως π.χ. διὰ τὴν χημικήν ἀνάλυσιν τσιμέντου, διαφόρων κραμάτων, μεταλλευμάτων, λιπασμάτων, τροφίμων, καυσίμων καὶ λιπαντικῶν κ.ἄ.

Εἰς τὸ παρὸν βιβλίον θὰ περιγραφοῦν ἐκ τῶν σταθμικῶν προσδιορισμῶν ὡς καὶ ἐκ τῶν λοιπῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ χαρακτηριστικὰ παραδείγματα ἐν λεπτομερείᾳ, τοιαῦτα, ὥστε νὰ καλύπτουν ὅλους τοὺς χειρισμούς, τοὺς δόποιούς εἰναι δυνατὸν νὰ συναντήσῃ κανεὶς κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν μεθόδων τῆς ποσοτικῆς ἀναλύσεως, προτασσομένων εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν σταθμικῶν προσδιορισμῶν τῶν εὔκολωτέρων ἀπὸ ἀπόψεως χειρισμῶν, ὡς εἰναι δὲ προσδιορισμὸς τῆς ὑγρασίας ἐνὸς ύλικοῦ ἢ καὶ δὲ προσδιορισμὸς ὡρισμένων ίόντων εἰς καθαρὰ διαλύματα αὐτῶν. Οὕτω διὰ τῆς ἐκμαθήσεως καὶ ἐξασκήσεως ἐπὶ τῶν χειρισμῶν αὐτῶν παρέχεται εἰς τὸν ἀσκούμενον ἡ δυνατότης ἐφαρμογῆς οἰασδήποτε μεθόδου ἀναλύσεως ύλικοῦ ἀναφερομένης εἰς τὴν σχετικὴν βιβλιογραφίαν εἰς τὸ τέλος τοῦ βιβλίου.

## 20.2 Σταθμικοί προσδιορισμοί βασιζόμενοι εἰς διαφορὰν βάρους.

Διὰ τὴν ἀκριβῆ ἐκτέλεσιν τῶν προσδιορισμῶν αὐτῶν πρέπει δὲ ἀσκούμενος νὰ ἔχῃ ὑπ' ὅψει ὅλα τὰ ἀναφερόμενα ἐν λεπτομερείᾳ εἰς τὰ προηγούμενα Κεφάλαια, περὶ ζυγίσεως καὶ ἀναλυτικῶν ζυγῶν (Κεφάλ. 5), περὶ ἔηράνσεως (Κεφάλ. 8), περὶ θερμάνσεως, πυρώσεως (Κεφάλ. 6). Εἰδικώτερον εἰς τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, ὅπου ἀναφέρεται δτὶ ἐν σῶμα ζυγίζεται ἀκριβῶς σημαίνει

ὅτι ζυγίζεται εἰς ἀναλυτικὸν ζυγὸν μὲ ἀκρίβειαν  $\pm 0,0001$  g.

α) *Προσδιορισμὸς ὑγρασίας στερεῶν ύλικῶν.*

Αρχή: 'Ωρισμένον βάρος στερεοῦ ύλικοῦ ξηραίνεται εἰς  $105^{\circ}\text{C}$  ἔως  $110^{\circ}\text{C}$  καὶ προσδιορίζεται ἡ ἐλάττωσις τοῦ βάρους αὐτοῦ κατὰ τὴν ξήρανσιν, ἡ ὅποια ὀφείλεται εἰς τὴν ἔξατμισιν τῆς ὑγρασίας (παράγρ. 8·1) τοῦ ύλικοῦ (ύπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ ύλικὸν πλὴν τῆς ξηράνσεως οὐδεμίαν ἀλλοίωσιν ὑφίσταται διὰ τῆς θερμάνσεως).

Ἐκτέλεσις: Φιαλίδιον ζυγίσεως (σχ. 2·1·β) ξηραίνεται τοποθετούμενον ἀνοικτὸν ἐπὶ 1 ὥραν περίπου ἐντὸς πυριατηρίου καὶ εἰς θερμοκρασίαν  $105^{\circ}\text{C}$  ἔως  $110^{\circ}\text{C}$ , ἀφίνεται δὲ μετὰ ταῦτα ἐντὸς ξηραντῆρος πρὸς ψῦξιν. Κατόπιν τὸ φιαλίδιον ζυγίζεται εἰς τὸν ἀναλυτικὸν ζυγὸν ἐπακριβῶς, κατ' ἀρχὰς κενὸν καὶ ἐν συνεχείᾳ μετὰ τὴν τοποθέτησιν ἐντὸς αὐτοῦ 1 ἔως 5 g τοῦ πρὸς ἔξετασιν ύλικοῦ, τοῦ ὅποιου τὸ ἀκριβὲς βάρος εὑρίσκεται ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν δύο ζυγίσεων, ἔστω δὲ α g. Τὸ φιαλίδιον τοποθετεῖται μετὰ ταῦτα, ἀνοικτὸν πάλιν, ἐντὸς τοῦ πυριατηρίου καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $105^{\circ}\text{C}$  ἔως  $110^{\circ}\text{C}$ , ὅπου ἀφίνεται, μέχρις ὅτου ἔξατμισθῇ τελείως ἡ ὑγρασία τοῦ ύλικοῦ. Μετὰ τὴν ξήρανσιν μεταφέρεται τὸ φιαλίδιον ἐκ τοῦ πυριατηρίου εἰς τὸν ξηραντῆρα, πωματίζεται καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν ζυγίζεται πάλιν. 'Η διαφορὰ βάρους τοῦ φιαλίδιου ζυγίσεως ὁμοῦ μετὰ τοῦ ύλικοῦ μετὰ τὴν ξήρανσιν ἀπὸ τοῦ φιαλίδιου μετὰ τοῦ ύλικοῦ πρὸ τῆς ξηράνσεως ἀναγομένη ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν τοῦ ζυγισθέντος ἀρχικοῦ ύλικοῦ, ίσοῦται πρὸς τὴν ζητουμένην % ὑγρασίαν αὐτοῦ, ἢτοι: ἀν τὸ βάρος τοῦ φιαλίδιου μετὰ τοῦ ύλικοῦ πρὸ τῆς ξηράνσεως είναι β g καὶ μετὰ τὴν ξήρανσιν είναι γ g, τότε:

$$\text{'Υγρασία ύλικοῦ} = \frac{\beta - \gamma}{\alpha} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Σημ. 1. Παραμονὴ εἰς τὸ πυριατήριον ἐπὶ 2 ὥρας εἰς  $105^{\circ}\text{C}$  ἔως  $110^{\circ}\text{C}$  είναι συνήθως ἀρκετὴ διὰ τὴν πλήρη ξήρανσιν τῶν ύλικῶν. Δι' ύλικὰ δμως, ἐκ τῶν δροίων δυσκόλως ἔξατμίζεται ἡ ὑγρασία, ἡ ξήρανσις εἰς τὸ πυριατήριον, ἡ ψῦξις καὶ ἡ ζύγισις τοῦ φιαλίδιου ἐπαναλαμβάνεται μέχρις εὐρέσεως σταθεροῦ βάρους, ἢτοι μέχρις ὅτου δύο διαδοχικαὶ ζυγίσεις τοῦ ξη-

ρανθέντος ύλικού παρουσιάσουν τὸ αὐτὸν βάρος (ἢ ἐλαχίστην τὸ πολὺ διαφοράν μεταξύ των μὴ ὑπερβαίνουσαν τὸ 0,0004 g).

**β) Προσδιορισμὸς ἀπωλείας διὰ πυρώσεως<sup>1</sup> στερεῶν ύλικῶν.**

Ἄρχή: 'Ωρισμένον βάρος τοῦ ἔξεταζομένου ύλικοῦ, προσηργανθέντος εἰς 105°C ἕως 110°C πρὸς ἀφαίρεσιν τῆς ψυγασίας (καθ' ὅσον ἄλλως εἰς τὴν εύρεθησομένην ἀπώλειαν διὰ πυρώσεως θὰ περιλαμβάνεται καὶ ἡ ψυγασία), θερμαίνεται κατ' ἀρχὰς ἡπίως καὶ ἐν συνεχείᾳ πυροῦται εἰς κάμινον (περίπου 1100°C), προσδιορίζεται δὲ ἡ ἐλάττωσις τοῦ βάρους αὐτοῦ κατὰ τὴν πύρωσιν.

'Εκ τέλεσις: Εἰς χωνευτήριον πορσελάνης μετὰ πώματος προπυρωθὲν εἰς καυστῆρα Teclu (σχ. 6·2 γ) καὶ ζυγισθὲν μετὰ τὴν ψῦξιν ἀκριβῶς, ζυγίζονται ἐπακριβῶς 0,5 ἕως 1 g (ἔστω α g) τοῦ πρὸς ἔξετασιν ύλικοῦ, προσηργανθέντος ἐντὸς πυριατηρίου εἰς 105°C ἕως 110°C. Τὸ χωνευτήριον θερμαίνεται κατ' ἀρχὰς ἡπίως διὰ μικρᾶς δξειδωτικῆς φλογὸς Bunsen, τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος αὐξάνεται βραδέως, ὥστε ἡ αὔξησις τῆς θερμοκρασίας νὰ εἰναι βραδεῖα καὶ δμαλή. Τοῦτο εἶναι ἀπαραίτητον πρὸς ἀποφυγὴν σφαλμάτων λόγω ἀπωλειῶν ἐκ τυχὸν ἐκτινάξεων, ἐὰν ἡ θέρμανσις γίνη ἀποτόμως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν. Μετὰ παραμονὴν 10' ἕως 15' εἰς πλήρη δξειδωτικὴν φλόγα μεταφέρεται τὸ χωνευτήριον ἐντὸς καμίνου ἡλεκτρικῆς, ὅπου ἀφίνεται νὰ πορομείνῃ εἰς θερμοκρασίαν περίπου 1050°C ἕως 1100°C ἐπὶ 1/2 τουλάχιστον ὠραν. Μεταφέρεται κατόπιν εἰς ξηραντῆρα, ἀφίνεται πρὸς ψῦξιν καὶ μετὰ ζυγίζεται.

'Η διαφορὰ τοῦ βάρους τοῦ χωνευτηρίου μετὰ τοῦ ύλικοῦ μετὰ τὴν πύρωσιν ἀπὸ τοῦ ἀντιστοίχου βάρους πρὸ τῆς πυρώσεως ἀναγομένη ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν τῆς πυρωθείσης ούσιας (τῶν α g) παρέχει τὴν ἀπώλειαν διὰ πυρώσεως, ἢτοι: 'Αν τὸ βάρος τοῦ χωνευτηρίου μετὰ τοῦ ύλικοῦ πρὸ τῆς πυρώσεως εἴναι β g καὶ μετὰ τὴν πύρωσιν εἴναι γ g, τότε:

$$\text{ἀπώλεια διὰ πυρώσεως τοῦ ύλικοῦ} = \frac{\beta - \gamma}{\alpha} \cdot 100\%.$$

Σημ. 1. Ἐπειδὴ ἡ ἀνάπτυξις τοῦ μεγίστου τῆς θερμοκρασίας εἰς τὰς

1. Αἱ ἀλλοιώσεις τῶν σωμάτων κατὰ τὴν πύρωσιν ἔχουν περιγραφῆ λεπτομερῶς εἰς τὴν παράγραφον 6·5.

ήλεκτρικάς καμίνους δπαιτεῖ περίπου 3/4 τῆς ὥρας, χρόνον κατὰ τὸν δποῖον ἡ θερμοκρασία αύτῶν ἀνέρχεται λίαν δμαλῶς καὶ βραδέως, εἰναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθῇ ἡ ἀπώλεια διὰ πυρώσεως, τοποθετουμένου τοῦ χωνευτηρίου μετὰ τοῦ προϊηρανθέντος ὑλικοῦ ἄνευ προθερμάνσεως εἰς ψυχράν ἡλεκτρικήν κάμινον, ἡ δποία κατόπιν συνδέεται μετὰ τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος. Βεβαίως παραμένει τότε τὸ χωνευτήριον ἐντὸς τῆς καμίνου τουλάχιστον ἐπὶ  $\frac{3}{4} + \frac{1}{2}$  =  $1\frac{1}{4}$  ὥρας.

**Σημ. 2.** Δι' ὑλικὰ δυσκόλως ὑφιστάμενα τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν πύρωσιν ἀπαιτεῖται ἡ ἐπανειλημένη πύρωσις καὶ ζύγισις μετὰ ψυξὶν μέχρις εύρεσεως σταθεροῦ βάρους [παράγρ. 20 · 2 (α), σημ. 1].

**Σημ. 3.** Δι' ἀναλόγου τρόπου πρὸς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀπωλείας διὰ πυρώσεως, ἀλλὰ διὰ θερμάνσεως εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν προσδιορίζεται καὶ τὸ κρυσταλλικὸν ὑδωρ ἐνύδρων ἐνώσεων. Ἡ κατάλληλος θερμοκρασία εἶναι καθωρισμένη δι' ἔκαστον σῶμα ἀναλόγως τοῦ σημείου, εἰς τὸ δποῖον διασπᾶται ἡ ἐνυδρος ἐνώσις, ἔξατμιζομένου τοῦ κρυσταλλικοῦ ὑδατος αὐτῆς.

### 20 · 3 Σταθμικοί προσδιορισμοί διὰ καταβυθίσεως.

α) *Γενικαὶ ἀρχαὶ.*

Ως ἡδη ἀνεφέρθη (παράγρ. 20 · 1), διὰ τοῦ ἀνωτέρου τρόπου ἀποχωρίζεται ἔξ ἐνὸς διαλύματος ἐν Ἰὸν καταβυθιζόμενον ὑπὸ μορφὴν ἀδιαλύτου ἐνώσεως διὰ προσθήκης εἰς μικρὰν περίσσειαν τοῦ ἐνδεδειγμένου δι' ἔκάστην περίπτωσιν ἀντιδραστηρίου.

Τὸ σχηματισθὲν ἴζημα διηθεῖται, ἐκπλύνεται καὶ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον πυροῦται μεταπίπτον, ἀν δὲν εἶναι ἡδη κατὰ τὴν καταβυθίσιν, εἰς σταθερὰν ἐνώσιν, ἡ δποία τέλος ζυγίζεται.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι συνήθης εἶναι ἡ περίπτωσις μείγματος Ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα, κατὰ τὴν δποίαν μετὰ τὴν διήθησιν τοῦ ίζηματος ἐνὸς καταβυθισθέντος κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον Ἰόντος, καταβυθίζεται εἰς τὸ προελθὸν διήθημα δι' ἄλλου ἀντιδραστηρίου ἔτερον Ἰόν. Μετὰ δὲ τὴν διήθησιν καὶ τοῦ νέου ίζηματος, εἰς τὸ νέον διήθημα καταβυθίζεται δλλο Ἰὸν διὰ νέου ἀντιδραστηρίου κ.ο.κ.

Τὸ διάλυμα, εἰς τὸ δποῖον γίνεται ἔκάστη καταβυθίσις, πρέπει νὰ ἔχῃ τὸ κατάλληλον δι' ἔκάστην περίπτωσιν περιβάλλον, ἀπὸ ἀπόψεως δξύτητος ἡ καὶ παρουσίας ὡρισμένων ἀντιδραστηρίων.

Συνήθως τὸ περιβάλλον αὐτὸν εἶναι δξινον, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἔλαφρῶς, τὸ δποιὸν ἐπιτυγχάνεται συνήθως διὰ προσθῆκης ὑδροχλωρικοῦ δξέος. Ἐνίστε ἀπαιτεῖται ίσχυρῶς δξινον περιβάλλον ἢ ἀπλῶς δξινον δφειλόμενον εἰς ώρισμένον δξύ, δπως π.χ. εἰς δξικὸν δξύ.

Ἡ συγκέντρωσις εἰς τὸ διάλυμα τοῦ πρὸς καταβύθισιν ίόντος δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίνῃ ώρισμένα δρια, διότι τότε ἡ τελεία (ποσοτικὴ) πλύσις μεγάλου δγκου ίζηματος καθίσταται ἀνέφικτος, δυσχεραίνονται δὲ καὶ αἱ λοιπαὶ διεργασίαι.

Οὔτω διὰ περιπτώσεις κρυσταλλικῶν ίζημάτων τὸ βάρος αὐτῶν δὲν πρέπει συνήθως νὰ ὑπερβαίνη τὰ 0,2 ἕως 0,3 g, ἐνῶ διὰ περιπτώσεις κολλοειδῶν ίζημάτων τὸ βάρος αὐτῶν δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίνῃ τὸ 0,1 g.

Τόσον διὰ τὸ ἐνδεδειγμένον ἐκάστοτε περιβάλλον δσον καὶ διὰ τοὺς λοιποὺς παράγοντας τῆς καταβυθίσεως (συγκέντρωσις τοῦ πρὸς καταβύθισιν ίόντος, ἀντιδραστήριον, θερμοκρασία διαλύματος, ὑγρὸν πλύσεως ίζηματος κ.ἄ.) παρέχονται εἰς τὰ σχετικὰ βιβλία<sup>1</sup> λεπτομερεῖς δδηγίαι δι' ἐκάστην συγκεκριμένην περίπτωσιν, ὡς καὶ εἰς ἐπομένας σελίδας (παράγρ. 20·4) δι' ώρισμένα παραδείγματα.

Τελικῶς ἐκ τῆς ζυγιζομένης σταθερᾶς ἐνώσεως ὑπολογίζεται τὸ πρὸς προσδιορισμὸν συστατικόν. Οὔτως, ἐὰν εἰς τὸ μοριόγραμμον M τῆς ζυγιζομένης ἐνώσεως περιέχωνται B g τοῦ προσδιοριζομένου συστατικοῦ, ἐκαστον g τῆς ζυγισθείσης ἐνώσεως περιέχει  $\frac{B}{M}$  = α g τοῦ συστατικοῦ. Ἡτοι ὁ συντελεστὴς α πολλαπλασιαζόμενος ἐπὶ τὸ καθαρὸν βάρος τῆς ζυγισθείσης ἐνώσεως παρέχει τὸ βάρος εἰς g τοῦ περιεχομένου εἰς τὴν ζυγισθεῖσαν ἐνώσιν συστατικοῦ, τὸ δποιὸν τελικῶς ἀνάγεται ἐπὶ τοῖς ἐκατὸν βάσει τοῦ βάρους τοῦ ἀναλυθέντος ὑλικοῦ.

*Παράδειγμα.* Ἐστω ὅτι πρέπει νὰ προσδιορισθῇ δ σίδηρος εἰς μίαν ἐνωσιν αὐτοῦ καὶ ὅτι ἐκ τῆς διαλύσεως 0,5054 g αὐτῆς εἰς ὑδροχλωρικὸν δξύ σχηματίζεται διάλυμα τριχλωριούχου σι-

1. Πίναξ βιβλίων αὐτοῦ τοῦ εῖδους ἀναγράφεται εἰς τὸ τέλος τοῦ παρόντος.

δήρου,  $\text{FeCl}_3$ , ὅπου τὰ κατιόντα σιδήρου,  $\text{Fe}^{3+}$ , καταβυθίζονται δι' ἀμμωνίας ως καστανόχρουν ἵζημα ἐξ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου,  $\text{Fe(OH)}_3$ .

Τὸ ἵζημα τοῦτο διηθεῖται, πυροῦται καὶ τελικῶς ζυγίζεται ὑπὸ τὴν μορφὴν τῆς σταθερᾶς ἐνώσεως  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , τῆς ὁποίας ἔστω τὸ βάρος ἵσον πρὸς 0,0542 g. Δεδομένου ὅτι εἰς τὸ μοριόγραμμον τοῦ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ἥτοι εἰς 159,68 g (ἀτομικὸν βάρος σιδήρου,  $\text{Fe} = 55,84$  καὶ δξυγόνου = 16,00) περιέχονται 2 ἀτομόγραμμα  $\text{Fe}$ , ἥτοι  $2 \times 55,84 = 111,68$  g, ὁ ἀνωτέρω συντελεστὴς αἱνεται :

$$\frac{111,68}{159,68} = 0,69940. \text{ Ἀρα εἰς τὰ } 0,0542 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ περιέχονται } 0,0542 \times 0,69940 = 0,03790748 \text{ g σιδήρου. Ὁ σίδηρος αὐτὸς ἔχει προέλθει ἐκ τῆς διαλύσεως τῶν 0,5054 \text{ g ἀρχικοῦ ὄλικοῦ. Ἀρα τὸ ὄλικὸν αὐτὸν περιέχει } \frac{0,03790748 \times 100}{0,5054} = 7,50 \% \text{ σίδηρον.}$$

Εἰς τὸ τέλος τοῦ βιβλίου δίδεται πρὸς διευκόλυνσιν ὁ Πίναξ I. ἐμφαίνων τοὺς ἀντιστοίχους συντελεστὰς δι' ἕκαστην περίπτωσιν σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ.

### β) Καταβύθισις.

Ἡ καταβύθισις γίνεται ἐντὸς ποτηρίων ζέσεως χωρητικότητος 2 ἐως 3 φορὰς μεγολυτέρας τοῦ ὅγκου τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ δποῖον θὰ γίνη ἡ καταβύθισις.

Τὰ ποτήρια τῆς καταβυθίσεως πρέπει νὰ εἰναι ἀπολύτως καθαρά, ίδιως δὲ τὰ ἐσωτερικὰ τοιχώματα αὐτῶν πρέπει νὰ διαβρέχωνται τελείως ὑπὸ τοῦ ὄντος, διότι ἄλλως προσκολλᾶται ἐπ' αὐτῶν ἵζημα, τοῦ δποίου ἡ ἀποκόλλησις εἰναι δυσχερεστάτη.

Κατὰ τὴν ἐνδεχομένην θέρμανσιν ἡ καὶ βρασμὸν τῶν διαλυμάτων πρέπει ἀπαραιτήτως τὰ ποτήρια νὰ εἰναι κεκαλυμμένα δι' ὑάλου ὥρολογίου. Τοῦτο ἐπιβάλλεται δι' ὅλας τὰς ποσοτικὰς ἀναλύσεις, εἴτε πρόκειται περὶ βρασμοῦ διαλυμάτων, εἴτε κατὰ τὴν διάρκειαν ἀντιδράσεων, εἰς τὰς ὁποίας ἐπέρχεται ἔκλυσις ἀερίων, π.χ. κατὰ τὴν διάλυσιν ἀνθρακικῶν ἐνώσεων ὑπὸ δξέων, ἡ κατὰ τὴν διάλυσιν μετάλλων καὶ κραμάτων εἰς δξέα κ.ἄ.

Μετὰ τὸ πέρας τοῦ βρασμοῦ τοῦ διαλύματος καὶ πρὸ οἰας



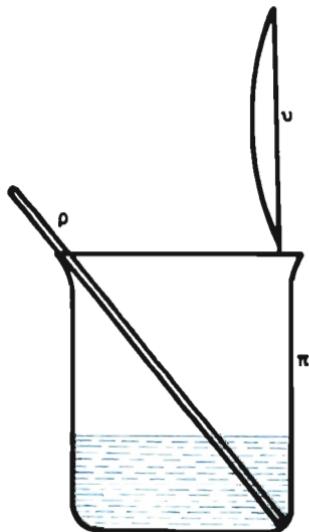
δήποτε ἄλλης χημικῆς διεργασίας ή ὕαλος ὡρολογίου φέρεται κατακορύφως καὶ ἐν ἐπαφῇ κατὰ τὸ ἄκρον αὐτῆς μετὰ τοῦ ἐσωτερικοῦ χείλους τοῦ ποτηρίου (σχ. 20·3 α) καὶ ἐκπλύνεται δι᾽ ὕδατος ἐκτοξευομένου διὰ τοῦ ἀκροφυσίου τοῦ ὑδροβολέως, ὥστε νὰ συλλεγοῦν μετὰ τοῦ λοιποῦ διαλύματος ἐντὸς τοῦ ποτηρίου ὅλα τὰ τυχὸν ἐκτοξευθέντα κατὰ τὸν βρασμὸν σταγονίδια τοῦ διαλύματος καὶ συγκρατηθέντα ὑπὸ τῆς ὕάλου ὡρολογίου. Διὰ τὸν αὐτὸν λόγον ἐκπλύνονται καὶ τὰ ὑπεράνω τοῦ διαλύματος ἐσωτερικὰ τοιχώματα τοῦ ποτηρίου. Αἱ λοιπαὶ συνθῆκαι τῆς καταβυθίσεως, ὡς ὁ καθορισμὸς τοῦ ἀπαιτουμένου ὅγκου τοῦ ἀντιδραστηρίου, δὲ τρόπος προσθήκης αὐτοῦ εἰς τὸ διάλυμα κ.ἄ. περιγράφονται λεπτομερῶς εἰς παράγραφον 10·1.

### γ) Διήθησις.

Ἡ διήθησις τῶν ιζημάτων εἰς τὰς ποσοτικὰς ἀναλύσεις γίνεται εἴτε διὰ χωνίων τοχείας διπθήσεως μετὰ ἡθμῶν ὡρισμένης τέφρας [παράγρ. 10·3(β)] ἀνευ ἥ καὶ τῇ βοηθείᾳ κενοῦ [παράγρ. 10·4(β)], εἴτε διὰ προεζυγισμένου σκεύους μετὰ πορώδους πυθμένος [παράγρ. 10·4(δ)].

Ἡ ἐπιλογὴ τοῦ σκεύους, εἰς τὸ ὅποῖον θὰ λάβῃ χώραν ἥ διήθησις ἔξαρτᾶται ἐκ τῆς κατεργασίας τοῦ ιζήματος, ἥ ὅποια πρέπει νὰ γίνη, διὰ νὰ προσλάβῃ τοῦτο τὴν τελικὴν μορφὴν τῆς σταθερᾶς ἐνώσεως. Οὔτως ιζήματα ἀπαιτοῦντα πύρωσιν π.χ. τὸ ὑδροξείδιον τοῦ σιδήρου,  $\text{Fe(OH)}_3$ , τὸ ὅποιον διὰ πυρώσεως μετατρέπεται εἰς τὸ δξείδιον αὐτοῦ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , διηθοῦνται δι᾽ ἡθμοῦ ὡρισμένης

τέφρας. 'Ωρισμένα ιζήματα ἀπαιτοῦντα ἐπίσης πύρωσιν ἀλλὰ ὑποκείμενα κατ' αὐτὴν εἰς ἀνεπιθύμητον ἀναγωγὴν ἐκ τοῦ σχηματιζομένου διὰ τῆς ἀπανθρακώσεως τοῦ ἡθμοῦ ἀνθρακος, ὡς εἰναι δὲ θεικός μόλυβδος, διηθοῦνται διὰ χωνευτηρίου Gooch (σχ. 10·4 θ). Τέλος ἐνώσεις ίδιως μεταλλοργανικά, αἱ ὅποιαι διασπῶνται διὰ τῆς πυρώσεως, ὡς ἡ νικελοδιμεθυλογλυ-



Σχ. 20·3 α.

Θέσις ὕάλου ὡρολογίου πρὸς ἐκπλυσιν μετὰ βρασμὸν τοῦ διαλύματος.

ξίμη [παράγρ. 16·6 (β)], καὶ διὰ τὰς δποίας ἀρκεῖ ἡ ξήρανσις πρὸς προσδιορισμόν των, διηθοῦνται δι' ὑαλίνου χωνευτηρίου μετὰ πορώδους πυθμένος (ὑαλίνου ἡθμοῦ) (σχ. 10·4 στ.).

‘Ο τρόπος τῆς προσαρμογῆς τοῦ ἡθμοῦ ὥρισμένης τέφρας ἐντὸς τοῦ χωνίου ταχείας διηθήσεως ὡς καὶ ὅλα τὰ σχετικὰ ἀναφέρονται λεπτομερῶς εἰς τὰς παραγράφους 10·3 (α) καὶ 10·3 (β).

Προκειμένου περὶ διηθήσεως διὰ προεζυγισμένων σκευῶν μετὰ πορώδους πυθμένος εἰναι ἀνάγκη ταῦτα πρὶν ἀπὸ τὴν ζύγισίν των νὰ προετοιμασθοῦν καταλλήλως. Οὔτω τὰ μὲν χωνευτήρια Gooch (σχ. 10·4 θ) μετὰ τὴν διαμόρφωσίν των [παράγρ. 10·4(δ)] ξηραίνονται ἐπὶ 1 ἔως 2 ὥρας εἰς 110° C ἔως 120° C ἐντὸς πυριατηρίου καὶ κατόπιν τοποθετημένα ἐντὸς μικροῦ καψιδίου πορσελάνης καλύπτοντος τὸν πυθμένα των πυροῦνται εἰς δξειδωτικὴν φλόγα Teclu (σχ. 6·2 γ) ἐπὶ 1/2 ἔως 3/4 τῆς ὥρας, ψύχονται εἰς ξηραντῆρα καὶ κατόπιν ζυγίζονται ἀκριβῶς. Τὰ ὑαλίνα χωνευτήρια μετὰ πορώδους πυθμένος (σχ. 10·4 στ.), ἀφοῦ ἐκπλυθοῦν τῇ βοηθείᾳ κενοῦ [παράγρ. 10·4(β)] κατ’ ἀρχὰς διὰ μετρίως πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος καὶ κατόπιν καλῶς δι’ ὄντας ἀπεσταγμένου, ξηραίνονται εἰς θερμοκρασίαν 120° ἔως 130° C ἐντὸς πυριατηρίου ἐπὶ 1 ἔως 2 ὥρας καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν ἐντὸς ξηραντῆρος ζυγίζονται ἀκριβῶς. ‘Η ξήρανσις, ἡ ψῦξις καὶ ἡ ζύγισις ἐπαναλασμένονται μέχρις εὐρέσεως σταθεροῦ βάρους. ‘Ασχέτως δῦμως τοῦ σκεύους διηθήσεως, ἡ τεχνικὴ αὐτῆς εἰναι ἀκριβῶς ἡ ἰδία δι’ ὅλας τὰς περιπτώσεις.

Τόσον διὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ Ιζήματος ἐκ τοῦ δοχείου καταβυθίσεως εἰς τὸ σκεῦος διηθήσεως, ὅσον καὶ διὰ τὴν πλύσιν τοῦ Ιζήματος, χρησιμοποιεῖται ὑδροβιολένς περιέχων τὸ ἐνδεδειγμένον δι’ ἔκαστον Ιζημα ύγρὸν πλύσεως (παράγρ. 10·1).

‘Η διηθησις μετὰ τὴν καταβύθισιν καὶ τὴν συσσωμάτωσιν τοῦ Ιζήματος εἰς τὸν πυθμένα τοῦ ποτηρίου ἀκολουθεῖ ἐπακριβῶς τὴν τεχνικήν, ἡ δποία περιγράφεται εἰς τὰς παραγράφους 10·3 καὶ 10·4. Συμπληρωματικῶς περιγράφεται ἐνταῦθα ὁ τρόπος, διὰ τοῦ δποίου μεταφέρεται ποσοτικῶς, δηλαδὴ τὸ σύνολον τοῦ Ιζήματος, ἐκ τοῦ ποτηρίου καταβυθίσεως εἰς τὸ σκεῦος διηθήσεως. Πρὸς τοῦτο ἀφοῦ μεταφερθῇ τὸ πλεῖστον τοῦ Ιζήματος ἐντὸς τοῦ σκεύους διηθήσεως διὰ τοῦ ὑδροβιολέως τῇ βοηθείᾳ καὶ

τοῦ ὑαλίνου ραβδίου (σχ. 10·2 α) ἀποκολλῶνται τὰ τελευταῖα ἔχη τοῦ ίζήματος, πρῶτον ἐκ τοῦ ραβδίου καὶ κατόπιν ἐκ τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων τοῦ ποτηρίου διὰ προστριβῆς των διὰ τοῦ καλουμένου ἐλαστικοῦ γραφιδίου (σχ. 20·3 β), τὸ δποῖον ἀποτελεῖται ἐξ ὑαλίνου ραβδίου φέροντος κατὰ τὸ ἐν ἄκρον μικρὸν ἐλαστικὸν πτερύγιον, ὃπου τὰ ίζήματα δὲν προσκολλῶνται.

Τέλος ἐπαναλαμβάνεται ὁ χειρισμὸς τοῦ σχήματος 10·3 δ, ὃπου ἀντὶ τοῦ ραβδίου χρησιμοποιεῖται τὸ ἐλαστικὸν γραφίδιον, μέχρις ὅτου καὶ τὰ ἐλάχιστα ἔχη τοῦ ίζήματος μεταφερθοῦν οὕτω ποσοτικῶς ἐντὸς τοῦ σκεύους διηθήσεως.

Τοῦτο διαπιστοῦται διὰ παρατηρήσεως τοῦ ποτηρίου καταβυθίσεως (καθαροῦ ἔξωτερικῶς) μέσω διερχομένου φωτός. Καὶ ἐλάχιστα ἔχη ίζήματος, ἀν παραμένουν εἰς τὸ ποτήριον, καθίστανται τότε καταφανῆ καὶ ἐπαναλαμβάνεται ὁ καθαρισμὸς τοῦ ποτηρίου διὰ τοῦ ἐλαστικοῦ γραφιδίου μέχρι πλήρους μεταφορᾶς τοῦ ίζήματος ἐντὸς τοῦ σκεύους διηθήσεως.

Μετὰ τὴν μεταφορὰν τοῦ ίζήματος ἐντὸς τοῦ σκεύους διηθήσεως ἐπακολουθεῖ ἡ τελεία πλύσις αὐτοῦ διὰ τοῦ ὑδροβολέως, δ ὅποῖος περιέχει τὸ ὑγρὸν πλύσεως.

Τὰ ίζήματα, δταν διηθηθοῦν χωρὶς νὰ πλυθοῦν, εἶναι διαποτισμένα διὰ τοῦ διαλύματος, ἐντὸς τοῦ δποίου ἔγινεν ἡ καταβύθισις καὶ ἐπομένως περιέχουν δλας τὰς διαλυτὰς ἐνώσεις, αἱ δποῖαι ὑπῆρχον εἰς τὸ διάλυμα, ἥτοι τὰ τυχόν ἐξ ἀρχῆς δλλα ἰόντα τοῦ διαλύματος, τὰ δποῖα δὲν κατεβυθίσθησαν διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου, ἀπαραιτήτως δὲ τὴν περίσσειαν τοῦ ἀντιδραστηρίου καταβυθίσεως ὡς καὶ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως καταβυθίσεως. Ἐκτὸς δμως τοῦ ἀπλοῦ ὡς ἀνω διαποτισμοῦ τῶν ίζημάτων διὰ τοῦ διαλύματος, ἐντὸς τοῦ δποίου ἔγινεν ἡ καταβύθισις, εἶναι δυνατὸν τὰ ίζήματα νὰ ἐγκλείσουν καὶ νὰ συγκρατήσουν κατὰ τὸν σχηματισμὸν των ἐνώσεις ἐκ τῶν ἀνωτέρω εύρισκομένων εἰς τὸ διάλυμα. Τὸ τελευταῖον τοῦτο φαινόμενον τῆς ἐγκλείσεως εἶναι ἐντονώτερον εἰς ίζήματα κολοειδοῦς συστάσεως (παράγρ. 10·1), δι' αὐτὸν καὶ ἡ πλύσις τῶν ίζημάτων τούτων εἶναι δυσκολωτέρα τῆς τῶν κρυσταλλικῶν.

Ἡ τελεία συνεπῶς πλύσις τῶν ίζημάτων ἀποβαίνει διὰ τοὺς σταθμι-



Σχ. 20·3 β.  
Ἐλαστικὰ γραφίδια: α) Διὰ μικρὰ ποτήρια. β)  
Διὰ μεγαλύτερα ποτήρια.

κούς προσδιορισμούς *άπαραίτητος*, τόσον διὰ τὴν καθαρότητα τοῦ ίζήματος, τὸ δποῖον δλλως θὰ εύρισκετο βαρύτερον τοῦ πραγματικοῦ, δσον καὶ διὰ τὸν ποσοτικὸν διαχωρισμὸν τῶν συγκρατουμένων εἰς τὸ ίζημα Ιόντων, Ιδίως δταν πρέπει νὰ προσδιορισθοῦν καὶ αὐτὰ εἰς τὸ διήθημα, διότι δλλως θὰ είναι καὶ δ προσδιορισμὸς αὐτῶν ἐσφαλμένος.

Κατὰ τὴν πλύσιν τοῦ διηθητέντος ίζήματος ἔκτοξεύεται μετὰ προσοχῆς ὑγρὸν πλύσεως διὰ τοῦ ἀκροφυσίου τοῦ ὑδροβολέως πλαγίως εἰς τὰ ἐσωτερικὰ τοιχώματα τοῦ ἡθμοῦ ἢ τοῦ σκεύους διηθήσεως, κατὰ τρόπον, ὥστε ἀφ' ἐνὸς μὲν νὰ ἀποφευχθῇ καὶ ἡ ἐλαχίστη ἐκτίναξις ίζήματος, ἀφ' ἐτέρου δὲ νὰ προκληθῇ κατὰ τὸ δυνατὸν μεγαλυτέρα ἀνάδευσις αὐτοῦ μετὰ τοῦ ὑγροῦ πλύσεως ἐντὸς τοῦ χωνίου ἢ τοῦ σκεύους διηθήσεως. ‘Υπενθυμίζεται ἡ ὁρθὴ θέσις τῶν ὀργάνων διηθήσεως, στάθμης τῶν ὑγρῶν ἐντὸς τοῦ χωνίου κ.λπ. (σχ. 10·3γ).

Δι᾽ ἓνα πεπειραμένον ἔκτελεστὴν ἀναλύσεων ἀρκεῖ ἡ ἐπὶ 8 ἔως 10 φορὰς ἐπανάληψις τῆς ἀνωτέρω διεργασίας διὰ τὴν τελείαν πλύσιν ἐνὸς ίζήματος. Πάντως τὸ πέρας τῆς πλύσεως πρέπει ἀπαραιτήτως νὰ διαπιστωθῇ διὰ χημικῆς ἀντιδράσεως εἰς μικρὸν μέρος τοῦ διὰ τοῦ ἡθμοῦ διερχομένου ὑγροῦ πλύσεως (1 ἔως 2 ml) λαμβανομένου ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος, ὅπου ἀνιχνεύεται ἐν ἐκ τῶν Ιόντων τῶν περιεχομένων εἰς τὸ διάλυμα μετὰ τὴν καταβύθισιν. ‘Η πλύσις θεωρεῖται ὅτι ἐπερατώθη, δταν ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ ἀποβῆ ἀρνητική.

δ) *Κατεργασία τοῦ ίζήματος μετὰ τὴν διήθησιν.*

‘Η κατεργασία τοῦ ίζήματος μετὰ τὴν διήθησιν είναι διάφορος εἰς τὰ διάφορα σκεύη διηθήσεως.

“*Ιζημα διηθηθὲν εἰς χωνίον δι’ ἡθμοῦ ὡρισμένης τέφρας.*

Τὸ χωνίον μετὰ τοῦ ἡθμοῦ καὶ τοῦ ίζήματος ξηραίνεται ἐντὸς πυριατηρίου εἰς  $105^{\circ}$  ἔως  $110^{\circ}$  C, ἔως δτου ἀπομακρυνθῇ τὸ ὄνδωρ τοῦ ὑγροῦ πλύσεως (ἢ τουλάχιστον τὸ πλεῖστον μέρος ἐξ αὐτοῦ), διὰ τοῦ δποίου είναι διαποτισμένος δ ἡθμὸς καὶ τὸ ίζημα<sup>1</sup>. Κατόπιν δ ἡθμὸς διπλώνεται κατὰ τρόπον, ὥστε τὸ ίζημα

1. Διὰ τὴν συντόμευσιν τοῦ χρόνου ἀναλύσεως πολλάκις ἡ ξήρανσις

νὰ εύρισκεται εἰς τὸ ἐσωτερικὸν αὐτοῦ καὶ τίθεται ἐντὸς προπυρωθέντος ἐπὶ 1/2 ὥραν καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν εἰς ξηραντῆρα ἀκριβῶς ζυγισθέντος χωνευτηρίου πορσελάνης (ἢ καὶ πλατίνης)<sup>1</sup>.

Τὸ χωνευτήριον τίθεται ἐντὸς ἑνὸς τριγώνου πυρώσεως (σχ. 6·4 β) φερομένου ἐπὶ σιδηροῦ στηρίγματος μετὰ δακτυλίου (σχ. 6·4 α) καὶ θερμαίνεται κατ' ἀρχὰς ἡπίως διὰ πολὺ μικρᾶς δξειδωτικῆς φλογὸς Bunsen πρὸς ἀπανθράκωσιν τοῦ ἡθμοῦ καὶ ἐν συνεχείᾳ ἔκτέφρωσιν αὐτοῦ, ὡς ἐν λεπτομερείᾳ περιγράφεται εἰς τὴν παράγραφον 6·6(1) μέχρι τελείας ἔξαφανίσεως λόγω καύσεως τοῦ ἀποβαλλομένου κατὰ τὴν ἀπανθράκωσιν τοῦ ἡθμοῦ μέλανος ὑπολείμματος. Μετὰ ταῦτα τὸ χωνευτήριον μετὰ τοῦ ιζήματος καὶ τῆς σχηματισθείσης ἐλαχίστης τέφρας τεῦ ἡθμοῦ πυροῦται ἐπὶ 1/2 ἔως 3/4 τῆς ὥρας εἰς θερμοκρασίαν κατάλληλον διὰ τὴν τελικὴν μορφὴν ἐκάστου ιζήματος, εἴτε δηλαδὴ εἰς λύχνον Teclu εἴτε εἰς ἡλεκτρικὴν κάμινον χωνευτηρίων (σχ. 6·3 α, 6·3 β), μετὰ δὲ τὴν τελεῖαν ψῦξιν εἰς ξηραντῆρα (1/2 ἔως 3/4 τῆς ὥρας) ζυγίζεται ἐπακριβῶς. Ἡ πύρωσις, ψῦξις καὶ ζύγισις τοῦ χωνευτηρίου ἐπαναλαμβάνεται μέχρις εὐρέσεως σταθεροῦ βάρους, ἢτοι ἔως ὅτου δύο διαδοχικαὶ ζυγίσεις παρέχουν τὸ αὐτὸν βάρος.

Ἐκ τοῦ εύρεθέντος τελικοῦ βάρους, ἀφαιρουμένου τοῦ βάρους τοῦ χωνευτηρίου καὶ τοῦ βάρους τῆς τέφρας τοῦ ἡθμοῦ, ἀπομένει τὸ καθαρὸν βάρος τῆς σχηματισθείσης κατὰ τὴν πύρωσιν ἐνώσεως, ἐκ τῆς δποίας, ὡς ἀνεφέρθη προηγουμένως [παράγρ. 20·3(α)], ὑπολογίζεται τὸ προσδιοριζόμενον συστατικόν. Τὸ βάρος τῆς τέφρας ἡθμῶν «ώρισμένης τέφρας» διαμέτρου 9 cm είναι 0,00005 g, τὸ δὲ ἀντίστοιχον ἡθμῶν διαμέτρου 11 cm είναι 0,00007 g.

τοῦ ἡθμοῦ καὶ τοῦ ιζήματος παραλείπεται. Τοποθετεῖται τότε μετὰ τὸ πέρας τῆς πλύσεως δ ἡθμὸς μετὰ τοῦ ιζήματος ἐντὸς προεξυγισμένου χωνευτηρίου καὶ ἔστατιζεται τὸ ὄνδωρ τοῦ ὑγροῦ πλύσεως διὰ πολὺ μικρᾶς δξειδωτικῆς φλογὸς Bunsen. Ἀπαιτεῖται δμως τότε μεγίστη προσοχὴ, διότι ἀπότομος ἔξατμισις τοῦ ὄνδατος δύναται νὰ προκαλέσῃ ἀπωλείας ιζήματος, τὸ δποίον συμπαρασύρεται μετὰ τοῦ ἀποτόμως ἔξατμιζομένου ὄνδρατμοῦ.

1. Αἱ συνθῆκαι χειρισμοῦ σκευῶν ἐκ πλατίνης (λευκοχρύσου) ἔχουν ἀναφερθῆ εἰς ὑποσημείωσιν τῆς παραγράφου 18·3 (β).

*"Ιζημα διηθηθὲν εἰς προεξυγισμένον χωνευτήριον Gooch.*

Τὸ χωνευτήριον μετὰ τοῦ ίζήματος ξηραίνεται ἐντὸς πυριατηρίου εἰς θερμοκρασίαν  $105^{\circ}$  ἔως  $110^{\circ}$  C ἐπὶ 1 ἔως  $1\frac{1}{2}$  ὥραν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὄντος τοῦ ύγροῦ πλύσεως καὶ κατόπιν πυροῦται, ὡς προηγουμένως ἀνεφέρθη διὰ τὰ χωνευτήρια πορσελάνης (προστατευομένου ὅμως τοῦ πυθμένος τῶν χωνευτήριων Gooch διὰ τοποθετήσεώς των ἐντὸς καψιδίου πορσελάνης εἴτε ἐντὸς ἡλεκτρικῆς καμίνου). Ἡ θερμοκρασία τῆς πυρώσεως ἔχαρταται ἐκ τῆς φύσεως τοῦ περιεχομένου ίζήματος. Μετὰ τὴν ψῦξιν εἰς τὸν ξηραντῆρα τὸ χωνευτήριον μετὰ τοῦ ίζήματος ζυγίζεται ἐπακριβῶς καὶ ἐπαναλαμβάνεται ἡ πύρωσις - ψῦξις - ζύγισις αὐτῷ μέχρις εὐρέσεως σταθεροῦ βάρους.

Ἡ διαφορὰ τοῦ βάρους τοῦ χωνευτήριου μετὰ τοῦ ίζήματος, ἀφαιρουμένου τοῦ βάρους τοῦ χωνευτήριου κενοῦ, παρέχει τὸ καθαρὸν βάρος τῆς ἐνώσεως, βάσει τοῦ ὁποίου ὑπολογίζεται τὸ προσδιοριζόμενον συστατικὸν μετὰ τὸν πολλαπλασιασμόν του ἐπὶ τὸν σχετικὸν συντελεστὴν.

*"Ιζημα διηθηθὲν διὰ προεξυγισμένον ναλίνον χωνευτηρίον μετὰ πυρώδον πυθμένος.*

Τὸ χωνευτήριον τοῦτο ξηραίνεται μετὰ τὴν διήθησιν εἰς τὴν ἐνδειγμένην δι' ἕκαστον ίζημα θερμοκρασίαν ἐπὶ 1 ἔως 2 ὥρας ἐντὸς πυριατηρίου καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν εἰς ξηραντῆρα ζυγίζεται ἐπακριβῶς. Καὶ πάλιν ἡ ξήρανσις, ψῦξις καὶ ζύγισις ἐπαναλαμβάνονται μέχρις εὐρέσεως σταθεροῦ βάρους.

Ἡ διαφορὰ βάρους τοῦ χωνευτήριου κενοῦ ἀπὸ τὸ βάρος αὐτοῦ μετὰ τοῦ ίζήματος πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ τὸν κατάλληλον συντελεστὴν παρέχει τὸ βάρος τοῦ εἰς τὸ ίζημα περιεχομένου συστατικοῦ, τὸ ὁποῖον ἀνάγεται ἐπὶ τοῖς ἔκατον.

## 20 · 4 Χαρακτηριστικὰ παραδείγματα σταθμικῶν προσδιορισμῶν.

Κατωτέρω περιγράφονται ἡ ἀρχὴ καὶ αἱ συνθῆκαι τοῦ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ εἰς καθαρὰ διαλύματα αὐτῶν ὠρισμένων Ιόντων ἐκ τῶν συνήθως σταθμικῶς προσδιοριζομένων. Παραλείπονται ὅσαι δῦνηται ἔχουν ἡδη ἀναφερθῆ, τόσον ἐπὶ τῆς τεχνικῆς

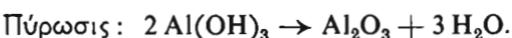
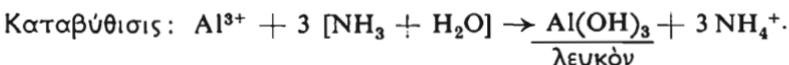
τῆς καταβυθίσεως, διηθήσεως, πλύσεως, πυρώσεως, ὅσον καὶ ἐπὶ τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν προσδιοριζομένων ίόντων, αἱ ὅποιαι ὅμως δδηγίαι πρέπει σχολαστικῶς νὰ τηρηθοῦν (παράγρ. 20·3 καὶ ἔξης).

Αἱ κατωτέρω ἀναγραφόμεναι μέθοδοι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀναφερομένων ίόντων καὶ εἰς διαλύματα μειγμάτων αὐτῶν μετ' ἄλλων ίόντων, ἐφ' ὅσον τὰ τελευταῖα δὲν συγκαταβυθίζονται διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου καταβυθίσεως, ἄλλως ἀπαιτεῖται ὁ προηγούμενος διαχωρισμὸς αὐτῶν, δὸποιος γίνεται δι' ἴδιαιτέρου τρόπου δι' ἔκαστον ἀναλυόμενον ύλικὸν περιγραφόμενον εἰς τὰ σχετικὰ βιβλία (σχετικὴ βιβλιογραφία εἰς τὸ τέλος τοῦ παρόντος).

**α) Σταθμικὸς προσδιορισμὸς κατιόντων ἀργιλίου.**

'Αρχή: Τὰ κατιόντα ἀργιλίου καταβυθίζονται εἰς διάλυμά των δι' ἀμμωνίας ως λευκὸν ἵζημα ἐξ ὑδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου,  $\text{Al(OH)}_3$ , τὸ δόποιον διηθεῖται, πυροῦται καὶ ζυγίζεται ως δξείδιον αὐτοῦ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Αἱ λαμβάνουσαι χώραν χημικαὶ ἀντιδράσεις εἰναι :



'Εκ τέλεσις: Εἰς τὸ ἀραιὸν διάλυμα ὅγκου περίπου 100 ml προστίθεται δλίγον χλωριοῦχον ἀμμώνιον,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 ἔως 0,2 g) καὶ κατόπιν ἐν ψυχρῷ διάλυμα ἀραιᾶς ἀμμωνίας (2 N) στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν μέχρις ἐλαφρᾶς περισσείας, ἡ δόποια διαπιστώνεται ἐκ τῆς ἐλαφρᾶς ἐπικρατήσεως τῆς δσμῆς αὐτῆς. Κατόπιν καλύπτεται τὸ ποτήριον δι' ὑάλου ώρολογίου καὶ θερμαίνεται τὸ ὑγρὸν μέχρις ἐνάρξεως βρασμοῦ. 'Αφίνεται δλίγον ἐν ἡρεμίᾳ, μέχρις ὅτου συσσωματωθῇ τὸ ἵζημα εἰς τὸν πυθμένα τοῦ ποτηρίου καὶ κατόπιν διηθεῖται δι' ἡθμοῦ λευκῆς ταινίας (παράγρ. 10·3). Τὸ ἵζημα πλύνεται κατ' ἀρχὰς 2 ἔως 3 φορᾶς διὰ θερμοῦ ὑδατος καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ θερμοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ἀμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 1 %, μέχρις ὅτου εἰς διήθημα ἐκ τοῦ ὑγροῦ πλύσεως,

ἡ ἀνίχνευσις τῶν χλωριόντων<sup>1</sup> ἀποβῆ ἀρνητική. Τὸ ἐκπλυθὲν ίζημα τοποθετεῖται εἰς προεζυγισμένον χωνευτήριον, ξηραίνεται, ἐκτεφροῦται, πυροῦται εἰς ἡλεκτρικὴν κάμινον, ὡς ἀκριβῶς περιγράφεται εἰς παράγραφον 20·3 (δ), τελικῶς δὲ ζυγίζεται ὡς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ἐκ τοῦ βάρους δὲ αὐτοῦ διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ τὸν ἀντίστοιχον συντελεστὴν ὑπολογίζονται τὰ κατιόντα ἀργιλίου.

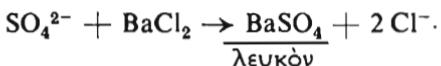
**Σημ. 1.** Ἐὰν τὸ διάλυμα, εἰς τὸ ὅποιον θὰ γίνη ἡ καταβύθισις, εἶναι ἐλαφρῶς δξινον (διότι π.χ. ἔχει προέλθει διὰ διαλύσεως τοῦ ὑλικοῦ εἰς δξύ), παραλείπεται ἡ προσθήκη τοῦ χλωριούχου ἀμμωνίας, διότι τοῦτο σχηματίζεται ἐκ τῆς προστιθεμένης ἀμμωνίας καὶ τῆς περισσείας τοῦ ὑπάρχοντος δξέος.

**Σημ. 2.** Διὰ τοῦ ἀνωτέρω τρόπου προσδιορίζονται τὰ κατιόντα ἀργιλίου παρουσία κατιόντων σιδήρου (III) καὶ τιτανίου (IV), ὅπότε ὁμως διὰ τῆς ἀμμωνίας καταβυθίζονται ταυτοχρόνως ὁμοῦ καὶ τὰ τρία ίόντα ὡς ὑδροξείδια, μεταπίπτοντα κατὰ τὴν πύρωσιν εἰς τὰ ἀντίστοιχα δξείδια:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  καὶ  $\text{TiO}_2$ , τὸ δὲ τελικὸν βάρος ἀποτελεῖται ἐκ τοῦ ἀθροίσματός των. Πρὸς ὑπολογισμὸν τότε τῶν κατιόντων τοῦ ἀργιλίου προσδιορίζονται κεχωρισμένως εἰς Ιδιαίτερα διαλύματα τὰ κατιόντα σιδήρου καὶ τιτανίου διὰ μεθόδων χρωματομετρικῶν ἢ δγκομετρικῶν καὶ ἀφαιροῦνται τὰ ἀντίστοιχα δξείδια σιδήρου καὶ τιτανίου ἐκ τοῦ ἀνωτέρω εὑρεθέντος ἀθροίσματος. Ἡ περίπτωσις αὐτὴ εἶναι συνηθεστάτη εἰς ἀναλύσεις χωμάτων, ἀργίλων καὶ καστιλιῶν.

**Σημ. 3.** Εἰς μερικὰς περιπτώσεις εἶναι δυνατὸς ὁ σταθμικὸς προσδιορισμὸς τῶν κατιόντων ἀργιλίου καταβυθίζομένων δι' ὀργανικοῦ ἀντιδραστηρίου (διὰ τῆς δξικινολίνης), ὡς καὶ κατ' ἀλλην μέθοδον δγκομετρικὸς προσδιορισμὸς αὐτῶν (συμπλοκομετρικῶν).

### β) Σταθμικὸς προσδιορισμὸς θειικῶν ἀνιόντων.

**Ἀρχή:** Τὰ θειικὰ ἀνιόντα καταβυθίζονται διὰ διαλύματος χλωριούχου βαρίου ὑπὸ μορφὴν λευκοῦ ίζηματος θειικοῦ βαρίου,  $\text{BaSO}_4$ , τὸ ὅποιον διηθεῖται, πυροῦται καὶ ζυγίζεται. Ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ἡ ὅποια λαμβάνει χώραν, εἶναι:



**Ἐκτέλεσις:** Τὸ διάλυμα ἀραιοῦται μέχρις δγκου περίπου 300 ml, δξινίζεται ἐλαφρῶς διὰ τῆς προσθήκης 1 ἵως 2 ml πυκνοῦ

1. Τὰ χλωριόντα διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου παρουσία καὶ νιτρικοῦ δξέος σχηματίζουν λευκὸν ίζημα χλωριούχου ἀργύρου [παράγρ. 16·7 (β)].

ὑδροχλωρικοῦ δξέος καὶ θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ. Εἰς τὸ ζέον ἥδη διάλυμα προστίθεται στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν προθερμανθὲν ἐπίστης μέχρι βρασμοῦ διάλυμα χλωριούχου βαρίου<sup>1</sup> εἰς μικρὰν μόνον περίσσειαν, ἀφίνεται δὲ τὸ ποτήριον ἐν συνεχείᾳ μερικὰς ὥρας ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούτρου πρὸ τῆς διηθήσεως τοῦ ίζηματος. Συνήθως 8 ὥραι εἶναι ἀρκεταί. Διὰ περιπτώσεις ὅμως προσδιορισμοῦ ἵχνῶν θειικῶν ἀνιόντων ἡ διήθησις πρέπει νὰ γίνη τὴν ἐπομένην ἡμέραν τῆς καταβυθίσεως. 'Η διήθησις γίνεται δι' ἡθμοῦ σκληροῦ (κυανῆς ταινίας), ἡ δὲ μεταφορὰ καὶ πλύσις τοῦ ίζηματος διὰ θερμοῦ ὕδατος. Τὸ πέρας τῆς πλύσεως διαπιστώνεται διὰ τῆς ἀπουσίας χλωριόντων εἰς τὸ ἔκ ταύτης διήθημα [ἀνίχνευσιν χλωριόντων, παράγρ. 16 · 7 (β)]. Τὸ ίζημα ξηραίνεται, ἔκτεφροῦται καὶ τελικῶς πυροῦται εἰς λύχνον Teclu [παράγρ. 20 · 3 (δ)]. Κατὰ τὴν πύρωσιν τὸ χωνευτήριον κρατεῖται ἀνοικτὸν καὶ κεκλιμένον. Τὸ ίζημα ζυγίζεται ὡς θειικὸν βάριον, βάσει δὲ τοῦ ἀντιστοίχου συντελεστοῦ ὑπολογίζονται τὰ θειικὰ ἀνιόντα.

**Σημ. 1.** 'Ο αὐτός, ἀνωτέρω περιγραφείς, τρόπος προσδιορισμοῦ ἐφαρμόζεται καὶ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν κατιόντων βαρίου Ba<sup>2+</sup>, ἢν ὡς ἀντιδραστήριον χρησιμοποιηθῇ θερμὸν ἀραιὸν θειικὸν δξὺν εἰς μικρὰν περίσσειαν.

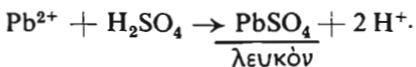
**Σημ. 2.** 'Ο κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον προσδιορισμὸς θειικῶν ἀνιόντων δύναται νὰ γίνη παρουσία καὶ δισθενῶν μεταλλοκατιόντων. Παρουσία δμως τοιούτων τρισθενῶν, π.χ. Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, ἐπιβάλλεται προηγουμένως διαχωρισμὸς αὐτῶν, δ ὅποιος γίνεται καταβυθίζομένων αὐτῶν ὡς ὑδροξειδίων δι' ἀμμωνίας, δπως ἀκριβῶς περιγράφεται κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν κατιόντων ἀργιλίου [παράγρ. 20 · 4 (α)]. Εἰς τὸ μετά τὴν διήθησιν αὐτῶν διήθημα μετὰ ἐλαφρὰν δξίνισιν δι' ὑδροχλωρικοῦ δξέος καταβυθίζονται τὰ θειικὰ ἀνιόντα, ὡς ἀνωτέρω περιεγράφη.

**Σημ. 3.** 'Ο ἀνωτέρω προσδιορισμὸς τῶν θειικῶν ἀνιόντων παρουσιάζει μέγα ἐνδιαφέρον, διότι ἐκτὸς αὐτῶν τόσον τὰ θειοῖόντα, S<sup>2-</sup>, δσον καὶ αἱ λοιπαὶ ἐνώσεις αἱ περιέχουσαι θειον μετατρέπονται δι' ειδικῶν ἀντιδράσεων εἰς θειικάς καὶ προσδιορίζονται τελικῶς διὰ τῆς Iδίας μεθόδου.

γ) Σταθμικὸς προσδιορισμὸς κατιόντων μολύβδου.

'Αρχή: Τὰ κατιόντα μολύβδου καταβυθίζονται διὰ θειικοῦ δξέος ὑπὸ μορφὴν λευκοῦ ίζηματος ἐκ θειικοῦ μολύβδου, PbSO<sub>4</sub>, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

1. Χρησιμοποιεῖται διάλυμα 5 ἢ 10 % BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.



Τὸ ἴζημα διηθεῖται, πυροῦται καὶ ζυγίζεται.

Ἐκτέλεσις: Εἰς τὸ διάλυμα τὸ περιέχον τὸ πολὺ μέχρι 0,15 g κατιόντων μολύβδου προστίθεται περίσσεια θειικοῦ δξέος (συγκεκριμένως 6 ἔως 10 ml πυκνοῦ θειικοῦ δξέος ε.β. 1,84 ἀραιώντα προηγουμένως διὰ προσθήκης αὐτῶν εἰς ἵσον περίπου ὅγκου ὑδατος) καὶ ἔξατμιζεται τὸ διάλυμα ἐπὶ ἀτμολούτρου, ἔως ὃτου ἀπομείνῃ μόνον περίπου ὁ ὅγκος τοῦ προστεθέντος πυκνοῦ θειικοῦ δξέος. Κατόπιν συνεχίζεται ἡ ἔξατμισις μετὰ προσοχῆς, τοῦ ποτηρίου τοποθετουμένου ἐπὶ ἀερολούτρου (παράγρ. 7·4), ἔως ὃτου ἀρχίσῃ σαφῆς ἡ ἔκλυσις λευκῶν πυκνῶν πνιγηρῶν καπνῶν ἐκ τριοχείδiou τοῦ θείου,  $\text{SO}_3$ , λόγω ἐνάρξεως διασπάσεως τῆς περισσείας τοῦ θειικοῦ δξέος.

'Αφίνεται τότε τὸ διάλυμα πρὸς ψῦξιν καὶ κατόπιν ἀραιοῦται μετὰ προσοχῆς δι' ὑδατος, τὸ δποῖον προστίθεται κατὰ μῆκος τῶν τοιχωμάτων τοῦ ποτηρίου μέχρις ὅγκου περίπου 200 ml, δπότε ἀποβάλλεται τὸ λευκὸν ἴζημα ἐκ  $\text{PbSO}_4$ . Μετὰ παραμονὴν μερικῶν ὥρων διηθεῖται τὸ ἴζημα διὰ προεζυγισμένου χωνευτηρίου Gooch [παράγρ. 10·4(δ)], πλύνεται μετὰ τὴν μεταφοράν του εἰς τὸ χωνευτήριον ἐπὶ περίπου 10 φορᾶς διὰ διαλύματος θειικοῦ δξέος 5 % καὶ τέλος 1 φορὰν διὰ μείγματος οίνοπνεύματος καὶ ὑδατος ὑπὸ ἀναλογίαν ὅγκων 1 : 1.

Τὸ χωνευτήριον μετὰ τὴν ξήρανσιν εἰς πυριατήριον ἐπὶ 3/4 τῆς ὥρας εἰς  $110^\circ$  ἔως  $120^\circ$  C πυροῦται εἰς δξειδωτικὴν φλόγα Τε-*cili* προστατευμένον διὰ καψιδίου [παράγρ. 20·3(δ)], ἔως ὃτου τὸ ἴζημα, τὸ δποῖον προσωρινῶς ἀμαυροῦται ἐκ τῆς ἀπανθρακώσεως ἐλαχίστων δργανικῶν ούσιῶν τοῦ οίνοπνεύματος, λευκανθῆ ἐκ νέου, πρᾶγμα τὸ δποῖον ἐπιτυγχάνεται λίαν συντόμως (μετὰ δλίγα μόλις λεπτὰ τῆς ὥρας). Μετὰ τὴν ψῦξιν τοῦ χωνευτηρίου εἰς τὸν ξηραντήρα ζυγίζεται καὶ ἐκ τοῦ βάρους τοῦ θειικοῦ μολύβδου,  $\text{PbSO}_4$ , βάσει καὶ τοῦ σχετικοῦ συντελεστοῦ ὑπολογίζονται τὰ κατιόντα τοῦ μολύβδου.

Σημ. 1. Ἐπειδὴ τὸ θειικὸν δξύ μόνον μετὰ τῶν κατιόντων βαρίου καὶ στροντίου (ἐκτὸς τοῦ μολύβδου) παρέχει ἀδιάλυτα ἴζηματα, δ ἀνωτέρω

τρόπος προσδιορισμοῦ τῶν κατιόντων μολύβδου δύναται νὰ γίνῃ καὶ εἰς διαλύματα, εἰς τὰ δποῖα περιέχονται οἰαδήποτε ἔτερα μεταλλοκατιόντα πλὴν βεβαίως τῶν ἀντιστοίχων τοῦ βαρίου καὶ στροντίου.

### δ) Σταθμικὸς προσδιορισμὸς κατιόντων νικελίου.

**Άρχή:** Τὰ κατιόντα τοῦ νικελίου καταβυθίζονται εἰς περιβάλλον ἐλαφρῶς ἀλκαλικὸν ύπό ἀμμωνίας διὰ διαλύματος διμεθυλογλυοξίμης ὑπὸ μορφὴν ἐρυθροῦ ίζηματος ἐκ νικελοδιμεθυλογλυοξίμης,  $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$ , [βλ. χημικὴ ἀντίδρασις, παράγραφον 16·6(β)]. Τὸ ίζημα διηθεῖται, ξηραίνεται καὶ ζυγίζεται.

**Ἐκτέλεσις:** Τὸ ἀραιωμένον καὶ ἐλαφρῶς δξινον ἀπὸ ὑδροχλωρικοῦ δξέος διάλυμα, εἰς τὸ δποῖον δὲν πρέπει νὰ περιέχωνται πλέον τοῦ 0,1 g κατιόντα νικελίου ἀνὰ 200 ml αὐτοῦ, θερμαίνεται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως μέχρι βρασμοῦ καὶ προστίθεται τὸ ἀντίδραστήριον<sup>1</sup> εἰς ποσότητα πενταπλασίαν τῆς θεωρητικῶς ἀπαιτουμένης διὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ νικελίου καὶ κατόπιν διάλυμα ἀμμωνίας μέχρις ἀσθενοῦς ἀλλὰ σαφοῦς ἐπικρατήσεως τῆς δσμῆς της. Τὸ καταπίπτον τότε δγκῶδες ίζημα ἀφίνεται νὰ παραμείνῃ ἐπὶ 1 ἔως 2 ὥρας καὶ κατόπιν διηθεῖται διὰ προεζυγισμένου ὑαλίνου χωνευτηρίου μετὰ πορώδους πυθμένος Νο 3 (ὑαλίνος ἡθμὸς σχ. 10·4 στ.) καὶ πλύνεται διὰ θερμοῦ ὅδατος. Τὸ πέρας τῆς πλύσεως διαπιστώνεται διὰ τῆς ἀπουσίας χλωριόντων εἰς τὸ ἔξ αυτῆς διήθημα [βλέπε ἀνίχνευσιν χλωριόντων, παράγρ. 16·7(β)]. Τὸ χωνευτήριον ξηραίνεται ἐντὸς πυριατηρίου ἐπὶ 3/4 τῆς ὥρας εἰς θερμοκρασίαν 110° ἔως 120° C καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν ζυγίζεται, ἐκ δὲ τοῦ βάρους τοῦ ίζηματος ὑπολογίζεται τὸ νικέλιον βάσει καὶ τοῦ σχετικοῦ συντελεστοῦ.

**Σημ. 1.** Ό ἀνωτέρω προσδιορισμὸς δύναται νὰ γίνῃ παρουσία καὶ ἄλλων μεταλλοκατιόντων, ως κοβαλτίου,  $Co^{2+}$ , σιδήρου,  $Fe^{3+}$  κ. ἄ., μετὰ προσθήκην εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα τρυγικοῦ δξέος. Τότε τὰ λοιπὰ μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν μετὰ τῶν τρυγικῶν ἀνιόντων σύμπλοκα ἀλατα καὶ δὲν καταπίπτουν ως ίζηματα κατὰ τὴν προσθήκην τῆς ἀμμωνίας, δπότε διὰ τῆς προσθήκης τῆς διμεθυλογλυοξίμης καταπίπτουν μόνον τὰ κατιόντα νικελίου.

1. Ός ἀντιδραστήριον χρησιμοποιεῖται οἰνοπνευματικὸν διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης 1 %. Ή διμεθυλογλυοξίμη, λευκὴ κόνις, διαλύεται εύκόλως εἰς τὸ οἰνόπνευμα δι' ἐλαφρᾶς θερμάνσεως ἐπὶ ἀτμολούτρου.

## 'Ογκομετρικοὶ προσδιορισμοὶ

'Η δύγκομετρία περιλαμβάνει σημαντικάς μεθόδους προσδιορισμοῦ συστατικῶν ἐνὸς διαλύματος, ἀποτελεῖ δὲ ἐνα τῶν σπουδαιοτέρων τομέων τῆς ποσοτικῆς ἀναλύσεως. Καὶ τοῦτο τόσον διὰ τὴν ἀκρίβειαν τῶν διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς προσδιορισμῶν ὅσον καὶ διὰ τὴν εὔκολίαν τῶν χειρισμῶν καὶ τὴν ταχύτητα διὰ τῆς ὁποίας λαμβάνονται τὰ ἀποτελέσματα.

Οὕτω διὰ συστατικὰ δυνάμενα νὰ προσδιορισθοῦν τόσον σταθμικῶς, ὅσον καὶ δύγκομετρικῶς, προτιμῶνται οἱ δύγκομετρικοὶ προσδιορισμοί. Δὲν εἰναι ὅμως δυνατὸν νὰ ἐφαρμοσθοῦν αἱ δύγκομετρικαὶ μέθοδοι παρὰ μόνον δι' ὥρισμένας κατηγορίας ἀντιδράσεων, ὡστε διὰ πολλὰς περιπτώσεις, ὡς τὰ ἀναφερθέντα εἰς παράγραφον 20·4 χαρακτηριστικὰ παραδείγματα, αἱ σταθμικαὶ μέθοδοι εὑρίσκουν ἀκόμη ἐφαρμογὴν εἰς τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν.

Αἱ δύγκομετρικαὶ μέθοδοι βασίζονται ἐπὶ ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται χώραν ποσοτικῶς καὶ ταχέως. Κατ' αὐτὰς μετρεῖται ὁ δύκος τοῦ ἀντιδραστηρίου, ἀκριβῶς γνωστῆς περιεκτικότητος, ὁ ἀπαιτούμενος διὰ νὰ ἀχθῇ εἰς πέρας ἐκάστη τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν. Πολλοὶ τρόποι χρησιμοποιοῦνται, διὰ τῶν ὁποίων γίνεται καταφανὲς τὸ πέρας τῶν ἀντιδράσεων, ἔκαστος δὲ ἐξ αὐτῶν ἐφαρμόζεται ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως. Οὕτως ἡ ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος ἡ ἡ ἐπικράτησις τοῦ χρώματος ἐγχρώμων ἀντιδραστηρίων ἡ ἡ ἔναρξις σχηματισμοῦ ιζήματος ἡ καὶ ἀντιθέτως ἡ διάλυσις ιζήματος εἶναι μέσα, διὰ τῶν ὁποίων ἀναγνωρίζεται τὸ πέρας ὥρισμένων ἀντιδράσεων.

Εἰς ἄλλας περιπτώσεις εἰναι ἀναγκαία ἡ προσθήκη ἄλλου σώματος, διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὁποίου, ὅταν περατωθῇ ἡ βασικὴ ἀντιδρασις, δημιουργεῖται νέα μετὰ τῆς περισσείας τοῦ ἀντιδραστηρίου, ἡ ὁποία καθίσταται ἐμφανῆς συνήθως δι' ἀλλαγῆς χρώματος. Τὰ σώματα αὐτά, τὰ ὁποῖα προστιθέμενα κατὰ μίαν ἀντιδρασιν δεικνύουν τὸ πέρας αὐτῆς, καλοῦνται δείκται.

Τὰ χρησιμοποιούμενα ἀντιδραστήρια ἀκριβοῦς περιεκτικότητος εἰναι διαλύματα ώρισμένης κανονικότητος [παράγρ. 9. 2(στ)] ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον δὲ δεκατοκανονικά. Εἰς μερικὰς περιπτώσεις χρησιμοποιοῦνται καὶ διαλύματα μοριακὰ [παράγρ. 9. 2(ε)] ὡς καὶ ἐμπειρικὰ [παράγρ 9. 2(ζ)].

Ἄπαραίτητα βασικὰ δργανα διὰ τοὺς δγκομετρικοὺς προσδιορισμοὺς εἰναι αἱ προχοῖδες, τὰ σιφώνια, αἱ δγκομετρικαὶ φιάλαι κ.λπ. (τὰ διάφορα εἰδη ὡς καὶ ἡ ἀκριβής καὶ δρθὴ χρῆσις ἐνὸς ἐκάστου ἔξ αὐτῶν ἀναφέρονται ἐν πάσῃ λεπτομερείᾳ εἰς τὸ Κεφάλαιον 4). Εἰναι δὲ ἡ πλήρης γνῶσις τῶν δργάνων καὶ τοῦ χειρισμοῦ των ἀπαραίτητος προϋπόθεσις διὰ τὴν εἰς τὰς δγκομετρικὰς ἀναλύσεις ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν ἀποτελεσμάτων.

Οἱ δγκομετρικοὶ προσδιορισμοὶ ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὅποιαι λαμβάνουν χώραν κατ' αὐτούς, διακρίνονται εἰς :

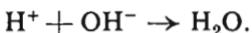
- 1) Ὁξυμετρικούς καὶ ἀλκαλιμετρικούς.
- 2) Ὁξειδοαναγωγικούς.
- 3) Προσδιορισμούς διὰ καταβυθίσεως.
- 4) Συμπλοκομετρικούς.

## ΚΕΦΑΛΛΙΟΝ 22

### ΟΞΥΜΕΤΡΙΑ - ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΡΙΑ

#### 22 · 1 Βασικαὶ ἀρχαὶ - Δεῖκται.

Οἱ δξυμετρικοὶ καὶ ἀλκαλιμετρικοὶ προσδιορισμοὶ ἀφοροῦν εἰς προσδιορισμὸν βάσεων διὰ διαλυμάτων δξέων γνωστῆς περιεκτικότητος (δξυμετρία) καὶ ἀντιστρόφως δξέων διὰ διαλυμάτων βάσεων γνωστῆς ἐπίστης περιεκτικότητος (ἀλκαλιμετρία), βασίζονται δὲ εἰς τὴν ἔξουδετέρωσιν τῶν μὲν ὑπὸ τῶν δέ<sup>1</sup>. Ἡ ἀντίδρασις, ἡ δποία λαμβάνει τότε χώραν, συνίσταται εἰς τὴν ἀλληλεπιδρασιν τῶν κατιόντων ὑδρογόνου, H<sup>+</sup>, κοινοῦ συστατικοῦ τῶν δξέων ἐπὶ τῶν ἀνιόντων ὑδροξυλίου, OH<sup>-</sup>, κοινοῦ συστατικοῦ τῶν βάσεων, ἔξουδετερουμένων ὀμοιβαίως τῶν ἡλεκτρικῶν αὐτῶν φορτίων ὑπὸ σχηματισμὸν ἡλεκτρικῶς ούδετέρους ὑδατος κατὰ τὸ σχῆμα:



Δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν ἔξουδετέρωσιν δὲν πραγματοποιεῖται οὔτε μεταβολὴ χρώματος οὔτε σχηματισμὸς ἢ διάλυσις ιζήματος, τὸ πέρας αὐτῆς γίνεται καταφανὲς διὰ προσθήκης ἐνὸς δείκτου<sup>2</sup>. Ὡς δεῖκται διὰ τὴν δξυμετρίαν καὶ ἀλκαλιμετρίαν χρησιμοποιοῦνται ὁργανικαὶ χρωστικαὶ ούσιαι, τεχνηταὶ ἢ καὶ φυτικαὶ, τῶν δποίων δ χρωματισμὸς ἔξαρταται ἐκ τῆς δξίνης, ούδετέρας ἢ βασικῆς ἀντιδράσεως τοῦ διαλύματος. Οἱ κυριώτεροι διὰ τὴν δξυμετρίαν καὶ ἀλκαλιμετρίαν δεῖκται, μετὰ τοῦ χρώματος αὐτῶν εἰς ἕκαστον ἐκ τῶν ἀνωτέρω περιβαλλόντων ὡς καὶ τοῦ τρόπου παρασκευῆς καὶ χρήσεώς των ἀναγράφονται εἰς τὸν Πίνακα 22 · 1 · 1.

1. Κατὰ ἄλλην ἀποψιν δίδεται καὶ δ ἀντίθετος δρισμός, κατὰ τὸν δποίον διὰ τῆς δξυμετρίας προσδιορίζονται τὰ δξέα καὶ διὰ τῆς ἀλκαλιμετρίας, αἱ βάσεις.

2. Τὸ πέρας τῆς ἔξουδετερώσεως δύναται νὰ καθορισθῇ καὶ ἡλεκτρομετρικῶς.

**Κυριώτεροι δείκται δξιεπέμψιας - διάκλιματά**

Δεῖκτα

Δεικταί				
	'Ηλιασθινή μετά ίνδικού	Φαινοφθαλείη	'Ερυθρόν τοῦ μεθυλίου	
'Ερυθρόν οὐβέτερον άλκαλικὸν εἰς τεπιφάγον δέκτου	'Ιδεας 'Ασθενῶς τεφρόχρουν ἢ ἄχρουν Πράσινον Κίτρινον	'Αχρουν 'Αχρουν 'Εντόνως ἐρυθρὸν	'Ερυθροῖδες Κίτρινον	1
Παρασκευὴ δείκτου	'Υδατικὸν διάλυμα 1 %		Διέλυμα εἰς οινό- πνευμα 1 %	Διέλυμα εἰς οινό- πνευμα 0,2 %
Πισσότης δείκτου δημιουργεὶν διὰ χρωματισμὸν 100 ml διαλυμάτος	2 σταγόνες Περίπου 15 εώς 16 σταγόνας	1 εώς 2 σταγόνες	2 εώς 3 σταγόνες	
Καταλληλότης τοῦ δείκτου διὰ τρήτσεις	'Ισχυρῶν δέξεων, Ισχυρῶν δέξεων καὶ δασθενῶν δέξεων υἷον βάσεων	'Ασθενῶν δέξεων καὶ δασθενῶν δέξεων καὶ δασθενῶν βάσεων	'Ασθενῶν δέξεων καὶ βάσεων δέξεων καὶ δασθενῶν βάσεων υἷον βάσεων	'Ασθενῶν βάσεων καὶ βάσεων δέξεων καὶ δασθενῶν βάσεων υἷον βάσεων

### **Ἐργαστηριακαὶ Ἀσκήσεις Χημείας**

15



Πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς μετρήσεως, εἰς ὡρισμένον δύκον τοῦ ὑπὸ ἔξετασιν διαλύματος, συνήθως 100 ml<sup>1</sup>, λαμβανομένου ἀκριβῶς διὰ σιφωνίου ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, συνήθως 500 ml, προστίθενται αἱ ἀπαραίτητοι σταγόνες τοῦ δείκτου καὶ κατόπιν διὰ προχοῖδος ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν (διὰ περιστροφῆς τῆς κωνικῆς φιάλης) προστίθεται κατὰ μικρὰς δόσεις τὸ γνωστῆς περιεκτικότητος ἀντιδραστήριον, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον N/10, ἕως ὅτου τὸ χρῶμα τοῦ δείκτου ἐμφανίσῃ τὸ πέρας τῆς ἔξουδετερώσεως (οὐδετέραν ἀντίδρασιν). Ἐκ τοῦ δύκου τοῦ πρὸς ἔξουδετέρωσιν καταναλωθέντος ἀντιδραστηρίου γνωστῆς περιεκτικότητος, ὁ ὅποιος μετρεῖται εἰς τὴν προχοῖδα, ὑπολογίζεται βάσει τῆς κανονικότητος τῶν διαλυμάτων [παράγρ. 9·2(στ)]] ἡ προσδιορίζομένη βάσις ἢ δξύ.

"Αν π.χ. κατηναλώθησαν διὰ τὴν ἔξουδετερωσιν ἐνὸς διαλύματος βάσεως αἱ ml διαλύματος N/10 HCl, πρέπει ἐντὸς τῆς κωνικῆς φιάλης νὰ περιέχεται ποσότης βάσεως ἵσοδύναμος πρὸς τὸ καταναλωθὲν δξύ, ἥτοι ἵση πρὸς τὴν περιεχομένην εἰς αἱ ml διαλύματος N/10 αὐτῆς. Οὔτως, ἀν ἡ βάσις ἥτο NaOH, ἡ ὅποια ἔχει M.B. 40 (M.B. = μοριακὸν βάρος), τότε τὸ N/10 διάλυμα αὐτῆς θὰ περιέχῃ 4 g εἰς 1 λίτρον ἢ 1000 ml, ἥτοι 0,004 g ἀνὰ ml. "Αρα ἐντὸς τῆς κωνικῆς φιάλης θὰ περιείχετο ποσότης NaOH ἵση πρὸς 0,004 αἱ g.

"Αν πάλιν ἀντὶ τοῦ NaOH περιεῖχεν ἡ κωνικὴ φιάλη διάλυμα Ba(OH)<sub>2</sub>(M.B. 171,36), τὸ κανονικὸν (N) διάλυμα αὐτοῦ θὰ περιέχῃ  $\frac{171,36}{2}$  g [παράγρ. 9·2(στ) 2], τὸ δὲ N/10 διάλυμα αὐτοῦ θὰ περιέχῃ  $\frac{171,36}{2 \times 10} = 8,568$  g εἰς 1 λίτρον ἢ 0,008568 g ἀνὰ ml. "Αρα ἡ περιεχομένη ἐντὸς τῆς κωνικῆς φιάλης ποσότης Ba(OH)<sub>2</sub>, θὰ είναι 0,008568 αἱ g.

Δι' ἀναλόγου συλλογισμοῦ ὑπολογίζονται καὶ τὰ δξέα. Οὔτως, ἀν κατὰ τὴν μέτρησιν ἐνὸς δξέος καταναλωθοῦν βἱ ml διαλύματος N/10 βάσεως (NaOH ἢ KOH), ἡ περιεχομένη ἐντὸς τῆς κωνικῆς φιάλης ποσότης δξέος θὰ είναι ἵση πρὸς τὴν περιεχομένην εἰς βἱ ml διαλύματος N/10 αὐτοῦ. "Ωστε, ἀν τὸ δξὺ είναι HCl (M.B. 36,5), τὸ N/10 διάλυμα αὐτοῦ θὰ περιέχῃ  $\frac{36,5}{10}$  g HCl εἰς 1 λίτρον ἢ 0,00365 g ἀνὰ ml, δπότε τὸ προσδιορισθὲν ὄδροχλωρικὸν δξὺ θὰ είναι 0,00365 βἱ g. "Αν τώρα ἀντὶ τοῦ HCl ἡ κωνικὴ φιάλη περιεῖχε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

1. 'Εὰν ληφθῇ μικρότερος (50, 25 ἢ καὶ δλιγώτερα ml) ἀραιοῦνται δι' ὄδατος περίπου εἰς τὰ 100 ml, ὥστε ἡ μέτρησις νὰ γίνεται πάντοτε μὲ τὴν αὐτὴν ἀναλογίαν δείκτου.

(M. B. 98), τοῦ δποίου τὸ N/10 διάλυμα περιέχει  $\frac{98}{2 \times 10} = 4,9$  g εἰς 1 λίτρον ἢ 0,0049 g ἀνὰ ml αὐτοῦ, ἡ κωνικὴ φιάλη θὰ περιέχῃ 0,0049 β g θειικοῦ δέξεος κ.ο.κ.

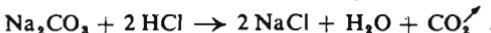
## 22·2 Παρασκευή N/1 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δέξεος.

Ως εἰς τὸν Πίνακα 9·2·4 [παράγρ. 9·2 (στ.)] ἀναγράφεται, τὸ κανονικὸν (N/1) διάλυμα ύδροχλωρικοῦ δέξεος πρέπει νὰ περιέχῃ 36,47 g αὐτοῦ εἰς 1 λίτρον διαλύματος. Ἀν π.χ. διατίθεται πυκνὸν διάλυμα ύδροχλωρικοῦ δέξεος ε.β. 1,19, δπότε ἡ περιεκτικότης αὐτοῦ εἰναι ἀκριβῶς 38,32 % κατὰ βάρος<sup>1</sup>, τότε τὰ ἀνωτέρω 36,47 g τοῦ καθαροῦ HCl θὰ περιέχωνται εἰς  $\frac{36,47 \times 100}{38,32}$  g

ἢ εἰς  $\frac{36,47 \times 100}{38,32 \times 1,19} = 79,98$  ml τοῦ πυκνοῦ δέξεος, τὸ δποῖον διατίθεται.

Οὕτω πρὸς παρασκευὴν τοῦ κανονικοῦ διαλύματος τοῦ ύδροχλωρικοῦ δέξεος, μετροῦνται 80 ἔως 82 ml ἐκ τοῦ διατιθέμενου πυκνοῦ δέξεος δι' ὅγκομετρικοῦ κυλίνδρου, τίθενται ἐντὸς ὅγκομετρικῆς φιάλης τοῦ 1 L καὶ ἀραιοῦνται ὑπὸ σύγχρονον ἀνάδευσιν δι' ὕδατος μέχρι τῆς χαραγῆς, πωματίζεται ἡ φιάλη, ἀναστρέφεται καὶ ἀνακινεῖται καλῶς. Τὸ παρασκευασθὲν οὕτω διάλυμα τοῦ δέξεος εἰναι περίπου N/1. Διὰ τὴν ἀκριβῆ εὑρεσιν τῆς περιεκτικότητος εἰναι ἀνάγκη νὰ ὑποβληθῇ τοῦτο εἰς ίδιαιτέραν ἀνάλυσιν.

Πρὸς τοῦτο ζυγίζονται ἐπακριβῶς εἰς φιαλίδιον ζυγίσεως 1 ἔως 1,5 g ἀνύδρου ἀνθρακικοῦ νατρίου, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ἀπολύτως καθαροῦ, προξηρανθέντος εἰς 260° C ἐντὸς πυριατηρίου, διαλύονται δι' ὕδατος ἐντὸς κωνικῆς φιάλης 300 ἢ 500 ml τῇ βοηθείᾳ καὶ μικροῦ χωνίου καὶ τὸ διάλυμα ἀραιοῦνται δι' ὕδατος εἰς δγκον περίπου 100 ml. Εἰς αὐτὰ προστίθενται 2 σταγόνες δείκτου ἡλιανθίνης καὶ κατόπιν διὰ τῆς προχοίδος τὸ πρὸς μέτρησιν δξὺ μέχρις ἔξουδετερώσεως τοῦ διαλύματος τοῦ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ἡ δποία γίνεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἔξουδετερώσεως τὸ χρῶμα τοῦ δείκτου καὶ τοῦ δλου φυσικὰ διαλύματος ἀπὸ κίτρινον γίνεται πορτοκαλόχρουν, ἀρκεὶ δὲ μία ἐπὶ πλέον σταγών τοῦ δέξεος ἐκ τῆς προχοίδος διὰ νὰ χρωματισθῇ τὸ διάλυμα σαφῶς ἐρυθρόν.

Ἐστω διτὶ κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀνάλυσιν ἔζυγίσθησαν καὶ διελύθησαν εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην ἀκριβῶς 1,3515 g ἀνύδρου ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ διτὶ κατὰ τὴν μέτρησιν κατηγαλώθησαν 25,35 ml ἐκ τοῦ παρασκευασθέντος δέξεος.

1. Ἡ ἀκριβής περιεκτικότης κατὰ βάρος τῶν διαφόρων διαλυμάτων ύδροχλωρικοῦ δέξεος, ὡς καὶ τῶν δέξεων νιτρικοῦ καὶ θειικοῦ, ἀκόμη δὲ καὶ τῆς ἀμμωνίας, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὰ ε.β. τῶν διαφόρων διαλυμάτων ἐνδὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν ἀναγράφεται εἰς ειδικοὺς πίνακας εἰς δλα τὰ σχετικὰ βιβλία,

Διά τοῦ ως ἄνω διαλυθέντος ἀνθρακικοῦ νατρίου δύναται νὰ παρασκευασθοῦν ἐπακριβῶς  $\frac{1,3515}{0,053} = 25,50 \text{ ml}$  διαλύματος N/1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , διότι τὸ M.B. τοῦ

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  εἶναι 106, τὸ δὲ N/1 διάλυμα αὐτοῦ θὰ περιέχῃ  $\frac{106}{2} = 53 \text{ g}$  εἰς 1 L ἢ 0,053 g ἀνὰ ml [παράγρ. 9 · 2 (στ.)].

Ἄρα ἵσος πρὸς αὐτὸν δύκος (25,50 ml) ἔπειτε νὰ καταναλωθῇ ἐκ τοῦ δξέος, ἀν τὸ τελευταῖον ἥτο ἀκριβῶς N/1. Ἐπειδὴ δικαίως κατηγοριαὶ θητησαν 25,35 ml, δηλαδὴ δλίγωτερα τῶν 25,50, σημαίνει διτὶ τὸ δξὺ εἶναι δλίγον πυκνότερον τοῦ θεωρητικῶν κανονικοῦ διαλύματος αὐτοῦ. Τότε ύπολογίζεται εἰς συντελεστής, δ ὅποιος καλεῖται συντελεστής διορθώσεως (Σ.Δ.) τοῦ διαλύματος, ἐπὶ τὸν ὅποιον πολλαπλασιάζεται τὰ εἰς ἑκάστην ἀνάλυσιν καταναλισκόμενα ml τοῦ δξέος αὐτοῦ παρέχουν ἀκριβῶς τὸν θεωρητικὸν δύκον τοῦ δξέος, δ ὅποιος θὰ κατηγοριαὶσκετο, ἐὰν ἥτο ἀκριβῶς διάλυμα N/1. Ο Σ.Δ. αὐτὸς εὑρίσκεται ἀπλούστατα ἐκ τῆς σχέσεως :

Τὰ 25,35 ml τοῦ δξέος ἀντιστοιχοῦν πρὸς 25,50 ml ἀκριβῶς N/1 διαλύματος HCl τὸ 1 ml τοῦ δξέος ἀντιστοιχεῖ πρὸς x ml                  » N/1                  »

$$\text{ἐκ τῆς δποίας προκύπτει διτὶ x (ἥτο δ Σ.Δ.)} = \frac{25,50}{25,35} = 1,00592.$$

Π.χ. τὰ 25,35  $\times$  1,00592 = 25,50 ml ἀκριβῶς N/1 διαλύματος HCl κ.ο.κ.

Ο προσδιορισμὸς τοῦ Σ.Δ., γίνεται εἰς δλα διαλύματα, διὰ τῶν δποίων γίνονται αἱ μετρήσεις εἰς τὴν δγκομετρίαν καὶ λέγεται προσδιορισμὸς τοῦ τίτλου τῶν διαλυμάτων ἢ τιτλοδότησις αὐτῶν. Κατὰ τὴν τιτλοδότησιν πρέπει νὰ προσδιορίζεται καὶ ἡ θερμοκρασία τῶν τιτλοδοτουμένων διαλυμάτων διὰ θερμομέτρου, ὥστε, ἀν χρησιμοποιηθῇ ἐν διάλυμα αὐτοῦ τοῦ εἰδούς διαφορετικῆς θερμοκρασίας (π.χ. εἰς ἀλλην ἐποχὴν τοῦ ἔτους), νὰ γίνη σχετικὴ διόρθωσις τοῦ δύκου τοῦ διαλύματος, δ ὅποιος βεβαίως εἶναι τώρα διαφορετικὸς τοῦ εὐρεθέντος κατὰ τὴν ἐποχὴν τῆς μετρήσεως. Διὰ τὴν διόρθωσιν αὐτὴν τοῦ δύκου ἀνὰ βαθμὸν θερμοκρασίας δίδεται σχετικὸς Πίνακας εἰς τὸ τέλος τοῦ βιβλίου (Πίνακ ΙΙΙ, παράρτημα Πινάκων).

Σημ. Ἡ τιτλοδότησις, ἡδη ἀνεγράφη, εἶναι ἀπαραίτητος εἰς δλα τὰ διαλύματα, διὰ τῶν δποίων γίνονται οἱ δγκομετρικοὶ προσδιορισμοί. Πρὸς ἀποφυγὴν κόπου καὶ χρόνου διὰ τὴν ἀνάλυσιν πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ τίτλου τῶν διαλυμάτων, ἡδη διατίθενται εἰς τὸ ἐμπόριον εἰς εἰδικὰς φύσιγγας ἔτοιμα ἐπακριβῶς ζυγισμένα ἀντιδραστήρια εἴτε εἰς πυκνὰ διαλύματα εἴτε εἰς στερεάς ἐνώσεις, τὰ δποία διαλυόμενα ἐντὸς δγκομετρικῆς φιάλης τοῦ 1 L καὶ ἀραιούμενα ἀκριβῶς μέχρι τῆς χαραγῆς, παρέχουν μετὰ τὸν πωματισμὸν τῆς δγκομετρικῆς φιάλης καὶ τὴν καλήν ἀνάμειξιν τοῦ διαλύματος ἀκριβῶς κανονικὰ ἡ δεκατοκανονικὰ διαλύματα (δηλ. μὲ Σ.Δ. = 1,00000). Τὰ ἀντιδραστήρια αὐτά, τὰ δποία παρέχουν κατ' εὐθεῖαν τιτλοδοτημένα διαλύματα, ὑπὸ τοῦ ἐργοστασίου Merck δνομάζονται Titrisol καὶ ὑπὸ τοῦ ἐργοστασίου Riedel de Haen δνομάζονται Fixanal.



### 22·3 Παρασκευή N/10 διαλύματος ύδροχλωρικού δέξεος.

Πρός τοῦτο 100 ml N/1 διαλύματος HCl διὰ σιφωνίου λαμβανόμενα φέρονται ἐντὸς δγκομετρικῆς φιάλης 1 L, ἀραιοῦνται μέχρι τῆς χαραγῆς δι' ὑδατος καὶ ἡ φιάλη πωματίζεται καὶ ἀνακινεῖται καλῶς. Ἡ τιτλοδότησις τοῦ οὕτω παρασκευασθέντος N/10 διαλύματος δέξεος γίνεται κατὰ τὸν ἴδιον ὡς καὶ διὰ τὸ N/1 τρόπον, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἐντὸς τῆς κωνικῆς φιάλης διαλύεται τὸ  $\frac{1}{10}$  περίπου τῆς ἀνύδρου σόδας,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ἡ δόποια χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν τιτλοδότησιν τοῦ N/1 διαλύματος HCl, ἥτοι περίπου 0,15 g, ὡς δείκτης δὲ χρησιμοποιεῖται ἡ ἡλιανθίνη μετὰ ίνδικοῦ.

Διὰ τὴν ἀκριβεστέραν μέτρησιν συνιστᾶται νὰ ζυγισθοῦν ἐπακριβῶς πάλιν περὶ τὰ 1,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , νὰ διαλυθοῦν εἰς δγκομετρικήν φιάλην τῶν 500 ml καὶ μετὰ τὴν ἀραίωσιν μέχρι τῆς χαραγῆς, ἀνάμειξιν κ.λπ. νὰ ληφθοῦν ἐξ αὐτῶν διὰ σιφωνίου 50 ml εἰς τὴν κωνικήν φιάλην, διόπτε θὰ περιέχεται ἐκεῖ τὸ  $\frac{1}{10}$  τῆς ζυγισθείσης ποσότητος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\tauὰ - \frac{50}{500} = \frac{1}{10}$ ).

Διὰ μεγαλυτέραν ἀκριβειαν ἡ τιτλοδότησις γίνεται δύο φοράς, εἰς δλλα 50 ml ἐκ τῆς δγκομετρικῆς φιάλης τῶν 500 ml, λαμβάνεται δὲ ὡς καταναλωθεῖς δγκος ἀντιδραστηρίου δέ μέσος δρος τῶν δύο μετρήσεων, αἱ δόποιαι δὲν πρέπει δμως νὰ διαφέρουν μεταξὺ των πλέον τῆς 1 ἢ 2 σταγάδων (0,05 ἔως 0,10 ml, ἀλλως, ἡ τιτλοδότησις ἐπαναλαμβάνεται).

‘Ο ύπολογισμὸς τοῦ Σ. Δ. γίνεται κατ’ ἀνάλογον ὡς καὶ εἰς τὸ N/1 τρόπον (παράγρ. 22·2).

### 22·4 Παρασκευή N/10 διαλύματος ύδροξειδίου του νατρίου (ή καλίου).

Ζυγίζονται εἰς τὸν φαρμακευτικὸν ζυγὸν περὶ τὰ 5,2 ἔως 5,5 g στερεοῦ ύδροξειδίου τοῦ νατρίου ἢ 6,5 g εἰς τὴν περίπτωσιν ύδροξειδίου τοῦ καλίου, δηλαδὴ δλίγον περισσότερον τοῦ θεωρητικῶς ἀπαιτουμένου<sup>1</sup> δι' 1 L N/10 διαλύματος, τίθενται ἐντὸς μικροῦ ποτηρίου ζέσεως, ἐκπλύνεται ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἀντι-

1. 1 L διαλύματος N/10 NaOH (M. B. 40,0, περιέχει ἐν διαλύσει  $\frac{40}{10} = 4,0$  g αὐτοῦ. 1 δὲ L διαλύματος N/10 KOH (M.B. 56,02), περιέχει ἐν διαλύσει  $\frac{56,02}{10} = 5,602$  g αὐτοῦ.

δραστηρίου διὰ προσθήκης μικροῦ δγκου ὑδατος καὶ ἀποχύσεως ἐν συνεχείᾳ αὐτοῦ. Οὕτως, ἀπομακρύνονται τὸ ἀνθρακικὸν νάτριον (ἢ ἀντιστοίχως ἀνθρακικὸν κάλιον), τὸ δόποιον σχηματίζεται εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἐκάστου τῶν ὑδροξειδίων, λόγω τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τῆς ἀτμοσφαίρας. Τὸ ἀπομεῖναν ὑδροξειδίον διαλύεται εἰς ὕδωρ, ἀραιοῦται δὲ κατὰ τὰ γνωστὰ πλέον εἰς 1 L. 'Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνονται διὰ σιφωνίου 25 ml ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, ἀραιοῦνται περίπου ἔως 100 ml, προστίθεται ἡ ἀναγκαία ποσότης δείκτου (ἡλιανθίνης μετὰ ίνδικοῦ) καὶ τιτλοδοτεῖται διὰ τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 HCl, ύπολογιζομένου κατ' ἀνάλογον, ώς καὶ εἰς τὰ προηγούμενα τρόπον τοῦ συντελεστοῦ διορθώσεως τοῦ N/10 διαλύματος τῆς βάσεως.

## 22 · 5 Προσδιορισμὸς καυστικῶν ἄλκαλίων.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν αὐτῶν ζυγίζονται ἀκριβῶς ἐντὸς προεζυγισμένου φιαλίδιου ζυγίσεως περὶ τὰ 4 g διὰ τὴν περίπτωσιν ἀναλύσεως ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου ἢ περὶ τὰ 5,5 g προκειμένου περὶ ὑδροξειδίου τοῦ καλίου, διαλύονται ἐκαστον καὶ ἀραιοῦνται δι' ὕδατος ἐντὸς δγκομετρικῆς φιάλης τοῦ 1 L μέχρι τῆς χαραγῆς. Μετὰ τὴν ἀνάδευσιν λαμβάνονται διὰ σιφωνίου 25 ml ἐκ τοῦ διαλύματος ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, ἀραιοῦνται εἰς περίπου 100 ml καὶ μετρεῖται τὸ ὑδροξειδίον εἰς τὸ διάλυμα αὐτὸ διὰ διαλύματος N/10 ὑδροχλωρικοῦ δέξιος, ώς ἀκριβῶς γίνεται κατὰ τὴν τιτλοδότησιν τοῦ N/10 διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου (παράγρ. 22 · 4).

"Ἐκαστον ml ἀκριβῶς N/10 HCl ἔξουδετερώνει :

0,00400 g ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου ἢ

0,00561 g       »       »       καλίου.

## 22 · 6 'Υπολογισμὸς ἀποτελέσματος εἰς δγκομετρικὰς ἀναλύσεις.

Διὰ πολλαπλασιασμοῦ τῶν καταναλισκομένων ml τοῦ ἀντιδραστηρίου ἐπὶ τὸ ποσοστὸν τῆς ούσίας εἰς g, ἐπὶ τοῦ δόποιου ποσοστοῦ ἀντιδρᾶ 1 ml τοῦ ἀντιδραστηρίου, εύρισκεται τὸ ποσὸν τῆς ούσίας εἰς τὴν κωνικήν φιάλην. Κατόπιν τοῦτο ἀνάγεται εἰς τὸν δγκον τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος, ἐὰν ἔχῃ ληφθῆ μέρος αὐ-

τοῦ καὶ τέλος τὸ οὔτω ύπολογισθὲν ποσὸν ἀνάγεται ἐπὶ τοῖς % βάσει τῆς ζυγισθείσης ποσότητος.

Πρὸς καλυτέραν κατανόησιν ἔστω τὸ παράδειγμα προσδιορισμοῦ ύδροξειδίου τοῦ νατρίου εἰς ύλικὸν τοῦ ἐμπορίου κατὰ τὸν τρόπον, δ ὅποιος περιγράφεται ἀνωτέρω (παράγρ. 22·5).

Ἐστω διτὶ ζυγίζονται ἀκριβῶς 4,0132 g τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ύλικοῦ, ἀραιοῦνται μετὰ τὴν διάλυσιν εἰς 1 L (1000 ml) καὶ διτὶ διὰ τὰ 25 ml ἐξ αὐτῶν καταναλίσκονται 21,35 ml διαλύματος ἀκριβῶς N/10 HCl (ἥτοι μετὰ τὸν πολλαπλασιασμόν των ἐπὶ τὸν ἀντίστοιχον Σ.Δ.). Εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην ἄρα περιέχονται  $0,0040 \times 21,35$  g NaOH<sup>1</sup>, εἰς δὲ τὸ δλον διάλυμα τοῦ 1 L  $0,0040 \times 21,35 \times \frac{1000}{25} = 3,416$  g NaOH. Αὐτὰ ἐνυπάρχουν εἰς τὰ 4,0132 g τοῦ ἀναλυθέντος ύλικοῦ. Οθεν ἡ ζητουμένη % περιεκτικότης εἶναι :

$$\text{NaOH} = \frac{3,416 \times 100}{4,0132} = 85,12\%.$$

## 22·7 Προσδιορισμὸς ἀνθρακικῶν ἀλκαλίων.

Ο προσδιορισμὸς αὐτὸς γίνεται ἀκριβῶς ὅπως καὶ ἡ τιτλοδότησις τοῦ N/10 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δξέος (παράγρ. 22·3). Κατὰ τὸν ύπολογισμὸν λαμβάνεται ὑπ' ὅψιν διτὶ ἔκαστον ml ἀκριβῶς N/10 HCl διασπᾶ 0,00691 g ἀνθρακικοῦ καλίου, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ἢ 0,0053 g ἀνύδρου ἀνθρακικοῦ νατρίου, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## 22·8 Προσδιορισμὸς παροδικῆς σκληρότητος υδατος<sup>2</sup>.

Εἰς 100 ml υδατος, ἐντὸς κωνικῆς φιάλης προστίθεται ὡς δείκτης ἡ λιανθίνη καὶ μετρεῖται διὰ διαλύματος N/10 ύδροχλωρικοῦ δξέος, ἔως διτοῦ ἡ κιτρίνη χροιὰ αὐτῆς γίνη σαφῶς πορτοκαλόχρους. Πρὸς ύπολογισμὸν δίδεται διτὶ ἔκαστον ml διαλύματος N/10 τοῦ δξέος, διταν ἡ μέτρησις γίνεται ἐπὶ 100 ml υδατος, ἀντιστοιχεῖ πρὸς παροδικὴν σκληρότητα αὐτοῦ ἵσην πρὸς 2,8 d<sup>0</sup><sup>3</sup> ἢ πρὸς 5,0 f<sup>0</sup>.

1. Διότι, ὡς ἔγραφη προηγουμένως (παράγρ. 22·5), 1 ml N/10 διαλύματος HCl ἔχουντερώνει 0,00400 g NaOH.

2. Η σκληρότης αὐτὴ δφείλεται, ὡς γνωστόν, εἰς δξινα ἀνθρακικὰ & λατα ἀσβεστίου καὶ μαγνητίου, τὰ δποια δι' ύδροχλωρικοῦ δξέος διασπῶνται, π.χ.: Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 HCl → CaCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O + 2 CO<sub>2</sub>.

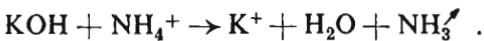
3. f<sup>0</sup> = γερμανικοὶ καὶ d<sup>0</sup> = γαλλικοὶ βαθμοὶ σκληρότητος.

## 22 · 9 Προσδιορισμὸς ἀμμωνίου εἰς ἀμμωνιακὰ ἄλατα.

'Αρχή. Εἰς τὸ διάλυμα τοῦ ἀμμωνιακοῦ ἄλατος προστίθεται περίσσεια διαλύματος βάσεως (π. χ. ὑδροξειδίου τοῦ καλίου), διὰ βρασμοῦ δὲ ἀποστάζει ἡ παραγομένη τότε ἀμμωνία καὶ συλλέγεται εἰς γνωστὸν δγκον N/10 διαλύματος δξέος εύρισκομένου ἐν περισσείᾳ. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀποστάξεως μετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ δξέος διὰ N/10 διαλύματος βάσεως (παράγρ. 22 · 4) καὶ ἐκ τῆς διαφορᾶς ὑπολογίζεται ἡ ἀποσταχθεῖσα ἀμμωνία καὶ τὰ πρὸς αὐτὴν ἀντιστοιχοῦντα κατιόντα ἀμμωνίου.

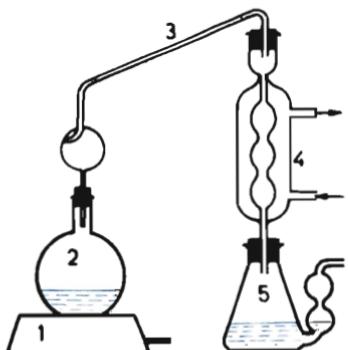
Διαδοχικῶς λαμβάνουν χώραν αἱ κάτωθι ἀντιδράσεις:

Παρασκευὴ καὶ ἀπόσταξις ἀμμωνίας:



Δέσμευσις ἀμμωνίας ὑπὸ N/10 HCl:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Ἐξουδετέρωσις περίσσειας τοῦ δξέος:



Σχ. 22 · 9.

Συσκευὴ ἀποστάξεως ἀμμωνίας:

- 1) Ἡλεκτρικὴ θερμαντικὴ συσκευὴ.
- 2) Σφαιρικὴ φιάλη - βραστήρ.
- 3) Ειδικὸν ἐπίθεμα συγκρατήσεως ἐκτινασσομένων σταγονιδίων.
- 4) Κατακόρυφος ψυκτήρ.
- 5) Ειδικὴ κωνικὴ φιάλη μετὰ πλευρικῶν σφαιρωμάτων.

'Εκτέλεσις: Χρησιμοποιεῖται πρὸς τοῦτο ἡ εἰς τὸ σχῆμα 22 · 9 συσκευὴ. Ἐντὸς τῆς σφαιρικῆς φιάλης 2 διαλύεται ἡ ἐπακριβῶς ζυγισθεῖσα ποσότης (περίπου 0,4 ἔως 0,5 g) τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ἄλατος καὶ ἀραιοῦται μέχρι περίπου 100 ἔως 150 ml, προστίθενται δλίγα τεμάχια (θραύσματα) πορώδους πορσελάνης ἡ θηραϊκῆς γῆς διὰ τὸν περιορισμὸν τῶν ἐκτινάξεων κατὰ τὸν βρασμόν, τέλος δὲ 25 ml διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου 10 N καὶ πωματίζεται ἀμέσως διὰ τοῦ ἐπιθέματος 3, ἐνῶ εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην 5 ἔχουν προστεθῆ διὰ σιφωνίου 100 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος δξέος N/10.

Κατ' ἀρχὰς συνδέεται ὁ ψυκτήρ 4 μετὰ κρουνοῦ ὑδατος, διαβιβάζεται ὕδωρ εἰς τὸν ψυκτῆρα καὶ κατόπιν θερμαίνεται καὶ βρά-

Ζεταὶ τὸ διάλυμα εἰς τὴν σφαιρικὴν φιάλην, ἔως ὅτου ἀποστάξουν τὰ 2/3 τοῦ περιεχομένου ύγροῦ. Τότε διακόπτεται ἡ θέρμανσις, ἀποσυνδέεται τὸ ἐπίθεμα καὶ μετρεῖται εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην ἡ περίσσεια τοῦ προστεθέντος δξέος διὰ N/10 διαλύματος βάσεως, μὲν δείκτην ἔρυθρὸν τοῦ μεθυλίου (Πίναξ 22 · 1 · 1). Ἐάν μετὰ τὴν ἀπόσταξιν συγκεντρωθῇ εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην μεγάλος ὅγκος ύγροῦ, μεταφέρεται τοῦτο ποσοτικῶς διὰ τὴν τελικὴν μέτρησιν εἰς μεγαλυτέραν ἀπλῆν κωνικὴν φιάλην.

‘Υπολογισμός. Ἐάν έζυγίσθησαν α γ τοῦ ἀλατος καὶ κατηναλώθησαν β ml τοῦ N/10 διαλύματος βάσεως διὰ τὴν περίσσειαν εἰς τὰ 100 ml τοῦ N/10 δξέος, τὰ ml αὐτοῦ, τὰ δποια ἑδεσμεύθησαν ύπὸ τῆς ἀποσταχθείσης άμμωνίας, θὰ εἴναι : [100 × Σ.Δ. δξέος — β × Σ.Δ. βάσεως] = κ.

‘Επειδὴ δὲ 1 ml ἀκριβῶς N/10 δξέος δεσμεύει 0,0017 g άμμωνίας, NH<sub>3</sub>, τὰ δποια ἀντιστοιχοῦν πρὸς 0,0018 g κατιόντων άμμωνίου, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, τὸ τελικὸν ἀποτέλεσμα τῆς ἀναλύσεως τοῦ ἀλατος θὰ εἴναι :

$$\text{Άμμωνία} = \frac{\kappa \times 0,0017 \times 100}{\alpha} \% \quad \text{η}$$

$$\text{Κατιόντα άμμωνίου} = \frac{\kappa \times 0,0018 \times 100}{\alpha} \%.$$

## 22 · 10 Προσδιορισμός άμμωνίας εἰς διάλυμα αὐτῆς.

‘Ωρισμένος ὅγκος αὐτοῦ, λαμβανόμενος διὰ σιφωνίου, ἀραιοῦται εἰς καταλλήλου μεγέθους δγκομετρικὴν φιάλην, ὥστε ἡ περιεκτικότης του εἰς άμμωνίαν νὰ ἀντιστοιχῇ περίπου εἰς διάλυμα N/10 αὐτῆς (περίπου 0,17 %). Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου 25 ml διὰ σιφωνίου λαμβανόμενα ἐντὸς κωνικῆς φιάλης μετροῦνται διὰ τιτλοδοτημένου N/10 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δξέος μὲ δείκτην ἔρυθρὸν τοῦ μεθυλίου (Πίναξ 22 · 1 · 1). Διὰ τὸν ύπολογισμὸν ἀκολουθεῖται τὸ σκεπτικὸν ὡς ἀναφέρεται εἰς παράγραφον 22 · 6, ἐκφραζομένου τοῦ ἀποτελέσματος εἴτε κατ’ ὅγκον (δι’ ἀραιὰ διαλύματα άμμωνίας) εἴτε καὶ κατὰ βάρος διὰ τὰ πυκνὰ διαλύματα αὐτῆς (Κεφάλ. 19), λαμβανομένου ύπ’ ὅψιν ὅτι 1 ml N/10 διαλύματος δξέος δεσμεύει 0,0017 g NH<sub>3</sub>.

## ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

### 23 · 1 Γενικά.

Οι δύγκομετρικοί προσδιορισμοί τῆς κατηγορίας αύτῆς βασίζονται εἰς ἀντιδράσεις δξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς. Κατ' αὐτὰς μετρεῖται δύγκος τιτλοδοτημένου διαλύματος, ἐνὸς δξειδωτικοῦ ἢ ἀναγωγικοῦ μέσου, δόποιος ἀπαιτεῖται δι' δξειδωσιν ἢ ἀναγωγὴν ἀντιστοίχως τοῦ ἐπιδεικτικοῦ ταύτης πρὸς μέτρησιν ἰόντος.

Τὰ συνηθέστερον χρησιμοποιούμενα πρὸς τοῦτο ἀντιδραστήρια ὡς δξειδωτικά μὲν εἰναι τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον,  $KMnO_4$ , καὶ τὸ Ἰώδιον,  $I_2$  (Ιωδιομετρία), ὡς ἀναγωγικὸν δὲ τὸ θειοθειικὸν νάτριον,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Ἀλλα ἀντιδραστήρια, τὰ δόποια χρησιμοποιοῦνται διλιγώτερον συχνὰ ὡς δξειδωτικά, εἰναι τὸ διχρωμικὸν κάλιον, τὸ βρώμιον, τὸ βρωμικὸν κάλιον, ἄλστα δημητρίου κ.ἄ., ὡς ἀναγωγικὰ δὲ τὸ ἀρσενικῶδες δξύ, δξαλικὸν δξύ καὶ μερικὰ ἄλλα.

Τὰ παρασκευαζόμενα τιτλοδοτημένα διαλύματα τῶν ἀνωτέρω σωμάτων εἰναι  $N/10$ , σπανίως δὲ καὶ  $N/100$ .

### 23 · 2 Μετρήσεις δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

Κατὰ τὰς δξειδωτικὰς δράσεις διὰ τοῦ ἀνωτέρω ἀντιδραστηρίου, αἱ δόποιαι λαμβάνουν χώραν εἰς δξινον περιβάλλον δημιουργούμενον διὰ προσθήκης ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος<sup>1</sup>, τὸ ὑπερμαγγα-

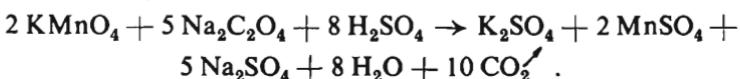
1. Τὸ δξινον περιβάλλον κατὰ τὴν δξειδωτικὴν δρᾶσιν τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου εἰναι ἀπαραίτητον πρὸς ἀποφυγὴν σχηματισμοῦ εἰς τὸ διάλυμα ἀδιαλύτων δξειδίων. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν τὸ θειικὸν καὶ σχι δλλο δξύ, διότι ἀφ' ἐνδι μὲν εἰναι ἐν τῶν Ισχυρῶν δξέων καὶ ἀφ' ἐτέρου ὑπὸ τὰς συνθήκας, ὑπὸ τὰς δόποιας χρησιμοποιεῖται (ἥτοι ἀραιόν), εἰναι σταθερὸν ἀπὸ ἀπόψεως δξειδοαναγωγικῆς δράσεως. Ἀντιθέτως ἡ προσθήκη ἀντ' αὐτοῦ νιτρικοῦ δξέος, σώματος δξειδωτικοῦ ἢ ὑδροχλωρικοῦ δξέος, σώματος ἀντιθέτως ἐπιδεικτικοῦ δξειδώσεως, συντελεῖ εἰς ἐσφαλμένα τελικῶς ἀποτέλεσματα.

νικὸν ἀνιόν,  $MnO_4^-$ , ἐντόνου ἐρυθροϊώδους χροιᾶς, ἀνάγεται πρὸς κατιὸν μαγγανίου,  $Mn^{2+}$ , τὸ ὄποιον εἶναι ἀχρουν. Ἀρα τὸ πέρας τῶν μετρήσεων δι' αὐτοῦ γίνεται εὐκόλως καταφανές, διότι ὅσον ὑπάρχει ἀκόμη εἰς τὸ μετρούμενον διάλυμα ἵὸν ἐπιδεκτικὸν δξείδωσεως, τὸ κατὰ μικρὰς δόσεις διὰ τῆς προχοῖδος προστιθέμενον ἀντιδραστήριον ἀποχρωματίζεται ἀμέσως. Ὄταν δὲ περατωθῇ ἡ δξείδωσις, μία μόνον ἐπὶ πλέον σταγῶν τοῦ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, μὴ ἀποχρωματίζομένη ὡς μὴ ἔχουσα πλέον τί νὰ δξείδωσῃ, ἀρκεῖ διὰ νὰ χρωματίσῃ σαφῶς ἀκόμη καὶ μεγάλον δγκον διαλύματος (500 ml).

α) *Παρασκευὴ καὶ τιτλοδότησις N/10 διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου*

Θεωρητικῶς 1 L N/10 διαλύματος  $KMnO_4$  περιέχει ἐν διαλύσει 3,161 g στερεοῦ καθαροῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου (Πίναξ 9·2·4). Εἰς τὴν πρᾶξιν διαλύονται 3,2 ἔως 3,3, g στερεοῦ ἀλατος εἰς 1 L ὅστος, ἀφίνεται τοῦτο ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 8 περίπου ἡμέρας πρὸς δξείδωσιν τῶν τυχὸν δξείδωσίμων ούσιῶν τῶν περιεχομένων εἰς τὸ ὅντωρ καὶ κατόπιν διηθεῖται εἴτε διὰ χωνίου ἐνέχοντος στρῶμα ὑαλοβάμβακος εἴτε δι' ὑαλίνου ἡθμοῦ (σχ. 10·4 στ.), τῇ βοηθείᾳ κενοῦ.

Τὸ διάλυμα τοῦτο δύναται ἀντὶ τῆς 8ημέρου παραμονῆς νὰ παρασκευασθῇ ταχέως δι' ἐντόνου βρασμοῦ ἐπὶ 20' περίπου ἐντὸς μεγάλου ποτηρίου ζέσεως κεκαλυμμένου δι' ὑάλου ὠρολογίου. Τὸ βρασθὲν διάλυμα μετὰ τὴν ψῦξιν διηθεῖται, ὡς ἀνωτέρω περιγράφεται. Τελικῶς φυλάσσεται ἐντὸς σκοτεινοῦ χρώματος ὑαλίνης φιάλης, ἡ ὁποία προηγουμένως ἔχει καθαρισθῆ καλῶς διὰ χρωμοθειικοῦ δξέος (παράγρ. 2·4). Ἐπακολουθεῖ ἡ τιτλοδότησις τοῦ παρασκευασθέντος ἀντιδραστηρίου, ἡ ὁποία δύναται νὰ γίνῃ διὰ διαφόρων τρόπων, ἐκ τῶν δποίων σχετικῶς ταχύτερος καὶ ἀκριβῆς εἶναι δι' δξαλικοῦ νατρίου,  $Na_2C_2O_4$ , δπότε λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις:



Πρὸς τοῦτο ζυγίζονται ἐπακριβῶς 0,2 ἔως 0,3 g δξαλικοῦ νατρίου χημικῶς καθαροῦ (p.a.) προξηρανθέντος ἐπὶ 2 ὥρας ἐντὸς πυριατηρίου εἰς

105<sup>o</sup> έως 110<sup>o</sup> C, διαλύονται έντος κωνικής φιάλης εις 100 ml ύδατος καὶ προστίθενται 25 έως 50 ml ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος 2 N. Τὸ διάλυμα θερμαίνεται εἰς 50<sup>o</sup> έως 70<sup>o</sup> C καὶ προστίθεται διὰ προχοίδος κατὰ μικρὰ ποσά καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν τὸ ὑπερμαγγανικὸν καλίον, ἔως δου ἐπικρατήσῃ τὸ χρῶμα τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς τὸ διάλυμα καὶ παραμείνῃ τοῦτο κεχρωσμένον ἐπὶ 30'.

\*Ο ὑπολογισμὸς τοῦ τίτλου τοῦ διαλύματος γίνεται μὲ ἀνάλογον σκεπτικὸν ὡς κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ Σ. Δ. τοῦ N/1 ὑδροχλωρικοῦ δξέος (παράγρ. 22 · 2), λαμβανομένου δμως ὑπ' ὅψιν δτι 1 ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου δξειδώνει 0,006701 g δξαλικοῦ νατρίου.

Σημ. 1. Κατὰ τὴν προσθήκην τῶν πρώτων ml τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς τὸ μετρούμενον διάλυμα δ ἀποχρωματισμὸς αὐτοῦ βραδύνει δλίγον, κατόπιν δμως βαίνει ταχέως.

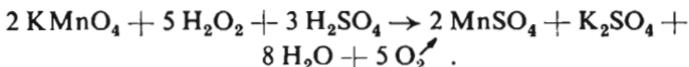
Σημ. 2. Εἰς τὴν περίπτωσιν χρήσεως ἀντιδραστηρίων Titrisol ἢ Fixanal (παράγρ. 22 · 2, Σημ.) διὰ τὴν παρασκευὴν N/10 διαλύματος KMnO<sub>4</sub> (μὲ Σ.Δ. = 1,0000), είναι ἀπαραίτητον ὅπως τὸ ὄντωρ, τὸ ὅποιον θὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν ἀραίωσιν τοῦ ἀντιδραστηρίου, είναι τελείως ἀπηλλαγμένον δργανικῶν ούσιῶν, δλλως τὸ διάλυμα δὲν θὰ ἔχῃ τὴν ἀναμενομένην περιεκτικότητα καὶ φυσικὰ τὸν ἀναμενόμενον τίτλον.

'Η παρασκευὴ ύδατος ἀπηλλαγμένου δργανικῶν ούσιῶν γίνεται δι' ἀποστάξεως αὐτοῦ (παράγρ. 11 · 2), μετὰ προσθήκην εἰς τὸν κλασματῆρα 0,5 έως 1g στερεοῦ KMnO<sub>4</sub>. Ἐκ τοῦ ἀποσταζομένου ύδατος χρησιμοποιεῖται μόνον τὸ «σῶμα», ἐνώ ἡ «κεφαλὴ» καὶ ἡ «օύρά» ἀπορρίπτονται.

### β) Προσδιορισμὸς ὑπεροξειδίου τοῦ ύδρογόνου.

Τὰ διαλύματα τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ύδρογόνου χαρακτηρίζονται εἰς τὸ ἐμπόριον ἐκ τοῦ ὅγκου τοῦ δξυγόνου, τὸ ὅποιον ἐκλύεται κατὰ τὴν θέρμανσιν αὐτῶν (ἢ ἀντίδρασις είναι : 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → 2 H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>). Οὕτω διάλυμα «20 ὅγκων» σημαίνει δτι κατὰ τὴν θέρμανσιν ἐνὸς ὅγκου τοῦ διαλύματος τούτου ἐκλύεται 20/πλάσιος ὅγκος δξυγόνου μετρούμενος ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας πιέσεως καὶ θερμοκρασίας. Διατίθενται διαλύματα καὶ «100 ὅγκων», τὸ δὲ σύνηθες δξυζενὲ ἀντιστοιχεῖ εἰς διάλυμα «10 ὅγκων» καὶ περιέχει περίπου 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

\*Αρχή. Τὸ ὑπεροξειδίον τοῦ ύδρογόνου δξειδώνεται ἐν ψυχρῷ εἰς δξινον περιβάλλον ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου πρὸς ύδωρ καὶ δξυγόνον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

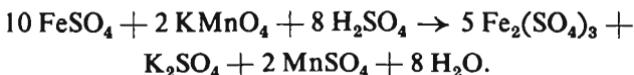


**Έκτέλεσις:** Τὸ πρὸς ἔξετασιν διάλυμα ἀραιοῦται ἐπαρκῶς ἐντὸς δγκομετρικῆς φιάλης, ὡστε νὰ σχηματισθῇ διάλυμα περίπου 0,3 % π.χ. διὰ διάλυμα «10 δγκων» ἀραιοῦται εἰς τὸ 10/πλάσιον, ἥτοι 25 ml, αὐτοῦ διὰ σιφωνίου λαμβανόμενα φέρονται εἰς δγκομετρικὴν φιάλην 250 ml ἀραιοῦνται μέχρι τῆς χαραγῆς καὶ ἀναδεύονται καλῶς, διὰ πυκνότερα δὲ διαλύματα ἀραιοῦνται ἀναλόγως. Ἐκ τοῦ ἀραιωθέντος διαλύματος λαμβάνονται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης 25 ml διὰ σιφωνίου, ἀραιοῦνται εἰς 100 ἔως 150 ml, προστίθενται 20 ml θειικοῦ δξέος (1 : 5) καὶ μετρεῖται τὸ ύπεροξείδιον τοῦ ύδρογόνου διὰ N/10 διαλύματος KMnO<sub>4</sub> μέχρις ἐπικρατήσεως τῆς ἐρυθροῖώδους χροιᾶς ἐπὶ 30''.

Διὰ τὸν ὑπόλογισμὸν λαμβάνονται ὑπὸ δψιν αἱ πραγματοποιηθεῖσαι ἀραιώσεις τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος καὶ δτὶ 1 ml N/10 διαλύματος KMnO<sub>4</sub> δξειδώνει 0,001701 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### γ) Προσδιορισμὸς κατιόντων σιδήρου (II).

Τὰ κατιόντα σιδήρου (II) δξειδοῦνται ἐν ψυχρῷ εἰς δξινον περιβάλλον ὑπὸ τοῦ ύπερμαγγανικοῦ καλίου πρὸς κατιόντα Fe (III) κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



**Έκτέλεσις:** Εἰς τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα Fe<sup>2+</sup> προστίθενται 20 ml θειικοῦ δξέος (ἀραιωμένου 1 : 5) καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ τῆς προχοιδος, κατὰ τὸν συνήθη διὰ τὴν δγκομετρίαν τρόπον, τιτλοδοτημένον N/10 διάλυμα ύπερμαγγανικοῦ καλίου μέχρις ἐπικρατήσεως τῆς ἐρυθροῖώδους χροιᾶς ἐπὶ 30''.

Διὰ τὸν ὑπόλογισμὸν λαμβάνεται ὑπὸ δψιν δτὶ 1 ml ἀκριβῶς N/10 KMnO<sub>4</sub> δξειδώνει 0,005584 g σιδήρου.

### δ) Προσδιορισμὸς κατιόντων σιδήρου (III).

**Άρχή:** Τὰ κατιόντα σιδήρου (III) εἰς χλωριοῦχον διάλυμα αὐτῶν ἀνάγονται ἐν θερμῷ διὰ διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου πρὸς κατιόντα Fe (II) κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Κατόπιν δεσμεύεται ή περίσσεια τοῦ  $\text{SnCl}_2$  διὰ διχλωριούχου ύδραργύρου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



καὶ μετροῦνται τὰ ἀναχθέντα  $\text{Fe}^{2+}$  διὰ N/10 διαλύματος  $\text{KMnO}_4$  παρουσίᾳ τοῦ εἰδικοῦ διαλύματος *Zimmermann - Reinhardt*.

'Απαίτούμενα διαλύματα:

1) Διάλυμα  $\text{SnCl}_2$ : Διαλύονται 25 g κρυσταλλικοῦ διχλωριούχου κασσιτέρου διὰ θερμάνσεως εἰς 20 ml πυκνοῦ HCl (ε.β. 1,19) καὶ κατόπιν ἀραιοῦνται μέχρι 100 ml.

2) Διάλυμα  $\text{HgCl}_2$  5%.

3) » *Zimmermann - Reinhardt*: Διαλύονται 67 g κρυσταλλικοῦ θειικοῦ μαγγανίου εἰς 500 ml ύδατος καὶ εἰς τὸ διάλυμα προστίθενται 80 ml πυκνοῦ φωσφορικοῦ δέρματος,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ε.β. 1,70) καὶ 130 ml πυκνοῦ θειικοῦ δέρματος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ε.β. 1,84), μετὰ δὲ τὴν ψῦξιν αὐτοῦ ἀραιοῦνται τὸ διάλυμα μέχρι συνολικοῦ ὅγκου 1 λίτρου.

*Σημείωσις*: Τὰ μὲν θειικὸν καὶ φωσφορικὸν δέρμα προστίθενται διὰ νὰ σχηματίσουν μετὰ τῶν κατιόντων σιδήρου (III) ἀχροα σύμπλοκα ἄλατα, ἐνῶ τὸ θειικὸν μαγγανίου διευκολύνει τὴν δέξειδωσιν δρῶν καταλυτικῶς.

'Εκτέλεσις. Τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα ἔξατμίζεται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης παρουσίᾳ πυκνοῦ ύδροχλωρικοῦ δέρματος (ε.β. 1,19), μέχρι μικροῦ ὅγκου (10 ἥως 20 ml), θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ καὶ θερμὸν ἀνάγεται διὰ τοῦ διαλύματος  $\text{SnCl}_2$  προστιθέμένου κατὰ σταγόνας καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς ποσότητα ἀκριβῶς μέχρις ἀποχρωματισμοῦ τοῦ κιτρίνου διαλύματος πρὸς ἀχροανέρων. Κατόπιν ψύχεται τὸ διάλυμα, προστίθενται περὶ τὰ 20 ml διαλύματος  $\text{HgCl}_2$ , δόπτε δέοντα νὰ σχηματισθῇ μόνον ἐλαφρὸν λευκὸν θόλωμα ἐκ  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , ἀραιοῦται δι' ύδατος μέχρι περίπου 200 ml, προστίθενται 60 ml διαλύματος *Zimmermann - Reinhardt* καὶ μετροῦνται τὰ ἀναχθέντα κατιόντα σιδήρου διὰ N/10 διαλύματος  $\text{KMnO}_4$  ὡς εἰς παράγραφον 23 · 2 (γ).

*Σημείωσις*: 'Η συμπύκνωσις τῶν ἀραιῶν εἰς ύδροχλωρικὸν δέρμα διαλυμάτων εἶναι ἀπαραίτητος, διότι μόνον τότε καὶ ἐλάχιστα ίόντα  $\text{Fe}^{2+}$  εἶναι καταφανῆ ἐκ τοῦ κιτρίνου διαλύματός των<sup>1</sup> οὔτως, ὡστε νὰ καθίσταται εύδι-

1. Σχηματίζεται τότε τὸ ἐντόνως κίτρινον σύμπλοκον ίὸν  $\text{FeCl}_4^{2-}$ .

άκριτον τὸ πέρας τῆς ἀναγωγῆς διὰ τοῦ χλωριούχου κασσιτέρου, ἀποφευγομένης οὕτω τῆς προσθήκης ἐκ τοῦ διαλύματος αὐτοῦ περισσείας πλέον τῆς μιᾶς σταγόνος. Τοῦτο διότι, ἂν μὲν προστεθῇ δλιγώτερον διάλυμα διχλωριούχου κασσιτέρου, δὲν ἐπιτυγχάνεται πλήρως (ποσοτικῶς) ἡ ἀναγωγὴ τῶν  $\text{Fe}^{3+}$ , ἀν δὲ προστεθῇ περισσότερον, δὲ ἔξι αὐτοῦ μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ διχλωριούχου ὑδραργύρου σχηματισμὸς  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  εἰς μεγαλύτερα ποσά (λευκὸν ίζημα καὶ δχι μόνον ἐλαφρὸν θόλωμα) δεσμεύει  $\text{KMnO}_4$ , ὡστε καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις νὰ προκύπτουν ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα.

### ε) Προσδιορισμὸς διξειδωτικῶν σωμάτων.

Ἄρχή. 'Ο θειικὸς σίδηρος (II) καὶ τὸ διξαλικὸν δξὺ διξειδοῦνται εἰς δξινὸν περιβάλλον ὑπὸ πλείστων διξειδωτικῶν σωμάτων ὡς καὶ ὑπὸ τοῦ ύπερμαγγανικοῦ καλίου. 'Ο προσδιορισμὸς τῶν διξειδωτικῶν αὐτῶν σωμάτων ἐπιτυγχάνεται ὡς ἔξῆς: Προστίθεται εἰς τὰ πρὸς μέτρησιν διαλύματα ὥρισμένος ὅγκος τιτλοδοτημένων διαλυμάτων θειικοῦ σιδήρου (II) ἢ διξαλικοῦ δξέος, τοῦ προστιθεμένου ὅγκου αὐτῶν ὑπολογιζομένου, ὡστε τὰ ἀντιδραστήρια αὐτὰ νὰ εύρισκωνται ἐν περισσείᾳ. Μετὰ τὴν ἀντιδρασιν, ἡ δποία εἰς τὴν περίπτωσιν μὲν τοῦ θειικοῦ σιδήρου εἶναι ἄμεσος, εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ τοῦ διξαλικοῦ δξέος ἀπαίτει θέρμανσιν τοῦ διαλύματος εἰς  $60^{\circ}$  ἔως  $70^{\circ}$  C ἐπὶ 10' ἔως 15', μετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ ἀπομείναντος ἀντιδραστηρίου διὰ τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10  $\text{KMnO}_4$  κατὰ τὸν ἥδη περιγραφέντα δι' ἔκάστην περίπτωσιν τρόπον [παράγρ. 23·2(α) καὶ 23·2(γ)].

### Προσδιορισμὸς διχρωμικῶν ἀνιόντων.

Εἰς τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα τῶν διχρωμικῶν ἀνιόντων,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , μετὰ ίκανὴν ἀραιώσιν ἐντὸς μεγάλης κωνικῆς φιάλης (π.χ. 1 L) προστίθενται 20 ml ἀραιωμένου θειικοῦ δξέος (1 : 5) καὶ διὰ σιφωνίου 50 ml διαλύματος  $\text{FeSO}_4$  N/10. Τὸ διάλυμα τοῦτο παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 13,9 ἔως 14 g ἀλατος  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  εἰς περίπου 400 ml ὑδατος τῇ προσθήκῃ καὶ 5 ἔως 10 ml πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ε. β. 1,84) καὶ ἀραιώσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος εἰς 1 L. Παρατηρεῖται τότε, ἂν διὰ τῆς προσθήκης τοῦ διαλύματος  $\text{FeSO}_4$  ἐπετεύχθη ἡ πλήρης ἀλλαγὴ τοῦ κιτρίνου χρώματος τῶν  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  πρὸς ἐλαφρῶς ὑποπράσινον, δπότε εἶναι βεβαία ἡ ὑπαρξία περισσείας τοῦ  $\text{FeSO}_4$ , ἄλλως προστίθενται ἀλλα 50 ml ἐκ τοῦ N/10 διαλύματος  $\text{FeSO}_4$ .

'Η ἀντιδρασις, ἡ δποία λαμβάνει χώραν, εἶναι:



Εις τὸ προκύψαν οὕτω διάλυμα μετρεῖται ἡ περίσσεια τῶν  $\text{Fe}^{2+}$  διὰ τοῦ τιτλοδοτημένου διαλύματος  $\text{N}/10 \text{ KMnO}_4$ , ἔστω δὲ διὰ κατηναλώθησαν πρὸς τοῦτο αἱ πλ. ἐξ αὐτοῦ. Ἐφ' ἑτέρου εἰς ἄλλην κωνικὴν φιάλην προστίθενται 50 ml τοῦ αὐτοῦ ὡς διαλύματος  $\text{N}/10 \text{ FeSO}_4$ , εἰς τὰ δόποια προσδιορίζονται τὰ  $\text{Fe}^{2+}$  διὰ τοῦ τιτλοδοτημένου διαλύματος  $\text{N}/10 \text{ KMnO}_4$ , ἀκριβῶς ὡς περιγράφεται εἰς παράγραφον 23 · 2 (γ), ἔστω δὲ β τὰ καταναλωθέντα ml  $\text{N}/10 \text{ KMnO}_4$ . Ἡ διαφορὰ<sup>1</sup> ( $\beta - \alpha$ ) ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰ δξειδωθέντα  $\text{Fe}^{2+}$  ὑπὸ τῶν διχρωμικῶν ἀνιόντων κατὰ τὴν προαναφερθεῖσαν ἀντίδρασιν, ἐκ τῆς δόποιας ὑπολογίζεται διὰ 1 ml  $\text{N}/10$  διαλύματος  $\text{FeSO}_4$ , διπερ ἀντιστοιχεῖ πρὸς 1 ml  $\text{N}/10$  διαλύματος  $\text{KMnO}_4$ , δξειδοῦται ὑπὸ 0,0036003 g  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , εἰς τὰ δόποια ἀντιστοιχοῦν 0,002534 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ἢ 0,001734 g Cr.

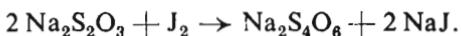
### 23 · 3 Ιωδιομετρία.

Οἱ Ιωδιομετρικοὶ προσδιορισμοὶ βασίζονται ἐπὶ τῆς δξειδωτικῆς δράσεως τοῦ ἐλευθέρου Ιωδίου ἐπὶ σωμάτων ἐπιδεκτικῶν αὐτῆς.

Τὸ πέρας τῆς δξειδωτικῆς αὐτῆς δράσεως λόγω τοῦ ἀσθενοῦς κιτρίνου χρώματος τοῦ διαλύματος Ιωδίου, ὅταν τοῦτο εἰναι εἰς μικρὰ ποσά, γίνεται καταφανὲς διὰ προσθήκης 1 ἥως 2 ml διαλύματος ἀμύλου 1 %<sup>2</sup>, δπότε παρουσία καὶ ίχνῶν ἀκόμη ἐλευθέρου Ιωδίου,  $\text{J}_2$ , (δχι Ιωδίόντων,  $\text{J}^-$ ) ἐμφανίζεται ἐντονωτάτη κυανῆ χροιὰ δφειλομένη πιθανῶς εἰς ἀπορρόφησιν τοῦ Ιωδίου ὑπὸ τοῦ ἀμύλου.

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις, ἀντὶ τῆς κατ' εύθειαν μετρήσεως τοῦ καταναλισκομένου διαλύματος Ιωδίου προστίθεται περίσσεια τούτου (ώρισμένος δγκος) καὶ μετρεῖται ἡ περίσσεια αὐτοῦ διὰ τιτλοδοτημένου διαλύματος  $\text{N}/10$  θειοθεικοῦ νατρίου  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Τότε τὸ Ιωδίον ἀνάγεται πρὸς Ιωδίον,  $\text{J}^-$ , σχηματιζομένου καὶ τετραθειονικοῦ νατρίου,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



1. Ἀν εἰς τὸ διάλυμα διχρωμικῶν ἀνιόντων, ἀντὶ 50 ml διαλύματος  $\text{N}/10 \text{ FeSO}_4$ , προσετέθησαν 100 ml, τότε ἡ διαφορὰ δὲν εἴναι ( $\beta - \alpha$ ) ἀλλὰ ( $2\beta - \alpha$ ).

2. Τὸ διάλυμα τοῦτο παρασκευάζεται διὰ προσθήκης 1 g ἀμύλου ὑδατοδιαλυτοῦ εἰς 100 ml ὑδατος θερμοῦ (90° ἔως 100° C) καὶ ἀναδεύσεως μέχρι τελείας διαλύσεως αὐτοῦ (ἀνευ ταυτοχρόνου θερμάνσεως).

α) Παρασκευή διαλύματος  $N/10$  θειοθειικοῦ νατρίου.

Διαλύονται 24,83 g θειοθειικοῦ νατρίου,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , καὶ 0,1 g ἀνθρακικοῦ νατρίου,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , εἰς ῦδωρ καὶ τὸ διάλυμα ἀραιοῦται μέχρις ἐνὸς L.

Σημ. Τὸ ῦδωρ, τὸ δόποῖον θὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ διαλύματος, πρέπει προηγουμένως νὰ βρασθῇ πρὸς ἑκδίωξιν τοῦ εἰς αὐτὸ διαλευμένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακοῦ,  $\text{CO}_2$ , διότι διασπᾶ τὸ θειοθειικὸν νάτριον, ἄλλως ἡ τιτλοδότησις τοῦ διαλύματος πρέπει νὰ γίνῃ μετὰ παρέλευσιν 2 τουλάχιστον ἡμερῶν.

Διὰ τὴν τιτλοδότησιν τοῦ διαλύματος διαλύονται εἰς ῦδωρ ἐντὸς κωνικῆς φιάλης 2 g περίπου ίωδιούχου καλίου, KJ, προστίθενται 10 ἔως 12 ml ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος (2 N) καὶ διὰ σιφωνίου 25 ml τιτλοδοτημένου  $N/10$  διαλύματος  $\text{KMnO}_4$ .

Τότε κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

$2 \text{KMnO}_4 + 10 \text{KJ} + 16 \text{HCl} \rightarrow 12 \text{KCl} + 2 \text{MnCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{J}_2$ , ἐλευθερώνεται ἐντὸς τῆς κωνικῆς φιάλης ὥρισμένον ποσὸν ίωδίου,  $\text{J}_2$ , ίσοδύναμον πρὸς τὸ προστεθὲν  $N/10$  διάλυμα  $\text{KMnO}_4$ , τὸ δόποῖον χρωματίζει τὸ ἐντὸς τῆς κωνικῆς φιάλης διάλυμα καστανόχρουν. Τὸ ἐλευθερωθὲν ίωδίον μετρεῖται διὰ τοῦ ὑπὸ τιτλοδότησιν διαλύματος θειοθειικοῦ νατρίου, τὸ δόποῖον καὶ προστίθεται διὰ προχοῖδος κατὰ τὸν γνωστὸν τρόπον. "Οταν διὰ τοῦ προστιθεμένου ἀντιδραστηρίου ἔξασθενήσῃ ἡ καστανόχρους χροὶ τοῦ ίωδίου (λόγω τῆς ἀναγωγῆς του πρὸς ἄχρουν ίωδίον,  $\text{J}^-$ ), καὶ ἀπομείνῃ δλίγον ἐλεύθερον ίωδίον (ἔλαφρὸ κιτρίνη χροὶ τοῦ διαλύματος), προστίθενται 1 ἔως 2 ml ἀμύλου, δόποτε τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἐντόνως κυανοῦν. Συνεχίζεται τότε ἡ προσθήκη τοῦ θειοθειικοῦ νατρίου, ἔως ὅτου διὰ μιᾶς σταγόνος ἔξ αὐτοῦ τὸ διάλυμα καταστῇ τελείως ἄχρουν.

Ἐάν τὸ ἀντιδραστήριον είναι ἀκριβῶς  $N/10$ , πρέπει τὰ καταναλωθέντα ml αὐτοῦ νὰ είναι ἀκριβῶς ἵσα πρὸς τὰ προστεθέντα ml  $N/10 \text{ KMnO}_4$ , ἢτοι 25 ml, ἀν τὸ  $N/10 \text{ KMnO}_4$ , είναι ἀκριβῶς δεκατοκανονικόν, ἢ  $25 \times \Sigma. \Delta.$ , ἀν δ.  $\Sigma. \Delta.$  τοῦ  $\text{KMnO}_4$  είναι διάφορος τῆς μονάδος. "Αλλως, δταν δηλαδὴ ὑπάρχῃ διαφορὰ μεταξὺ τῶν θεωρητικῶν ἀπαιτουμένων ml ἀντιδραστηρίου καὶ τῶν πραγματικῶν καταναλισκομένων, δ.  $\Sigma. \Delta.$  τοῦ θειοθειικοῦ νατρίου ὑπολογίζεται διὰ σκεπτικοῦ ἀναλόγου πρὸς τὴν περίπτωσιν, ἡ δποία ἀναφέρεται εἰς τὴν παράγραφον 22 · 2.

\*Εργαστηριακὴ Ἀσκήσεις Χημείας

β) Παρασκευή διαλύματος  $N/10$  ίωδίου.

'Εντός δύκομετρικῆς φιάλης 1 L ἀναδεύονται 25 g ίωδιούχου καλίου, KJ, μετά 12,7 g ίωδίου στερεοῦ καὶ δλίγου υδατος (20 ἔως 30 ml). Μετὰ τὴν πλήρη διάλυσιν τοῦ  $J_2$  τὸ διάλυμα ἀραιοῦται μέχρι τῆς χαραγῆς καὶ ἀναδεύεται καλῶς. Διὰ τὴν τιτλοδότησιν αὐτοῦ λαμβάνονται διὰ σιφωνίου 25 ml ἐξ αὐτοῦ ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, ἀραιοῦνται δι' υδατος καὶ μετρεῖται τὸ ίώδιον διὰ τιτλοδότημένου διαλύματος  $N/10$  θειοθειικοῦ νατρίου [παράγρ. 23 · 3(α)], ὑπολογίζεται δὲ δι' ἀναλόγου σκεπτικοῦ δ Σ.Δ. αὐτοῦ.

γ) Προσδιορισμὸς θειώδους ὁξέος ἢ ἄλατος.

'Αρχή: Τὸ ίώδιον ὁξειδώνει ἐν ψυχρῷ τὰ θειώδη ἀνιόντα πρὸς θειικὰ ἀνιόντα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



'Εκ τέλεσις: Τίθενται διὰ σιφωνίου ἐντὸς κωνικῆς φιάλης 50 ml τιτλοδοτημένου  $N/10$  διαλύματος  $J_2$  καὶ διὰ τῆς προχοΐδος προστίθεται τὸ πρὸς ἀνάλυσιν διάλυμα τοῦ θειώδους ὁξέος (ἢ τοῦ θειώδους ἄλατος) μέχρις ἔξασθενήσεως τοῦ χρώματος τοῦ ίωδίου, ώς εἰς τὴν τιτλοδότησιν τοῦ θειοθειικοῦ νατρίου [παράγραφος 23 · 3(α)]. Κατόπιν προστίθεται διάλυμα ἀμύλου 1 ἔως 2 ml καὶ συνεχίζεται ἡ μέτρησις μέχρις ἀποχρωματισμοῦ τοῦ διαλύματος.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν λαμβάνεται ὑπ' ὅψιν ὅτι 1 ml ἀκριβῶς  $N/10$  διαλύματος ίωδίου ὁξειδώνει 0,004104 g  $H_2SO_3$ , πρὸς τὸ δποτοῖον ἀντιστοιχοῦν 0,003203 g  $SO_2$ .

δ) Προσδιορισμὸς χλωριούχου καὶ βρωμιούχου υδατος.

'Αρχή: Τὸ χλωριούχον υδωρ ἐπιδρὸν ἐπὶ ίωδιούχου καλίου, KJ, ἐκτοπίζει ίωδιον ίσοδύναμον πρὸς τὸ περιεχόμενον εἰς αὐτὸν χλώριον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



'Αναλόγως δρᾶ καὶ τὸ βρώμιον.

Τὸ εἰς ἐκάστην περίπτωσιν ἀποβαλλόμενον ίώδιον προσδιορίζεται διὰ  $N/10$  διαλύματος θειοθειικοῦ νατρίου.

'Εκ τέλεσις: 10 ml ἐκ τῶν πρὸς μέτρησιν διαλυμάτων διὰ σιφωνίου μετρούμενα ἀφίνονται νὰ ἐκρεύσουν ἀνωθεν τῆς ἐπιφα-

νείς περισσείας διαλύματος Ιωδιούχου καλίου, KJ<sup>1</sup>, τὸ δποῖον εύρισκεται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης. Μετὰ τὴν ἀνατάραξιν ἐπακολουθεῖ ἡ μέτρησις τοῦ ἀποβαλλομένου Ιωδίου διὰ τιτλοδοτημένου N/10 διαλύματος Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ὡς περιγράφεται εἰς τὴν παράγραφον 23·3(α).

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν δίδεται ὅτι ἔκαστον ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ἀντιστοιχεῖ πρὸς 0,003546 g Cl<sub>2</sub> ἢ 0,007991 g Br<sub>2</sub>.

ε) Προσδιορισμὸς θειοϊόντων.

Ἄρχή: Τὸ Ιώδιον, τὸ δποῖον προστίθεται εἰς περίσσειαν, δξειδώνει τὰ θειοϊόντα εἰς δξινὸν περιβάλλον ἐν ψυχρῷ πρὸς θεῖον, S, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ἐν συνεχείᾳ μετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ Ιωδίου διὰ τιτλοδοτημένου διαλύματος θειοθειικοῦ νατρίου.

Ἐκτέλεσις: Ἐντὸς κωνικῆς φιάλης τίθενται διὰ σιφωνίου 50 ml τιτλοδοτημένου N/10 διαλύματος Ιωδίου, ἀραιοῦται τὸ διάλυμα δι' ὄδατος, δξινίζεται δι' ὄδροχλωρικοῦ δξέος (20 ἔως 25 ml διαλύματος αὐτοῦ 2 N) καὶ προστίθεται διὰ σιφωνίου ὥρισμένος δγκος τοῦ ὑπὸ ἔξετασιν διαλύματος. Τὸ διάλυμα ἀναδεύεται καὶ μετὰ ταῦτα μετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ Ιωδίου διὰ τιτλοδοτημένου N/10 διαλύματος Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [παράγρ. 23·3(α)].

Ἐὰν προσετέθησαν 50 × Σ.Δ. (Ιωδίου) = α ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος J<sub>2</sub> καὶ διὰ τὴν περίσσειαν αὐτοῦ κατηναλώθησαν π.χ. 12,35 × Σ.Δ. (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = β ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ἡ διαφορὰ (α - β) ἀντιστοιχεῖ εἰς ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος Ιωδίου, τὰ δποῖα κατηναλώθησαν δι' δξείδωσιν τοῦ προστεθέντος δγκου τοῦ διαλύματος τῶν θειοϊόντων. Ἔκαστον δὲ ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος J<sub>2</sub> δξειδώνει 0,001603 g S<sup>2-</sup>.

Σημ. Ἐν μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ πρὸς μέτρησιν διαλύματος εἰς τὸ διάλυμα τοῦ Ιωδίου δὲν ἀπομείνῃ τὸ τελικὸν διάλυμα καστανόχουν, σημαίνει δτὶ δὲν περισσεύει Ιωδίον. Τότε προστίθενται διὰ σιφωνίου ἀλλα 50 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 Ιωδίου καὶ συνεχίζεται κανονικὰ ἡ ἀνάλυσις, λαμβάνεται δὲ ὑπὸ δψιν διὰ τὴν συναγωγὴν τοῦ ἀποτελέσματος καὶ ἡ νέα προσθήκη τοῦ ἀντιδραστηρίου.

1. Ἀρκοῦν πρὸς τοῦτο 100 ml διαλύματος Ιωδιούχου καλίου 10%.

## ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΔΙΑ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΕΩΣ

Οι προσδιορισμοί τής κατηγορίας αύτής βασίζονται είς άντιδράσεις σχηματισμοῦ ίζήματος.

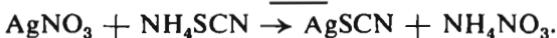
Τὸ κυριώτερον άντιδραστήριον εἶναι ὁ νιτρικὸς ἄργυρος,  $\text{AgNO}_3$ , ὁ δόποιος σχηματίζει λευκὰ ἀδιάλυτα ίζήματα μετὰ τῶν χλωριόντων,  $\text{Cl}^-$ , θειοκυανιόντων,  $\text{SCN}^-$ , ἐλαφρῶς δὲ λευκοκίτρινα μετὰ τῶν βρωμιόντων,  $\text{Br}^-$  καὶ ιωδιόντων  $\text{J}^-$ . Ἡ περίσσεια τοῦ άντιδραστηρίου κατὰ τὴν μέτρησιν μετὰ τὸ πέρας τῆς καταβυθίσεως καθίσταται καταφανής διὰ δείκτου, ὁ δόποιος σχηματίζει μετὰ τῆς περισσείας τοῦ άντιδραστηρίου ἐντόνως ἔγχρωμον ἔνωσιν.

### 24·1 Μέθοδος Volhard.

Ἡ συνηθεστέρα μέθοδος κατὰ τὰς ὁγκομετρήσεις μὲ βάσιν τὸ διάλυμα νιτρικοῦ ἄργυρου εἶναι ἡ μέθοδος Volhard.

Ἄρχή: Τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα δξινίζεται διὰ νιτρικοῦ δξέος καὶ καταβυθίζονται εἰς αὐτὸ διὰ περισσείας γνωστοῦ δγκού τιτλοδοτημένου  $\text{N}/10$  διαλύματος νιτρικοῦ ἄργυρου τὰ πρὸς μέτρησιν ἀνιόντα, π.χ. τὰ  $\text{Cl}^-$ . Κατόπιν μετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ νιτρικοῦ ἄργυρου διὰ τιτλοδοτημένου διαλύματος  $\text{N}/10$  θειοκυανιούχου ἀμμωνίου,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Αἱ άντιδράσεις, αἱ δόποιαι λαμβάνουν χώραν, εἶναι:



Τὸ πέρας τῆς άντιδράσεως γίνεται καταφανὲς διὰ προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα διαλύματος στυπτηρίας σιδήρου<sup>1</sup>, δόποτε τὰ κατιόντα σιδήρου αύτῆς,  $\text{Fe}^{3+}$ , σχηματίζουν μετὰ τῆς περισσείας

1. Παρασκευάζεται διὰ σχηματισμοῦ κεκορεσμένου ἐν ψυχρῷ διαλύματος στυπτηρίας σιδήρου - ἀμμωνίου, περίπου 14 %,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , καὶ προσθήκης πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος μέχρις ἔξαφανίσεως τῆς κατά τὸν σχηματισμόν του δημιουργουμένης καστανοχρόου χροιᾶς αὐτοῦ.

τοῦ θειοκυανιούχου άμμωνίου ἐντονον ἐρυθρὰν χροιὰν ἐκ θειοκυανιούχου σιδήρου  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  [παράγρ. 16·6(α)].

*Παρασκευὴ καὶ τιτλοδότησις διαλυμάτων N/10 θειοκυανιούχου άμμωνίου καὶ νιτρικοῦ ἀργύρου.*

Τὸ N/10 διάλυμα τοῦ μὲν νιτρικοῦ ἀργύρου παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 17,0 g στερεοῦ ἀλατος εἰς 1 L διαλύματος, τοῦ δὲ θειοκυανιούχου άμμωνίου διὰ διαλύσεως εἰς ἵσον δγκον διαλύματος περίπου 7,7 g στερεοῦ θειοκυανιούχου άμμωνίου.

‘Η τιτλοδότησις αὐτῶν γίνεται ὡς ἔξῆς :

1) 50 ml ἐκ τοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου διὰ σιφωνίου μετρηθέντα τίθενται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, ὃπου προστίθενται 5 ἔως 7 ml νιτρικοῦ δξέος 6 N<sup>1</sup>, 3 ml νιτροβενζολίου καὶ 2 ἔως 3 ml διαλύματος στυπτηρίας. Κατόπιν προστίθεται διὰ προχοῖδος, κατὰ δόσεις καὶ ὑπὸ ἴσχυράν ἀνάδευσιν, τὸ πρὸς τιτλοδότησιν N/10 διάλυμα  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , ἔως ὅτου ἐπικρατήσῃ εἰς τὴν κωνικήν φιάλην τὸ ἐρυθρὸν χρῶμα τοῦ  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , ἔστω δὲ ὅτι κατηναλώθησαν πρὸς τοῦτο α ml διαλύματος  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

2) Παρασκευάζεται διάλυμα χλωριούχου νατρίου,  $\text{NaCl}$ , περίπου N/10, π.χ. διὰ διαλύσεως περίπου 1,5 g καθαροῦ ξηροῦ καὶ ἀκριβῶς ζυγισθέντος χλωριούχου νατρίου εἰς δγκομετρικήν φιάλην τῶν 250 ml καὶ συμπληρώσεως αὐτῆς μέχρι τῆς χαραγῆς. ‘Εκ τοῦ διαλύματος αὐτοῦ λαμβάνονται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης διὰ σιφωνίου 25 ml, προστίθενται δὲ 50 ml ἐκ τοῦ ίδιου διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου καὶ μετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ προστεθέντος διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου διὰ τοῦ θειοκυανιούχου άμμωνίου, ἀκριβῶς ὡς ἀνωτέρω περιεγράφη (δηλαδὴ μετὰ τὴν προσθήκην νιτρικοῦ δξέος κ.λπ.), ἔστω δὲ ὅτι κατηναλώθησαν πρὸς τοῦτο β ml τοῦ διαλύματος  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

‘Εφ’ δσον προσετέθη δ αὐτὸς δγκος διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου (50 ml) καὶ διὰ τὰς 2 μετρήσεις, ἡ διαφορὰ ( $\alpha - \beta$ ) τῶν δύο μετρήσεων δφείλεται εἰς τὰ  $\text{Ag}^+$ , τὰ δποῖα ἐδεσμεύθησαν ἀπὸ τὸ  $\text{NaCl}$ . ‘Εάν δὲ τὸ προστεθὲν  $\text{NaCl}$  ἀντιστοιχῇ πρὸς γ ml ἀκριβῶς

1. Λαμβάνεται δι’ ἀραιῶσεως τοῦ πυκνοῦ  $\text{HNO}_3$  (ε.β. 1,40) κατ’ ἀναλογίαν 1 : 2.

N/10 διαλύματος αύτοῦ<sup>1</sup>, τότε δ Σ.Δ. τοῦ N/10 NH<sub>4</sub>SCN ίσοῦται πρὸς  $\frac{\gamma}{\alpha - \beta}$ . Έπισης τὰ 50 ml τοῦ διαλύματος AgNO<sub>3</sub> ἀντιστοιχοῦν πρὸς  $\alpha \times \Sigma.Δ.$  τοῦ NH<sub>4</sub>SCN =  $\alpha \cdot \frac{\gamma}{\alpha - \beta}$  ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος. Εἶναι τότε δ Σ.Δ. τοῦ N/10 διαλύματος AgNO<sub>3</sub>:

$$\frac{\alpha}{50} \cdot \frac{\gamma}{\alpha - \beta}.$$

#### 24 · 2 Προσδιορισμὸς κατιόντων ἀργύρου.

Ο ἀνωτέρω προσδιορισμὸς γίνεται διὰ τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 θειοκυανιούχου ἀμμωνίου, ἀκριβῶς ὡς κατὰ τὴν τιτλοδότησιν αὐτοῦ [παράγρ. 24 · 1 (1)].

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν λαμβάνεται ὑπ' ὅψιν δτὶ 1 ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος NH<sub>4</sub>SCN καταβυθίζει 0,010788 g κατιόντων Ag<sup>+</sup>.

#### 24 · 3 Προσδιορισμὸς ἀλογονοϊόντων.

Τὰ ἀλογονοϊόντα, ἢτοι χλωριόντα, Cl<sup>-</sup>, βρωμιόντα, Br<sup>-</sup>, καὶ ἰωδιόντα J<sup>-</sup>, προσδιορίζονται εἰς δξινοὺς ἀπὸ νιτρικοῦ δξέος διάλυμα διὰ προσθήκης εἰς αύτὸν ὡρισμένου ὅγκου, ὀλλὰ ἐν περισσείᾳ τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 νιτρικοῦ ἀργύρου καὶ μετρήσεως τῆς περισσείας αὐτοῦ διὰ τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 θειοκυανιούχου ἀμμωνίου. Οἱ χειρισμοὶ γίνονται ἀκριβῶς ὡς εἰς παράγραφον 24 · 1 (2). Εἰδικῶτερον κατὰ τὸν προσδιορισμὸν ἰωδιόντων ἡ προσθήκη τοῦ διαλύματος τῆς στυπτηρίας γίνεται πάντοτε μετὰ τὴν προσθήκη τοῦ N/10 διαλύματος AgNO<sub>3</sub> καὶ ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν τοῦ ὅλου ὑγροῦ.

Ο ὑπολογισμὸς τῶν γίνεται λαμβανομένου ὑπ' ὅψιν δτὶ ἔκαστον ml καταναλισκομένου διὰ δέσμευσιν ἀλογονοϊόντων ἀκριβῶς N/10 διαλύματος AgNO<sub>3</sub>, δεσμεύει πρὸς ἀλογονόχους ἐνώσεις αὐτοῦ: 0,003546 g χλωριόντων, Cl<sup>-</sup>, 0,007992 g βρωμιόντων, Br<sup>-</sup>, ἢ 0,012692 g ἰωδιόντων, J<sup>-</sup>.

1. Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ γ λαμβάνεται ὑπ' ὅψιν δτὶ 1 ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος χλωριούχου νατρίου περιέχει 0,005846 g στερεοῦ NaCl.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 25

### ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

#### 25·1 Εισαγωγή.

Οι προσδιορισμοί τῆς κατηγορίας αύτῆς βασίζονται εἰς τὴν μέτρησιν τοῦ δγκου τιτλοδοτημένων διαλυμάτων δργανικῶν ἀντιδραστηρίων, δ ὅποῖος καταναλίσκεται διὰ τὸν σχηματισμὸν συμπλόκων ἐνώσεων μεθ' ὥρισμένων μεταλλοκατιόντων, τὰ δποῖα οὕτω δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν.

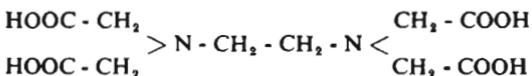
Τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως, ἡτοι τῆς συμπλοκοποιήσεως γίνεται καταφανὲς διὰ προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα ἐλαχίστης ποσότητος εἰδικοῦ ἔκάστοτε δείκτου ἐκ τῶν δεικτῶν τῆς συμπλοκομετρίας. 'Ως δεῖκται εἰς τὴν συμπλοκομετρίαν χρησιμοποιοῦνται ὥρισμέναι δργανικαὶ ἐνώσεις, αἱ δποῖαι προσδίδουν ἐντονον χρώμα εἰς τὸ διάλυμα.

'Η θεωρητικὴ ἀρχὴ τῶν συμπλοκομετρικῶν προσδιορισμῶν, ὑπὸ τὴν ἀπλούστεραν δυνατὴν διατύπωσιν δύνανται νὰ ἀποδοθῇ ὡς κάτωθι :

Διὰ τῆς προσθήκης τοῦ δείκτου σχηματίζονται κατ' ἀρχὰς σύμπλοκοι ἐνώσεις μεταξὺ δείκτου καὶ τοῦ πρὸς μέτρησιν μεταλλοκατιόντος εἰς ἐλάχιστον ποσοστὸν Ισοδύναμον πρὸς τὴν ἐλαχίστην ποσότητα τοῦ δείκτου. Αἱ σύμπλοκοι αὐταὶ ἐνώσεις δείκτου - μεταλλοκατιόντος είναι καὶ αὐταὶ ἐντόνως χρωματισμέναι ἀλλὰ διαφορετικοῦ χρώματος ἀπὸ τοῦ διάλυμα τοῦ δείκτου εἰς τὸ διάλυμα ἄνευ τοῦ μεταλλοκατιόντος.

Διὰ τῆς προσθήκης τοῦ τιτλοδοτημένου ἀντιδραστηρίου συμπλοκοποιοῦνται κατὰ πρῶτον τὰ ἐλεύθερα πρὸς προσδιορισμὸν μεταλλοκατιόντα καὶ κατόπιν αἱ σύμπλοκοι ἐνώσεις δείκτου - μεταλλοκατιόντος διασπῶνται σχηματίζομένων ἀντιστοίχων ἐνώσεων ἀντιδραστηρίου - μεταλλοκατιόντος, ἐνῷ ἐλευθεροῦνται δ δείκτης. Τοῦτο συμβαίνει, διότι αἱ σύμπλοκοι ἐνώσεις ἀντιδραστηρίου - μεταλλοκατιόντος είναι σταθερώτεραι τῶν ἀντιστοίχων δείκτου - μεταλλοκατιόντος. 'Η κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον δμως ἀπελευθέρωσις τοῦ δείκτου ἐκ τῆς συμπλόκου ἐνώσεως συνοδεύεται καὶ ὑπὸ ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος, τὸ δποῖον τώρα ἔχει τὸ χρώμα τοῦ ἐλευθέρου ἀπὸ τοῦ συμπλόκου δείκτου.

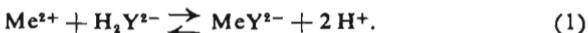
Τὸ συνηθέστερον ἐκ τῶν δργανικῶν ἀντιδραστηρίων, τὸ δποῖον εύρισκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν συμπλοκομετρίαν, είναι τὸ αιθυλενοδιαμινοτετρασικὸν δξύ. 'Ο χημικὸς τύπος αὐτοῦ είναι :



δ δποῖος διὰ λόγους εύκολιας ἀποτυπώσεως συμβολίζεται ὡς : « H<sub>4</sub>Y ». Εἰς τὴν πρᾶξιν χρησιμοποιεῖται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον τὸ ἔνυδρον δι - οντριον ἀλσ

αύτοῦ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , τὸ δποῖον φέρεται ύπὸ τὰς ἐμπορικὰς ὀνομασίας: EDTA, Titriflex, Komplexon III, Versene.

Κατὰ τὴν συμπλοκοποίησιν μετὰ μεταλλοκατιόντων τῆς 2ας δξειδωτικῆς βαθμίδος (δισθενῶν) ύπὸ τὸν γενικὸν τύπον  $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{MeY}^{2-} + 2\text{H}^+$  λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις:



‘Ως ἐμφαίνεται ἐκ τῆς ἀντίδρασεως αὐτῆς, κατὰ τὴν συμπλοκοποίησιν 1 μοριόγραμμον τοῦ ἀντίδραστηρίου ἀντιδρᾶ μεθ’ 1 ἀτομογράμμου ἑκάστου μετάλλου. Δι’ αὐτὸν τὸ ἀντίδραστήριον χρησιμοποιεῖται εἰς διαλύματα δεκατομοριακὰ ἢ καὶ ἑκατοστομοριακὰ [παράγρ. 9.2(ε)] καὶ δχι κανονικὰ ἢ κλάσματα τούτων. Τὰ σύμπλοκα ἀλατά τοῦ ἀντίδραστηρίου αὐτοῦ μετὰ τῶν μεταλλοκατιόντων τῆς 2ας δξειδωτικῆς βαθμίδος (δισθενῶν) εἶναι σταθερὰ εἰς βασικὸν (ἀλκαλικὸν) περιβάλλον.

Τὸ ἀπαραίτητον αὐτὸν βασικὸν περιβάλλον δημιουργεῖται διὰ προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα 3 ἥως 5 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος  $\text{pH} = 10$ . Ρυθμιστικὸν διάλυμα διὰ τὴν δημιουργίαν βασικοῦ περιβάλλοντος,  $\text{pH} = 10$ , παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 54 g χλωριούχου ἀμμωνίου,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , εἰς 350 ml διαλύματος πυκνῆς ἀμμωνίας 25% καὶ ἀραιώσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος μέχρι συνολικοῦ δγκου 1L [περὶ ρυθμιστικῶν διαλυμάτων βλέπε παράγραφον 9.2(θ)]. ‘Ως δείκτης χρησιμοποιεῖται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἡ ἐνωσις, ύπὸ τὴν ἐμπορικὴν ὀνομασίαν «Ergio T». Ἐπειδὴ ἀπατεῖται ἑκάστοτε λίαν μικρὸν ποσοστὸν αὐτῆς καὶ τὸ διάλυμά της εἶναι ἀσταθές, χρησιμοποιοῦνται ἑκάστοτε ἐλάχιστα κοκκία στερεοῦ μείγματος παρασκευαζομένου δι’ ἀναμείξεως εἰς λγδίον πορσελάνης 0,1 g δείκτου μετὰ 10 g χλωριούχου νατρίου,  $\text{NaCl}$ .

Σημ. ‘Υπὸ τοῦ ἔργοστασίου Merck πωλοῦνται ειδικὰ δισκία, τὰ δποῖα διασυδμενα εἰς τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα παρέχουν εἰς αὐτὸν τὸ κατάλληλον βασικὸν περιβάλλον ( $\text{pH} = 10$ ) καὶ τὴν ἀναγκαίαν ποσότητα δείκτου.

## 25.2 Παρασκευὴ καὶ τιτλοδότησις M/10 διαλύματος EDTA.

Διαλύονται 37,21 g EDTA (τοῦ ἀλατος  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) εἰς 1 L διαλύματος, δπότε σχηματίζεται διάλυμα M/10 EDTA.

Σημ. Οὕτω διὰ τὴν παρασκευὴν M/100 διαλύματος EDTA παρασκευάζεται διάλυμα αὐτοῦ περιέχον εἰς 1 L 3,721 g στερεοῦ ἀλατος.

Διὰ τὴν τιτλοδότησιν τοῦ διαλύματος διαλύονται περίπου 6,5 g ἀκριβῶς ὅμως ζυγισθέντα χημικῶς καθαροῦ ψευδαργύρου,  $\text{Zn}$ , εἰς νιτρικὸν δέκυν ἀραιώμένον κατ’ ἴσους δγκους καὶ τὸ προκύψαν διάλυμα ἀραιοῦται εἰς 1 L ἐντὸς δγκομετρικῆς φιάλης. Λαμβάνονται διὰ σιφωνίου 25 ml αὐτοῦ ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, προστίθεται διάλυμα ἀμμωνίας ἥως ἀναδιαλύσεως τοῦ σχηματίζομένου λευκοῦ ίζήματος, προστίθενται κατόπιν 3 - 4 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος  $\text{pH} = 10$  καὶ μερικὰ κοκκία ἀραιωμένου διὰ χλωριούχου νατρίου δείκτου, δπότε τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἐντόνως ἐρυθρόν. Κατόπιν προστίθεται διὰ προχοῖδος τὸ πρὸς τιτλοδότησιν διάλυμα M/10 EDTA καὶ μετρεῖται δ ἀπαιτούμενος δγκος μέχρι τῆς ἀλλαγῆς αὐτοῦ εἰς κυανοῦν.

Έαν έχουν ζυγισθή δικριβώς γ g Zn και έχουν δρασιωθή είς 1 L (1000 ml) τὰ 25 ml έξι αύτῶν περιέχουν  $\frac{25}{1000} \cdot \gamma = \frac{\gamma}{40}$  g Zn, ἐπειδὴ δὲ 1 ml δικριβώς M/10 διαλύματος Zn περιέχει θεωρητικῶς 0,006538 g αὐτοῦ, τὰ ὡς δικριβώς  $\frac{\gamma}{40}$  g Zn ἀντιστοιχοῦν πρὸς  $\frac{\gamma}{40 \times 0,006538}$  ml M/10 διαλύματος αὐτοῦ.

Ταῦτα δεσμεύονται ὑπὸ ίσου ἀριθμοῦ ml δικριβώς M/10 EDTA [παράγρ. 25·1, ἀντίδρασις (1)], ὡστε, ἢν κατὰ τὴν μέτρησιν κατηναλώθησαν πραγματικῶς α ml ἐκ τοῦ EDTA, δ Σ.Δ. αὐτοῦ εἶναι :

$$\frac{\gamma}{40 \times 0,006538 \times \alpha}.$$

### 25·3 Προσδιορισμός κατιόντων μαγνησίου καὶ ἄλλων κατιόντων.

Ο προσδιορισμὸς αὐτῶν γίνεται καθ' διοιον δικριβώς τρόπον ὡς καὶ ἡ τιτλοδότησις τοῦ M/10 διαλύματος EDTA (παράγρ. 25·2), διοι διαλύματος ψευδαργύρου ἡ μέτρησις γίνεται εἰς τὸ διάλυμα τοῦ μαγνησίου διὰ τιτλοδοτημένου M/10 διαλύματος EDTA.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν λαμβάνεται ὑπὸ δψιν διτὶ 1 ml δικριβώς M/10 διαλύματος EDTA συμπλοκοποιεῖ 0,002432 g Mg<sup>2+</sup>.

Ομοίως προσδιορίζονται ἔκτὸς τῶν ίόντων ψευδαργύρου, Zn<sup>2+</sup>, μαγνησίου, Mg<sup>2+</sup>, καὶ τὰ ίόντα Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>.

### 25·4 Προσδιορισμὸς τῆς όλικῆς σκληρότητος ύδατος.

Η διλικὴ σκληρότης τοῦ ύδατος διφειλομένη εἰς τὸ σύνολον τῶν ἐν διαλύσει ἀλάτων ἀσβεστίου, Ca<sup>2+</sup>, καὶ μαγνησίου, Mg<sup>2+</sup>, προσδιορίζεται εὐκόλως συμπλοκομετρικῶς, διότι διὰ τοῦ ἀντίδραστηρίου συμπλοκοποιοῦνται διοι διμφότερα τὰ μεταλλοκατιόντα.

Ἐκ τέλεσις : Εἰς 100 ml τοῦ ἔξεταζομένου ύδατος διὰ σιφωνίου ἐντὸς κωνικῆς φιάλης ληφθέντα προστίθενται κατὰ σειρὰν 0,1 g σύμπλοκος ἑνωσις μαγνησίου - EDTA <sup>1</sup>, 3 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος pH = 10 καὶ μερικά κοκκία δείκτου Erio T, μετρεῖται δὲ διὰ προχοίδος δύγκος τιτλοδοτημένου διαλύματος M/100 EDTA δ ὅποιος ἀπαιτεῖται μέχρι τῆς μεταβολῆς τῆς ἐρυθρᾶς χροιᾶς τοῦ διαλύματος εἰς κυανῆν.

Ἐκαστον ml δικριβώς M/100 διαλύματος EDTA, διτὸν χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν μέτρησιν 100 ml ύδατος, ἀντιστοιχεῖ πρὸς διλικὴν σκληρότητα 0,561 d<sup>0</sup> ἢ 1,001 f<sup>0</sup> <sup>2</sup>.

1. Τοῦτο εἶναι λευκόν, στερεόν, εύδιάλυτον εἰς ύδωρ ἄλας, τὸ ὅποιον εὑρίσκεται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ τὸ δνομα Magnesium Complexonat.

2. d<sup>0</sup> καὶ f<sup>0</sup> = γερμανικοὶ καὶ γαλλικοὶ βαθμοὶ σκληρότητος ἀντιστοίχως.

## Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 26

### ΦΥΣΙΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΙΣ ΤΗΝ ΧΗΜΙΚΗΝ ΑΝΑΛΥΣΙΝ

#### 26 · 1 Εἰσαγωγή.

‘Η ἐπιδίωξις ἀφ’ ἔνδος μὲν τῆς συντομεύσεως τοῦ χρόνου τῶν χημικῶν ἀναλύσεων ἀφ’ ἔτέρου δὲ τοῦ προσδιορισμοῦ εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἐλαχιστοτάτων ποσοστῶν διαφόρων στοιχείων, μὲ περιεκτικότητας εἰς p.p.m. (Κεφάλ. 19) ἡ καὶ ἀκόμη μικροτέρας, ὅθησε τούς ἐρευνητὰς εἰς τὴν χρησιμοποίησιν διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς περιεκτικότητος τῶν συστατικῶν διαφόρων ύλικῶν ἐκείνων ἐκ τῶν φυσικῶν φαινομένων<sup>1</sup>, τῶν δποίων ἡ ἔντασις ἔξαρταται ἐκ τῆς περιεκτικότητος τῶν συστατικῶν.

‘Η ἔφαρμογὴ αὐτὴ φυσικῶν μεθόδων ἔχει λάβει κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη μεγίστην ἕκτασιν, τοῦτο δὲ ὀφείλεται εἰς τὴν τεραστίαν κατὰ τὰ ἔτη αὐτὰ ἀνάπτυξιν καὶ τελειοποίησιν τῆς κατασκευῆς τῶν διαφόρων δργάνων, συσκευῶν καὶ μηχανημάτων, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν παραλλήλως πρὸς αὐτὰ ἐμφανισθεῖσαν ἐπιτακτικήν ἀνάγκην λεπτομερεστέρου καὶ πληρεστέρου ἐλέγχου τῶν χρησιμοποιουμένων ύλικῶν εἰς τὴν σύγχρονον τεχνολογίαν.

Πρέπει νὰ σημειωθῇ δτι καὶ διὰ τὰς φυσικὰς αὐτὰς μεθόδους, ἡ ἔκλογὴ τῆς ἐκάστοτε ἐνδεειγμένης ἔξαρταται ἐκ τῶν αὐτῶν παραγόντων, οἱ δποίοι ἀφοροῦν γενικῶς εἰς δλας τὰς μεθόδους ἀναλύσεως (Κεφάλ. 19), ἐπὶ πλέον δὲ καὶ ἐκ τῆς ἀξίας τοῦ δργάνου<sup>2</sup>, ὡς καὶ ἐκ τῆς ἀνάγκης, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, περισσότερον εἰδικευμένου προσωπικοῦ διὰ τὴν λειτουργίαν καὶ συντήρησιν αὐτῶν. Τοῦτο διὰ τὰ πολυπλοκώτερα τουλάχιστον ἐξ αὐτῶν εἶναι ἀπαραίτητον, διότι δλλως τὰ λαμβανόμενα ἐξ αὐτῶν ἀποτελέσματα εἶναι ἐσφαλμένα καὶ ὡς ἐκ τούτου δχρηστα.

Πολλὰ φυσικὰ φαινόμενα ἔχουν ἀποτελέσει τὴν βάσιν διὰ

1. Εἰς μερικὰς περιπτώσεις καὶ φυσικοχημικῶν τοιούτων.

2. ‘Η ἀξία τῶν δργάνων αὐτῶν κυμαίνεται ἀπὸ μερικὰς χιλιάδας δραχμῶν μέχρι καὶ δκα τοῦ ἐκατομμυρίου.

τήν διαμόρφωσιν ίσαριθμων μεθόδων προσδιορισμοῦ ώρισμένων συστατικῶν καὶ τήν κατασκευὴν ἀντιστοίχων δργάνων. Τοιαῦτα ὅργανα καὶ ὅταν βασιζωνται ἐπὶ τῆς αὐτῆς φυσικῆς μεθόδου καὶ χρησιμοποιῶνται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ αὐτοῦ συστατικοῦ, ἀναλόγως τοῦ ἐργοστασίου κατασκευῆς των<sup>1</sup>, ἔχουν διαφορὰς μεταξύ των ἀπὸ ἀπόψεως λεπτομερειῶν κατασκευῆς καὶ χειρισμοῦ, συνοδεύονται δὲ ἕκαστον ὑπὸ σχετικῶν δδηγιῶν ἐν λεπτομερείᾳ διὰ τὴν δρθὴν χρῆσιν καὶ συντήρησίν των.

'Ἐκ τῶν φυσικῶν μεθόδων χημικῆς ἀναλύσεως θὰ ἀναφερθοῦν ἔκειναι μόνον, αἱ δποῖαι ἔχουν εὔρει τὰ περισσότερα χημικὰ ἐργαστήρια εὔρειαν ἐφαρμογήν, διότι συνδυάζουν ταχύτητα λήψεως ἀποτελέσματος, κατανάλωσιν ἐλαχίστης ποσότητος δείγματος καὶ μικρὰν σχετικῶς τιμὴν τῶν δργάνων ίδια δὲ εἰς περιπτώσεις, ὅπου εἶναι μεγάλος δάριθμὸς τῶν δειγμάτων, τὰ δποῖα πρέπει νὰ ὑποβληθοῦν εἰς ἀντίστοιχον ἔξετασιν, ὡς π.χ. εἰς μεγάλα νοσοκομεῖα, ὅπου δάριθμὸς τῶν δειγμάτων αἵματος, τὰ δποῖα πρέπει καθημερινῶς νὰ ὑποβληθοῦν εἰς χημικὴν ἀνάλυσιν ἀνέρχεται εἰς ἔκατοντάδας. 'Επίσης θὰ ἀναφερθοῦν καὶ μερικαὶ ἄλλαι μέθοδοι, αἱ δποῖαι κατατάσσονται εἰς τὴν αὐτὴν πρὸς τὰς φυσικὰς μεθόδους ἀναλύσεως κατηγορίαν, χωρὶς δμως αἱ ἀρχαὶ, ἐπὶ τῶν δποίων αὐταὶ βασίζονται, νὰ εἶναι καθαρῶς ἢ τουλάχιστον μόνον φυσικαὶ (π.χ. ἢ ἡλεκτρανάλυσις). Τοῦτο δέ, διότι εἶναι καὶ δι' αὐτάς, δπως καὶ διὰ τὰς ἐπὶ καθαρῶν φυσικῶν μεθόδων στηριζομένας, ἀναγκαῖα ἢ χρῆσις εἰδικῶν δργάνων. Διὰ τοῦτο, δ τομεὺς αὐτὸς τῆς ἀναλυτικῆς χημείας λέγεται καὶ «'Ἀναλύσεις δι' εἰδικῶν δργάνων» (instrumental analysis).

Κατωτέρω περιγράφονται αἱ συχνότερον ἐφαρμοζόμεναι.

## 26·2 Μέτρησις ένεργοι δξύτητος (pH).

'Ως εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Χημείας, ἡ ένεργὸς δξύτηης ἐνὸς ύγροῦ εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλείστον διαφορετικὴ ἀπὸ τὸ συνολικὸν ποσὸν ἐνὸς δξέος, τὸ δποῖον ὑπάρχει εἰς τὸ ύγρον, ἡ δὲ διαφορὰ αὐτὴ εἶναι μεγαλυτέρα εἰς τὰ δσθενῆ δξέα, διότι τὰ ένεργὰ ίόντα ύδρογόνου εἶναι πολὺ δλιγώτερα ἔναντι τοῦ

1. \*Οπως ἀλλωστε καὶ πάντα τὰ παρομοίας χρήσεως μηχανήματα, κατεσκευασμένα ἕκαστον εἰς διαφορετικὸν ἐργοστάσιον.

συνόλου τῶν ιόντων αύτοῦ, π.χ. εἰς τὸ δξικὸν δξὺ εἶναι μόλις 1,36% τοῦ συνόλου τῶν ιόντων ύδρογόνου. Τὸ σύνολον δὲ τῶν ιόντων ύδρογόνου εἶναι τὸ ἀποτελέσμα τοῦ δγκομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν δξέων (παράγρ. 22 · 1). Ἡ ἐνεργὸς δξύτης ἐνὸς διαλύματος σημαίνει τὴν συγκέντρωσιν (περιεκτικότητα) τῶν ἐνεργῶν κατιόντων ύδρογόνου,  $[H^+]$ , εἰς ἐν λίτρον διαλύματος, τῆς δποίας μέτρον εἶναι τὸ pH<sup>1</sup>, τὸ δποίον συνδέεται μετὰ τῆς συγκεντρώσεως αὐτῆς τῶν ἐνεργῶν κατιόντων ύδρογόνου διὰ τῆς σχέσεως :

$$pH = - \log [H^+]. \quad (\alpha)$$

Τὸ pH δηλαδὴ ίσοῦται πρὸς τὸν ἀρνητικὸν δεκαδικὸν λογάριθμον τῆς συγκεντρώσεως τῶν ύδρογονιόντων εἰς ἐν λίτρον διαλύματος. Οὔτως 1 L διαλύματος N/10 ύδροχλωρικοῦ δξέος, εἰς τὸ δποίον δλον τὸ περιεχόμενον ύδρογόνον ύφισταται ὑπὸ μορφὴν ἐνεργῶν ιόντων, περιέχει 1/10 g ἐξ αὐτῶν, τὰ δποία ἑκφραζόμενα εἰς δύναμιν τοῦ 10, εἶναι :  $10^{-1}$ . Ἡ σχέσις (α) τότε γράφεται  $pH = - \log [10^{-1}]$ , ἐκ τῆς δποίας προκύπτει  $pH = 1$ . Δηλαδὴ ὑπὸ πολὺ ἀπλῆς διατύπωσιν, εἰς τὴν ἐνεργὸν δξύτητα δφείλεται ἡ ἔντασις τῆς δξύτητος ἐνὸς διαλύματος, ἐνῷ δγκομετρικῶς προσδιορίζεται δχι ἡ ἔντασις ἐνὸς δξέος εἰς τὸ διάλυμα, ἀλλὰ ἡ περιεχομένη ποσότης αύτοῦ.

Αἱ τιμαί, τὰς δποίας δύναται νὰ λάβῃ τὸ pH, κυμαίνονται μεταξὺ 0 καὶ 14 [παράγρ. 9 · 2 (θ)].

‘Ο καθορισμὸς τοῦ pH ἐνὸς διαλύματος ἀποτελεῖ μίαν τῶν συνηθέστερον παρουσιαζόμένων περιπτώσεων εἰς ὅλα τὰ χημικὰ ἐργαστήρια λόγω τῆς μεγάλης σημασίας, τὴν δποίαν ἔχει διὰ τὰς χημικὰς διεργασίας καὶ ἐπιτυγχάνεται διὰ διαφόρων μεθόδων.

### α) Μέτρησις pH δι’ εἰδικοῦ χάρτου.

‘Ως ἡδη ἀνεφέρθη (παράγρ. 22 · 1), οἱ δεῖκται δξυμετρίας - ἀλκαλιμετρίας εἶναι σώματα, τῶν δποίων τὸ χρῶμα ἀλλάσσει ἀναλόγως τοῦ δξίνου ἡ ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος. Πρέπει τώρα νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ ἀλλαγὴ αύτὴ τοῦ χρώματος γίνεται εἰς ὡρισμένου pH δι’ ἔκαστον δείκτην. Οὔτως ἡ μεταβολὴ τοῦ χρώματος τῆς ἡλιανθίνης ἀπὸ ἐρυθροῦ εἰς κίτρινον γίνεται εἰς pH 4,4, ἐνῷ ἡ φαινολφθαλεῖνη καθίσταται ἐρυθρὰ εἰς pH 8 (Πίναξ 26 · 2 · 1).

‘Ἐπὶ τῆς μεταβολῆς τοῦ χρώματος τῶν δεικτῶν συναρτήσει τοῦ pH βασίζεται ἡ μέτρησις τοῦ pH διαλυμάτων διὰ χρησιμοποιήσεως εἰδικοῦ χάρτου. ‘Ο χάρτης αύτὸς εἰς λωρίδας ἔχει διαποτισθῇ διὰ καταλλήλων δεικτῶν, ὅταν δὲ διαποτισθῇ διὰ τοῦ

1. pH εἶναι ἀρχικὰ τῶν λέξεων Power Hydrogen.

πρὸς μέτρησιν διαλύματος, προσλαμβάνει χρῶμα, τὸ ὅποιον ἔξαρταται ἀπὸ τὸ pH τοῦ διαλύματος. Τὸ pH αὐτὸ καθορίζεται διὰ συγκρίσεως τοῦ χρώματος τοῦ διαβραχέντος χάρτου πρὸς πίνακα φέροντα τὰ χρώματα, τὰ ὅποια προσλαμβάνει ὁ χάρτης αὐτός, ὅταν διαβραχῇ διὰ διαλυμάτων, ἐκαστον τῶν ὅποιων ἔχει pH τὰς ἀκεραίας τιμὰς τῆς κλίμακος pH (0 ἔως 14). Ὁ Πίναξ μετὰ τῶν χρωμάτων αὐτῶν εἶναι προσηρμοσμένος εἰς ἐκαστον κυτίον τοῦ εἰδικοῦ χάρτου pH. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἡ ἀκριβεία τοῦ προσδιορισμοῦ δὲν εἶναι μεγαλυτέρα τοῦ 0,5 pH.

### ΠΙΝΑΞ 26·2·1

#### Μεταβολὴ τοῦ χρώματος δεικτῶν μετὰ τοῦ pH

Δεῖκται	pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Κυανοῦν τῆς θυμόλης	έρυθρὸν	█	κίτρινον												
‘Ηλιανθίνη	έρυθρὸν	█	κίτρινον												
Πράσινον τῆς βρωμοκρεζόλης	κίτρινον	█	κυανοῦν												
‘Ερυθρὸν τῆς χλωροφαίνόλης	κίτρινον	█	έρυθρὸν												
‘Ερυθρὸν τῆς φαινόλης	κίτρινον	█	έρυθρὸν												
‘Ερυθρὸν τῆς κρεζόλης	κίτρινον	█	έρυθρὸν												
Φαινολοφθαλείνη	ἀχρουν	█	έρυθρὸν												
Κίτρινον τῆς ἀλιζαρίνης	ἀχρουν	█	κίτρινον												

#### β) Ἡλεκτρομετρικὸς προσδιορισμὸς pH.

Ο ἀκριβέστερος προσδιορισμὸς τοῦ pH γίνεται ἡλεκτρομετρικῶς δι' εἰδικῶν δργάνων, τῶν pH - μέτρων (σχ. 26·2·α).

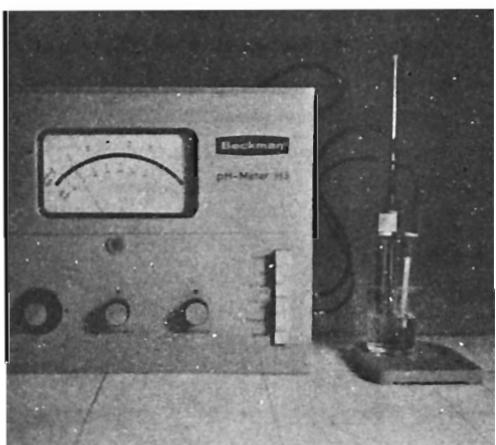
Πρὸς τοῦτο δύο ἡλεκτρόδια, τὸ ἐν μετρήσεως καὶ τὸ ἄλλο ἀναφορᾶς, συνδεδεμένα μετὰ τοῦ pH - μέτρου βυθίζονται ἐντὸς τοῦ πρὸς μέτρησιν διαλύματος καὶ μετὰ ἀναμονὴν 30'' ἔως 1'', ἀναγινώσκεται ἐπὶ τοῦ δργάνου ἡ τιμὴ pH τοῦ διαλύματος. Διὰ τοῦτο τὸ δργανὸν φέρει βελόνην κινουμένην ἐμπροσθεν κλίμακος μετὰ ἐνδείξεων ἐφ' ὅλης τῆς περιοχῆς pH (ἀπὸ 0 ἔως 14). Ὁ μέτρησις αὐτὴ βασίζεται εἰς τὴν ἀναπτυσσομένην διαφορὰν δυναμικοῦ ἐπὶ τοῦ ἡλεκτροδίου μετρήσεως (σχ. 26·2·β), ἐν σχέσει

πρὸς τὸ ἡλεκτρόδιον ἀναφορᾶς (σχ. 26 · 2 γ), τοῦ ὅποίου τὸ δυναμικὸν λαμβάνεται ὡς 0, εἴναι δὲ ἡ ἀναπτυσσόμενη αὐτὴ διαφορὰ δυναμικοῦ συνάρτησις τῆς ἐνεργοῦ δξύτητος τοῦ διαλύματος, ἥτοι τοῦ pH αὐτοῦ.

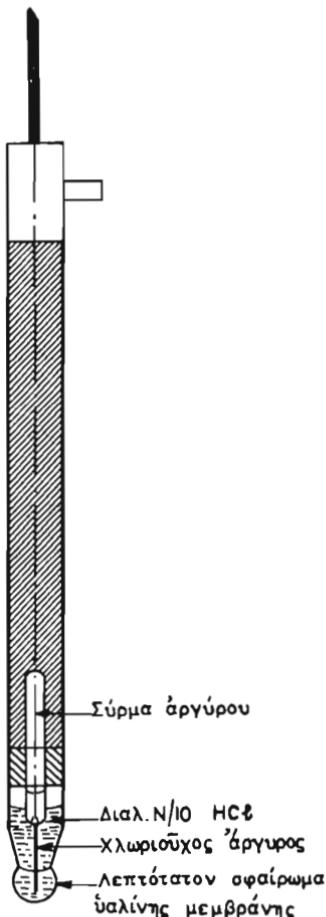
Εἰς τὸ ἐμπόριον διατίθενται pH - μετρα κατασκευῆς διαφόρων ἔργοστασίων συνοδευόμενα ἔκαστον διὰ τῶν σχετικῶν ὁδηγιῶν χρήσεως.

Βασικὸν τμῆμα τῆς ὅλης διατάξεως καὶ εὐπαθέστατον ἀποτελοῦν τὰ ἡλεκτρόδια μετρήσεως.

Χρησιμοποιοῦνται πολλαὶ κατηγορίαι ἔξι αὐτῶν, ἔξι δλων ὅμως τὴν μεγαλυτέραν ἐφαρμογὴν εύρισκουν τὰ ἡλεκτρόδια οὐάλου, τὰ ὅποια καταλήγουν εἰς σφαιρικὸν κοίλωμα ἐκ λεπτοτάτης οὐαλίνης εύαισθήτου μεμβράνης (σχ. 26 · 2 β).



Σχ. 26 · 2 α.  
pH - μετρον.



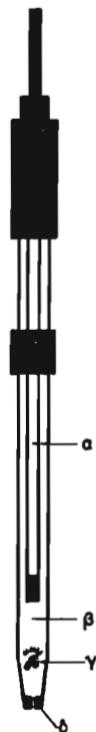
Σχ. 26 · 2 β.  
Ἡλεκτρόδιον οὐάλου (μετρήσεως).

Βασικὸς παράγων καλῶν pH - μετρήσεων εἴναι ἡ διατήρησις εἰς ἀμεμπτον κατάστασιν τοῦ ἡλεκτροδίου οὐάλου. Πρὸ τῆς

χρήσεως αύτοῦ πρέπει νὰ ἐμβαπτισθῇ ἐντὸς καθαροῦ, ἀπεσταγμένου ὅδατος τουλάχιστον ἐπὶ 12 ὥρας. Διὰ τοῦ τρόπου αύτοῦ ἡ ὑαλίνη μεμβράνη καθίσταται ἐπιδεκτικὴ μεταβιβάσεως διὰ τοῦ ἡλεκτροδίου τοῦ ἀναπτυσσομένου δυναμικοῦ. 'Ως ἐκ τούτου καὶ διὰ νὰ εἰναι ἔτοιμον πρὸς ἀμεσον χρῆσιν, φυλάσσεται τὸ ἡλεκτρόδιον ὑάλου ἐμβαπτισμένον ἐντὸς ὕδατος, ἐνῶ τὸ ἡλεκτρόδιον ἀναφορᾶς ἐμβαπτισμένον ἐντὸς κεκορεσμένου διάλυματος χλωριούχου καλίου. Μεθ' ἐκάστην μέτρησιν ἐκπλύνονται ἀμφότερα τὰ ἡλεκτρόδια δι' ὕδατος ἀπεσταγμένου, ἀπορροφεῖται δὲ τὸ συγκρατούμενον εἰς τὰ ἄκρα αὐτῶν ὕδωρ δι' ἐλαφρᾶς ἐπαφῆς μετὰ μαλακοῦ ἀπορροφητικοῦ χάρτου (ώς εἰναι τὰ Softex, Klinex καὶ τὰ παρόμοια).

Σκοπὸς τῆς ἐργασίας αὐτῆς εἰναι νὰ ἀπομακρυνθῇ τὸ ἐπὶ τῶν ἡλεκτροδίων ὕδωρ, ώστε νὰ μὴ ἀραιωθῇ τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα κατὰ τὴν ἐμβαπτισιν αὐτῶν. Ἀπαιτεῖται δημοσ μεγάλη προσοχὴ ίδιως διὰ τὸ λεπτότατον σφαιρωμα τοῦ ἡλεκτροδίου ὑάλου, καθ' ὃσον είναι πολὺ εὔθραυστον.

Τὸ pH - μετρον πρέπει νὰ ἐλέγχεται ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν καὶ ρυθμίζεται οὕτως, ώστε νὰ παρέχῃ ἀκριβῆ ἀποτελέσματα. Πρὸς τοῦτο ἐμβαπτίζονται τὰ ἡλεκτρόδια ἐντὸς ρυθμιστικοῦ διαλύματος [παράγρ. 9.2(θ)] γνωστοῦ pH (π.χ. 6,5) καὶ μετὰ ἀναμονὴν 30'' ἔως 1' ἀναγινώσκεται ἡ ἔνδειξης τοῦ δργάνου. 'Εὰν ἡ βελόνη αὐτοῦ δὲν συμπίπτῃ μὲ τὴν ἔνδειξιν pH 6,5, ἐπαναφέρεται αὐτὴ διὰ περιστροφῆς τοῦ καταλλήλου κομβίου τοῦ δργάνου εἰς τὴν δρθὴν θέσιν (ἔνδειξιν pH 6,5) καὶ τὸ δργάνον είναι ἔτοιμον διὰ μετρήσεις ἐν συνεχείᾳ, μὲ τὸν τρόπον, δ ὀποῖος περιεγράφη ἀνωτέρω.



Σχ. 26-2 γ.

Ἡλεκτρόδιον ἀναφορᾶς (καλομέλανος)<sup>1</sup>.

1. α) Υδράργυρος, Hg, καὶ πολτὸς καλομέλανος,  $Hg_2Cl_2$ . β) Κεκορεσμένον διάλυμα χλωριούχου καλίου KCl. γ) Κρύσταλλοι χλωριούχου καλίου, KCl. δ) Μικροτάτη δηκή.

### 26 · 3 Ἡλεκτρανάλυσις.

‘Ο προσδιορισμὸς μεταλλοκατιόντων δι’ ἡλεκτρολύσεως ἐνώσεων αὐτῶν λέγεται ἡλεκτρανάλυσις.

‘Αρχή: ‘Ωρισμένος δύκος διαλύματος ἢ διάλυμα προκύψαν ἐκ διαλυτοποιήσεως ώρισμένου βάρους ἐπακριβῶς ζυγισθέντος στερεοῦ ὑλικοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ὑποβάλλεται εἰς ἡλεκτρόλυσιν διὰ καταλλήλων ἔκαστοτε ἡλεκτροδίων, ἐκ τῶν ὅποιων ἡ κάθοδος ἔχει πρὸ τῆς ἀναλύσεως ἐπακριβῶς ζυγισθῆ.

Κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν τὸ προσδιοριζόμενον δι’ αὐτῆς μεταλλοκατίὸν ἀποτίθεται ἐπὶ τῆς καθόδου ὑπὸ μεταλλικὴν μορφὴν. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἡλεκτρολύσεως ἡ κάθοδος ζυγίζεται πάλιν ἐπακριβῶς. Ή διαφορὰ βάρους τῆς καθόδου πρὸ τῆς ἡλεκτρολύσεως ἀπὸ τοῦ βάρους τῆς μετ’ αὐτὴν δφείλεται εἰς τὸ ἀποτεθὲν μέταλλον, τὸ ὅποιον ἀνάγεται ἐπὶ τοῖς  $\%_{/0}$  τοῦ ἡλεκτρολυθέντος διαλύματος ἢ ἐπὶ τοῖς % τοῦ στερεοῦ ὑλικοῦ, ἀν αὐτὸ ἔχη ἀναλυθῆ.

Αἱ συνθῆκαι τῆς ἡλεκτρολύσεως, ἥτοι ἡ σύστασις καὶ ἡ μορφὴ τῶν ἡλεκτροδίων, τὸ περιβάλλον τοῦ διαλύματος ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως, ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ ὡς καὶ ἡ τάσις καὶ ἡ ἔντασις τοῦ συνεχοῦς ρεύματος εἰναι ίδιαιτεραι καὶ καθωρισμέναι δι’ ἔκαστον τῶν μεταλλοκατιόντων τῶν δυναμένων νὰ προσδιορισθοῦν ἡλεκτρολυτικῶς καὶ ἀναφέρονται εἰς τὰ σχετικὰ βιβλία. Οὕτω δύναται νὰ προσδιορισθοῦν ἡλεκτρολυτικῶς τὰ:  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$  καὶ ἄλλα.

Ἡ συνδεσμολογία τῶν ὀργάνων καὶ οἱ ἀπαιτούμενοι χειρισμοὶ κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν ἀναφέρονται ἐν συνεχείᾳ εἰς παράδειγμα ἡλεκτρολυτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ χαλκοῦ.

#### α) Ἡλεκτρολυτικὸς προσδιορισμὸς χαλκοῦ.

‘Αποτελεῖ μίαν τῶν ἀκριβεστέρων μεθόδων προσδιορισμοῦ τοῦ χαλκοῦ καὶ γίνεται εἰς διάλυμα θειικοῦ ἀλατός του ὑπὸ τὰς κάτωθι συνθῆκας:

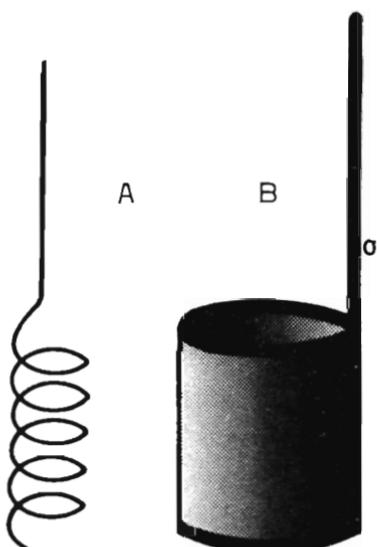
Τὸ διάλυμα τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ πρέπει νὰ περιέχῃ περίσσειαν 10 ml θειικοῦ δξέος 10% καὶ 0,5 ἑως 1 ml νιτρικοῦ δξέος (ε.β. 1,40), ἀνὰ 100 ml διαλύματος πρὸς ἡλεκτρόλυσιν.

‘Ἄν διχαλκὸς εύρισκεται εἰς τὸ διάλυμα ὑπὸ μορφὴν ἀλλης ἐνώσεως, π.χ. ὡς χλωριοῦχος, ἔξατμιζεται τὸ διάλυμα τῇ προσθήκῃ καὶ 10 ml θειικοῦ δξέος 10% κατ’ ἀρχὰς ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ κατὰ τὸ τέλος εἰς ἀερόλου

τρον (παράγρ. 7·4), έως ένάρξεως διασπάσεως τής περισσείας τοῦ δξέος (λευκοὶ πνιγηροὶ καπνοὶ τριοξείδιου τοῦ θείου,  $\text{SO}_3$ ). Τότε, δλα τὰ ἀλατα εἰς τὸ διάλυμα ἔχουν μετατραπῆ εἰς θειικά. Μετὰ τὴν ψῦξιν τὸ ὑπόλειμα ἀραιοῦται μετὰ προσοχῆς δι' 100 ml ὑδατος περίπου, προστίθενται 0,5 έως 1 ml  $\text{HNO}_3$  (ε.β. 1,40), είναι δὲ πλέον ἐτοιμον τὸ διάλυμα δι' ἡλεκτρόλυσιν.

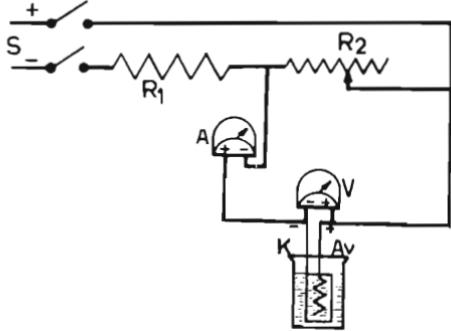
Τὸ ποτήριον μετὰ τοῦ πρὸς ἡλεκτρόλυσιν διαλύματος τοποθετεῖται ἐπὶ τρίποδος μετὰ πλέγματος ἐξ ἀμιάντου, ἐνῷ διὰ μικροῦ λύχνου θερμαίνεται τὸ διάλυμα εἰς 60° C περίπου καὶ διατηρεῖται ἡ θερμοκρασία αὐτῇ καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἡλεκτρολύσεως. Ἐντὸς τοῦ ποτηρίου βυθίζονται τὰ δύο ἡλεκτρόδια ἐκ πλατίνης (σχ. 26·3 α), τῶν δποίων ἡ κάθοδος ἔχει προηγουμένως ζυγισθῆ<sup>1</sup>, ἀνηρτημένα ἐξ ειδικοῦ στηρίγματος μετὰ μονώσεως

(π.χ. ἐπὶ ύαλίνου κατακορύφου στηρίγματος) καὶ συνδεδεμένα πρὸς τὴν λοιπὴν διάταξιν τῆς ἡλεκτρολύσεως, ὡς ἀκριβῶς ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 26·3 β.



Σχ. 26·3 α.

Ἡλεκτρόδια ἐκ πλατίνης.  
Α) Ἀνοδος. Β) Κάθοδος.



Σχ. 26·3 β.

Διάταξις ἡλεκτρολύσεως.

S) Παροχὴ συνεχοῦς ρεύματος καὶ διακόπτης. R<sub>1</sub>) Σταθερά ἀντίστασις π.χ. σειρὰ λαμπτήρων. R<sub>2</sub>) Ἀντίστασις μεταβλητή. A) Ἀμπερόμετρον V) Βολτόμετρον. K) Κάθοδος. An) Ἀνοδος.

Μετὰ τὴν σύνδεσιν τῆς διατάξεως μετὰ τῆς πηγῆς ἡλεκτρικοῦ ρεύ-

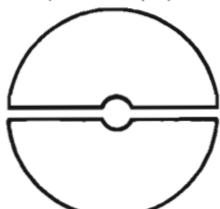
1. Τὸ ἡλεκτρόδιον ἐκ πλατίνης καθαρίζεται διὰ θερμάνσεως ἐμβαπτιζόμενον ἐντὸς ποτηρίου περιέχοντος καθαρὸν νιτρικὸν δξὺ (ε.β. 1,2). Κατόπιν ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὑδατος ἀπεσταγμένου, πυροῦται εἰς δξειδωτικὴν φλόγα, ψύχεται εἰς ξηραντῆρα καὶ ζυγίζεται ἐπακριβῶς. Ὑπενθυμίζονται τὰ ἀναφερθέντα διὰ τὴν χρῆσιν σκευῶν ἐκ πλατίνης [παράγρ. 18·3 (β), σημ. 2].

ματος ρυθμίζεται διὰ τῆς μεταβλητῆς ἀντιστάσεως  $R_2$  ή τάσις ή ὅποια ἐλέγχεται διὰ τοῦ βολτομέτρου εἰς 2,5 V (βόλτ) καὶ ή ἔντασις τοῦ ρεύματος, εἰς 0,5 ἔως 1 A (ἀμπέρ) διὰ τοῦ ἀμπερομέτρου A. Τότε ἀρχίζει ή ἀπόθεσις τοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῆς καθόδου, ή ὅποια καὶ χρωματίζεται ἐρυθρά. Η ἡλεκτρόλυσις διαρκεῖ 2 ἔως  $2\frac{1}{2}$  περίπου ώρας. Τὸ πέρας αὐτῆς ἐλέγχεται διὰ προσθήκης δλίγου ὄντας εἰς τὸ ποτήριον ἡλεκτρολύσεως, ὅποτε ἀνέρχεται ή στάθμη τοῦ ὑγροῦ, καὶ νέον τμῆμα τοῦ στελέχους σ τῆς καθόδου B (σχ. 26 · 3 α), εύρισκεται ἐντὸς αὐτοῦ. Ἐὰν ή ἡλεκτρόλυσις ἔχῃ περατωθῆ, τὸ νέον βυθισθὲν τμῆμα τοῦ ἡλεκτροδίου παραμένει ἀργυρόχρουν, ἀλλως χρωματίζεται ἐρυθρόν, ὅποτε συνεχίζεται ή ἡλεκτρόλυσις, μέχρις ὅτου περατωθῇ.

Μετὰ τὸ πέρας τῆς τὴν ἡλεκτρολύσεως ἐκπλύνεται τὸ ἡλεκτρόδιον (ή κάθοδος) δι' ὄντας ἀνασυρόμενον ταυτοχρόνως ἀπὸ τὸ διάλυμα, χωρὶς νὰ διακοπῇ ή διὸδος τοῦ ρεύματος, διότι ἀλλως διαλύεται μέρος τοῦ ἀποτεθέντος χαλκοῦ ὑπὸ τῆς περισσείας τοῦ νιτρικοῦ δξέος εἰς τὸ διάλυμα. Τὸ ἡλεκτρόδιον ἐκπλύνεται ἐν συνεχείᾳ διὰ καθαροῦ οινοπνεύματος, ξηραίνεται ἐντὸς πυριατηρίου ἐπὶ 5° ἔως 10° εἰς θερμοκρασίαν 90°C (δχι ἀνωτέραν πρὸς ἀποφυγὴν δξειδώσεως τοῦ χαλκοῦ καὶ τῆς ἔξ αὐτῆς αὔξησεως τοῦ βάρους του), ψύχεται εἰς ξηραντῆρα καὶ τέλος ζυγίζεται ἐπακριβῶς.

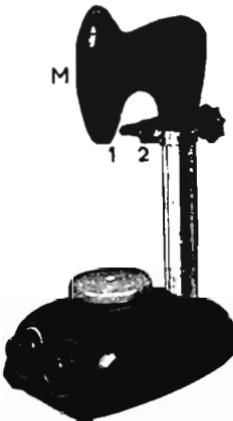
**Σημ. 1.** Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡλεκτρολύσεως τὸ ποτήριον καλύπτεται δι' ὄντου ώρολογίου ειδικῶς κεχωρισμένης εἰς δύο ἡμίση διὰ νὰ μὴ παρεμποδίζεται ή διὸδος τοῦ στελέχους τῶν ἡλεκτροδίων (σχ. 26 · 3 γ).

Τοῦτο δὲ διότι ἡ ἔκλυσις ἀρείων κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν, ὡς δξυγόνον ἐκ τῆς ἀνόδου, συνοδεύεται ὑπὸ ἐκτινάξεως σταγονιδίων ἐκ τοῦ διαλύματος. Πρὸς ἀποφυγὴν ἀπωλειῶν τὰ τε-



Σχ. 26 · 3 γ.

“Γαλος ώρολογίου εἰς 2  
τεμάχια πρὸς κάλυψιν  
δοχείου ἡλεκτρολύσεως.



Σχ. 26 · 3 δ.

Στήριγμα ἡλεκτρολύσεως περιστρεφομένου ἡλεκτροδίου.

μάχια αύτὰ τῆς ὄντου ώρολογίου ἐκπλύνονται δι' ὄντας ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρόν, συλλεγομένου τοῦ ὑγροῦ ἐκλύσεως ἐντὸς τοῦ ποτηρίου τῆς ἡλεκτρολύσεως.

**Σημ. 2.** Πρὸς ἐπίσπευσιν τοῦ χρόνου τῆς ἡλεκτρολύσεως χρησιμοποιοῦνται σήμερον στηρίγματα ἡλεκτρολύσεως, εἰς τὰ διποῖα τὸ ἐν τῶν ἡλεκτροδίων (ἢ κάθοδος) δύναται νὰ περιστρέφεται, διπότε διὰ τῆς συνεχοῦς κατ' αὐτὴν ἀναδέυσεως τοῦ διαλύματος ὁ χρόνος τῆς ἡλεκτρολύσεως μειούται εἰς 20' περίπου. Εἰς μίαν τοιαύτην διάταξιν (σχ. 26·3 δ), ἢ κάθοδος στηρίζεται εἰς τὸ ἄκρον τοῦ κινητῆρος Μ, τοῦ διποίου ὁ ἀριθμὸς στροφῶν ρυθμίζεται διὰ κομβίου παρὰ τὴν βάσιν τοῦ στηρίγματος, ἢ ἀνοδὸς ἀναρτᾶται ἐκ τοῦ ἀκροδέκτου 2, τὸ δὲ ποτήριον μετὰ τοῦ πρὸς ἡλεκτρόλυσιν διαλύματος τοποθετεῖται ἐπὶ τῆς πλακὸς 3, ἢ διποία θερμαίνεται δι' ἡλεκτρικῆς ἀντιστάσεως, τῆς θερμάνσεως αὐτῆς δυναμένης νὰ ρυθμίσθῃ δι' ἑτέρου παρὰ τὴν βάσιν κομβίου.

**Σημ. 3.** Ὁ χαλκὸς δύναται νὰ προσδιορισθῇ ἡλεκτρολυτικῶς καὶ ὑπὸ διαφορετικάς τῶν προηγουμένων συνθήκας, ἥτοι εἰς νιτρικὸν διάλυμα αὐτοῦ μετὰ περισσείας περίπου 25 ml  $\text{HNO}_3$  (ε.β. 1,2) εἰς 200 ml διαλύματος, εἰς θερμοκρασίαν  $60^\circ\text{C}$ , ὑπὸ τάσιν 3 V καὶ ἔντασιν 3 A, διπότε ταυτοχρόνως προσδιορίζεται καὶ ὁ μόλυβδος ( $\text{Pb}^{2+}$ ), ἀν ὑπάρχη εἰς τὸ διάλυμα, ἀποβαλλόμενος ἐπὶ τῆς ἀνόδου ὡς διοξείδιον τοῦ μολύβδου,  $\text{PbO}_2$ , τὸ διποίον ξηραίνεται εἰς  $180^\circ\text{C}$  καὶ ζυγίζεται. Ἡ πρώτη διμως μέθοδος, διὰ θειικοῦ δηλαδῆ διαλύματος, θεωρεῖται ἀκριβεστέρα.

## 26·4 Χρωματομετρία.

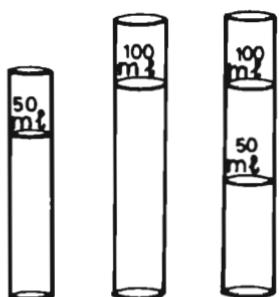
Ἡ χρωματομετρία ἀποτελεῖ ἔνα τῶν σπουδαιοτέρων κλάδων τῆς ἀναλυτικῆς χημείας, ἔχει δὲ λάβει μεγίστην ἀνάπτυξιν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐκ παραλλήλου πρὸς τὴν κατασκευὴν καὶ τελειοποίησιν τῶν καταλλήλων δι' αὐτὴν δργάνων.

Βασικῶς ἡ μέθοδος στηρίζεται εἰς τὴν σύγκρισιν τοῦ χρώματος διαλύματος μιᾶς ἐγχρώμου ἐνώσεως τοῦ συστατικοῦ τοῦ διποίου ἐπιζητεῖται ὁ προσδιορισμὸς πρὸς τὸ χρῶμα, τὸ διποίον ἐμφανίζει, ὑπὸ τὰς ίδιας ἀκριβῶς συνθήκας, διάλυμα τῆς ἐγχρώμου ἐνώσεως γνωστῆς περιεκτικότητος τοῦ ίδιου συστατικοῦ. Ἐὰν ἡ πρὸς προσδιορισμὸν ούσια εἴναι ἄχρους, μετατρέπεται διὰ τῆς προσθήκης τοῦ καταλλήλου ἀντιδραστηρίου εἰς ἐγχρωμον ἐνωσιν.

Τὸ μεγάλο πλεονέκτημα τῆς μεθόδου αὐτῆς είναι ἡ δυνατότης προσδιορισμοῦ διαφόρων συστατικῶν εύρισκομένων εἰς ἔξαιρετικῶς μικρὰν περιεκτικότητα, ἀκόμη καὶ εἰς ἵχνη, πρᾶγμα τὸ διποίον διὰ τῶν σταθμικῶν καὶ δγκομετρικῶν μεθόδων είναι ἀδύνατον νὰ ἐπιτευχθῇ μετὰ τῆς ἀπαραιτήτου τουλάχιστον ἀκριβείας. Ἀντιθέτως τὰ αὐτὰ συστατικὰ δὲν είναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθοῦν διὰ φωτομετρικῶν μεθόδων, ὅταν εύρισκωνται εἰς με-

γαλυτέρας κάπως περιεκτικότητας, διὰ τὰς ὅποίας εἶναι ἐνδεδειγμέναι αἱ σταθμικαὶ καὶ ὁγκομετρικαὶ μέθοδοι.

Εἰς τὴν πρᾶξιν, διὰ τὴν σύγκρισιν τοῦ χρώματος μεταξὺ διαλυμάτων ἀγνώστου καὶ γνωστῆς περιεκτικότητος ἐνὸς συστατικοῦ παρασκευάζεται ἀφ' ἐνὸς μὲν σειρὰ διαλυμάτων αὐτοῦ γνωστῆς ἀλλὰ συνεχῶς αὐξανομένης συγκεντρώσεως (περιεκτικότητος), τὰ ὅποια καλοῦνται διαλύματα ἀναφορᾶς, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὑπὸ τὰς ἴδιας συνθήκας διάλυμα μετὰ τοῦ ἀγνώστου περιεκτικότητος συστατικοῦ. Ἐάν τὰ διαλύματα αὗτὰ δὲν εἶναι ἐντόνως κεχρωσμένα, μετατρέπεται τὸ πρὸς προσδιορισμὸν συστατικὸν εἰς ἔγχρωμον ἔνωσιν διὰ προσθήκης καταλλήλου ἐκάστοτε ἀντιδραστηρίου, ἄλλως, βεβαίως, ἢ μετατροπὴ αὐτὴ παραλείπεται.



Σχ. 26 · 4 α.

Χρωματομετρικοὶ σωλῆνες  
Nessler.

Μετὰ ταῦτα εὑρίσκεται διὰ συγκρίσεως, πρὸς ποίας περιεκτικότητας ἐκ τῆς σειρᾶς τῶν διαλυμάτων ἀναφορᾶς εἶναι ἀκριβῶς ὅμοιον τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος τῆς ἀγνώστου περιεκτικότητος. Διότι τοῦτο προϋποθέτει ὅτι εἰς τὰ δύο τοῦ αὐτοῦ χρώματος διαλύματα τὸ πρὸς προσδιορισμὸν συστατικὸν περιέχεται εἰς τὴν αὐτὴν ποσότητα, ἢ ὅποια καὶ εἶναι γνωστὴ διὰ τὸ διάλυμα ἀναφορᾶς. Ἡ

σύγκρισις τοῦ χρώματος τῶν διαλυμάτων δύναται νὰ γίνῃ ἀκόμη καὶ διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ ἢ ἀκριβέστερον δι' εἰδικῶν δργάνων, τῶν χρωματομέτρων. Ἡ σύγκρισις τοῦ χρώματος διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ γίνεται διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως σειρᾶς εἰδικῶν εὔρεων δοκιμαστικῶν σωλήνων χωρητικότητος 50 ἢ 100 ml μετὰ χαραγῆς, τῶν λεγομένων σωλήνων Nessler (σχ. 26 · 4 α), οἱ ὅποιοι πρέπει νὰ ἀποτελοῦνται ἐξ ὑάλου τῆς ἴδιας ποιότητος καὶ τῆς ἴδιας ἀποχρώσεως. Ἡ τεχνικὴ τῆς χρωματομετρίσεως διὰ τῶν σωλήνων αὐτῶν γίνεται, ὡς περιγράφεται κατωτέρω [παράγρ. 26 · 4(α)], κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν κατιόντων σιδήρου.

α) Χρωματομετρικὸς προσδιορισμὸς σιδήρου.

Ἄρχή: Τὰ κατιόντα σιδήρου (III) διὰ προσθήκης διαλύμα-

τος θειοκυανιούχου άμμωνίου χρωματίζουν τὸ διάλυμα ἐρυθρὸν ὡς ἔκ τοῦ σχηματιζομένου θειοκυανιούχου σιδήρου [παράγρ. 16·6(α)], τοῦ δποίου τὸ χρῶμα συγκρίνεται πρὸς τὸ χρῶμα διαλύματος  $\text{Fe}^{3+}$  γνωστῆς περιεκτικότητος, εἰς τὸ δποῖον ἔχει προστεθῆ ἢ αὐτὴ ποσότης θειοκυανιούχου άμμωνίου.

'Απαίτομενα διαλύματα: Πρότυπον διάλυμα<sup>1</sup> σιδήρου (III) περιέχον 0,1 mg  $\text{Fe}^{3+}$  ἀνὰ ml:

Παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως εἰς δλίγον ὄνδωρ ἐντὸς ποτηρίου 0,8640 g ἐπακριβῶς ζυγισθείσης στυπτηρίας σιδήρου-άμμωνίου (χημικὸς τύπος:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ). Προστίθενται κατόπιν 10 ml ὄνδροχλωρικοῦ δξέος (ε.β. 1,19) καὶ τὸ διάλυμα μεταφέρεται ποσοτικῶς τῇ βοηθείᾳ χωνίου ἐντὸς δγκομετρικῆς φιάλης 1 L, ἀραιοῦται δι' ὄνδατος μέχρι τῆς χαραγῆς, πωματίζεται ἢ φιάλη καὶ ἀνακινεῖται καλῶς.

Διάλυμα θειοκυανιούχου άμμωνίου:

Διαλύονται 20 g θειοκυανιούχου άμμωνίου,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , εἰς 100 ml ὄνδατος, μετρουμένων δι' δγκομετρικοῦ κυλίνδρου.

'Εκτέλεσις: Ό σίδηρος εἰς τὸ πρὸς προσδιορισμὸν διάλυμα πρέπει νὰ εύρισκεται ὡς  $\text{Fe}^{3+}$ . Πρὸς τοῦτο τὸ διάλυμα αὐτοῦ δξειδώνεται δι' δλίγου βρωμιούχου ὄνδατος. Κατόπιν μεταφέρεται τὸ διάλυμα ποσοτικῶς εἰς δγκομετρικὴν φιάλην, συμπληρώνεται δι' ὄνδατος μέχρι τῆς χαραγῆς, ἀνακινεῖται καλῶς μετὰ τὸν πωματισμὸν τῆς φιάλης καὶ λαμβάνεται ὥρισμένος δγκος ἔξ αὐτοῦ διὰ σιφωνίου ἐντὸς σωλῆνος Nessler τῶν 100 ml (σχ. 26·4 α). Ό διὰ σιφωνίου λαμβανόμενος δγκος διαλύματος δὲν πρέπει νὰ περιέχῃ  $\text{Fe}^{3+}$  περισσότερα τῶν 0,06 ἕως 0,07 mg. "Άλλως τὸ ὀρχικὸν διάλυμα ἀραιοῦται εἰς μεγαλυτέραν δγκομετρικὴν φιάλην.

'Εξ δλλου λαμβάνεται διὰ σιφωνίου ἐκροῆς ἀκριβείας συνολικοῦ δγκου 1 ml ὥρισμένος δγκος εἰς ἑκαστον ἐκ τριῶν, δμοίων πρὸς τὸν προηγούμενον, σωλήνων Nessler ἐκ τοῦ προτύπου διαλύματος σιδήρου. Ούτω λαμβάνονται ἐκ τοῦ προτύπου διαλύματος π.χ. 0,02 ml εἰς τὸν πρῶτον, 0,04 ml εἰς τὸν δεύτερον καὶ 0,06 ml εἰς τὸν τρίτον σωλῆνα. Εἰς τοὺς τρεῖς αὐτοὺς σωλῆνας μὲ τὰ δια-

1. Τὰ ὥρισμένης περιεκτικότητος ἀρχικὰ διαλύματα, δι' ἀραιώσεως τῶν δποίων σχηματίζονται τὰ διαλύματα ἀναφορᾶς, καλοῦνται πρότευπτα.

λύματα ἀναφορᾶς ὡς καὶ εἰς τὸν περιέχοντα τὸ ὑπὸ ἔξετασιν διάλυμα προστίθενται ἀνὰ 2 ml HCl ε.β. 1,19 καὶ ἀνὰ 5 ml διαλύματος θειοκυανιούχου ἀμμωνίου, κατόπιν δὲ προστίθεται ὕδωρ ἀπεσταγμένον μέχρι τῆς χαραγῆς τῶν 100 ml καὶ ἀνακινεῖται ἔκαστος καλῶς.

Μετὰ ταῦτα συγκρίνεται τὸ χρῶμα τοῦ ὑπὸ ἔξετασιν διαλύματος πρὸς τὸ ἀντίστοιχον ἐνὸς ἑκάστου τῶν διαλυμάτων ἀναφορᾶς. 'Η σύγκρισις αὐτὴ γίνεται συγκρατουμένων τῶν δύο σωλήνων (τοῦ ἀγνώστου περιεκτικότητος καὶ ἐνὸς ἐκ τῶν διαλυμάτων ἀναφορᾶς) διὰ τῆς μιᾶς χειρὸς ἀνωθεν λευκοῦ χάρτου καὶ κατὰ τρόπον, ὥστε νὰ φωτίζωνται διμοιομόρφως. 'Η παρατήρησις αὐτῶν γίνεται ἐκ τῶν ἄνω καθ' ὅλον τὸ ὕψος τῶν σωλήνων καὶ ὅχι πλαγίως. Οὕτω καὶ ἡ ἐλαχίστη διαφορὰ χρώματος καθίσταται καταφανής.

'Αν τὸ χρῶμα τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος συμπίπτη νὰ εἶναι τὸ ἴδιον μὲ ἔνα ἐκ τῶν σωλήνων διαλυμάτων ἀναφορᾶς, π.χ. πρὸς τὸν δεύτερον, δ ὀποῖος περιέχει 0,04 ml προτύπου διαλύματος, σημαίνει ὅτι εἰς τὸν ὅγκον τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος, τὸ διποτόν προσετέθη εἰς τὸν σωλῆνα Nessler, περιέχεται σίδηρος ἵσος πρὸς 0,04 mg, ἀφοῦ ἑκαστον ml προτύπου διαλύματος σιδήρου περιέχει ἐκ κατασκευῆς 0,1 mg σιδήρου. 'Εξ αὐτοῦ ὑπολογίζεται, βάσει τῶν ὅγκων σιφωνίου καὶ δγκομετρικῆς φιάλης, τὰ δποῖα ἔχρησιμοποιήθησαν διὰ τὸ ἀγνώστου περιεκτικότητος διάλυμα, τὸ συνολικῶς περιεχόμενον ποσὸν σιδήρου.

'Αν ὅμως τὰ χρώματα δὲν συμπίπτουν, σχηματίζεται ὅλο διάλυμα ἀναφορᾶς μὲ δλίγον μικρότερον ἢ μεγαλύτερον ὅγκον προτύπου διαλύματος σιδήρου, προστιθεμένων καὶ τῶν λοιπῶν ὡς ἄνω ἀντιδραστηρίων κατὰ τοὺς ἰδίους ὅγκους, μέχρις ὅτου τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος ἀναφορᾶς συμπέσῃ ἀκριβῶς πρὸς τὸ χρῶμα τοῦ ἔξεταζομένου διαλύματος.

'Η μέθοδος αὐτὴ δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ διὰ προσδιορισμὸν σιδήρου εύρισκομένου εἰς μικρὰς περιεκτικότητας μὲ ἀνώτατον ὅριον περίπου τὸ 1,5 %. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν 0,5 τοῦ ὑλικοῦ μετὰ τὴν διαλυτοποίησιν καὶ δξείδωσιν τοῦ σιδήρου ἀραιοῦνται εἰς δγκομετρικὴν φιάλην 1 L καὶ ἔξ αὐτῶν λαμβάνονται διὰ σιφωνίου 10 εἰς τὸν σωλῆνα Nessler.

β) *Χρωματόμετρα.*

‘Υπάρχουν καὶ τῶν δργάνων αὐτῶν πλεῖστοι τύποι, ἑκαστος τῶν δποίων συνοδεύεται ὑπὸ τῶν σχετικῶν δδηγιῶν λειτουργίας καὶ χρήσεως. Ταῦτα πάντως βασίζονται ἐπὶ τῆς ἀρχῆς, κατὰ τὴν δποίαν, δταν φωτεινὴ δέσμη διέλθη δι’ ἔγχρώμου διαλύματος, ἡ ἔντασις αὐτῆς ύφισταται μείωσιν, ἡ δποία καλεῖται ἀπόσβεσις (ἀπορρόφησις), καὶ ἡ δποία, ἀν ἡ φωτεινὴ δέσμη ἀποτελῆται ἀπὸ μονοχρωματικὸν φῶς<sup>1</sup>, εἰναι ἀνάλογος πρὸς τὴν περιεκτικότητα τῆς ἔγχρώμου ἐνώσεως εἰς τὸ διάλυμα. ‘Η ἀπόσβεσις εἰναι ἐπίσης ἀνάλογος καὶ πρὸς τὸ πάχος τοῦ ἔγχρώμου διαλύματος, διὰ τοῦ δποίου θὰ διέλθῃ. ‘Αν ὅμως χρησιμοποιηθῇ διὰ περισσοτέρας μετρήσεις τὸ ἴδιον δοχεῖον διαλύματος ἡ διαφορετικὰ δοχεῖα ἀλλ’ ἵσου ἀκριβῶς πλάτους, δ παράγων αὐτὸς παραλείπεται καὶ ἡ ἀπόσβεσις φωτὸς τοῦ αὐτοῦ μήκους κύματος εἰναι ἀνάλογος μόνον πρὸς τὴν περιεκτικότητα τοῦ διαλύματος εἰς τὴν ἔγχρωμον ἔνωσιν.

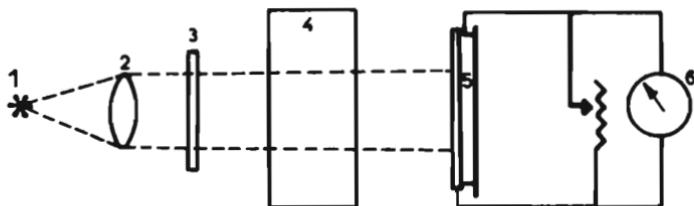
‘Η ἔντασις τῆς φωτεινῆς ἀκτινοβολίας πρὸ τῆς διόδου της διὰ τοῦ ἔγχρώμου διαλύματος καὶ μετὰ τὴν διόδον δι’ αὐτοῦ μετρεῖται προσπίπτουσα ἐπὶ φωτοκυττάρου [σχ. 26·4 α (5)] (βλ. τὴν ἀρχὴν ἐπὶ τῆς δποίας στηρίζεται εἰς τὴν Φυσικήν), τὸ δποῖον διεγειρόμενον παρέχει ἡλεκτρικὸν ρεῦμα μετρούμενον ἐπὶ τοῦ γαλβανομέτρου (σχ. 26·4 β).

Τὸ γαλβανόμετρον ᾧτι δλλων ἔνδειξεων εἰναι βαθμολογημένον εἰς δύο κλίμακας. ‘Εξ αὐτῶν ἡ μία ἐκφράζει τὴν ἐπὶ τοῖς % διαπερατότητα (Transmittance %) τῆς διερχομένης διὰ τοῦ ἔγχρώμου διαλύματος ἀκτινοβολίας μὲ ἔνδειξιν ἀπὸ 0 ἕως 100. Οὔτως ἡ ἔνδειξις 85 σημαίνει δτι ἐκ τῆς προσπίπτουσης εἰς τὸ διάλυμα ἀκτινοβολίας διέρχονται τὰ 85% αὐτῆς, τῶν ύπολοίπων 15% ἀπορροφουμένων ὑπὸ τοῦ διαλύματος. Ταυτοχρόνως ἡ δλλη κλίμαξ παρέχει τὴν δπτικὴν πυκνότητα τοῦ ἔγχρώμου διαλύματος.

Διὰ τὴν δημιουργίαν μονοχρωματικοῦ φωτὸς παρεμβάλλεται μεταξὺ τῆς φωτεινῆς πηγῆς (μετὰ τὸν συγκεντρωτικὸν φακὸν) καὶ τοῦ διαλύματος (σχ. 26·4 β) δ εἰδικὸς φωτοηθμὸς (φίλτρον), δ δποῖος κατασκευάζεται ἐξ ειδικῶν ἔγχρώμων ύλικῶν. Τὰ φίλ-

1. Δηλαδὴ τὸ ἀποτελούμενον ἐξ ἔνδος χρώματος φῶς, ἡ μὲ δλλους λόγους, φωτεινὴ ἀκτινοβολία ἐνός μόνον μήκους κύματος.

τρα αὐτὰ ἐπιτρέπουν τὴν δίοδον μόνον εἰς ὡρισμένου μῆκους κύματος ἀκτινοβολίαν, διότι ἀπορροφοῦν τὰς ὑπολοίπους.



Σχ. 26 · 4 β.

- Σχηματικὴ παράστασις ἀπλοῦ χρωματομέτρου : 1) Φωτεινὴ πηγὴ (λυχνία). 2) Συγκεντρωτικὸς φακός. 3) Φωτοθυμός (φίλτρον). 4) Διαλύματα ἔγχρωμον. 5) Φωτοκύτταρον. 6) Γαλβανόμετρον.

Εἰς τελειότερα δργανα ἀντὶ φίλτρου ὑπάρχει ἀναλυτής ἀκτινοβολίας, πρᾶσμα ἢ φράγμα (βλ. Φυσικήν), διὰ τοῦ δποίου τὸ προσπίπτον ἐκ τῆς φωτεινῆς πηγῆς φῶς ἀναλύεται, ὡς γνωστόν, εἰς δλας τὰς ἀποτελούσας αὐτὸ μονοχρωματικάς ἀκτινοβολίας μὲ τὸ ὡρισμένον δι' ἐκάστην μῆκος κύματος. Ὁ ἀναλυτής αὐτὸς δύναται νὰ περιστραφῇ κατὰ τρόπον, ὥστε νὰ διέλθῃ διὰ τοῦ διαλύματος κατὰ βούλησιν ἐκάστη τῶν μονοχρωματικῶν ἀκτινοβολιῶν. Τὰ δργανα αὐτὰ λέγονται φασματοφωτόμετρα (Spectrophotometers), ἔχουν δὲ τὸ πλεονέκτημα ἔναντι τῶν ἄλλων χρωματομέτρων δι τι δι' αὐτῶν ἐπιλέγεται διὰ νὰ διέλθῃ δι τοῦ διαλύματος ἐκείνη ἢ μονοχρωματικὴ ἀκτινοβολία, ἢ δποία δι' ἐκάστην ἔξεταζομένην περίπτωσιν ὑφίσταται τὴν μεγαλυτέραν ἀπόσβεσιν. Ἀρα τὰ δργανα αὐτὰ ἔχουν μεγαλυτέραν εύαισθησίαν, δηλαδὴ δυνατότητα νὰ μετρηθοῦν δι' αὐτῶν διαλύματα μὲ πολὺ μικροτέραν περιεκτικότητα ἔγχρώμου ἐνώσεως, παρὰ τὰ ἀπλᾶ χρωματόμετρα.

Γενικῶς εἰς τὰ δργανα αὐτὰ λόγω τῆς μεγάλης εύαισθησίας των προσδιορισμοῦ χρησιμοποιοῦνται πολὺ μικροὶ δγκοι ἔγχρωμων διαλυμάτων, συνήθως ἀπὸ 1 ml ἔως 5 ml ἔναντι τῶν 50 ἢ 100 ml, οἱ δποῖοι χρησιμοποιοῦνται εἰς τοὺς σωλῆνας Nessler. Τὰ διαλύματα αὐτὰ τοποθετοῦνται ἐντὸς μικρῶν δοκιμαστικῶν σωλήνων ἢ καὶ φιαλιδίων μετὰ πώματος καλουμένων κυψελίδων.

Τὰ δοχεῖα αὐτά, τὰ δποῖα εἰναι εἴτε κυκλικῆς εἴτε τετραγωνικῆς διατομῆς ἐκλέγονται μετὰ μεγάλης προσοχῆς μεταξὺ πολὺ μεγάλου ἀριθμοῦ δμοίων των κατὰ τρόπον, ὥστε δπτικῶς νὰ ἐπηρεάζουν τὴν ἀκτινοβολίαν ἐξ ἴσου, τόσον μεταξύ των δσον καὶ πρὸς δλας τὰς διευθύνσεις ἐκ τῶν πλαγίων, προκειμένου περὶ ἐνδὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος ἢ κυψελίδος.

Παρ' δλα ταῦτα κατὰ τὴν τοποθέτησιν εἰς τὸ δργανον τῶν κυκλικῆς διατομῆς δοχείων ἡ θέσις αὐτῶν εἶναι τελείως καθωρισμένη, διότι φέρουν ἐπὶ αὐτῶν ἔν διακριτικὸν σημεῖον ἡ γραμμὴν κατακόρυφον, ἡ δποία πρέπει νὰ συμπίπτῃ πρὸς ἀντίστοιχον τοῦ δργάνου.

'Η ἀπόλυτος αὐτῶν καθαρότης ἑσωτερικῶς καὶ ἑξωτερικῶς εἶναι ἀπαραίτητος δρος διὰ τὴν ἀποφυγὴν σφαλμάτων. Διὰ τοῦτο πρέπει νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἐπαφὴ διὰ τῶν χειρῶν τοῦ μέρους τῆς πλευρικῆς αὐτῶν ἐπιφανείας, διὰ τῆς δποίας διέρχεται κατὰ τὴν μέτρησιν ἡ ἀκτινοβολία. 'Ακόμη κατὰ τὴν χρῆσιν αὐτῶν δέον νὰ εἶναι ξηρά, διὰ τὴν ἀποφυγὴν ἀραιώσεως τῶν ἐντὸς αὐτῶν τοποθετουμένων διαλυμάτων, ἄλλως ἀπαιτεῖται ἡ πλήσις αὐτῶν τρεῖς τουλάχιστον φοράς διὰ τοῦ πρὸς μέτρησιν διαλύματος.

### Χρωματομετρικὸς προσδιορισμὸς διὰ φωτομέτρου.

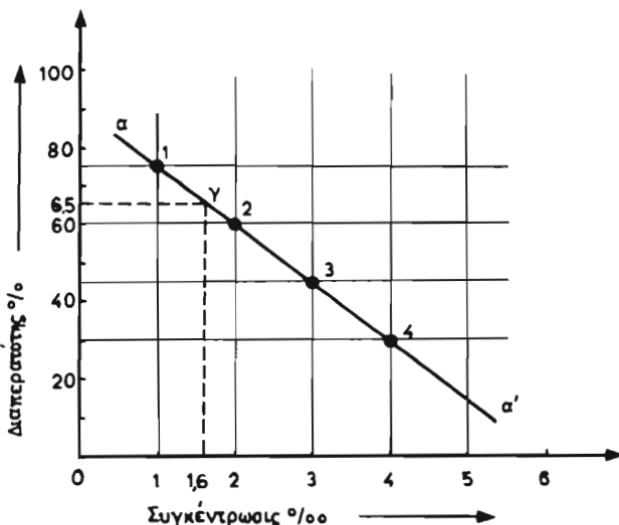
Παρασκευάζεται τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα ὡς καὶ σειρὰ διαλυμάτων ἀναφορᾶς. 'Ο τρόπος τοῦ σχηματισμοῦ των ὡς καὶ τὸ ἐνδεδειγμένον μῆκος κύματος διὰ τὴν μέτρησιν ἐνὸς ἑκάστου στοιχείου περιγράφεται μετὰ πάστης λεπτομερείας εἰς τὰ σχετικὰ βιβλία. Μετὰ ταῦτα ρυθμίζεται τὸ δργανον δι' ειδικοῦ κομβίου εἰς τὸ μῆκος κύματος τῆς ἀκτινοβολίας, ἡ δποία πρόκειται νὰ διέλθῃ διὰ τοῦ διαλύματος ἡ, διὰ τὰ ἀπλὰ φωτόμετρα, τοποθετεῖται τὸ κατάλληλον φίλτρον, κατόπιν δὲ ρυθμίζεται τὸ δργανον δι' ἀλλου κομβίου, ὡστε ἄνευ παρεμβολῆς τοῦ διαλύματος ἡ βελόνη σύτοῦ νὰ δεικνύῃ διαπερατότητα 0. Κατόπιν τοποθετεῖται κυψελὶς ἡ δοκιμαστικὸς σωλὴν περιέχων δλα τὰ ἀντιδραστήρια, μὲ τὰ δποία παρεσκευάσθησαν τὰ διαλύματα ἀναφορᾶς ἐκτὸς τοῦ προτύπου διαλύματος καὶ τοῦ πρὸς μέτρησιν συστατικοῦ. Ρυθμίζεται δὲ τότε τὸ δργανον διὰ τρίτου κομβίου, ὡστε ἡ βελόνη νὰ συμπέσῃ μὲ τὸ 100 τῆς κλίμακος διαπερατότητος. Διὰ τοῦ τρόπου σύτοῦ ἀντισταθμίζεται πᾶσα ἀπορρόφησις ἀκτινοβολίας ἐκ μέρους τῶν ἀντιδραστηρίων.

Τοποθετοῦνται κατόπιν διαδοχικῶς αἱ κυψελίδες μὲ τὰ διαλύματα ἀναφορᾶς ὡς καὶ ἡ περιέχουσα τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα, σημειοῦνται δὲ αἱ παρατηρούμεναι ἐνδείξεις διαπερατότητος.

\*Ἐστω π.χ. δτι ἐλήφθησαν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα.

Διαλύματα	Συγκέντρωσις μετρουμένου στοιχείου %	Μετρηθεῖσα διαπερατότης %
'Αναφορᾶς 1ον . . . . .	1,0	. . . . . 75
'Αναφορᾶς 2ον . . . . .	2,0	. . . . . 60
'Αναφορᾶς 3ον . . . . .	3,0	. . . . . 45
'Αναφορᾶς 4ον . . . . .	4,0	. . . . . 30
'Αγνώστου συγκέντρωσεως	x	. . . . . 65

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν σχηματίζεται ἡ γραφική παράστασις τῆς σχέσεως περιεκτικότητος - διαπερατότητος, ἡ δύοια λέγεται καμπύλη ἀναφορᾶς. Πρὸς τοῦτο ἐπὶ δύο καθέτων ἀξόνων (σχ. 26 · 4 γ) λαμβάνεται



Σχ. 26 · 4 γ.  
Καμπύλη ἀναφορᾶς φωτομετρικοῦ προσδιορισμοῦ.

ἀναλογικῶς ἐπὶ τοῦ δριζοντίου ἡ περιεκτικότης εἰς τὸ στοιχεῖον τῶν διαλυμάτων ἀναφορᾶς, ἐπὶ δὲ τοῦ κατακορύφου ἡ διαπερατότης %. Τὸ σημεῖον 1 καθορίζεται ἐκ τῆς τομῆς εὐθείας παραλλήλου πρὸς τὸν κατακόρυφον ἀξόνα διερχομένης διὰ τῆς συγκεντρώσεως  $1\text{ \%}$  καὶ εὐθείας παραλλήλου πρὸς τὸν δριζόντιον ἀξόνα καὶ διερχομένης διὰ τῆς μετρηθέσης διαπερατότητος  $75\%$  τῆς ἀντιστοιχούστης εἰς τὴν συγκέντρωσιν  $1\text{ \%}$ . Βάσει τῶν συγκεντρώσεων καὶ τῶν ἀντιστοιχούντων ποσοστῶν διαπερατότητος καθορίζονται, ἀναλόγως καὶ τὰ σημεῖα 2, 3 καὶ 4, τὰ δόποια δῆλα δμοῦ συνιστοῦν τὴν γραμμὴν αα' <sup>1</sup>. Ἐκαστὸν σημεῖον αὐτῆς ἀντιστοιχεῖ πρὸς μίαν σχέσιν διαπερατότητος πρὸς ἀντιστοιχούσαν περιεκτικότητα. Ἐὰν λοιπὸν ἐπὶ τῆς διαπερατότητος  $65\%$  δριζοντία εὐθεῖα, θὰ τμήσῃ τὴν γραμμὴν αα' εἰς σημεῖον γ, ἐκ τοῦ δόποιου παραλληλος πρὸς τὸν κατακόρυφον ἀξόνα τέμνει τὸν ἀξόνα συγκεντρώσεων εἰς τὴν ἔνδειξιν  $1,6$ , ἡ δύοια ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἐπὶ τοῖς  $\text{ \%}$  ζητουμένην ἄγνωστον συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος.

1. Εἰς τὴν περιπτώσιν τῆς φωτομετρίας αἱ γραμμαὶ αὐταὶ εἶναι εὐθεῖαι εἰς δῆλας δμῶς περιπτώσεις ως εἰς τὴν φλογοφωτομετρίαν δύναται νὰ εἶναι καμπύλαι (σχ. 26 · 5 γ).

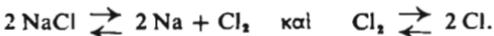
‘Η καμπύλη άναφορᾶς ώς ή άνωτέρω δύναται νά χρησιμοποιηθῇ ὅποτε δήποτε χρειασθῇ, διὰ νά μετρηθῇ τὸ ἴδιον συστατικόν, χωρὶς νά είναι ἀναγκαῖα ή παρασκευὴ νέων διαλυμάτων ἀναφορᾶς, ἀρκεῖ ή μέτρησις νά γίνη εἰς τὸ ἴδιον δργανον καὶ νά τηρηθοῦν δλαι αἱ συνθῆκαι, ὑπὸ τὰς δποίας ἐσχηματίσθησαν τὰ διαλύματα καὶ ἐμετρήθῃ ή διαπερατότης αὐτῶν διὰ τὴν διαμόρφωσιν τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς.

## 26 · 5 Φλογοφωτομετρία.

Μία ἀπλῆ μέθοδος, ή δποία ἐπιλύει τάχιστα σχετικῶς δύσκολα ἀναλυτικά προβλήματα, δπως είναι δ προσδιορισμὸς κατιόντων καλίου καὶ νατρίου, είναι ή φλογοφωτομετρία.

‘Η μέθοδος αὐτὴ ἐπωφελεῖται τῆς ἰδιότητος χρωματισμοῦ ἀχρόου φλογὸς δι’ εἰσαγωγῆς εἰς αὐτὴν ἐνώσεων μετάλλων, βασίζεται δὲ ἐπὶ τῆς μετρήσεως τῆς ἐντάσεως τῆς ἐκπεμπομένης τότε ἀκτινοβολίας (βλ. χρῶσις τῆς φλογὸς, παράγρ. 17 · 2). ‘Η κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον ἐκπομπὴ ὠρισμένου χρώματος φωτὸς καὶ δ συσχετισμὸς τῆς ἐντάσεως αὐτῆς πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ μεταλλοκατιόντος εἰς τὸ εἰσαγόμενον εἰς τὴν φλόγα διάλυμα ἔξηγεται εἰς πολὺ γενικάς γραμμάς ώς ἔξῆς :

Ποσοστὸν τῶν εἰσαγομένων εἰς τὴν φλόγα ἐνώσεων διασπᾶται εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτῆς εἰς δτομα τῶν συνιστώντων τὴν ἐνωσιν μετάλλων καὶ ἀμετάλλων, π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ χλωριούχου νατρίου γίνονται εἰς τὴν φλόγα αἱ ἀντιδράσεις :



Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς φλογὸς τὰ δτομα τῶν μετάλλων, τὰ δποία σχηματίζονται, εύρίσκονται ὑπὸ μορφὴν ἀτμῶν, ὑπὸ τὴν μορφὴν δὲ αὐτὴν προσλαμβάνουν ἐνέργειαν ἀπὸ τὴν θερμικὴν ἐνέργειαν τῆς φλογὸς (ώς θερμότητα), τὴν δποίαν διμεροῦς σχεδὸν ἀμέσως ἀποδίδουν ὑπὸ μορφὴν φωτεινῆς ἀκτινοβολίας. ‘Η ἐκπεμπομένη τότε φωτεινὴ ἀκτινοβολία ἔχει ὠρισμένον μῆκος κύματος (δηλ. χρῶμα) δι’ ἕκαστον μέταλλον, δεδομένου δτι ἔξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴν θέσιν καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἡλεκτρονίων τῆς ἔξωτερης στιβάδος ἔκάστου ἀτόμου, τὰ δποία διαφέρουν εἰς ἐν ἕκαστον ἐκ τῶν μετάλλων. ‘Ακόμη ή ἐντασις τοῦ φωτὸς εἰς τὴν φλόγα είναι ἀνάλογος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων τοῦ μετάλλου, δ ὁ δποίος ὑφίσταται τὴν διέγερσιν πρὸς ἐκπομπὴν τοῦ φωτὸς κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον. Αὔτὸς δὲ δ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων είναι μὲ τὴν σειράν του ἀνάλογος πρὸς τὴν περιεκτικότητα εἰς μέταλλον τῆς εἰσαγομένης εἰς τὴν φλόγα οὐσίας, π.χ. διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10% εἰσαγόμενον εἰς τὴν φλόγα χρωματίζει αὐτὴν πολὺ ἐντονώτερον παρὰ διάλυμα 4% τῆς ἰδίας ἐνώσεως.

Συμπέρασμα τῶν ἀνωτέρω είναι δτι δι’ εἰσαγωγῆς εἰς φλόγα μείγματος μεταλλοκατιόντων δημιουργεῖται φῶς δφειλόμενον εἰς τὴν διέγερσιν σωματιδίων δλων τῶν μεταλλοκατιόντων τοῦ εἰσαχθέντος εἰς τὴν φλόγα διαλύματος. ‘Ως ἐκ τούτου είναι ἀπαραίτητον διὰ τὴν μέτρησιν ἐνὸς ἔκάστου τῶν συστατι-

κῶν ἐνὸς τοιούτου μείγματος, νὰ ἀπομονωθῇ ἑκάστοτε ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς ἐν ἑκαστον τῶν συστατικῶν ἀκτινοβολία καὶ ἐν συνεχείᾳ νὰ μετρηθῇ.

Διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τῆς ἀκτινοβολίας, ἡ ὅποια ἔκπεμπτεται κεχωρι-  
σμένως ἔξι ἑκάστου μετάλλου, χρησιμοποιοῦνται καὶ εἰς τὴν φλογοφωτομετρίαν  
τὰ ἴδια μέσα δπως καὶ εἰς τὴν χρωματομετρίαν [παράγρ. 26 · 4 (β)], δηλαδὴ ἡ  
φωτοηθμοὶ (φίλτρα), οἱ ὅποιοι ἐφαρμόζονται εἰς τὰ ἀπλᾶ δργανα, τὰ φλο-  
γοφωτόμετρα (σχ. 26 · 5 α) ἡ καὶ πρίσμα, τὸ ὅποιον ἐφαρμόζεται εἰς πο-  
λυπλοκώτερα δργανα, τὰ φλογοφασματοφωτόμετρα. Διὰ τῶν ἀπλῶν φλογο-  
φωτομέτρων δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων καὶ τὰ  
μετάλλα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, ἥτοι τὰ K, Na, Cs, Rb, Li, Ca, Ba καὶ Sr,  
ἐνῶ διὰ τῶν φλογοφασματοφωτομέτρων ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω μετάλλων καὶ  
ἀρκετὰ ἄλλα.

Οὔτω διὰ τὰς μετρήσεις διὰ τῶν ἀπλῶν φλογοφωτομέτρων ἀπαιτεῖται  
δι’ ἑκαστον τῶν μετάλλων καὶ ἀντίστοιχον φίλτρον. Τὸ γαλβανόμετρον φέρει  
αὐθαίρετον κλίμακα ἐντάσεως ἔκπεμπτομένης ἀκτινοβολίας ἀπὸ 0 ἑως 100.

Πρέπει πάντως νὰ τονισθῇ ὅτι ἐκ τοῦ συνόλου τῶν σωματιδίων ἐνὸς  
μετάλλου, τὰ ὅποια εἰσάγονται εἰς μίαν φλόγα, ἐλάχιστον μόνον ποσοστὸν  
ἔξ αὐτῶν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀκτινοβολίας. Τὸ ποσοστὸν  
δὲ αὐτὸ ἔξαρταται πολὺ ἐκ τῆς θερμοκρασίας τῆς φλογὸς (αὐξάνει αὐξανομέ-  
νης τῆς θερμοκρασίας). Οὔτω τὸ ἴδιον διάλυμα παρουσιάζει μεγαλυτέραν ἐν-  
τασιν φωτὸς εἰς θερμοτέρας φλόγας.

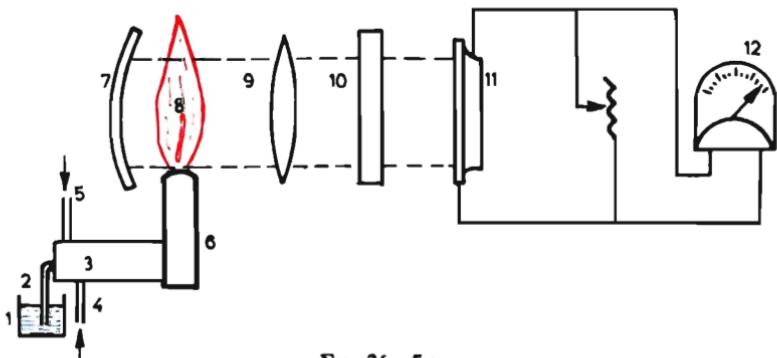
### α) Μέτρησις διὰ φλογοφωτομέτρου.

Παρ’ δόλον διτὶ ἡ μέθοδος εἰναι ἀπλῆ καὶ ταχεῖα, ἐν τούτοις διὰ νὰ εἴ-  
ναι τὰ ἀποτελέσματα δρθά, πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ’ ὅψιν ὥρισμένοι παράγον-  
τες, οἱ ὅποιοι δύνανται ἀλλως νὰ ἀποβοῦν πηγαὶ σημαντικῶν σφαλμάτων,  
καὶ κατὰ κύριον λόγον ἡ σταθερότης τῆς φλογὸς ἀπὸ ἀπόψεως μεγέθους,  
μορφῆς αὐτῆς καὶ δὴ θερμοκρασίας.

‘Ως ἡδη ἀνεφέρθη, αὐξησις τῆς θερμοκρασίας<sup>1</sup> τῆς φλογὸς προκαλεῖ ση-  
μαντικὴν αὐξῆσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν διεγειρομένων πρὸς ἔκπομπὴν ἀκτινοβο-  
λίας σωματιδίων, δρα καὶ τῆς ἐντάσεως αὐτῆς. ‘Η σταθερότης τῆς φλογὸς<sup>2</sup>  
ἔξαρταται ἐκ τῆς σταθερότητος τῆς συστάσεως τοῦ καυσίμου καὶ τοῦ καυσι-  
γόνου ἀερίου καὶ τῆς σταθερότητος τῆς πιέσεως αὐτῶν. ‘Απαραίτητος λοι-  
πὸν προϋπόθεσις διὰ τὰ δρθά ἀποτελέσματα εἰναι σταθερὰ πιέσις τῶν δε-  
ρίων καθ’ δλην τὴν διάρκειαν τῶν μετρήσεων, ἡ ὅποια ἐλέγχεται δι’ εἰδικῶν  
μανιομέτρων. ‘Η σταθερότης τῆς πιέσεως τῶν ἀερίων καὶ γενικώτερον τῆς φλο-

1. ‘Η θερμοκρασία τῆς φλογὸς εἰς τὰ ἀπλᾶ φλογοφωτόμετρα μὲ καῦσιν  
φωταερίου διὰ πεπιεσμένου ἀέρος κυμαίνεται περὶ τοὺς  $1100^{\circ}$  C. Εἰς τὰ φλο-  
γοφωτόμετρα μὲ φλόγα ἔκ καύσεως ὑδρογόνου εἰς δξυγόνον ἡ θερμοκρασία  
ἀνέρχεται εἰς  $2700^{\circ}$  C περίπου, μὲ φλόγα δὲ ἔκ καύσεως ἀκετυλενίου (ἀστε-  
λίνης) εἰς δξυγόνον ἀνέρχεται εἰς  $3100^{\circ}$  C περίπου.

γός έχει ως συνέπειαν τήν διπομηγήν σφάλματος και έξι άλλου λόγου. Διότι ή άναρρόφησης διά τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος 2 (σχ. 26·5 α) σταθερᾶς ποσότητος διαλύματος ἀνά μονάδα χρόνου έξαρτάται και αὐτή ἐκ τῆς σταθερότητος τῆς πιέσεως τῶν εισαγομένων διά τῶν 4 καὶ 5 στομάτων (σχ. 26·5 α) καυσίμου καὶ καυσιγόνου ἀερίων.



Σχ. 26·5 α.

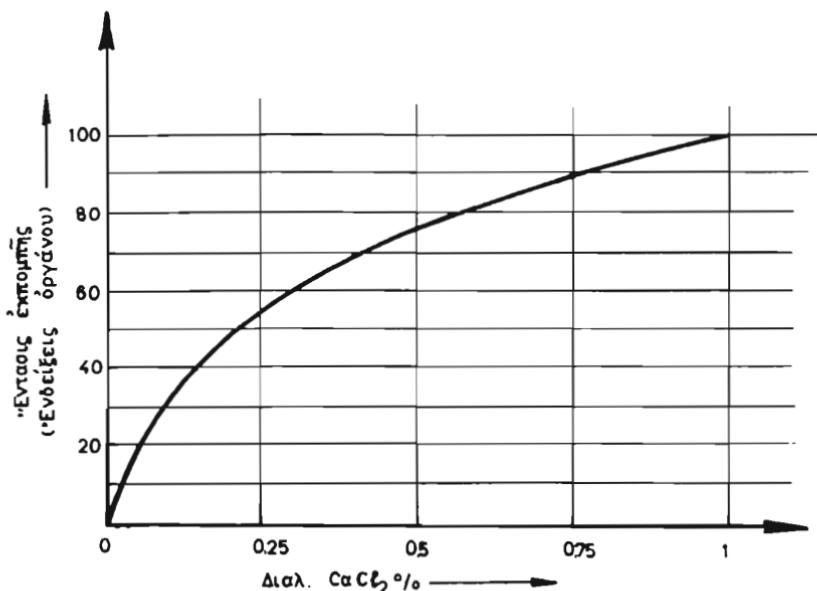
Σχηματική παράστασις ἀπλοῦ φλογοφωτομέτρου: 1) Διάλυμα πρὸς ἀνάλυσιν. 2) Τριχοειδής σωλὴν ἀναρροφήσεως διαλύματος. 3) Θάλαμος ἐκνεφώσεως διαλύματος. 4) Εισαγωγὴ καυσίμου ἀερίου, π.χ. φωταερίου. 5) Εισαγωγὴ καυσιγόνου ἀερίου, π.χ. πεπιεσμένου ἀέρος. 6) Καυστήρ. 7). Κοῖλον κάτοπτρον. 8) Φλόξ. 9) Συγκεντρωτικός φακός. 10) Φωτοηθμός (φίλτρον). 11) Φωτοκύτταρον. 12) Γαλβανόμετρον.

"Ἄλλος παράγων σημαντικοῦ σφάλματος είναι ἡ παρουσία εἰς τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα ὠρισμένων ίόντων, τὰ δόποια ως ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἐλαττώνουν τήν ἔντασιν τῆς ἀκτινοβολίας εἰς τήν φλόγα τῶν μετάλλων, τὰ δόποια πρόκειται νὰ μετρηθοῦν. Τοιαῦτα ίόντα είναι τὸ  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  κ.ἄ.

"Ομως ἡ ἐπίδρασις αὐτὴ ἔχει πλήρως μελετηθῆ δι' ἓν ἐκαστον τῶν ὑπὸ μέτρησιν μεταλλοκατιόντων, ὥστε εἰς τὰ σχετικά βιβλία ἀναφέρεται καὶ ὁ συγκεκριμένος τρόπος, διά τοῦ δποίου πρέπει νὰ γίνη ὁ προσδιορισμὸς διά νὰ είναι καὶ τότε ἀκριβῆ τὰ ἀποτελέσματα.

Γενικῶς ἀκολουθεῖται καὶ εἰς τήν φλογοφωτομετρίαν, διά τὸν ὑπολογισμὸν τῆς περιεκτικότητος ἐνὸς διαλύματος εἰς ἓν μεταλλοκατιόν τὴν ιδία τεχνικὴ ως καὶ κατὰ τὸν φωτομετρικὸν προσδιορισμὸν [παράγρ. 26·4 (β)]. Σχηματίζονται δηλαδὴ διαλύματα ἀναφορᾶς καὶ μετρεῖται ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἡ ἔνδειξης τοῦ δργάνου, ἡ δόποια ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἔντασιν τῆς ἐκπομπῆς ἐνὸς ἐκάστου ἔξι αὐτῶν ως καὶ τοῦ πρὸς μέτρησιν διαλύματος παρασκευασθέντος κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ὅπως καὶ τὰ διαλύματα ἀναφορᾶς. Πρὸς τοῦτο εισάγεται πρῶτα εἰς τὸ δργανον (θέσις 1, σχ. 26·5 α) ὕδωρ ἐκ τοῦ χρησιμοποιηθέντος διὰ τήν παρασκευὴν τοῦ διαλύματος καὶ ρυθμίζεται κα-

ταλλήλως τὸ δργανον, ὡστε ἡ ἔνδειξις αὐτοῦ νὰ συμπίπτῃ μὲ τὸ 0 τῆς κλίμακος. Κατόπιν εἰσάγεται τὸ πυκνότερον διάλυμα ἀναφορᾶς καὶ ρυθμίζεται ἡ ἔνδειξις τοῦ δργάνου εἰς τὸ 100 τῆς κλίμακος. Τέλος εἰσάγονται τὰ λοιπὰ διαλύματα ἀναφορᾶς ὡς καὶ τὸ πρὸς ἔξετασιν καὶ σημειώνονται αἱ ἀντίστοιχοι ἔνδειξις τῆς κλίμακος. Σχηματίζεται ἡ σχετικὴ καμπύλη ἀναφορᾶς (παράδειγμα εἰς σχῆμα 26. 5 β) καὶ ἔξ αὐτῆς προσδιορίζεται, ὡς καὶ εἰς τὴν φωτομετρίαν [παράγρ. 26. 4 (β)] ἡ ζητουμένη περιεκτικότης εἰς τὸ διάλυμα. Λεπτομέρειαι ὡς πρὸς τὸ εἶδος τῶν ἀερίων, τὰ δποῖα πρέπει ἐκάστοτε νὰ χρησιμοποιηθοῦν, τὴν ἔνδειξιγμένην πίεσιν δι' ἓν ἑκαστον ἔξ αὐτῶν καὶ τοὺς λοιποὺς χειρισμούς περιγράφονται εἰς τὰς ὅδηγίας, αἱ δποῖαι συνοδεύουν ἑκαστον τῶν δργάνων αὐτῶν.



Σχ. 26. 5 β.

Μορφὴ καμπύλης ἀναφορᾶς διὰ φλογοφωτομετρικὸν προσδιορισμὸν ἀσβεστίου.

Καὶ εἰς τὴν φλογοφωτομετρίαν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ ίδια πρώτη καμπύλη ἀναφορᾶς διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ίδιου μεταλλοκατιόντος, δποτεδήποτε ἥθελε χρειασθῆ ἐις τὸ μέλλον, ἀρκεῖ δλαι αἱ συνθῆκαι παρασκευῆς τοῦ διαλύματος καὶ μετρήσεων νὰ τηρηθοῦν αἱ αὐταὶ. Διὰ τοῦτο φυλάσσεται τὸ πυκνότερον διάλυμα ἀναφορᾶς, διὰ τοῦ δποίου πρὸ τῆς ἐκάστοτε ἐνάρξεως τῶν μετρήσεων διὰ τοῦ δργάνου ρυθμίζεται τοῦτο εἰς τὴν ἔνδειξιν 100.

## ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΙΣ ΟΥΣΙΩΝ ΔΙΑ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗΝ ΑΝΑΛΥΣΙΝ

### 27·1 Προετοιμασία στερεῶν ένώσεων δι' ἀνάλυσιν.

‘Η προετοιμασία τῶν στερεῶν ένώσεων διὰ ποσοτικὴν ἀνάλυσιν γίνεται κατὰ βάσιν διὰ τοῦ ἴδιου τρόπου ως καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως [παράγρ. 18·1(α)], λαμβανομένης ὅμως φροντίδος καὶ προσοχῆς εἰς τὰ κάτωθι :

1) Ἀπαιτεῖται πλέον ἐπιμελημένη δειγματοληψία, ὡστε τὸ δεῖγμα, τὸ δποίον θὰ ἀναλυθῇ νὰ ἀνταποκρίνεται πλήρως εἰς τὴν σύστασιν τοῦ ὄλικοῦ, ἐκ τοῦ δποίου λαμβάνεται.

2) Ἡ λειοτρίβησις τοῦ δείγματος διὰ τελικῆς ἐπεξεργασίας εἰς ἰγδίον ἔξ ἀχάτου [παράγρ. 18·1(α)] είναι ἀπαραίτητος καὶ παρατείνεται, ἔως ὅτου ληφθῇ κόνις τελείως ἀναφῆς.

3) Πρὸ τῆς ἀναλύσεως πρέπει τὸ λειοτριβηθὲν δεῖγμα νὰ ἔηρανθῇ ἐντὸς πυριαστηρίου εἰς θερμοκρασίαν  $105^{\circ}$  ἕως  $110^{\circ}$  C ἐπὶ  $1\frac{1}{2}$  ἔως 2 ὥρας. Πρὸς τοῦτο τοποθετεῖται ἐντὸς φιαλίδιου ζυγίσεως, τὸ δποίον ἐντὸς τοῦ πυριαστηρίου παραμένει ἀνοικτόν, κλείεται δέ, ὅταν τοποθετηθῇ εἰς τὸν ξηραντῆρα πρὸς ψῦξιν.

‘Η ξηρανσίς γίνεται διότι, είναι προφανὲς δτι εἰς ὄλικὰ μὲ ὑγρασίαν, ἡ δποία συνήθως εὐκόλως μεταβάλλεται καὶ κατὰ σημαντικὰ ποσά, μεταβάλλεται ἀντιστοίχως καὶ ἡ ἐκατοστιαία σύστασις αὐτῶν.

‘Ἐπομένως τὰ ἀποτελέσματα ἀναλύσεως ὄλικοῦ, τὸ δποίον περιέχει ὑγρασίαν, είναι ἀχρηστα, διότι θὰ είναι ἀκριβῆ μόνον ἐφ' δσον διατηρεῖται ἡ ὑγρασία αὐτοῦ σταθερά, δπως ἡτο κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς δειγματοληψίας. ‘Αντιθέτως τὰ ἀποτελέσματα ἀναλύσεως δειγμάτων ξηρῶν ἀνταποκρίνονται ἐπακριβῶς εἰς τὴν σύστασιν τῶν ὄλικῶν, διότι αὐτή παραμένει σταθερά καὶ ἀμετάβλητος.

### 27·2 Ποσοτικὴ διαλυτοποίησις στερεῶν ένώσεων.

‘Η διαλυτοποίησις τῶν διαφόρων στερεῶν ὄλικῶν γίνεται διὰ τῶν αὐτῶν ἀκριβῶς διαλυτικῶν μέσων καὶ ἀντιδραστηρίων ως καὶ εἰς τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν [παράγρ. 18·2, 18·3 καὶ 18·4].

ἀλλὰ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν τῆς ἀπαραιτήτου φροντίδος, ὥστε ὅλαι αἱ διεργασίαι κατὰ τὴν διαλυτοποίησιν καὶ τὴν ἐν συνεχείᾳ ἀνάλυσιν νὰ γίνουν κατὰ τρόπον ποσοτικόν, δηλαδὴ τρόπον, ὁ ὁποῖος νὰ ἀποκλείῃ σφάλματα (ώς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἀπωλείας) ἐκ τῆς ἀτελοῦς διεξαγωγῆς αὐτῶν.

Πάντως τονίζεται καὶ πάλιν ὅτι ὅσα ἀνεφέρθησαν ἡδη διὰ τὴν ἀκριβῆ ἐκτέλεσιν τῶν ἐπὶ μέρους διεργασιῶν κατὰ τοὺς σταθμικούς, ὄγκομετρικούς κ.λπ. προσδιορισμούς εἰναι ἀπολύτως ἀπαραίτητα δι’ οἵανδήποτε ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, θεωροῦνται ὅμως γνωστὰ καὶ δὲν θὰ ἐπαναλαμβάνωνται εἰς τὴν συνέχειαν τοῦ βιβλίου.

### α) Τεχνικὴ διαλυτοποίησεως εἰς ὑγρὰ ἀντιδραστήρια.

Τό βάρος τοῦ ὑλικοῦ, τὸ ὁποῖον συνήθως ὑποβάλλεται εἰς χημικὴν ἀνάλυσιν, είναι περὶ τὰ 0,5 g ἐκ τοῦ προξηρανθέντος δείγματος ἀλλὰ ἐπακριβῶς ζυγισθέντα. Πρὸς τοῦτο ζυγίζεται τὸ προξηρανθὲν δεῖγμα εἰς προεξυγισμένην ἐπακριβῶς ὑάλον ὡρολογίου ἢ εἰς εἰδικὸν λεμβίον (σχ. 5·4δ). Μετὰ τοῦτο τὸ ζυγισθὲν δεῖγμα ἀποχύνεται μετὰ προσοχῆς εἰς ποτήριον ζέσεως, τὰ δὲ ἐπὶ τῆς ὑάλου ὡρολογίου ἀπομένοντα ἐλάχιστα ποσοστὰ τοῦ ζυγισθέντος ὑλικοῦ συλλέγονται καὶ αὐτὰ εἰς τὸ ποτήριον, ἐκπλυνομένης τῆς ὑάλου ὡρολογίου μετὰ προσοχῆς ἀνωθεν αὐτοῦ δι’ ἔκτοξεύσεως ὀλίγου ὕδατος διὰ τοῦ ἀκροφυσίου τοῦ ὑδροβολέως. Κατόπιν καλύπτεται τὸ ποτήριον σχεδὸν πλήρως δι’ ὑάλου ὡρολογίου καὶ ἐκ τοῦ μικροῦ ἀνοίγματος, τὸ ὁποῖον ἀφίνεται, προστίθεται ὁ προκαθορισθεὶς δγκος τοῦ ὑγροῦ ἀντιδραστηρίου μετρούμενος δι’ ὄγκομετρικοῦ κυλίνδρου. Τὸ ἀντιδραστήριον πρέπει νὰ ρέῃ κατὰ μῆκος τῶν τοιχωμάτων τοῦ ποτηρίου, διὰ νὰ ἀποφευχθῇ ἐκτιναγμὸς τοῦ ὑπὸ ἀνάλυσιν ὑλικοῦ.

‘Ως ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἡ ἀπλῆ προσθήκη τοῦ ἀντιδραστηρίου δὲν είναι ἀρκετὴ διὰ ιὰ ἐπιτύχη τὴν διαλυτοποίησιν τοῦ δείγματος, ἀπαιτεῖται δὲ καὶ βρασμός. Πρὸς τοῦτο τὸ ποτήριον, ὅπως ἔχει καλυφθῆ διὰ τῆς ὑάλου ὡρολογίου κατὰ τὴν διάλυσιν (βλ. ἀνωτέρω), φέρεται ἐπὶ τρίποδος μετὰ πλέγματος ἀμιάντου καὶ θερμαίνεται διὰ μικρᾶς φλογὸς λύχνου Bunsen. ‘Η θέρμανσις συνεχίζεται μέχρις ἡπίου βρασμοῦ, διὸ ποιοῖς παρατείνεται, ἔως ὅτου διαλυτοποιηθῇ πλήρως τὸ δεῖγμα. ’Εὰν δὲ βρασμὸς παραταθῇ

ἐπὶ πολὺν χρόνον καὶ τὸ προστεθὲν ἀντιδραστήριον κινδυνεύει νὰ ἔξατμισθῇ, ἀνανεοῦται μετὰ προσοχῆς. Μετὰ τὴν διαλυτοποίησιν ἀποσύρεται τὸ ποτήριον ἀπὸ τὴν φλόγα καὶ ἐκπλύνεται ἡ ὑάλος ὥρολογίου καὶ τὰ ἐσωτερικὰ τοιχώματα τοῦ ποτηρίου, ὡστε νὰ συλλεγοῦν ἐντὸς αὐτοῦ ὅσα τυχὸν σταγονίδια ἔξετοξεύθησαν κατὰ τὸν βρασμόν.

Ἐὰν κατὰ τὴν διαλυτοποίησιν δὲν παρέστη ἀνάγκη προσθήκης μεγάλου ὅγκου ἀντιδραστηρίου, τὸ διάλυμα εἶναι ἔτοιμον διὰ τὴν περατέρω ἀνάλυσιν, ἄλλως ἔξατμίζεται ἀκάλυπτον ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐντὸς ἀπαγωγοῦ, ἔως ὅτου ἔξατμισθῇ τὸ πλεῖστον τοῦ προστεθέντος ἀντιδραστηρίου (ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὑδροχλωρικοῦ ἢ νιτρικοῦ δξέος ἢ καὶ ἀμφοτέρων) καὶ ἀραιοῦται κατόπιν δλίγον δι' ὕδατος.

**Σημ.** Ἡ ἐπιλογὴ τοῦ ἀντιδραστηρίου διαλυτοποιήσεως, συνήθως δξέος, ἔχαρταται ἐκ τῆς χημικῆς συστάσεως τοῦ ὑλικοῦ.

Διὰ τοῦτο, ὡς ἔχει ἡδη ἀναφερθῆ, τῆς ποσοτικῆς ἀναλύσεως ἐνὸς ὑλικοῦ, πρέπει νὰ προηγήται ἡ ποιοτικὴ ἀνάλυσις, κατὰ τὴν δποίαν ἐκλέγεται καὶ τὸ διαλυτικὸν μέσον [παράγρ. 18 · 1 (β)]. Εἰς τὰς περισσότερας δμως τῶν περιπτώσεων εἶναι γνωστὴ ἡ βασικὴ ποιοτικὴ σύστασις τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ὑλικοῦ ὡς καὶ (ποιοτικῶς) αἱ τυχὸν προσμείξεις, αἱ δποίαι δυνατάδων νὰ περιέχωνται, τοῦτο δὲ ἔξ ἀναλύσεως ἄλλων δμοιειδῶν ὑλικῶν. Οὔτω παραλείπεται ἡ ποιοτικὴ ἀνάλυσις καὶ ἐκτελεῖται κατ' εὐθεῖαν ἡ ποσοτικὴ κατὰ τὴν ἐκάστοτε ἐνδεδειγμένην μέθοδον διὰ τὸ ἀναλύσμενον ὑλικόν, ἡ δποία ἀναγράφεται εἰς τὰ σχετικὰ βιβλία (Πίναξ εἰς τὸ τέλος τοῦ βιβλίου).

Παραδείγματα μεθόδων ἀναλύσεως διαφόρων ὑλικῶν ἀναγράφονται εἰς τὸ Κεφάλαιον 28.

### β) Προσδιορισμὸς ἀδιαλύτου ὑπολείμματος.

‘Ως ἡδη καὶ προηγουμένως ἀνεγράφη [παράγρ. 18 · 1 (β) καὶ 18 · 2], κατὰ τὴν διαλυτοποίησιν ἐνὸς ὑλικοῦ αἱ τυχὸν περιεχόμεναι πυριτικαὶ προσμείξεις (ἥτοι μικρὰ ποσοστὰ πυριτικοῦ δξέος καὶ πυριτικῶν ἐνώσεων) δὲν διαλύονται εἰς τὰ δξέα καὶ εἰς τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἀναλύσεως ἀναφέρονται κεχωρισμένως μεταξὺ τῶν λοιπῶν συστατικῶν ὡς «ἀδιάλυτον εἰς δξέα ὑπόλειμμα» ἢ καὶ ἀπλῶς ὡς «ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα».

Διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν αὐτοῦ μετὰ τὴν διαλυτοποίησιν καὶ ἐκπλυσιν τῆς ὑάλου ὥρολογίου τίθεται τὸ ποτήριον

μετὰ τοῦ διαλύματος ἀκάλυπτον ἐπὶ ἀτμολούτρου, ἐντὸς ἀπαγωγοῦ καὶ ἔξατμίζεται τὸ περιεχόμενον μέχρι ξηροῦ. Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἔξατμίσεως, θερμὸν ἀκόμη, διαβρέχεται διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος (ε.β. 1,19) καὶ ἀραιοῦται ὑπὸ ἀνάδευσιν διὰ θερμοῦ ὕδατος ἡσού δγκου περίπου 50 ml. Τότε τὰ μὲν διαλυτὰ ἀλατά διαλύονται, ἐνῷ τὸ ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα ἔχει προσλάβει διὰ τῆς μέχρι ξηροῦ ἔξατμίσεως μορφὴν δυναμένην νὰ συγκρατηθῇ ποσοτικῶς ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ.

Διηθεῖται ποσοτικῶς δι' ἡθμοῦ λευκῆς ταινίας, συλλέγεται δὲ τὸ διήθημα εἰς καθαρὸν ὑποδοχέα, ὃπου συλλέγονται καὶ τὰ ὑγρὰ τῆς πλύσεως τοῦ ιζήματος, δεδομένου ὅτι τὸ διήθημα θὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ὑπολοίπων συστατικῶν τοῦ ὑλικοῦ. Τὸ ιζημα μεταφέρεται ποσοτικῶς ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ [παράγρ. 20 · 3 (γ)], πλύνεται κατ' ἀρχὰς διὰ θερμοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος 1 % καὶ κατόπιν διὰ θερμοῦ ὕδατος, μέχρις ὅτου ἡ ἀντίδρασις ἀνιχνεύσεως χλωριόντων εἰς μέρος τοῦ διηθήματος ἀποβῆ ἀρνητική [παράγρ. 16 · 7 (β)]. Κατόπιν ἐκτεφροῦται τὸ ιζημα ἐντὸς προεζυγισμένου χωνευτηρίου πορσελάνης, πυροῦται εἰς ἡλεκτρικήν κάμινον καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν εἰς ξηραντῆρα ζυγίζεται. Ἐκ τοῦ εύρεθέντος βάρους ὑπολογίζεται τὸ ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν τοῦ διαλυτοποιηθέντος ὑλικοῦ κατὰ τὸν γνωστὸν τρόπον.

γ) *Προετοιμασία καὶ διαλυτοποίησις μετάλλων καὶ κραμάτων.*

Ἡ δειγματοληψία τῶν μετάλλων καὶ κραμάτων γίνεται ἀκριβῶς ὡς περιγράφεται εἰς παράγυραφον 18 · 1 (α) II.

Τὰ λαμβανόμενα δείγματα δὲν περιέχουν ὑγρασίαν καὶ οὕτω δὲν ἔχουν ἀνάγκην προξηράνσεως. Ὅπάρχει δμως πιθανότης νὰ περιέχουν λιπαντικὰ ὑλικά, ἐὰν τὰ ὅργανα, διὰ τῶν δποίων λαμβάνονται τὰ ρινίσματα ἢ τορνεύματα τῶν δειγμάτων, δὲν είναι τελείως καθαρὰ καὶ ἀπηλλαγμένα λιπαντικῶν ούσιῶν. Ὁ καθαρισμὸς τῶν δειγμάτων ἔξ αὐτῶν ἐπιτυγχάνεται διὰ διαλύσεως τῶν ἀκαθαρσιῶν τούτων εἰς ἓνα πτητικὸν δργανικὸν διαλύτην (ώς αιθέρα, βενζίνην ἐλαφράν κ.ἄ.),

Ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν λιπαντικῶν αὐτῶν ούσιῶν ἐκ τῶν δειγμάτων δύναται νὰ γίνῃ διὰ κατεργασίας αὐτῶν ἐπὶ 2' ἔως 3'

έντὸς κωνικῆς φιάλης μετὰ τοῦ πτητικοῦ δργανικοῦ διαλύτου. Ἡ κατεργασία αὐτὴ ἐπαναλαμβάνεται ἐπὶ δύο ἔως τρεῖς φοράς, ἀποχυνομένου ἑκάστοτε τοῦ δργανικοῦ διαλύτου καὶ ἀντικαθισταμένου διὰ καθαροῦ. Μετὰ τὴν ἀποστράγγισιν τοῦ δείγματος ἐκ τῆς τελευταίας κατεργασίας μετὰ τοῦ διαλύτου φέρεται τὸ δεῖγμα ἐντὸς ἀκαλύπτου φιαλιδίου ζυγίσεως εἰς πυριατήριον καὶ εἰς θερμοκρασίαν δλίγον ἀνωτέραν τοῦ σ.ζ. τοῦ χρησιμοποιηθέντος δργανικοῦ διαλύτου πρὸς ἐκδίωξιν τῶν τελευταίων ίχνῶν αὐτοῦ. Μετὰ ήμίωρον περίπου τὸ δεῖγμα ψύχεται εἰς ξηραντήρα καὶ είναι ἔτοιμον πρὸς ἀνάλυσιν.

Ἡ τεχνικὴ τῆς διαλυτοποιήσεως κραμάτων καὶ μετάλλων ἀκολουθεῖ ἀκριβῶς τὸν ἴδιον τρόπον, ὡς περιγράφεται εἰς τὴν παράγραφον 27·2·(α).

### *δ) Τεχνικὴ διαλυτοποιήσεως διὰ συντήξεως.*

Ἡ διαλυτοποιήσις διὰ συντήξεως ἐφαρμόζεται εἰς ύλικά, τὰ ὅποια είναι ἀδιάλυτα εἰς δξέα (παράγρ. 18·3).

Εἰς τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν χρησιμοποιεῖται ἡ αὐτὴ τεχνικὴ τῶν συντήξεων ὡς περιγράφεται μετὰ πάσης λεπτομερείας δι' ἐν ἕκαστον ύλικόν, ἰδιαιτέρως δὲ εἰς παράγραφον 18·3 (β), διὰ τὰς πυριτικὰς ἔνώσεις, εἰς παράγραφον 18·3 (γ), διὰ τὰ ἀδιάλυτα εἰς δξέα δξείδια καὶ εἰς παράγραφον 18·3 (δ), διὰ τὸ θειικὸν βάριον καὶ μερικὰς ἄλλας ἔνώσεις. Προκειμένου περὶ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τὰ ἐκεῖ ἀναφερόμενα πρέπει νὰ συμπληρωθοῦν εἰς δύο μόνον σημεῖα, τὰ ὅποια ἀφοροῦν εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς συντήξεως τὸ ἐν καὶ εἰς τὸ τέλος αὐτῆς τὸ ἄλλο.

1) Τὸ χωνευτήριον, εἰς τὸ ὅποιον θὰ γίνη ἡ σύντηξις προπυροῦται καθαρὸν καὶ μετὰ τὴν ψύξιν ζυγίζεται ἐπακριβῶς. Κατόπιν προστίθενται ἐντὸς αὐτοῦ περὶ τὰ 0,5 g προξηρανθείσης κόνεως τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ύλικοῦ καὶ ζυγίζεται πάλιν ἐπακριβῶς, ὥστε νὰ καθορισθῇ ἐκ τῆς διαφορᾶς τὸ ἀκριβὲς βάρος τοῦ ύλικοῦ, τὸ ὅποιον θὰ ἀναλυθῇ. Προστίθεται ἐν συνεχείᾳ εἰς τὸ χωνευτήριον τὸ ύλικὸν συντήξεως<sup>1</sup>, καὶ ἀναδεύεται καλῶς διὰ σύρ-

1. Διὰ συντήξεις μετὰ ἀνθρακικοῦ καλιονατρίου,  $KNaCO_3$ , προστίθεν-

ματος ἐκ πλατίνης μέχρι σχηματισμοῦ ὁμογενοῦς μείγματος. Καθαρίζεται κατόπιν ἄνωθεν τοῦ χωνευτηρίου τὸ σύρμα ἐκ πλατίνης τῇ βοηθείᾳ καθαροῦ μικροῦ πτεροῦ, ὥστε, ἀν τυχὸν ἔχουν προσκολληθῆ ἐπ' αὐτοῦ τεμαχίδια ὑλικοῦ νὰ πέσουν ἐκ νέου ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου. Τέλος ἐπικαλύπτεται τὸ ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου μεῖγμα δι' ἐπιπάσεως ὀλίγου καθαροῦ ὑλικοῦ συντήξεως. Τὸ χωνευτήριον καλύπτεται ἐν συνεχείᾳ διὰ τοῦ καλύμματος αὐτοῦ καὶ εἰναι ἔτοιμον διὰ τὴν σύντηξιν.

2) Μετὰ τὴν σύντηξιν καὶ διάσπασιν τοῦ τήγματος δι' ὕδατος ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου ἀνασύρεται τὸ χωνευτήριον τῇ βοηθείᾳ ὑαλίνου ραβδίου, ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὕδατος καὶ κατόπιν δι' ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δέος, τὰ δὲ ὑγρὰ τῆς πλύσεως προστίθενται εἰς τὸ βασικὸν διάλυμα ἐκ τοῦ τήγματος. Ἐπίσης καθαρίζεται διὰ θερμοῦ ὕδατος καὶ κατόπιν διὰ τοῦ ἴδιου δέος τὸ κάλυμμα τοῦ χωνευτηρίου, συλλέγονται δὲ καὶ αὐτὰ τὰ ὑγρὰ πλύσεως εἰς τὸ βασικὸν διάλυμα ἐκ τοῦ τήγματος. Μετὰ ταῦτα τὸ τελικὸν αὐτὸν διάλυμα τοῦ τήγματος δέξινίζεται μετὰ προσοχῆς δι' ὑδροχλωρικοῦ δέος (1 : 1), μὲ κεκαλυμμένον τὸ ποτήριον<sup>1</sup> δι' ὑάλου ὠρολογίου, διότι ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς περισσείας τοῦ ἀνθρακικοῦ καλιονατρίου (εἰς περίπτωσιν συντήξεως δι' αὐτοῦ) προκαλεῖται ἀφρισμὸς λόγω τοῦ ἐκλυομένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

---

ται 3 g ἐξ αὐτοῦ διὰ δὲ συντήξεις μετὰ δέσινου θειικοῦ καλίου,  $\text{KHSO}_4$ , προστίθενται 4 g ἐξ αὐτοῦ. Ἀμφότερα ζυγίζονται εἰς φαρμακευτικὸν ζυγόν.

1. Εἰς περιπτώσεις ἀλκαλικῶν συντήξεων, διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ τήγματος [παράγρ. 18 · 3 (β)] γίνεται χρῆσις, ἀντὶ ποτηρίου, κάψης πορσελάνης, ὥστε νὰ συντομεύεται διὰ χρόνος τῆς ἀκολουθούσης ἔξατμίσεως τοῦ προκύπτοντος ὑγροῦ.

## ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

## 28·1 Ἀνάλυσις ἀνθρακικῶν δρυκτῶν.

Ἄρχή. Τὰ δρυκτὰ αὐτά διαλύονται εἰς ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν δξύ. Μετὰ τὴν διήθησιν τοῦ ἀδιαλύτου ὑπολείμματος καταβυθίζονται εἰς τὸ διήθημα τὰ ίόντα σιδήρου δμοῦ μετὰ τοῦ ἀργιλίου ὡς ὑδροξείδια, πυρούμενα δὲ προσδιορίζονται ὡς δξείδια. Εἰς τὸ ἔξ αὐτῶν διήθημα καταβυθίζονται τὰ ίόντα ἀσβεστίου ὡς δξαλικὰ καὶ προσδιορίζονται εἴτε σταθμικῶς ὡς δξείδιον τοῦ ἀσβεστίου εἴτε δγκομετρικῶς δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου. Εἰ; τὸ ἔξ δξαλικοῦ ἀσβεστίου διήθημα καταβυθίζονται τὰ ίόντα μαγνησίου ὡς φωσφορικὸν ἀμμωνιο - μαγνήσιον, τὸ δποῖον πυρούμενον προσδιορίζεται ὡς πυροφωσφορικὸν μαγνήσιον. Ἐξ ἄλλου ἐπὶ ίδιαιτέρου δείγματος διαλυομένου εἰς τὸ ὑδροχλωρικὸν δξὺ προσδιορίζονται τὰ περιεχόμενα ίόντα σιδήρου εἴτε δγκομετρικῶς εἴτε χρωματομετρικῶς. Μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν δὲ τοῦ ἀντιστοιχοῦντος δξείδιου τοῦ σιδήρου ἀπὸ τοῦ προσδιορισθέντος ἀνωτέρω ἀθροίσματος δξείδιων σιδήρου καὶ ἀργιλίου ὑπολογίζεται τὸ δξείδιον τοῦ ἀργιλίου. Τέλος εἰς ίδιαιτέρον δείγμα ύλικοῦ προσδιορίζεται ἡ ἀπώλεια διὰ πυρώσεως.

Ἐκτέλεσις.

α) Διαλυτοποίησις τοῦ δείγματος. Περὶ τὰ 0,5 g προξηρανθείσης κόνειας τοῦ δείγματος ἐπακριβῶς ζυγισθείσης διαλύονται [παράγρ. 27·2(α)] εἰς μικρὰν περίσσειαν ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος (περὶ τὰ 50 ml 2 N). Προστίθεται 0,5 ἔως 1 ml νιτρικοῦ δξέος (ε.β. 1,40) καὶ τὸ διάλυμα βράζεται ἐπ' δλίγα λεπτὰ δι' δξείδωσιν τῶν ίόντων τοῦ σιδήρου (II).

β) Ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα. Εἰς τὸ προκύψαν ἐκ τῆς διαλυτοποίησεως διάλυμα προσδιορίζεται τὸ ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα, ὡς ἀκριβῶς περιγράφεται εἰς τὴν παράγραφον 27·2(β).

γ) Ὁξείδια ἀργιλίου καὶ σιδήρου. Εἰς τὸ ἀπὸ τοῦ ἀδιαλύτου

ύπολείμματος διήθημα καταβυθίζονται δι' ἀμμωνίας τὰ  $\text{Al}^{3+}$  καὶ  $\text{Fe}^{3+}$  ὁμοῦ ὡς  $\text{Al}(\text{OH})_3$  καὶ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  καὶ προσδιορίζονται ὁμοῦ καθ' ὅμοιον ἀκριβῶς τρόπον, ὅπως κατὰ τὸν σταθμικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀργιλίου [παράγρ. 20 · 4(α)]. Τὸ ἵζημα μετὰ τὴν πύρωσιν ζυγίζεται ὑπὸ τὴν μορφὴν τῶν δξειδίων:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  καὶ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

δ) 'Οξείδιον τοῦ ἀσβεστίου. Τὸ ὑπὸ τῶν ὑδροξειδίων ἀργιλίου καὶ σιδήρου διήθημα, τοῦ ὁποίου ὁ δγκος δὲν πρέπει νὰ είναι μικρότερος τῶν 300 ml (ἄλλως ἀραιοῦται μέχρι τοῦ δγκου αὐτοῦ), δξινίζεται δι' ὑδροχλωρικοῦ δξέος (δείκτης ἡλιανθίνη), προστίθεται 0,5 g στερεοῦ κρυσταλλικοῦ δξέος<sup>1</sup>, θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ, προστίθενται 50 ml θερμοῦ διαλύματος δξαλικοῦ ἀμμωνίου καὶ κατόπιν ἀμμωνία μέχρις ἐλαφρᾶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως. 'Υπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας τὰ κατιόντα ἀσβεστίου καταπίπτουν ὡς λευκὸν ἵζημα ἐξ δξαλικοῦ ἀσβεστίου,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Τὸ ἀποβληθὲν τοῦτο ἵζημα διηθεῖται ποσοτικῶς μετὰ 4 ὥρας δι' ἡθμοῦ λευκῆς ταινίας καὶ πλύνεται διὰ θερμοῦ διαλύματος δξαλικοῦ ἀμμωνίου 1 % μέχρις ἀπαλείψεως ἐξ αὐτοῦ τῶν χλωριόντων, ἔλεγχομένων διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου παρουσία καὶ νιτρικοῦ δξέος [παράγρ. 16 · 7 · (β)].

Τὸ ἵζημα τοῦτο δύναται νὰ τύχῃ κατεργασίας κατὰ τοὺς ἔξης δύο τρόπους:

1) 'Εκτεφροῦται εἰς προεζυγισμένον (μετὰ τοῦ πώματος αὐτοῦ) χωνευτήριον, πορσελάνης, πυροῦται εἰς ἡλεκτρικὴν κάμινον καὶ ζυγίζεται μετὰ τὴν ψῦξιν (κεκαλυμμένον διὰ τοῦ πώματος) ὡς δξείδιον τοῦ ἀσβεστίου,  $\text{CaO}$ .

*Σημ.* 'Η πύρωσις καὶ ἡ ζύγισις τοῦ πυρωθέντος ἵζηματος μετὰ τὴν ψῦξιν ἐπαναλαμβάνονται μέχρις εύρεσεως σταθεροῦ βάρους. 'Εὰν αὐτὸ μείνη ἐπὶ πολὺν χρόνον εἰς τὸν ξηραντῆρα, βαραίνει, διότι τὸ  $\text{CaO}$  ἀπορροφεῖ  $\text{CO}_2$ , ἀπὸ τὴν ἀτμόσφαιραν καὶ σχηματίζει  $\text{CaCO}_3$ .

2) Τὸ ἵζημα μετὰ τὴν πλύσιν δι' δξαλικοῦ ἀμμωνίου πλύνεται ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ 3 φορᾶς δι' ὕδατος ἀπεσταγμένου καὶ διαλύε-

1. 'Εὰν διὰ τῆς προσθήκης τοῦ δξαλικοῦ δξέος σχηματισθῇ λευκὸν ἵζημα, προστίθεται εἰς τὸ διάλυμα δλίγον πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν δξὺ μέχρις ἀναδιαλύσεως του.

ται ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ διὰ θερμοῦ ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος. Τὸ διήθημα συλλέγεται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης 500 ή 750 ml. Μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ίζηματος συνεχίζεται ἡ πλύσις τοῦ ἡθμοῦ διὰ τοῦ θερμοῦ ἀραιοῦ θειικοῦ δξέος ἐπὶ 5 ἔως 7 φοράς, καὶ συλλέγονται τὰ θυγρὰ πλύσεως δμοῦ εἰς τὴν αὐτὴν κωνικὴν φιάλην. Εἰς τὸ θερμὸν τοῦτο διάλυμα, τὸ ὅποιον ἐνέχει τὰ κατιόντα ἀσβεστίου καὶ ἀκριβῶς ίσοδύναμα πρὸς αὐτὰ δξαλικὰ ἀνιόντα, προσδιορίζονται τὰ τελευταῖα διὰ N/10 διαλύματος ύπερμαγγανικοῦ καλίου δγκομετρικῶς ὡς ἀκριβῶς κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ τίτλου αὐτοῦ [παράγρ. 23·2(α)].

Διὰ τὸν ύπολογισμὸν λαμβάνεται ὑπ' ὅψιν ὅτι 1 ml ἀκριβῶς N/10 διαλύματος KMnO<sub>4</sub> ἀντιστοιχεῖ πρὸς 0,0020 g Ca ή 0,0028 g CaO.

ε) 'Οξείδιον τοῦ μαγνησίου. Τὸ ἀπὸ δξαλικοῦ ἀσβεστίου διήθημα δξινίζεται δι' ὑδροχλωρικοῦ δξέος, προστίθενται εἰς αὐτὸ 6 g κρυσταλλικοῦ δξίου φωσφορικοῦ νατρίου, θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ, καθίσταται ἐλαφρῶς ἀλκαλικὸν δι' ἀμμωνίας (δείκτης ἡλιανθίνη) καὶ ἀφίνεται νὰ ψυχθῇ εἰς 35° ἔως 40° C. Τότε προστίθεται πυκνὴ ἀμμωνία (ε.β. 0,91) εἰς ὅγκον ἵσον πρὸς τὸ 1/10 τοῦ δγκου τοῦ διαλύματος καὶ ἀφίνεται πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ίζηματος τοῦ μαγνησίου, ἥτοι τοῦ φωσφορικοῦ ἀμμωνιομαγνησίου, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. 'Η παρουσία τῶν δξαλικῶν ἀνιόντων εἰς τὸ διάλυμα (ἐκ τῆς περισσείας τοῦ ἀντιδραστηρίου κατὰ τὴν καταβύθισιν τῶν Ca<sup>2+</sup>) παρεμποδίζει τὴν ἀμεσον καταβύθισιν τοῦ ίζηματος τοῦ μαγνησίου. Δι' αὐτὸ ἡ διήθησις τοῦ MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> γίνεται 24 ὥρας μετὰ τὴν καταβύθισιν του, δι' ἡθμοῦ λευκῆς ταινίας καὶ πλύνεται διὰ διαλύματος ἀμμωνίας 2,5 % μέχρις ἀπαλείψεως χλωριόντων εἰς τὸ διήθημα. Τὸ ίζημα ἐκτεφροῦται ἐντὸς προεζυγισμένου χωνευτηρίου πορσελάνης, πυροῦται εἰς ἡλεκτρικὴν κάμινον καὶ ζυγίζεται ὡς πυροφωσφορικὸν μαγνήσιον, Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Τὸ βάρος αὐτοῦ πολλαπλασιαζόμενον ἐπὶ 0,21832 μὲν δίδει μαγνήσιον, ἐπὶ 0,36211 δὲ δίδει δξείδιον αὐτοῦ, MgO.

Σημ. 'Η ἐκτέφρωσις τοῦ ίζηματος πρέπει νὰ γίνη μετὰ μεγάλης προσοχῆς, δηλαδή, μέχρις δτου καῇ πλήρως δ ἀνθραξ τοῦ ἡθμοῦ καὶ λευκανθῆ τὸ ίζημα καὶ ἡ θέρμανσις τοῦ περιέχοντος αὐτὸ χωνευτηρίου πρέπει νὰ γίνη διὰ μικρᾶς δξειδωτικῆς φλογός. 'Εὰν τὸ ίζημα πυρωθῇ διὰ μεγάλης φλο-

γός, τήκεται καὶ ἐγκλείει ἄκαυστον ἀνθρακα, δὸποιος μὴ ἐρχόμενος πλέον εἰς ἐπαφὴν μετὰ τοῦ δξυγόνου τοῦ ἀέρος δὲν εἶναι δυνατόν νὰ καῇ (τὸ ίζημα παραμένει μέλαν) καὶ παρέχει ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα. Τὸ σφάλμα τότε δύναται νὰ περιορισθῇ διὰ τῆς ἔξτης κατεργασίας: εἰς τὸ χωνευτήριον προστίθενται 5 ἥως 6 σταγόνες πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος (ε.β. 1,40), ἔξατμιζεται δὲ τοῦτο μέχρι ἔξηρου διὰ θερμάνσεως ἐπὶ ἀτμολούτρου. Μετὰ ταῦτα πυροῦται ἡπίως, μέχρις δτου λευκανθῆ τὸ ίζημα καὶ κατόπιν πυροῦται ἐντόνως εἰς τὴν ἡλεκτρικὴν κάμινον καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν εἰς τὸν ξηραντῆρα ζυγίζεται.

στ') 'Οξείδιον τοῦ σιδήρου. "Οταν δ σίδηρος περιέχεται εἰς ἀναλογίαν ἄνω τοῦ 1,5% (περίπου 2% ὡς δξείδιον αύτοῦ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), προσδιορίζεται ὁ γκομετρικῶς, ἄλλως χρωματομετρικῶς.

Διὰ τὸν ὁγκομετρικὸν προσδιορισμὸν 0,5 ἥως 1 g κόνεως ἔκ τοῦ προξηρανθέντος ύλικοῦ ἐπακριβῶς ζυγισθέντος διαλύεται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης 500 ἥ 750 ml εἰς 10 ἥως 15 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος (ε.β. 1,19). Θερμαίνεται τὸ διάλυμα<sup>1</sup> μέχρι βρασμοῦ καὶ δ προσδιορισμὸς συνεχίζεται, ὡς ἀκριβῶς περιγράφεται εἰς παράγραφον 23 2·(δ), ἀναγομένων τῶν  $\text{Fe}^{3+}$  πρὸς  $\text{Fe}^{2+}$  διὰ διαλύματος  $\text{SnCl}_2$  κ.λπ.

Διὰ τὸν χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ σιδήρου, 0,5 g περίπου προξηρανθείσης κόνεως ύλικοῦ ἐπακριβῶς ζυγισθείσης διαλύονται, ὡς ἀνωτέρω ἀνεφέρθη κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀδιαλύτου ὑπολείμματος, εἰς ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν δξὺ προστίθεται δλίγον (0,5 ἥως 1 ml) πυκνὸν νιτρικὸν δξύ (ε.β. 1,40), θερμαίνεται τὸ διάλυμα μέχρι βρασμοῦ καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν μεταφέρεται τοῦτο ποσοτικῶς (όμοῦ μετὰ τοῦ τυχὸν ἀδιαλύτου ὑπολείμματος) ἐντὸς ὁγκομετρικῆς φιάλης 1 L. Συμπληροῦται ἡ φιάλη μέχρι τῆς χαραγῆς, ἀνακινεῖται καὶ κατόπιν διηθεῖται μέρος τοῦ σχηματισθέντος διαλύματος διὰ ξηροῦ πτυχωτοῦ ἡμιοῦ, ξηροῦ χωνίου, εἰς ξηρὸν ὑποδοχέα (τὰ ξηρὰ ὅργανα χρησιμοποιοῦνται, διὰ νὰ μὴ ἀραιωθῆ τὸ διάλυμα). Εἰς 10 ἥ 20 ml ἐκ τοῦ διηθηθέντος διαλύματος ἀκριβῶς διὰ σιφωνίου μετρηθέντα προσδιορίζεται δ περιεχόμενος σίδηρος χρωματομετρικῶς τῇ βοηθείᾳ σωλήνων

1. 'Η παρουσία εἰς τὸ διάλυμα τοῦ τυχὸν περιεχομένου εἰς τὸ δρυκτὸν ἀδιαλύτου ὑπολείμματος δὲν ἐνοχλεῖ οὔτε ἐπηρεάζει καθόλου τὴν μέτρησιν διὰ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

Nessler, ὡς περιγράφεται εἰς παράγραφον 26·4(α). 'Ο δγκομετρικῶς ἡ χρωματομετρικῶς προσδιορισθεὶς σίδηρος, ὑπολογιζόμενος ὡς τριοξείδιον αύτοῦ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν τοῦ ἀρχικοῦ δρυκτοῦ, ἀφαιρεῖται ἐκ τοῦ % τοῦ δρυκτοῦ προσδιορισθέντος ἀθροίσματος δξειδίων σιδήρου καὶ ἀργιλίου, ἡ δὲ διαφορὰ ἴσουται πρὸς τὸ % περιεχόμενον δξειδίον τοῦ ἀργιλίου  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ζ) Ἀπώλεια διὰ πυρώσεως. Αὐτὴ προσδιορίζεται ἀκριβῶς, ὡς ἔχει περιγραφῇ εἰς τὴν παράγραφον 20·2(β).

Ειδικῶς διὰ τὰ δρυκτὰ αὔτὰ (τὰ ἀνθρακικὰ) συνιστᾶται νὰ ζυγισθῇ τὸ ύλικὸν ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου δμοῦ μετὰ τοῦ πώματος αύτοῦ ὡς κατὰ τὸν ἀνωτέρω προσδιορισμὸν τοῦ δξειδίου τοῦ ἀσβεστίου καὶ διὰ τὸν ἴδιον λόγον.

## 28·2 Προσδιορισμὸς σιδήρου εἰς σιδηρομετάλλευμα.

'Αρχή. 'Ο προσδιορισμὸς αύτὸς γίνεται διὰ διαλύσεως τοῦ μεταλλεύματος εἰς πυκνὸν ύδροχλωρικὸν δέν, ἀναγωγῆς τοῦ σιδήρου (III) πρὸς σίδηρον (II) διὰ διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου καὶ προσδιορισμοῦ τοῦ σιδήρου (II) δγκομετρικῶς διὰ διαλύματος τιτλοδοτημένου ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

'Εκτέλεσις. Αὐτὴ γίνεται ἀκριβῶς ὡς κατὰ τὸν δγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ σιδήρου εἰς τὰ ἀνθρακικὰ δρυκτά. 'Η διαλυτοποίησις εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην θεωρεῖται ὅτι ἔχει περατωθῆ, ὅταν ὅλον τὸ στερεόν μετάλλευμα ἔχῃ διαλυθῆ, ἢ ὅταν ἀπομένη μὲν ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα, ἔχῃ ὅμως τοῦτο χρῶμα λευκὸν ἢ ἀνοικτόχρουν, πάντως διάφορον τοῦ ἐρυθροῦ ἢ καστανοῦ χρώματος τοῦ ἀρχικοῦ ύλικοῦ. Μερικαὶ σταγόνες διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου προστιθέμεναι εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην κατὰ τὴν διαλυτοποίησιν τῶν σιδηρομεταλλευμάτων διευκολύνουν αὐτήν.

## 28·3 Ἀνάλυσις πυριτικῶν ύλικῶν.

'Αρχή. Τὰ φυσικὰ πυριτικὰ ύλικὰ ἔχουν ὡς βάσιν τὸ πυριτικὸν ἀργίλιον, περιέχουν ὅμως καὶ προσμείξεις ἐνώσεων σιδήρου, τιτανίου, ἀσβεστίου, μαγνητίου, καλίου, νατρίου καὶ τριοξείδιου τοῦ θείου, τοῦ τελευταίου ὑπὸ μορφὴν θειικῶν ἀνιόντων. 'Η διαλυτοποίησις αὐτῶν διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀνωτέρω συστα-

τικῶν πλὴν τῶν ένώσεων καλίου, νατρίου (ό προσδιορισμὸς αὐτῶν γίνεται ἐπὶ ιδιαιτέρου δείγματος δι' ἄλλου τρόπου) γίνεται διὰ συντήξεώς των μετὰ ἀνθρακικοῦ καλιο - νατρίου,  $KNaCO_3$ , ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πλατίνης. Εἰς τὸ τῆγμα, μετὰ τὸν διαμερισμόν του δι' ὑδατος καὶ δξίνισιν, προσδιορίζεται διὰ διπλῆς ἔξατμίσεως μέχρι ξηροῦ τὸ διοξείδιον τοῦ πυριτίου, εἰς δὲ τὸ ἀπὸ τούτου διήθημα τὰ λοιπὰ συστατικά, ὡς εἰς τὴν ἀνάλυσιν τῶν ἀνθρακικῶν ὄρυκτῶν (παράγρ. 28 · 1).

### 'Εκτέλεσις:

α') *Διαλυτοποίησις πυριτικῶν ύλικων.* Διὰ τὴν διαλυτοποίησιν ἀκολουθεῖται ἀκριβῶς ἡ τεχνική, ἡ ὅποια περιεγράφη εἰς παράγραφον 27 · 2 (δ). Πρὸς τοῦτο ζυγίζονται ἐπακριβῶς ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πλατίνης περὶ τὰ 0,5 g τοῦ ύλικοῦ καὶ ἀναμειγνύονται μετὰ 3 g ἀνθρακικοῦ καλιο - νατρίου. Μετὰ τὴν σύντηξιν, διαμερισμὸν τοῦ τήγματος εἰς θερμὸν ὑδωρ ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου καὶ ἀπομάκρυνσιν τοῦ χωνευτηρίου, ὡς περιγράφεται εἰς παράγραφον 27 · 2 (δ), τὸ δοχεῖον μετὰ τοῦ διαλύματος καλύπτεται δι' ὑάλου ὠρολογίου καὶ δξίνιζεται δι' ὑδροχλωρικοῦ δξέος (1 : 1) προστιθεμένου κατὰ μικρὰς δόσεις. Ή προσθήκη τοῦ δξέος σταματᾶ δλίγον μετὰ τὴν παῦσιν ἐκλύσεως τοῦ διοξείδιου τοῦ ἀνθρακος ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς περισσείας τοῦ ἀνθρακικοῦ ἄλατος.

β) *Προσδιορισμὸς διοξειδίου τοῦ πυριτίου.* Τὸ προκύψαν ἐκ τῆς διαλυτοποίησεως διάλυμα ἔξατμίζεται εἰς τὸν ἀπαγωγὸν ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου μέχρι ξηροῦ, ἀφαιρουμένης τῆς ύάλου ὠρολογίου μετὰ τὴν ἔκπλυσίν της. Τὸ ὑπόδλειμμα θερμὸν ἀκόμη διαβρέχεται διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος (ε.β. 1,19), ἀφίνεται ἐπὶ 5' ἔως 15' ἐν ἡρεμίᾳ καὶ κατόπιν παραλαμβάνεται διὰ ζέοντος ὑδατος, προστιθεμένου μέχρις δγκου περίπου 50 ml καὶ ἀναδεύεται διὰ ραβδίου, ἔως ὅτου διαλυθοῦν ἐκ τῶν ένώσεων αἱ διαλυταὶ εἰς ὑδωρ.

Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ τὸ πλεῖστον μέρος τοῦ πυριτικοῦ δξέος, τὸ δποῖον σχηματίζεται ὡς ὑδατόλυμα<sup>1</sup> κατὰ τὴν δξίνισιν τοῦ προϊόντος τῆς συ-

1. Τὰ κολλοειδῆ Ιζήματα, λαμβάνουν ὑπὸ ὡρισμένας συνθήκας τὴν μορφὴν ψευδοδιαλυμάτων (παράγρ. 10 · 1), τὰ δποῖα λέγονται ὑδατολύματα. Τὰ ὑδατολύματα δὲν συγκρατοῦνται ὑπὸ τῶν ἡθμῶν κατὰ τὴν διήθησιν.

τήξεως, μεταπίπτει διὰ τῆς ἔξατμίσεως μέχρι ξηροῦ καὶ τῆς προσθήκης τοῦ πυκνοῦ δέος εἰς ἀδιάλυτον μορφήν, δυναμένην νὰ συγκρατηθῇ ὑπὸ τοῦ ἡθμοῦ. 'Η διενέργεια αὐτὴ λέγεται θρόμβωσις τοῦ ὑδατολύματος.

Τὸ ἀποβληθὲν οὕτω πυριτικὸν δξὺ διηθεῖται πισσοτικῶς δι' ἡθμοῦ λευκῆς ταινίας, πλύνεται δὲ κατ' ἀρχὰς διὰ θερμοῦ ὑδροχλωρικοῦ δέος 2 N καὶ κατόπιν διὰ θερμοῦ ὕδατος μέχρις ἀπαλείψεως χλωριόντων, ἡ ὅποια ἐλέγχεται εἰς μέρος τοῦ διηθήματος. Τὸ ληφθὲν διήθημα ἔξατμίζεται ἐκ νέου μέχρι ξηροῦ, θερμαίνεται ἐν συνεχείᾳ τὸ ὑπόλειμμα ἐπὶ 30' εἰς 120° C ἐντὸς πυριατηρίου, διαβρέχεται μετὰ μετρίαν ψῦξιν διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δέος (ε.β. 1,19), ἀφίνεται ἐπὶ 5' ἔως 10' ἐν ἥρεμίᾳ καὶ συνεχίζεται ἡ αὐτὴ ἀκριβῶς διεργασία - παραλαβὴ διὰ θερμοῦ ὕδατος - διήθησις - πλύσις κ.λπ., διὰ τῆς ὅποιας θρομβοῦται καὶ ὅσον πυριτικὸν δξὺ κατὰ τὴν πρώτην ἔξατμισιν παρέμεινεν ὡς ὕδατόλυμα καὶ δὲν συνεκρατήθη ὑπὸ τοῦ ἡθμοῦ. Οἱ δύο ἡθμοὶ μετὰ τῶν ίζημάτων ἐκτεφροῦνται δόμοῦ εἰς προεζυγισμένον χωνευτήριον, τὸ ὅποιον κατόπιν πυροῦται εἰς ἡλεκτρικὴν κάμινον καὶ μετὰ ψῦξιν ζυγίζεται. Τὸ πυριτικὸν δξὺ ἔχει τότε μετατραπῆ εἰς διοξείδιον τοῦ πυριτίου :  $\text{SiO}_2$ .

γ) Ὁξείδιον τοῦ σιδήρου. Τὸ ἀπὸ τῆς β) διηθήσεως τοῦ πυριτικοῦ δέος διήθημα βράζεται μετὰ προσθήκην 0,5 ἔως 1 ml νιτρικοῦ δέος (ε.β. 1,40), καὶ μεταφέρεται μετὰ τὴν ψῦξιν εἰς δγκομετρικὴν φιάλην 500 ml ὅπου συμπληροῦται δι' ὕδατος μέχρι τῆς χαραγῆς καὶ ἀναδεύεται. Σχηματίζεται διάλυμα A, ώρισμένος δγκος τοῦ ὅποίου χρησιμοποιεῖται ἐκάστοτε διὰ τοὺς κατωτέρω ἀναγραφομένους προσδιορισμούς. Οὕτω 10 ἢ 20 ml ἔξ αυτοῦ διὰ σιφωνίου λαμβανόμενα χρησιμοποιοῦνται διὰ χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ σιδήρου [παράγρ. 26·4(α)].

δ) Ὁξείδιον τοῦ τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Εἰς 50 ml ἔκ τοῦ διαλύματος A, διὰ σιφωνίου λαμβανόμενα ἐντὸς σωλῆνος Nessler τῶν 100 ml, προστίθενται ἀνὰ 10 ml (μετρούμενα διὰ κυλίνδρου) θειικοῦ δέος (1 : 1) καὶ φωσφορικοῦ δέος (ε.β. 1,7) καὶ κατόπιν 3 ml διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου 3% (δξυζενέ), ἀραιοῦνται μέχρι τῶν 100 ml καὶ ἀνακινοῦνται. Σχηματίζεται τότε μία κιτρίνη διαλυτὴ ἔνωσις τοῦ τιτανίου, τῆς ὅποιας τὸ χρῶμα συγκρίνεται πρὸς τὸ χρῶμα, τὸ δποῖον λαμβάνεται ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθῆκας μὲ διαλύματα ἀναφορᾶς γνωστῆς εἰς τιτάνιον περιε-

κτικότητος, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σιδήρου.

**Παρασκευὴ καὶ τιτλοδότησις προτύπου διαλύματος τιτανίου.**

Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως 400 ml κεκαλυμμένου δι' ὑάλου ὠρολογίου τίθενται 4,5 g ἐκ τοῦ δλατος δξαλικοῦ καλιο - τιτανίου,  $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , 8 g θειικοῦ ἀμμωνίου,  $(NH_4)SO_4$  καὶ 50 ml πυκνοῦ θειικοῦ δξέος, ε.β. 1,84. Τὸ ποτήριον θερμαίνεται βαθμιαίως καὶ τελικῶς βράζεται ἐπὶ 10' ἐντὸς ἀπαγωγοῦ (διὰ τὴν καταστροφὴν τῶν δξαλικῶν ἀνιόντων). Τὸ προκύψαν διάλυμα ἀραιοῦται μετὰ τὴν ψῦξιν εἰς 1 L.

**Τιτλοδότησις:** 50 ml τοῦ διαλύματος αὐτοῦ διὰ σιφωνίου λαμβανόμενα ἀραιοῦνται μέχρις 150 ἔως 200 ml καὶ εἰς τὸ διάλυμα καταβυθίζεται τὸ περιεχόμενον τιτάνιον ὡς ὑδροξείδιον αὐτοῦ δι' ἀμμωνίας, διηθεῖται, πλύνεται, πυροῦται καὶ ζυγίζεται ὡς  $TiO_2$ . Ἡ καταβύθισις καὶ ἡ λοιπὴ κατεργασία μέχρι καὶ τῆς ζυγίσεως τοῦ  $TiO_2$  γίνεται ὡς καὶ ἡ ἀντίστοιχος τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀργιλίου ὡς  $Al_2O_3$  [παράγρ. 20 · 4(α)]. Ἐκ τοῦ εύρεθέντος βάρους  $TiO_2$  διὰ τὰ 50 ml διαλύματος ὑπολογίζεται ἡ ἀντίστοιχος περιεκτικότης τοῦ προτύπου διαλύματος ἀνὰ ml αὐτοῦ.

ε) Ὁξείδιον τοῦ ἀργιλίου. Ἐπὶ 200 ml ἐκ τοῦ διαλύματος A προσδιορίζεται τὸ ἀθροισμα δξειδίων σιδήρου, τιτανίου καὶ ἀργιλίου [ $Fe_2O_3$  καὶ  $TiO_2$  καὶ  $Al_2O_3$ ] διὰ τῆς αὐτῆς ἀκριβῶς μεθόδου ὡς εἰς τὴν παράγραφον 28 · 1 (γ). Ἐκ τοῦ ἀθροισματος τούτου, ἀνηγμένου ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν τοῦ δείγματος, ἀφαιροῦνται τὰ προσδιορισθέντα ἀνωτέρω % τριοξείδιον τοῦ σιδήρου καὶ διοξείδιον τοῦ τιτανίου, ἡ δὲ διαφορὰ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ δξείδιον τοῦ ἀργιλίου,  $Al_2O_3$  %.

στ) Ὁξείδιον τοῦ ἀσβεστίου καὶ δξείδιον τοῦ μαγνησίου. Ταῦτα προσδιορίζονται εἰς τὸ ἀπὸ τῶν προηγουμένων δξειδίων διήθημα, καταβυθίζομένου πρώτου τοῦ ἀσβεστίου ὡς δξαλικοῦ καὶ εἰς τὸ ἀπὸ τούτου διήθημα τοῦ μαγνησίου ὡς φωσφορικοῦ ἀμμωνιομαγνησίου. Ἡ δλη διαδικασία καὶ λεπτομέρειοι τῆς καταβυθίσεως των καὶ τοῦ τελικοῦ προσδιορισμοῦ αὐτῶν γίνεται ἀκριβῶς ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀνθρακικῶν δρυκτῶν [παράγρ. 28 · 1 (δ) καὶ 28 · 1 (ε)].

ζ) Τριοξείδιον τοῦ θείου. Εἰς ἔτερα 200 ml ἐκ τοῦ διαλύμα-

τος Α διὰ σιφωνίου λαμβανόμενα ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τῶν 400 ml προστίθεται ἀμμωνία ἀραιά μέχρις ἔξουδετερώσεως τῆς περισσείας τοῦ περιεχομένου δξέος (δείκτης ἐρυθρὸν τοῦ μεθυλίου), κατόπιν προστίθενται 2 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος (ε.β. 1,19) καὶ εἰς τὸ προκύπτον διάλυμα καταβυθίζονται τὰ θειικὰ ἀνιόντα ἐν βρασμῷ διὰ διαλύματος χλωριούχου βαρίου. Ἡ δλη καταβύθισις καὶ κατεργασία τοῦ ιζήματος μέχρι καὶ τῆς ζυγίσεώς του ὡς θειικοῦ βαρίου, BaSO<sub>4</sub>, περιγράφονται εἰς παράγραφον 20·4 (β). Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν λαμβάνεται ὑπ' ὅψιν ὅτι τὸ βάρος τοῦ BaSO<sub>4</sub> πολλαπλασιαζόμενον ἐπὶ 0,34298 παρέχει τὸ ἀντιστοιχοῦν τριοξείδιον τοῦ θείου, SO<sub>3</sub>, πολλαπλασιαζόμενον δὲ ἐπὶ 0,41152 παρέχει τὰ ἀντιστοιχοῦντα θειικὰ ἀνιόντα, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Οταν ἐπιζητήται πολὺ μεγάλη ἀκρίβεια, ἡ καταβύθισις τῶν θειικῶν ἀνιόντων πρέπει νὰ γίνη εἰς διάλυμα ἐστερημένον μεταλλοκατιόντων τῆς τρίτης δξειδωτικῆς βαθμίδος, ὡς Al<sup>3+</sup> καὶ Fe<sup>3+</sup>, μικρὸν ποσοστὸν τῶν ὅποιων δύναται νὰ συγκρατηθῇ ὑπὸ τοῦ BaSO<sub>4</sub>. Τότε πρὸ τῆς καταβυθίσεως τῶν θειικῶν ἀνιόντων καταβυθίζονται τὰ Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> καὶ Ti<sup>4+</sup>, ὡς ἀκριβῶς περιγράφεται εἰς τὴν παράγραφον 28·3 (ε), εἰς δὲ τὸ ἔξ αὐτῶν διήθημα καταβυθίζονται, ὡς ἀνωτέρω περιγράφεται, τὰ θειικὰ ἀνιόντα.

Σημ. Κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ τελικοῦ ἀποτελέσματος τῆς ἀναλύσεως διὰ τὰ συστατικά, διὰ τὰ ὅποια χρησιμοποιεῖται τὸ διάλυμα Α, πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὅψιν δὲ ἐκάστοτε χρησιμοποιούμενος δγκος αὐτοῦ.

Ἐστω ὡς παράδειγμα δτι συνετάκησαν 0,5022 g ἐκ τοῦ ὑλικοῦ, δτι μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ πυριτικοῦ δξέος τὸ διήθημα ἡραιώθη εἰς δγκομετρικὴν φιάλην 500 ml καὶ ὅτι 20 ml ἔξ αὐτῶν περιέχουν σίδηρον ίσον πρὸς τὸν περιεχόμενον εἰς 0,37 ml προτύπου διαλύματος αὐτοῦ περιέχοντος 0,0001 g/ml Fe. Τότε εἰς τὰ 20 ml (ἐκ τῶν 500) θὰ περιέχωνται 0,000037 g Fe, ἕσπειδος εἰς τὰ 500 ml (τὰ ὅποια ἀναλογούν εἰς τὸ συντακὲν ὑλικὸν) θὰ περιέχωνται  $0,000037 \times \frac{500}{20} = 0,000925$  g Fe. Αὐτὰ εύρίσκονται εἰς τὰ 0,5022 g τοῦ ὑλικοῦ, εἰς δὲ τὰ 100 g αὐτοῦ θὰ περιέχωνται  $\frac{0,000925 \times 100}{0,5022} = 0,184$ .

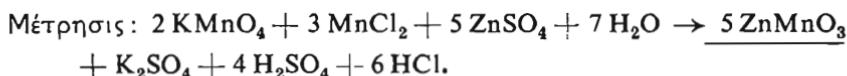
Συμπέρασμα: Τὸ ὑλικὸν περιέχει σίδηρον = 0,184% ἢ ἐκπεφρασμένον ὡς τριοξείδιον αὐτοῦ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,184 × 1,43 = 0,263%.

## 28·4 Προσδιορισμός δλικού μαγγανίου εἰς μεταλλεύματα αὐτοῦ.

Ἄρχή: Τὸ μετάλλευμα διαλυτοποιεῖται διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος καὶ ἡ τελικῶς σχηματιζομένη ἔνωσις μαγγανίου,

Mn(II), προσδιορίζεται δύκομετρικῶς διὰ τιτλοδοτημένου διαλύματος ύπερμαγγανικοῦ καλίου εἰς ἐλαφρῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον παρουσίᾳ καὶ θειικοῦ ψευδαργύρου, δόπτε δξειδοῦται πρὸς μαγγανιώδη ψευδαργύρον (μέθοδος Volhard).

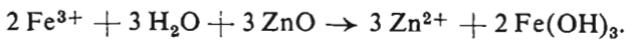
Αἱ ἀντίδρασεις αἱ δποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰναι :



Ἐκ τέλεσις: Περίπου 0,5 g προξηρανθείσης κόνεως μεταλλεύματος ἐπακριβῶς ζυγισθείσης διαλύεται ἐντὸς κεκαλυμμένου δι' ὑάλου ὡρολογίου ποτηρίου ζέσεως 250 ml διὰ τῆς προσθήκης 15 ἔως 20 ml πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος (ε.β. 1,19). Ἡ διάλυσις ἐπιτυγχάνεται δι' ἡπίου βρασμοῦ εἰς μικρὰν φλόγα<sup>1</sup>, δ βρασμὸς δὲ παρατείνεται, ἔως ὅτου τὸ ὑγρὸν προσλάβῃ ἀνοικτὸν κίτρινον χρῶμα (ἀπομάκρυνσις τοῦ ἐκλυομένου χλωρίου). Ἐκπλύνεται κατόπιν ἡ ὄμαλος ὡρολογίου καὶ τὰ τοιχώματα τοῦ ποτηρίου καὶ ἔξατμίζεται τὸ διάλυμα ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐντὸς ἀπαγωγοῦ μέχρι μικροῦ σγκου (5 ἔως 10 ml). Προστίθενται κατόπιν 5 ἔως 10 ml νιτρικοῦ δξέος (ε.β. 1,2) καὶ ἔξατμίζεται ἐκ νέου τὸ διάλυμα μέχρι περίπου 5 ἔως 8 ml. Ἀραιοῦται μετὰ ταῦτα μέχρι 20 ἔως 30 ml καὶ μεταφέρεται τῇ βοηθείᾳ μικροῦ χωνίου ἐντὸς δύκομετρικῆς φιάλης 1 L. Εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο προστίθεται κατὰ μικρὰς δόσεις καὶ ὑπὸ Ισχυρὰν ἀνατάραξιν πολτὸς δξειδίου τοῦ ψευδαργύρου, ZnO (δ πολτὸς σχηματίζεται δι' ἀναδεύσεως στερεοῦ ZnO μὲ δλίγον ὄδωρο).

Κατ' ἀρχὰς τὸ προστιθέμενον δξειδίον τοῦ ψευδαργύρου διαλύεται ὑπὸ τῆς περισσείας τοῦ νιτρικοῦ δξέος τοῦ διαλύματος, σχηματίζομένου νιτρικοῦ ψευδαργύρου. "Οταν ὅμως δεσμευθῇ ὅλον τὸ δξύ, αἱ προσμείξεις τοῦ μεταλλεύματος εἰς βαρέα μέταλλα, π.χ. τὰ κατιόντα σιδήρου, Fe<sup>3+</sup>, σχηματίζουν ιζήματα ἐξ ὑδροξειδίων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

1. Ἡ διαλυτοποίησις τοῦ μεταλλεύματος ἔχει περατωθῆ, ὅταν τὸ τυχόν ἀπομένον ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα δέν περιέχῃ μέλανας κόκκους, ἀλλὰ εἰναι λευκὸν ἢ ἀνοικτοῦ χρώματος.



Τὸ ὑδροξείδιον τοῦ σιδήρου, τὸ δποῖον σχηματίζεται, εἴναι καστανόχρουν. Ἡ προσθήκη τοῦ πολτοῦ σταματᾷ, ὅταν ἀρχίσῃ νὰ περισσεύῃ ὁξείδιον τοῦ ψευδαργύρου (ὅταν δηλ. καταβυθισθοῦν πλήρως ὅλα τὰ βαρέα μέταλλα), δπότε τὸ χρῶμα τοῦ ιζήματος γίνεται ἀνοικτότερον. Τότε συμπληροῦται ἡ ὁγκομετρικὴ φιάλη μέχρι τῆς χαραγῆς, πωματίζεται, ἀναδεύεται καλῶς καὶ τὸ περιεχόμενον διηθεῖται διὰ ξηροῦ πτυχωτοῦ ἥθμοῦ καὶ ξηροῦ χωνίου εἰς ξηρὸν ὑποδοχέα. Ἐκ τοῦ διηθήματος λαμβάνονται ἀνὰ 100 ml διὰ σιφωνίου εἰς ἑκάστην ἐκ 2 κωνικῶν φιαλῶν 500 ml (ἥτοι τὸ 1/10 τοῦ ὅλου διαλύματος, τὸ δποῖον ἀντιστοιχεῖ φυσικὰ εἰς τὸ 1/10 τοῦ ζυγισθέντος μεταλλεύματος).

Εἰς ἑκάστην τῶν φιαλῶν προστίθεται ἀνὰ 0,5 g (περίπου) στερεοῦ θειικοῦ ψευδαργύρου,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ζύγισις εἰς φαρμακευτικὸν ζυγόν). Θερμαίνεται ἡ μία φιάλη ἐξ αὐτῶν μέχρι βρασμοῦ καὶ διὰ προχοίδος προστίθεται τιτλοδοτημένον N/10 διαλύμα ύπερμαγγανικοῦ καλίου. Ἡ προσθήκη τοῦ  $\text{KMnO}_4$  γίνεται κατὰ δόσεις διαδοχικὰς ἐξ ἐνὸς ἑκάστοτε ml, μεθ' ἑκάστην δὲ προσθήκην βράζεται τὸ μεῖγμα εἰς τὴν κωνικήν φιάλην καὶ παρατηρεῖται μετὰ τὴν καθίζησιν τοῦ ιζήματος ( $\text{ZnMnO}_3$ ), πότε τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος θὰ καταστῇ ἐρυθροῖωδες ἐκ τῆς ἐπικρατήσεως τῆς περισσείας τοῦ  $\text{KMnO}_4$ . Ἡ παρατήρησις αὐτὴ γίνεται εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ διαλύματος, ἀφοῦ τὸ σχηματιζόμενον ιζημα κατακαθίση εἰς τὸν πυθμένα τῆς κωνικῆς φιάλης.

Ἐστω ὅτι τοῦτο ἔγινεν ἀφοῦ προσετέθησαν αἱ ml διαλύματος N/10  $\text{KMnO}_4$ . Τότε θερμαίνεται ἡ δευτέρα κωνικὴ φιάλη μέχρι βρασμοῦ, προστίθενται εἰς αὐτὴν ὅλα δμοῦ, ( $\alpha - 1$ ) ml N/10  $\text{KMnO}_4$ , βράζεται ἐκ νέου καὶ παρατηρεῖται πάλιν τὸ χρῶμα τοῦ ὑγροῦ μετὰ τὴν καθίζησιν τοῦ ιζήματος, συνεχίζεται δὲ τοῦτο ὡς καὶ μὲ τὴν πρώτην κωνικήν φιάλην, ἀλλὰ τώρα τὸ ἀντιδραστήριον προστίθεται ὅχι ἀνὰ 1 ml ἀλλὰ ἀνὰ 1 σταγόνα (0,05 ml) καὶ βράζεται μεθ' ἑκάστην προσθήκην σταγόνος, ἕως ὅτου διὰ μιᾶς προστιθέμενης σταγόνος ἐπικρατήσῃ εἰς τὸ διαλύμα ἡ ἐρυθροῖωδης χροὶ τοῦ  $\text{KMnO}_4$ . Καθορίζεται οὕτως ἐπακριβῶς ὁ ὅγκος τοῦ καταναλωθέντος ἀντιδραστηρίου.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν λαμβάνεται ὑπ' ὅψιν ὅτι ἑκαστον ml

ἐνὸς ἀκριβῶς N/10 διαλύματος ύπερμαγγανικοῦ καλίου δξειδώνει 0,0016479 g μαγγανίου.

**Σημ.** Τὰ καταναλωθέντα ml N/10 KMnO<sub>4</sub> πολλαπλασιαζόμενα ἐπὶ 10 (λόγω τῆς ἀραιόσεως) καὶ ἐπὶ τὸν ἀνωτέρω συντελεστὴν (0,0016479) παρέχουν τὸ περιεχόμενον μαγγάνιον εἰς τὸ ζυγισθὲν βάρος μεταλλεύματος, ἐκ τοῦ δποίου ὑπολογίζεται ἡ % περιεκτικότης αὐτοῦ.

## 28·5 Προσδιορισμὸς κασσιτέρου εἰς κράματα αὐτοῦ.

‘Ο προσδιορισμὸς τοῦ κασσιτέρου γίνεται διὰ διαφορετικοῦ τρόπου εἰς κράματα αὐτοῦ μὲ βάσιν τὸν χαλκόν, ὡς δ μπροῦντζος καὶ δι’ ἄλλου τρόπου εἰς τὰ λοιπὰ κράματα αὐτοῦ.

α) *Προσδιορισμὸς κασσιτέρου εἰς κράματα αὐτοῦ μετὰ χαλκοῦ.*

‘Αρχή. Τὸ κρᾶμα προσβάλλεται διὰ καπνίζοντος νιτρικοῦ δξέος, ὅτε δ κασσίτερος δξειδοῦται πρὸς λευκὸν ἀδιάλυτον μετακασσιτερικὸν δξύ, τὸ ὅποιον διηθεῖται, πυροῦται καὶ ζυγίζεται ὡς διοξείδιον τοῦ κασσιτέρου, SnO<sub>2</sub>.

‘Η μέθοδος ἔφαρμόζεται διὰ κράματα μὴ περιέχοντα φωσφόρον, ἄλλως ἀπαιτεῖται εἰδική ἐπεξεργασία τοῦ κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον λαμβανομένου Iζήματος καὶ τοῦτο, διότι τὸ μετακασσιτερικὸν δξὺ προσροφεῖ φωσφορικὸν δξύ, τὸ δποῖον σχηματίζεται ἀπὸ τὴν δξείδωσιν τοῦ φωσφόρου κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ κράματος εἰς τὸ πυκνὸν νιτρικὸν δξύ.

‘Εκ τέλεσις. Περίπου 0,5 g ρινισμάτων κράματος, ἐπακριβῶς ζυγισθέντα, τίθενται ἐντὸς μικροῦ ξηροῦ ποτηρίου κεκαλυμμένου δι’ ύάλου ὥρολογίου. Εἰς τὸ ποτήριον, τοποθετημένον ἐντὸς ἀπαγωγοῦ, προστίθενται 5 ἔως 6 ml καπνίζοντος νιτρικοῦ δξέος ε. β. 1,52 (προσοχὴ εἰς τὴν χρῆσιν αὐτοῦ) καὶ κατόπιν 3 ἔως 4 ml ύδατος. “Οταν σταματήσῃ ἡ βιαία ἀντίδρασις καὶ διαλυθῇ τὸ κρᾶμα, προστίθενται εἰς τὸ ποτήριον 60 ml ζέοντος ύδατος καὶ ἀφίνεται τὸ ποτήριον κεκαλυμμένον διὰ τῆς ύάλου τουλάχιστον ἐπὶ 2 ὥρας εἰς τὸ ἀτμόλουστρον πρὸς συσσωμάτωσιν τοῦ ἀποβληθέντος Iζήματος. Μετὰ ταῦτα ἀκολουθεῖ ποσοτικὴ διήθησις αὐτοῦ εἰς ἡθμὸν κυανῆς ταινίας. Τὸ ίζημα πλύνεται χωρὶς κατὰ τὸ δυνατὸν νὰ ἀναδεύεται ἐντὸς τοῦ ἡθμοῦ, πρῶτον 3 ἔως

4 φοράς διὰ θερμοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ἀμμωνίου 1 %, κατόπιν δι' 20 ml θερμοῦ νιτρικοῦ δξέος ε.β. 1,2 καὶ τέλος ἀκόμη 3 φοράς διὰ θερμοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ἀμμωνίου ώς ἀνωτέρω.

Τὸ ἵζημα μετὰ τοῦ ἡμέρου ἐκτεφροῦται μετὰ προσοχῆς εἰς χωνευτήριον πορσελάνης, πυροῦται περίπου εἰς  $1000^{\circ}\text{C}$  καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν ζυγίζεται. Τὸ βάρος τοῦ ἵζηματος πολλαπλασιάζεται ἐπὶ 0,78766 παρέχει τὸν περιεχόμενον μεταλλικὸν κασσίτερον.

Ἐπειδὴ κατὰ τὴν ἐκτέφρωσιν ὑπάρχει πιθανότης ἀναγωγῆς τοῦ  $\text{SnO}_2$ , πρὸς μεταλλικὸν κασσίτερον ἀπὸ τὸν ἀνθρακα ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς κυτταρίνης τοῦ ἡμέρου, διαποτίζεται τὸ ἵζημα εἰς τὸ χωνευτήριον (μετὰ τὴν ἐκτέφρωσιν καὶ πρὸ τῆς πυρώσεως) διὰ πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος ε.β. 1,40. Ἐξατίζεται κατόπιν ἡ περίσσεια τοῦ δξέος ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου καὶ μετὰ πυροῦται τὸ χωνευτήριον εἰς τὸν  $1000^{\circ}\text{C}$ .

### β) Προσδιορισμός κασσιτέρου εἰς κράματα μετὰ μολύβδου.

Ἄρχή. Δισλύεται τὸ κρᾶμα διὰ θερμάνσεως εἰς πυκνὸν θειικὸν δξύ, ὅπότε διαστίτερος σχηματίζει θειικὸν κασσίτερον (IV),  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ , δ ὅποιος ἀνάγεται δι' ὑδρογόνου ἐν τῷ γεννᾶσθαι πρὸς κασσίτερον (II), τοῦ δποίου δ προσδιορισμὸς γίνεται ἰωδιομετρικῶς.

Ἐκτέλεσις.

Περίπου 0,5 g ρινισμάτων κραμάτων, ἐπακριβῶς ζυγισθέντα, τίθενται ἐντὸς ξηρᾶς κωνικῆς φιάλης 750 ml, ὅπου προστίθενται καὶ 20 ml πυκνοῦ θειικοῦ δξέος (ε.β. 1,84). Ἡ κωνικὴ φιάλη θερμαίνεται διὰ μικρᾶς φλογὸς ἐντὸς ἀπαγωγοῦ μέχρι πλήρους διαλύσεως τοῦ κράματος. Μετὰ τὴν ψῦξιν προστίθενται εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην 200 ml ὑδατος, 50 ml ὑδροχλωρικοῦ δξέος πυκνοῦ (ε.β. 1,19), 10 g χλωριούχου νατρίου καὶ 25 g μολύβδου εἰς χονδροὺς κόκκους (μεγέθους περίπου φακῆς). Τὸ διάλυμα θερμαίνεται, δπότε διαλυομένου τοῦ μολύβδου εἰς τὸ ὑδροχλωρικὸν δξύ, ἐκλύεται ὑδρογόνον ἐν τῷ γεννᾶσθαι, τὸ δποῖον ἀνάγει τὸν θειικὸν κασσίτερον (IV) πρὸς διχλωριούχον ἄλας.

Ἡ διὰ θερμάνσεως ἔκλυσις τοῦ ὑδρογόνου διατηρεῖται ἐπὶ 30'. Μετὰ ταῦτα πωματίζεται ἀμέσως ἡ κωνικὴ φιάλη δι' εἰδικῆς δικλεΐδος (σχ. 28·5), πλήρους μέχρι τὸ ἄνω αὐτῆς σημεῖον α διὰ

διαλύματος δξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου κεκορεσμένου περίπου ἐν ψυχρῷ. Ἡ δικλεῖς αὐτὴ χρησιμεύει διὰ νὰ ἀποκλείσῃ τὴν εἰσόδον εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην ἀέρος, ὁ δόποιος διὰ τοῦ δξυγόνου του, θὰ ἥτο δυνατὸν νὰ δξειδώσῃ, ὡς εἶναι τὸ διάλυμα θερμόν, τὸν διχλωριοῦχον κασσίτερον. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ὡς ἔξῆς: ὅταν εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην διὰ τῆς ψύξεως τοῦ ὑπεράνω τοῦ διαλύματος ὑδρογόνου δημιουργηθῇ κενόν, ἀναρροφεῖται ἐκ τῆς δικλεῖδος διάλυμα  $\text{NaHCO}_3$ , τὸ δόποιον ἐρχόμενον εἰς ἐπαφὴν μετὰ τῆς περισσείας τοῦ ὑδροχλωρικοῦ δξέος τοῦ διαλύματος παρέχει ἀέριον διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, τὸ δόποιον ἀποκαθιστᾶ ἐκ νέου τὴν λσορροπίαν εἰς τὴν πίεσιν. Τοῦτο συνεχίζεται μέχρι τελείας ψύξεως τοῦ διαλύματος τῆς κωνικῆς φιάλης.



Σχ. 28·5.  
Κωνικὴ φιάλη  
φέρουσα εἰδικήν  
δικλεῖδα.

Ἄπαιτεῖται δῶς προσοχή, ὥστε τὸ ἄκρον τοῦ σωλήνου ἐντὸς τῆς δικλεῖδος νὰ εύρισκεται πάντοτε βυθισμένον ἐντὸς διαλύματος δξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου. Διὰ τοῦτο ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἀναπληροῦται τὸ ἐκρέον εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην διάλυμα τῆς δικλεῖδος.

Μετὰ τὴν ψῦξιν τοῦ διαλύματος ἀφαιρεῖται ἡ δικλεῖς, προστίθεται εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην διάλυμα ἀμύλου καὶ μετρεῖται ὁ σχηματισθεὶς διχλωριοῦχος κασσίτερος διὰ N/10 διαλύματος ἰωδίου μέχρις ἐπικρατήσεως τοῦ κυανοῦ χρώματος (παράγρ. 23·3).

Ἡ δύναμις τοῦ διαλύματος ἰωδίου εἰς κασσίτερον, δηλαδὴ τὸ βάρος τοῦ κασσιτέρου, τὸ δόποιον δξειδοῦται ὑπὸ 1 ml τοῦ χρησιμοποιηθέντος διαλύματος ἰωδίου, εύρισκεται διὰ διαλύσεως 0,4 ἔως 0,5 g, ἀκριβῶς ζυγισθέντος καθαροῦ μεταλλικοῦ κασσιτέρου καὶ πλήρους ἀναλύσεως αὐτοῦ κατὰ τὸν ὡς ἄνω περιγραφέντα τρόπον. Ἡ ζητουμένη δύναμις τοῦ διαλύματος ἰωδίου εύρισκεται εὐκόλως ἐκ τῶν ml αὐτοῦ, τὰ δόποια θὰ καταναλωθοῦν διὰ τὸ γνωστὸν βάρος τοῦ καθαροῦ κασσιτέρου.

## ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΑΕΡΙΩΝ

## 29 · 1 Γενικαὶ ἀρχαὶ.

Εἰς μερικὰς περιπτώσεις παρίσταται ἀνάγκη ἀναλύσεως ἀερίων εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια εἴτε πρὸς Ἐλεγχον τῆς καθαρότητος αὐτῶν, ἐὰν είναι μεμονωμένα δέρια, εἴτε πρὸς καθορισμὸν τῆς ποσοτικῆς συστάσεως των, ἐὰν είναι μείγματα δερίων.

Ἡ τελευταία περίπτωσις συναντᾶται συχνὰ εἰς βιομηχανίας, εἰς τὰς ὅποις ἐλέγχεται ἡ πορεία μιᾶς χημικῆς διεργασίας ἐκ τῆς ποσοτικῆς συστάσεως ἀερίων προϊόντων, τὰ ὅποια δημιουργοῦνται κατὰ τὴν διεργασίαν αὐτήν, π.χ. ὁ Ἐλεγχος τῆς καλῆς καὶ οἰκονομικῶς συμφερούσης καύσεως ἐνδὸς καυσίμου εἰς ἔστιας βιομηχανιῶν ἐπιτυγχάνεται διὰ τοῦ καθορισμοῦ τῆς ποσοτικῆς συστάσεως τῶν δερίων τῶν ἔξερχομένων ἐκ τῆς καπνοδόχου.

Εἰς τὰς προηγμένας βιομηχανίας ὁ ἀνωτέρω Ἐλεγχος γίνεται δι' ειδικῶν αὐτογραφικῶν δργάνων, τῶν ὅποιων αἱ ἐνδείξεις βασίζονται κατὰ τὸ πλεῖστον ἐπὶ φυσικῶν ἡ φυσικοχημικῶν φαινομένων, τὰ ὅποια δημιουργοῦνται ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς συστάσεως τοῦ ἔλεγχομένου μείγματος τῶν δερίων.

Εἶναι δῆμος δυνατὸς εἰς τὰ χημικὰ ἔργαστήρια ὁ προσδιορισμὸς δι' ἀπλῶν σχετικῶν συσκευῶν διαφόρων ἀερίων εύρισκομένων εἰς μείγματα αὐτῶν. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν αὐτὸν ἀκολουθεῖται, ὅπου είναι δυνατὸν νὰ ἐφαρμοσθῇ, ἡ μέθοδος τῆς ἀπορροφήσεως τοῦ προσδιοριζομένου ἀερίου ὑπὸ ὥρισμένου ἀντιδραστήριου.

Πρὸς τοῦτο διαβιβάζεται τὸ μείγμα τῶν ἀερίων εἰς τὸ ἀντιδραστήριον καὶ μετρεῖται ὁ δγκος τοῦ ἀπομείναντος ἀερίου.

Οὕτω, διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς είναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθοῦν, ἐκ τῶν συνηθεστέρων ἀερίων, τὸ διοξείδιον καὶ τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, τὸ δξυγόνον, τὸ δζωτον, εύρισκόμενα εἰς μείγματα.

Εἰς δλλας περιπτώσεις, ως π.χ. διὰ τὸν προσδιορισμὸν ὑδρογόνου, καίεται ὥρισμένος δγκος τοῦ ἀερίου, εἰς ὥρισμένον, ἐν περισσείᾳ, δγκον δξυγόνου καὶ κατόπιν μετρεῖται ὁ δγκος τοῦ ἀπομείναντος ἀερίου.

Διὰ τὰς ἀναλύσεις αὐτὰς τῶν ἀερίων χρησιμοποιοῦνται ειδικαὶ συσκευαὶ, αἱ ὅποιαι περιλαμβάνουν προχοίδας μετρήσεως τοῦ δγκου τῶν ἀερίων, ειδικάς πλυντρίδας, αἱ ὅποιαι περιέχουν τὰ ἀντιδραστήρια δεσμεύσεως δι' ἕκαστον ἀερίου ὡς καὶ διάταξιν διὰ τὰς περιπτώσεις καύσεως τῶν ἀερίων εἰς περίσσειαν δξυγόνου.

Αἱ συσκευαὶ αὗται συνοδεύονται ἀπὸ σχετικὰς δδηγίας διὰ τοὺς ἐνδειγμένους χειρισμούς.

Διὰ τὴν δειγματοληψίαν δῆμος καὶ τὸν καθορισμὸν ὥρισμένου δγκου ἀερίων, τὴν μετατόπισιν αὐτοῦ ἐκ τῆς μιᾶς συσκευῆς εἰς δλλην, ως καὶ δι' ἀλλούς βασικούς χειρισμούς, ἀκολουθεῖται ὁ αὐτὸς πάντοτε τρόπος δι' δλας τὰς συσκευάς,

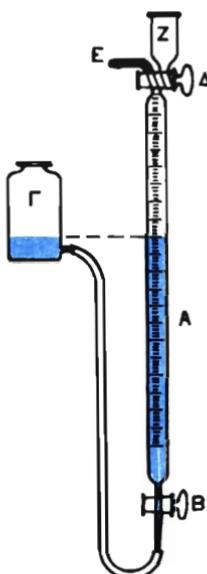


όπως περιγράφεται κατωτέρω διὰ τὴν ἀπλουστέραν ἐξ αὐτῶν, τὴν προχοίδα Μποῦντε (Bunte).

## 29 · 2 Προχοῖς Bunte.

### α) Περιγραφή.

Ἡ συσκευὴ Bunte ἀποτελεῖται ἐκ τῆς κυρίας προχοίδος Α βαθμολογημένης εἰς πλήρη χωρητικότητος περίπου 110 ml (σχ. 29 · 2 α), ἡ ὁποία διὰ τῆς στρόφιγγος Β συνδέεται μέσω ἐλαστικοῦ σωλῆνος μὲ τὴν κινητήν καὶ ἀνοικτήν κατὰ τὸ ἄνω μέρος φιάλην Γ. Ἡ Γ περιέχει ὄνδωρ ἢ ἀλλο ἐνδεδειγμένον ὑγρὸν φραγῆς. Διὰ τῆς στρόφιγγος Δ είναι δυνατή ἡ ἐπικοινωνία τῆς προχοίδος εἴτε πρὸς τὸν πλάγιον σωλῆνα Ε (ὡς εἰς τὸ σχῆμα), εἴτε διὰ περιστροφῆς αὐτῆς κατὰ 180 μοίρας, πρὸς τὴν χοάνην Ζ, ἐνῶ εἰς τὴν δριζοντίαν θέσιν αὐτῆς ἡ στρόφιγξ παραμένει κλειστή.



Σχ. 29 · 2 α.

Προχοῖς ἀερίων  
Bunte.

αὐτήν, ὅσον καὶ εἰς τὴν Α, εὐρέθουν εἰς τὸ αὐτὸ δικριβῶς ὑψος. Τότε κλείεται καὶ ἡ στρόφιγξ Β, ἀναγινώσκεται δὲ ὁ δγκος τοῦ ἔγκεκλεισμένου εἰς τὴν Α ἀερίου μείγματος (ἐστω κ ml). Εἰς τὸ ἀερίον αὐτὸ ἡ πίεσις είναι ἡ αὐτή μὲ τὴν ἐπικρατήσασαν εἰς τὴν φιάλην Γ κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς Ισορροπίας τοῦ ὑγροῦ εἰς τὴν Γ καὶ τὴν Α, ἦτοι ισοῦται πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικήν (1 ἀτμόσφαιραν).

Σημ. Καθορισμὸς τῆς θερμοκρασίας καὶ ἀναγωγὴ τοῦ δγκου τοῦ μετρηθέντος ἀερίου εἰς 0° C δὲν χρειάζεται, ἐφ' ὅσον καὶ οἱ λοποὶ δγκοι ἀερίων προσδιορίζονται εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν μέχρι τέλους τῆς ἀναλύσεως, τὸ δὲ ἀποτέλεσμα αὐτῆς ἐκφράζεται εἰς ἀναλογίαν δγκων τῶν ἀερίων, ἡ ὁποία είναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας αὐτῶν.

γ) Προσδιορισμὸς ἐνὸς ἀερίου.

Πρὸς τοῦτο καταβιβάζεται ἡ φιάλη Γ καὶ ἀνοίγεται ἡ στρόφιγξ Β, ὅπότε τὸ ὑγρὸν κατέρχεται ἐκ τῆς Α εἰς τὴν Γ, κλείεται δὲ ἡ Β, πρὸν κενωθῆ τελείωσις ἡ Α. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ δημιουργεῖται ἐντὸς τῆς Α ὑποπίεσις (ἔλαφρὸν κενόν). Τότε προστίθεται εἰς τὴν Ζ τὸ διάλυμα τοῦ ἀντιδραστηρίου, τὸ δόπιον θὰ δεσμεύσῃ τὸ προσδιοριζόμενον ἀέριον καὶ διὰ τῆς στρόφιγγος Δ φέρεται εἰς ἐπικοινωνίαν ἡ Α μὲν τὴν Ζ, ὅπότε, λόγω τῆς ὑποπίεσεως ἐντὸς τῆς Α, εἰσέρει ἐντὸς αὐτῆς τὸ ἀντιδραστήριον, κλείεται δὲ ἡ Δ, πρὶν κενωθῆ πλήρως ἡ Ζ, διότι ἄλλως θὰ εἰσέλθῃ εἰς τὴν Α καὶ ἀρί.

Ἄποσυνδέεται κατόπιν δὲ ἔλαστικὸς σωλὴν ἀπὸ τὴν Β, ἀπομακρύνεται ἡ προχοῖς Α ἀπὸ τὸ σχετικὸν στήριγμα, εἰς τὸ δόπιον εἶναι ἔξ αρχῆς προσηρμοσμένη, καὶ ἀνακινεῖται καταλλήλως καὶ μετὰ προσοχῆς, ἀναστρεφομένη, ὥστε τὸ ἀναταρασσόμενον ἀντιδραστήριον νὰ δεσμεύσῃ τὸ ἀντίστοιχον ἀέριον. Κατόπιν τοποθετεῖται ἡ Α εἰς τὸ στήριγμα αὐτῆς καὶ προστίθεται διὰ τῆς Ζ νέος δύκος διαλύματος ἀντιδραστηρίου διὰ τῶν αὐτῶν ὡς καὶ προηγουμένως χειρισμῶν, ἐπακολουθεῖ δὲ νέα ἀνακίνησις τῆς προχοῖδος. Ἡ προσθήκη τοῦ ἀντιδραστηρίου ἐπαναλαμβάνεται, ἐως ὅτου, μετὰ τὴν ἀνακίνησιν τῆς προχοῖδος, δὲν δημιουργεῖται εἰς αὐτὴν κενόν, πρᾶγμα τὸ δόπιον διποδεικνύει τὴν Ἐλλειψιν ἀέριου πρὸς δέσμευσιν.

Κατόπιν ἀφαιρεῖται τὸ ἀντιδραστήριον ἐκ τῆς προχοῖδος Α.

Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται συσκευὴ ὡς ἡ τοῦ σχήματος 29·2β, τῆς ὅποιας τὸ ἄκρον Ρ συνδέεται δι’ ἔλαστικοῦ σωλήνος πρὸς τὸ Β τῆς προχοῖδος (σχ. 29·2α).

Ἀνοίγεται ἡ στρόφιγξ Β καὶ ἀναρροφεῖται ἐκ τοῦ Π διὰ τοῦ στόματος (μὲν τὴν μεσολάβησιν ἔλαστικοῦ σωλῆνος), τὸ ἀντιδραστήριον, τὸ δόπιον ἐκ τῆς Α συλλέγεται ἐντὸς τῆς Σ (σχ. 29·2β). Λαμβάνεται δμως πρόνοια νὰ κλείσῃ ἡ στρόφιγξ Β, πρὶν διαφύγῃ κατὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀντιδραστηρίου καὶ ἀέριον ἐκ τῆς Α.

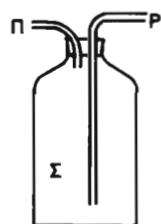
Μετὰ τοῦτο, συνδέεται πάλιν ἡ προχοῖς Α μὲ τὴν φιάλην Γ κατὰ τρόπον δμως, ὥστε κατὰ τὴν σύνδεσιν αὐτὴν δὲ ἔλαστικὸς σωλὴν μεταξὺ Γ καὶ Α νὰ εἴναι πλήρης ὑγροῦ.

Τότε ἀνοίγεται ἡ στρόφιγξ Β καὶ ἀναζητεῖται διὰ μετακινήσεως τῆς Γ πρὸς τὰ ἄνω ἢ κάτω ἢ θέσις, κατὰ τὴν δόποιαν τὸ ὑγρὸν εὐρίσκεται εἰς τὸ αὐτὸν ὕψος εἰς ἀμφότερα τὰ δργανα, δόποτε κλείεται ἡ Β καὶ ἀναγινώσκεται ὁ δύκος τοῦ ἀπομείναντος εἰς τὴν Α ἀέριον, μετρηθεὶς ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας πρὸς τὸν ἀρχικὸν, ἔστω δὲ ὅτι εἴναι λ. ml.

Ἡ διαφορὰ ( $\kappa - \lambda$ ) εἴναι δὲ ἀπορροφηθεὶς δύκος τοῦ ἀέριου, ἡ δὲ % κατ' δύκον περιεκτικότης του εἰς τὸ ἀρχικὸν μεῖγμα θὰ εἴναι  $\frac{\kappa - \lambda}{\kappa} \times 100$ .

### 29·3 Προσδιορισμὸς μερικῶν ἀερίων εἰς μεῖγμα αὐτῶν.

Τὰ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, διυγόνον, μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀζωτού



Σχ. 29·2 β.

Συσκευὴ ἀναρροφήσεως διαλυμάτων ἐκ τῆς προχοῖδος Bunte.

δύνανται εύκόλως νὰ προσδιορισθοῦν διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου, δταν εύρίσκωνται εἰς μεῖγμα καὶ ἀναζητήται ἐν ἔξ αὐτῶν, εἴτε ἀναζητοῦνται καὶ τὰ λοιπὰ συστατικά τοῦ μείγματος. Πρὸς τοῦτο προσδιορίζεται πρῶτον τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ εἰς τὸ ὑπόλοιπον τοῦ μείγματος, τὸ δξυγόνον κ.ο.κ. κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀναφερθείσαν σειράν, δι' ἀλλαγῆς τοῦ ἐκάστοτε ἐνδειγμένου ἀντιδραστηρίου δεσμεύσεως ἐκάστου τῶν ἀερίων.

**α) Προσδιορισμὸς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.**

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὡς ὑγρὸν φραγῆς χρησιμοποιεῖται πυκνὸν διάλυμα χλωριούχου νατρίου 22% κεχρωσμένον ἐρυθρὸν διὰ σταγόνων ἡλιανθίνης καὶ μερικῶν ml ἀραιού θειικοῦ δξέος, ὡς ἀντιδραστήριον δὲ ἀπορροφήσεως διάλυμα ὑδροξείδιου τοῦ καλίου, KOH, περίπου 30%.

**β) Προσδιορισμὸς δξυγόνου.**

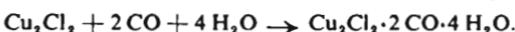
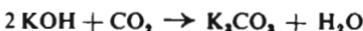
'Ως ὑγρὰ ἀπορροφήσεως διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ δξυγόνου δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διάφορα ἀντιδραστήρια, δπως ἀλκαλικὸν διάλυμα πυρογαλλόλης,  $C_6H_5(OH)_3$ , ἢ ἐπίσης ἀλκαλικὸν διάλυμα ὑδροθειώδους νατρίου  $Na_2S_2O_4$  κ.ἄ.

Οὕτω διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ διαλύματος ὑδροθειώδους νατρίου, διαλύονται 50 g τοῦ ἀλατος τούτου εἰς 250 ml ὑδατος καὶ εἰς τὸ ληφθὲν διάλυμα προστίθενται 40 ml διαλύματος ὑδροξείδιου τοῦ νατρίου 42%.

**γ) Προσδιορισμὸς μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.**

Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται ἀμμωνιακὸν διάλυμα χλωριούχου χαλκοῦ (I),  $Cu_2Cl_2$ , διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ δποίου διαλύονται 250 g χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς 750 ml ὑδατος καὶ εἰς τὸ διάλυμα προστίθενται 200 g χλωριούχου χαλκοῦ (I). Πρὸ τῆς χρήσεως αὐτοῦ προστίθεται εἰς τὸ σχηματισθὲν διάλυμα πυκνὴ ἀμμωνία ( $\epsilon.\beta.0,91$ ) ὑπὸ δναλογίσαν σγκων 3:1 ἀντιστοίχως.

Σημ. ΑΙ λαμβάνουσαι χώραν χημικαὶ ἀντιδράσεις κατὰ τὴν δέσμευσιν τῶν ἀερίων ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω ἀναφερομένων ἀντιδραστηρίων είναι κατὰ σειράν:



**δ) Προσδιορισμὸς τοῦ ἀζώτου.**

'Ἐὰν δὲν ὑπάρχουν ἄλλα ἀέρια, μετὰ τὴν δέσμευσιν διαδοχικῶν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, δξυγόνου καὶ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὸ ἀπομένον ἀέριον είναι ἀζωτον.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

## Γενική Βιβλιογραφία

I. X. Σαραντινοῦ : Ἐγχειρίδιον ἐφημοσμένης Ἀνοργάνου Ἀναλύσεως.

A. T. Vogel : Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis.

A. T. Vogel : Quantitative Inorganic Analysis.

W. W. Scott: Standard Methods of Chemical Analysis.

F. P. & W. D. Treadwell: Lehrbuch der Analytischen Chemie<sup>1</sup>.

    I. Qualitative Analyse.

    II. Quantitative Analyse.

G. Charlot: L'analyse qualitative et les reactions à solution.

G. Charlot: Les Méthodes de la Chimie Analytique.

F. Bayer, G. Wagner: Gasanalyse.

## Π Ι Ν Α Ξ Ι

Συντελεσταὶ ἀναγωγῆς, τῶν συνηθέστερον σταθμικῶς προσδιοριζομένων ἐνώσεων, εἰς ἀντιστοίχους ζητούμενας ἐνώσεις ἡ στοιχεῖα

Ζητούμενον	Ζυγισθὲν	Συντελεστὴς	Ζητούμενον	Ζυγισθὲν	Συντελεστ.
Ag	AgCl	0,75263	Mg	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,21843
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52913	MgO	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,36211
As	Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,48274	Na <sub>2</sub> O	NaCl	0,53028
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	0,63730	Ni	(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni	0,20319
C	CO <sub>2</sub>	0,27289	NiO	»	0,25859
CaCO <sub>3</sub>	CaO	1,78479	P	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,27865
Cl	AgCl	0,24736	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	»	0,63788
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69939	Pb	PbSO <sub>4</sub>	0,68323
FeO	»	0,89979	PbO	»	0,73599
H <sub>2</sub> S	BaSO <sub>4</sub>	0,14598	S	BaSO <sub>4</sub>	0,13736
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	»	0,42017	SO <sub>3</sub>	»	0,34298
K	KCl	0,52441	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	»	0,41152
K <sub>2</sub> O	KClO <sub>4</sub>	0,33991	Si	SiO <sub>2</sub>	0,46720
KCl	»	0,53808	Sn	SnO <sub>2</sub>	0,78766

1. Τὸ σύγγραμμα τοῦτο ἔχει μεταφρασθῆ τόσον εἰς τὴν ἀγγλικὴν ὅσον καὶ εἰς τὴν γαλλικὴν γλῶσσαν.

## Π Ι Ν Α Ζ ΙΙ

## Χρησιμοποιηθέντες συμβολισμοί

kg	χιλιόγραμμον	σ.τ.	σημεῖον τήξεως
g	γραμμάριον	σ.ζ.	σημεῖον ζέσεως
mg	χιλιοστόγραμμον	°C	βαθμὸς Κελσίου
p.p.m.	μέρη ἀνὰ ἑκατομμύριον	d <sup>o</sup>	γερμανικὸς βαθμὸς σκληρότητος ὕδατος
m	μέτρον	f <sup>o</sup>	γαλλικὸς βαθμὸς σκληρότητος ὕδατος
cm <sup>3</sup>	κυβικὸν ἑκατοστόμετρον	N	κανονικὸν διάλυμα
L	λίτρον	M	μοριακὸν διάλυμα
ml	χιλιοστόλιτρον	M.B.	μοριακὸν βάρος.
ε.β.	εἰδικὸν βάρος		

## Π Ι Ν Α Ζ ΙΙΙ

Συντελεσταὶ ἀναγωγῆς εἰς 20<sup>0</sup> C διαλυμάτων δύκομετρίας  
τιτλοδοτηθέντων εἰς διαφόρους θερμοκρασίας

Θερμοκρασία Τιτλοδοτηθέντως	Συντελεστὴς		Θερμοκρασία Τιτλοδοτηθέντως	Συντελεστὴς	
	Δι' ὕδωρ, N/10 HCl καὶ N/100 λοιπὰ διαλύ- ματα	Διὰ N/10 δια- λύματα, ἑκτὸς N/10 HCl		Δι' ὕδωρ, N/10 HCl καὶ N/100 λοιπὰ διαλύ- ματα	Διὰ N/10 δια- λύματα, ἑκτὸς N/10 HCl
5 <sup>o</sup>	1,0015	1,0017	18 <sup>o</sup>	1,0003	1,0004
6 <sup>o</sup>	1,0015	1,00165	19 <sup>o</sup>	1,0002	1,0002
7 <sup>o</sup>	1,0014	1,0016	20 <sup>o</sup>	1,0000	1,0000
8 <sup>o</sup>	1,0014	1,00155	21 <sup>o</sup>	0,9998	0,9998
9 <sup>o</sup>	1,0014	1,0015	22 <sup>o</sup>	0,9996	0,9996
10 <sup>o</sup>	1,0013	1,00145	23 <sup>o</sup>	0,9994	0,9994
11 <sup>o</sup>	1,0012	1,00135	24 <sup>o</sup>	0,9992	0,9991
12 <sup>o</sup>	1,0011	1,0013	25 <sup>o</sup>	0,9990	0,9989
13 <sup>o</sup>	1,0010	1,0011	26 <sup>o</sup>	0,9987	0,9986
14 <sup>o</sup>	1,0009	1,0010	27 <sup>o</sup>	0,9985	0,9983
15 <sup>o</sup>	1,0008	1,0009	28 <sup>o</sup>	0,9982	0,9980
16 <sup>o</sup>	1,0006	1,0007	29 <sup>o</sup>	0,9979	0,9977
17 <sup>o</sup>	1,0005	1,0006	30 <sup>o</sup>	0,9977	0,9975

## Π Ι Ν Α Ξ ΙV

## Ρυθμιστικά διαλύματα (ώρισμένου pH)

Παρασκευάζονται δι' άναμείξεως τῶν εις τὰς δύο πρώτας στήλας διαλυμάτων κατὰ τοὺς εις αὐτάς ἀναφερομένους δγκους καὶ ἀραιώσεως αὐτῶν μέχρι συνολικοῦ δγκου 200 ml δι' ὅλας τὰς περιπτώσεις.

ml διαλύμ. Α	ml διαλύμ. Β	pH	ml διαλύμ. Δ	ml διαλύμ. Γ	pH	ml διαλύμ. Ε	ml διαλύμ. Ζ	pH
ml διαλύμ. Α	ml διαλύμ. Γ	pH						
50	46,60	2,2	50	3,66	5,8	50	2,65	7,8
»	39,60	2,4	»	5,64	6,0	»	4,00	8,0
»	33,00	2,6	»	8,55	6,2	»	5,90	8,2
»	26,50	2,8	»	12,60	6,4	»	8,55	8,4
»	20,40	3,0	»	17,74	6,6	»	12,00	8,6
»	14,80	3,2	»	23,60	6,8	»	16,40	8,8
»	9,95	3,4	»	29,54	7,0	»	21,40	9,0
»	6,00	3,6	»	34,90	7,2	»	26,70	9,2
»	2,25	3,8	»	39,34	7,4	»	32,00	9,4
			»	42,74	7,6	»	36,85	9,6
			»	45,17	7,8	»	40,80	9,8
			»	46,85	8,0	»	43,90	10,0
50	0,40	4,0						
»	3,65	4,2						
»	7,35	4,4						
»	12,00	4,6						
»	17,50	4,8						
»	23,65	5,0						
»	29,75	5,2						
»	35,25	5,4						
»	39,70	5,6						
»	43,10	5,8						
»	45,40	6,0						
»	47,00	6,2						

Διαλύματα:

A = M/5 δξινον φθαλικὸν κάλιον.

B = M/5 ύδροχλωρικὸν δξύ.

Γ = M/5 ύδροξείδιον τοῦ νατρίου.

Δ = M/5 δισόδξινον φωσφορικὸν κάλιον.

Ε = M/5 βορικὸν δξύ καὶ M/5 χλωριοῦχον κάλιον.

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

( Οι ἀριθμοὶ ἀναφέρονται εἰς σελίδας )

- Ἄδιάλυτοι εἰς δέξα ἐνώσεις 192  
ἀδιαλύτου ύπολείμματος προσδιορι-  
σμὸς 273, 277  
ἀερίων ἀνάλυσις 291  
— δειγματολειψία καὶ καθορισμὸς  
δύκου 292  
— διαλύματα κεκορεσμένα 80  
— μείγματα ἑκρηκτικὰ 9  
— ξήρανσις 72  
— πλιντρίς 73  
— προσδιορισμὸς 293  
— πύργος ξηράνσεως 73, 132  
— σωλὴν ὄνειδῆς 73  
ἀερόλουτρον 62  
ἀζεοτροπικὸν μεῖγμα 119  
ἀζώτου διοξείδιον, ἀνίχνευσις 186  
— μονοξείδιον, ἀνίχνευσις 129  
— προσδιορισμὸς εἰς μεῖγμα ἀερί-  
ων 294  
αιθυλεονδιαμινοτετραξικὸν δέξι 247  
ἀκετυλένιον, ἑκρηκτικὸν μεῖγμα μετ'  
δέρος 9  
ἀκρίβεια προσδιορισμῶν 201, 202  
ἄλας φωσφορικὸν 184  
ἄλατα διπλᾶ 122  
— σύμπλοκα 124  
ἄλκαλίων καυστικῶν προσδ/σμὸς 230  
ἄλμόλοιπον 121  
ἄλλοισι σωμάτων κατὰ τὴν πύ-  
ρωσιν 54  
ἄλογονοιόντων προσδιορισμὸς 246  
ἄλουμίνα ἐνεργοποιημένη 70  
ἄμμόλουτρον 63  
ἄμμωνίας παρασκευὴ 130  
— προσδ/σμὸς εἰς διαλύματα 233  
ἄμμωνον κατιόντων ἀνίχνευσις 167  
— θειούχου καὶ πολυθειούχου πα-  
ρασκευὴ 133  
— προσδιορισμὸς εἰς ἀμμωνιακὰ  
ἄλατα 233  
ἄνακρυστάλλωσις 121  
ἀνάλυσις ποιοτικὴ 136, 138  
— ποστοτικὴ 136, 200  
— στερεῶν οὐσιῶν 187  
ἀνίχνευσις ἀνιόντων-κατιόντων κ.λπ.,  
βλ. ἐπὶ μέρους λέξεις.
- ἀνθρακικῶν ἀλάτων πύρωσις 55  
— ἀλκαλίων προσδιορισμὸς 231  
— ἀνιόντων ἀνίχνευσις 172  
— ἐνώσεων ἀνίχνευσις 186  
— δρυκτῶν ἀνάλυσις 277  
ἀνθρακοπυρίτιον 196  
ἀνθρακοπυρίτου διαλυτοποίησις 197  
ἀνθρακος διοξείδιον, ἀνίχνευσις 173  
— — παρασκευὴ 129  
— — προσδιορισμὸς εἰς μεῖγμα  
ἀερίων 294  
ἀνθρακος μονοξείδιον, ἀνίχνευσις 186  
— — προσδιορισμὸς εἰς μεῖγμα  
ἀερίων 294  
ἀνιόντων ἀνίχνευσις 168  
— — , γενικαὶ δηγηγίαι 168  
— — πυροχημικὴ 185  
— — κατάταξις εἰς διμάδας 169  
ἀνοργάνων σωμάτων παρασκευὴ 126  
ἀντίδοτα δηλητηριάσεως 5  
ἀντιδράσεις 138  
— θετικαὶ - ἀρνητικαὶ 143  
— πυροχημικαὶ 141, 178  
— ὕγροχημικαὶ 142  
ἀντιδράσεων χημικῶν κατηγορίαι 141  
ἀντιδράσεως δέξινον ἢ βασικῆς ἔλεγχος  
καὶ ἀλλαγὴ 146  
ἀντιδραστικός ταυτότητος 144  
— μεταλλοκατιόντων 1ης διμάδος 150  
— — 2ης διμάδος 152, 153  
— — 3ης διμάδος 156  
— — 4ης διμάδος 159  
— — 5ης διμάδος 160  
ἀντιδραστήρια 138  
ἀντιδραστήριον Nessler 167, 168  
ἀντιμονικὸν (μετα-) δέξι 198, 199  
ἀντιμονίου κατιόντων ἀνίχνευσις 153  
ἀντλία κενοῦ 104  
ἀπαγωγὸς 2  
ἀπανθράκωσις - ἐκτέφρωσις διηθητι-  
κοῦ χάρτου 56  
— δρυγανικῶν ἐνώσεων 55  
ἀποστάξεως διάταξις 114  
ἀπόσταξις 113  
— ἀπλὴ 113  
— κλασματικὴ 117

- ἀπόσταξις ὑπὸ κενὸν 118  
   — ἀζεοτροπικοῦ μείγματος 118  
 ἀποτελεσμάτων χημικῆς ἀναλύσεως  
   ἐκφραστις 200, 201  
 ἀπόχυσις 97  
 ἀπώλεια διὰ πυρώσεως 207  
 ἀργιλίου - καλίου στυπτηρία 123  
   — κατιόντων ἀνίχνευσις 157  
   — — προσδιορισμὸς παρουσία  
      $Fe^{3+}$  καὶ  $Ti^{4+}$  218  
   — — σταθμικὸς προσδ/σμὸς 217  
 ἀργιλίου δξειδίου, διαλυτοποίησις 194  
   — — προσδιορισμὸς εἰς ἀνθρακι-  
     κὰ δρυκτὰ 277  
   — — προσδιορισμὸς εἰς πυριτικὰ  
     ύλικὰ 284  
   — πυριτικοῦ διαλυτοποίησις 193  
 ἀργίλος 193  
 ἀργύρου κατιόντων ἀνίχνευσις 150  
   — — προσδιορισμὸς 246  
   — νιτρικοῦ N/10 διάλυμα, παρα-  
     σκευὴ καὶ τιτλοδότησις 245  
 ἀρσενικὸν (μετα-) δξ 198  
 ἀρσενικοῦ κατιόντων ἀνίχνευσις 153  
 ἀσβέστιον χλωριοῦχον ἀνύδρον 70  
 ἀσβεστίου κατιόντων ἀνίχνευσις 165  
   — — προσδιορισμὸς 249  
 ἀσβεστίου δξειδίου, παρασκευὴ 133  
   — — προσδιορισμὸς εἰς ἀνθρακι-  
     κὰ δρυκτὰ 278  
   — — εἰς πυριτικὰ ύλικὰ 284  
 ἀσβεστίου ὑδροξειδίου, κεκορεσμένον  
   διάλυμα 85  
 ἀσβεστολίθου πύρωσις 57  
 ἀσφάλεια εἰς ἔργαστήριον 4  
 ἀτιόλουτρον 59  
 ἀχάτης 189
- Βαρίου** ἐνώσεις ἀδιάλυτοι 192  
   — ἀδιαλύτων ἐνώσεων διαλυτο-  
     ποίησις 196  
   — κατιόντων ἀνίχνευσις 159, 166  
   — κατιόντων προσδιορισμὸς 219  
   — ὑδροξειδίου, κεκορεσμένον διά-  
     λυμα 85
- βάρους μέτρησις 31
- βαρυτίνη 193, 196
- βάσεων ἀραιῶν, παρασκευὴ διαλυ-  
   μάτων 82  
   — προσδιορισμὸς 226
- Versene 247
- βιβλιογραφία 297
- βορικῶν ἀνιόντων ἀνίχνευσις 176
- βορίου διαλυτοποίησις 199
- βουτανίου ἔκρηκτικὸν μεῖγμα μετ'  
   άέρος 9
- βρωμικῶν ἐνώσεων ἀνίχνευσις 186
- βρωμιούτων προσδιορισμὸς 246
- βρωμιούχου ὄντος προσδιορισμὸς 242
- βωξίτου διαλυτοποίησις 194
- Γύψος ἀνύδρος 70  
 γύψου, παρασκευὴ κεκορεσμένου δια-  
   λύματος 85
- γραμμοίσοδύναμον 86  
   — δξειδίων, βάσεων καὶ ἀλάτων 87  
   — δξειδωτικῶν καὶ ἀναγωγικῶν  
     σωμάτων 88
- Δειγματοληψία μετάλλων καὶ κραμά-  
   των 189  
   — στέρεῶν ἐνώσεων 188
- δείκται 224  
   — δξυμετρίας - ὀλκαλιμετρίας 225  
   — συμπλοκομετρίας 247
- δεικτῶν μεταβολὴ τοῦ χρώματος μετὰ  
   τοῦ pH 253
- δηλητηρίασις 4
- δηλητηρίων ἀντίδοτα - ἀντιμετώπι-  
   σις 5, 6
- διαλύματα 74  
   — ἀναφορᾶς 260  
   — ἐμπειρικὰ 90  
   — εἰς ὁργανικούς διαλύτας 91  
   — κανονικὰ 85  
   — κεκορεσμένα 78  
   — μοριακά 82  
   — οἰνοπνευματικά 74  
   — πρότυπα 261  
   — ρυθμιστικά 91, 299  
   — ὄντατικά 78  
   — χημικῶν ἐνώσεων, πίναξ πα-  
     ρασκευῆς 83
- διαλύματος δξινίσις 146  
   — περιεκτικότης 74, 81  
   — συγκέντρωσις 74
- διαλυμάτων κανονικῶν, πίναξ παρα-  
   σκευῆς 89
- διαλυμάτων κεκορεσμένων, πίναξ πα-  
   ρασκευῆς 85  
   — παρασκευὴ 75  
   — παρασκευὴ, ἀσκήσεις 92
- διαλύται 74
- διαλυτοποίησεως τεχνικὴ 272  
   — προδοκιμασία 190
- διαλυτοποίησις 138, 271  
   — ἀδιαλύτων εἰς δξειδίων 194  
   — ἀνθρακικῶν δρυκτῶν 277

- διαλυτοποίησις ένώσεων διαλύτων  
εἰς δέξα 192  
— μετάλλων και κραμάτων 197, 199  
— δέξιδιαλυτῶν ένώσεων 191  
— στερεῶν ούσιῶν 187
- διαλυτότης 78
- διαχωρισμός κατιόντων 142  
— — 1ης διμάδος 149  
— — 2ης διμάδος 150  
— — Αου μέρους 2ας διμάδος 151  
— — Βου μέρους 2ας διμάδος 153  
— — 3ης διμάδος 154, 155  
— — 4ης διμάδος 158  
— — 5ης διμάδος 160
- διαχωρισμός στερεού - ύγρου 94  
— — δισκήσεις 111
- διεργασίαι πυροχημικαὶ 11  
— ύγροχημικαὶ 10
- διίθησις διά κοινοῦ χωνίου 99  
— διά χωνίου ταχείας διίθησεως 102  
— μέσω διηθητικού χάρτου 98
- διίθησις τῇ βοηθείᾳ κενοῦ 103, 105  
— — διά κοινοῦ χωνίου 106  
— — δι' υάλινου ήθιου 106  
— — διά χωνίου Buchner 109
- διχρωμικῶν διάιόντων διχύνευσις 176  
— — προσδιορισμός 239
- Έγκαυματα - έγκοπαι 8**
- EDTA 247  
— παρασκευὴ M)10 διαλύματος  
καὶ τιτλοδότησις 248
- Έργαστηρίου χημικοῦ περιγραφὴ 1  
Έκρηξις 9
- Ἐλαιόλουτρον 62
- Ἐνεργός δέξύτης 91
- Ἐνεργούν δέξύτητος μέτρησις 251
- Ἐξάτμισις 58  
— δι' ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας 64  
— μέχρι ἔγρου 58
- Ἐπιβράσις δέξιων ἐπὶ τῷν μετάλλων 197
- Erio T 248
- Ζυγίσεως δισκήσεις 45**  
— συσκευὴ διαβρωτικῶν ύγρῶν 37
- Ζύγισις 31
- Ζυγός διαλυτικὸς 33, 36  
— αὐτόματος μεθ' ἐνδὸς δίσκου 43  
— ἡμιαυτολυτικὸς 33  
— ἡμιαυτομάτου φορτίσεως 42  
— μετὰ συστήματος ἀποσβέσεως  
ταλαντώσεων 41, 42
- Ζυγῶν βελτιωμένοι τύποι 41  
— Ελεγχος Ισορροπίας 38
- ζυγῶν κατηγορίαι 31, 32  
— λειτουργία 34
- Ηθιμὸς πτυχωτὸς 101**  
— ύάλινος 106
- ήλεκτρανάλυσις 256  
— διὰ περιστρεφομένου ήλεκτρο-  
διου 259
- ήλεκτρόδια πλαστίνης 257
- ήλεκτρόδιον ἀναφορᾶς (καλομέλανος)  
255  
— ύάλου (μετρήσεως pH) 254
- ήλεκτρολύσεως διάταξις 257
- ήλεκτρομετρικὸς προσδ/σμὸς pH 253
- ήλεκτροχημικὴ σειρὰ κατιόντων 197
- Θειικαὶ ένώσεις διδιάλυτοι 171**
- θειικῶν διαδιάλυτων ένώσεων διαλυτο-  
ποίησις 196  
— δινίόντων ἀνίχνευσις 171  
— δινίόντων προσδιορισμὸς 218  
— δινίόντων προσδιορισμὸς πα-  
ρουσίᾳ Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, 219
- θειοθειικοῦ νατρίου N/10 διάλυμα,  
παρασκευὴ καὶ τιτλοδότησις 241
- θειοθειικῶν ἀνιόντων δινίχνευσις 176  
— δινίόντων προσδιορισμὸς 241
- θειοϊόντων δινίχνευσις 174  
— προσδιορισμὸς 243
- θειοκυανιούχου ἀμμωνίου N/10 διάλυ-  
μα, παρασκευὴ καὶ τιτλοδότησις  
245
- θείου διοξειδίου, δινίχνευσις 186  
— προσδιορισμὸς 242
- θείου τριοξειδίου, προσδιορισμὸς εἰς  
πυριτικὰ ύλικα 284
- θειοῦχοι ένώσεις διδιάλυτοι 174
- θειούχων ένώσεων δινίχνευσις 174, 186
- θειωδῶν δινίόντων δινίχνευσις 176  
— προσδιορισμὸς 242
- θέρμανσις 46
- θερμάνσεως βοηθητικὰ δργανα 52
- Ἔγδιον 130**
- Ἴζηματα 94
- Ἴζηματα κολλοειδῆ - κρυσταλλικὰ 96
- Ἴζηματος ποιοτικὴ μεταφορὰ εἰς κάψαν  
145
- Ιζημάτων κατεργασία μετὰ διίθησιν  
δι' ήθιου ὠρισμένης τέφρας 214  
— δι' υάλινου ήθιου 216  
— εἰς χωνευτήριον Gooch 216  
— ποσοτικὴ διίθησις - πλύσις 211  
— συμβολισμὸς 139

- Ιεημάτων συνθήκαι καταβυθίσεως 208,  
209, 210
- Ιόντα 139
- σύμπλοκα 124
- Ιόντων συμβολισμός 139
- Ιππεύς ζυγῶν 40
- Ιωδικῶν ένώσεων διάχυνευσις 186
- Ιωδιομετρία 240
- Ιωδιόντων διάχυνευσις 176
- προσδιορισμός 246
- Ιωδίου διάχυνευσις 177, 178
- N/10 διάλυμα, παρασκευή καὶ τιτλοδότησις 242
- Ιωδίου προσδιορισμός 242
- Καδμίου** κατιόντων διάχυνευσις 152
- προσδιορισμός 249
- κάλιον πυροθεικόν 195
- χλωρικόν 129
- καλίου ένώσεων διάχυνευσις παρουσία  
ένώσεων νατρίου 180
- καλίου κατιόντων διάχυνευσις 167, 180
- προσδιορισμός 267
  - ύπερμαγγανικού N/10 διάλυμα  
παρασκευή καὶ τιτλοδότησις 235
- κάμινοι ἡλεκτρικαὶ 51
- καμπύλη διάφορᾶς 266
- κασσιτερικὸν (μετα-) δέξι 155, 198, 199
- κασσιτέρου κατιόντων διάχυνευσις 153
- προσδιορισμός εἰς κράματα  
μετὰ μολύβδου 298
  - εἰς κράματα μετὰ χαλκοῦ 288
- καταβύθισις 94
- καυστῆρες Bunsen, Techu 15, 48, 49
- κάψαι 13, 15
- κενοῦ σχηματισμός 104
- κλασματήρ 113
- κοβαλτίου κατιόντων διάχυνευσις 156,  
157
- προσδιορισμός 249
  - υάλος 181
- komplexon III 247
- κραμάτων προδοκιμασία καὶ διαλυτο-  
ποίησις 199, 274
- κρυστάλλωσις 120
- κρυσταλλωτήριον 59
- κυανιούχοι ἀδιάλυτοι ένώσεις - διαλυ-  
τοποίησις αύτῶν 196
- κυανιούχων ένώσεων πυροχημική  
διάχυνευσις 186
- κυανούν τοῦ Βερολίνου (Thénard) 157
- κύλινδροι δύγκομετρικοὶ 24
- κυψελίδες χρωματομετρίας 264
- Λυχνία ύπερυθρου ἀκτινοβολίας 64
- λύχνος φωταερίου 15
- λεμβίον ζυγίσεως 37
- Μαργαρίτης** βόρακος 184
- φωσφορικοῦ ἀλατος 184
- μαγγανίου ένώσεων πυροχημική  
διάχυνευσις 183
- μαγγανίου κατιόντων διάχυνευσις 157,  
167, 183
- προσδιορισμός 249
  - εἰς μεταλλεύματα 285
- μαγνητίσου κατιόντων διάχυνευσις 160,  
166
- δξείδιον, προσδιορισμός εἰς ἀν-  
θρακικὰ ὄρυκτὰ 279
  - προσδιορισμός εἰς πυριτικά  
ύλικά 284
- μεθανίου ἐκρηκτικὸν μεῖγμα μετ' ἀρέος 9
- μετάλλων προδοκιμασία καὶ διαλυτο-  
ποίησις 199, 274
- μολύβδου κατιόντων διάχυνευσις 150,  
152
- προσδιορισμός 219
- μυφλοκάμινος 52
- Νατράσβεστος** 71
- νατρίου ένώσεων διάχυνευσις 179
- νατρίου κατιόντων διάχυνευσις 167
- προσδιορισμός 267
- νικελίου κατιόντων διάχυνευσις 156, 163
- προσδ/σμός παρουσία  $Co^{2+}$   
 $Fe^{3+}$ , 221
  - σταθμικός προσδ/σμός 221
  - συμπλοκομετρικός προσδιο-  
ρισμός 249
- νιτρικῶν δινιόντων διάχυνευσις 176
- νιτρωδῶν δινιόντων διάχυνευσις 177
- Ξήρανσις** 65
- στερεῶν 65
  - ύγρῶν καὶ ἀερίων 72
- ξηραντήρ 68
- ξηραντικά μέσα 70
- δργανικῶν διαλυτῶν 72
- Οξαλικῶν** δινιόντων διάχυνευσις 174
- προσδιορισμός 154
  - προσδιορισμός 235
- δξείδιον διάλυτα 192
- δξείδιοσαναγγικοὶ προσδιορισμοὶ 234
- δξειδωτικῶν σωμάτων προσδιορισμός  
239
- δξέων ἀραιῶν παρασκευὴ 82

- δέξιγώνου δάνιχνευσις 186  
   — παρασκευή 129  
   — προσδιορισμός είς μείγμα άεριών 294
- δέξιμετρία - άλκαλιμετρία 224
- δύκομετρία 222
- δύκομετρικοί προσδιορισμοί διά καταβυθίσεως 244
- δύκομετρικοί προσδιορισμοί δι' ύπερμαγγανικού καλίου 234
- δύκομετρικῶν ἀναλύσεων ὑπολογισμός ἀποτελέσματος 230
- ὅργανα μετά προτύπων ἐσμυρισμένων προσφαρμογῶν 17  
   — δύκομετρικά 23  
   — χημικά 12
- ὅργανων ὄπαλίνων χρῆσις 15,  
   — χημικῶν καθαρισμός-πλύσις 17  
   — χημικῶν ύλικά κατασκευῆς 14
- ὅργανικῶν ἐνώσεων πύρωσις 55
- pH** 91  
   — προσδιορισμός δι' εἰδικοῦ χάρτου 252  
   — — ήλεκτρομετρικός 253
- πηκτή πυριτικοῦ δέξεως 70
- πλαστίνης διαλυτοποίησις 199
- πλέγμα όμιάντου 16
- ποτήριας ζέσεως 12, 15, 16
- προδοκιμασία δάνιχνευσεώς δάνιόντων 185  
   — κατιόντων 145
- προδοκιμασία στερεῶν ἐνώσεων 271
- προετοιμασία στερεῶν ύλικῶν πρὸς δάναλυσιν 187
- προπανίου ἐκρηκτικὸν μείγμα μετ' ἄέρος 9
- προσδιορισμῶν ἀκρίβεια - σφάλματα 201, 202
- προσμείξεις 120
- προχοίδες 29  
   — αὐτομάτου πληρώσεως 30  
   - Shellbach 29, 30
- προχοῖς άερίων Bunte 292
- πυριστήριον 65
- πυριτικαὶ ἐνώσεις 192
- πυριτικοῦ δέξεως προσδιορισμός 282
- πυριτικῶν δάνιόντων δάνιχνευσις 185  
   — ύλικῶν δάναλυσις 281  
   — — διαλυτοποίησις 196, 282
- πυριτίου διοξείδιον, δάνιχνευσις 185  
   — προσδιορισμός 282
- πυρκαιά 8
- πυρολαβίς 54
- πυρολουσίτης 129
- πυρώσεως ἀσκήσεις 56
- πύρωσις 46  
   — εἰς δοκιμαστικὸν σωλήνα 185, 186
- μετὰ σόδας ἐπὶ ἄνθρακος 181, 182  
   — μετὰ σόδας καὶ νίτρου 182
- Ρητῖναι** ιοντοεναλλακτικαὶ 20  
   ρυθμιστικῶν διαλυμάτων παρασκευὴ 299
- Σιδηρομεταλλεύματος** δάναλυσις 281
- σιδήρου (II) δύκομετρικὸς προσδιορισμός 237  
   (III) δύκομετρικὸς προσδιορισμός 237  
   — κατιόντων δάνιχνευσις 157  
   — — χρωματομετρικὸς προσδιορισμός 260
- σιδήρου δίξειδιον, προσδιορισμός εἰς ἄνθρακικὰ δρυκτὰ 280  
   — εἰς πυριτικὰ ύλικά 283
- σιδήρου πρότυπον διάλυμα 261
- σικκόν 70
- Silica gel 70
- σιφώνια ἐκροής 26  
   — ἡριθμημένα 28
- σκληρότης ὕδατος δλική 249  
   — ὕδατος παροδική 231
- σταθμικοί προσδιορισμοὶ 204  
   — διά καταβυθίσεως 208  
   — — ἐπὶ διαφορᾶς βάρους 205
- σταθμικὸς ὑπόλογισμός 209
- στερεόν ὑπόλειμμα 58
- στήριγμα δοκιμαστικῶν σωλήνων 14  
   — σιδηροῦ 13, 53  
   — χωνίων 13
- στροντίου κατιόντων δάνιχνευσις 159
- στυπτήρια 122
- στυπτήριας ἀργιλίου - καλίου κρυστάλλωσις 123
- συμβολισμοὶ 298
- συμπλοκομετρικοί προσδιορισμοὶ 247
- συντελεσταὶ δάναγωγῆς σταθμικῶν προσδιορισμῶν 297  
   — — δύκου διαλυμάτων εἰς 20° C 298
- συντελεστής διορθώσεως τιτλοδοτημένων διαλυμάτων 228
- συντήξεων τεχνική 275
- συσκευὴ ήλεκτρικαὶ πυρώσεως 50
- συσκευὴ Beckman χρώσεως τῆς φλογῆς 180

- συσκευή Κίρρη 127  
σωλήνη δοκιμαστικός 12
- Τίτανίου** δέξειδιον, προσδιορισμός 283  
— πρότυπον διάλυμα 284
- τιτλοδότησης** διαλυμάτων 228
- Titriplex** 247
- Titrisol** 228
- τρίγωνον πυρώσεως 53
- τρίποις σιδηροῦ 13
- Τυαλος** ώρολογίου 13
- ύγρασία 54, 65
- ύγρασίας προσδιορισμός 206
- ύγρων μέτρησης δύκου 23
- ύδραργύρου (I) κατιόντων άνίχνευσις 150  
— (II) κατιόντων άνίχνευσις 152
- ύδροβιολένη 21
- ύδρογόνου έκρηκτικὸν μεῖγμα μετ' ἀ-έρος 9  
— παρασκευή 128  
— προσδιορισμός εἰς μεῖγμα ἀε-ρίων 291
- ύδροθείου διαβίθασις 147  
— παρασκευή 128
- ύδροξειδίου τοῦ νατρίου προσδιορι-σμός 231
- ύδροφθορικὸν δέξη 14
- ύδροχλωρικοῦ δέξεις N/1 διάλυμα, πα-ρασκευή καὶ τιτλοδότησης 227  
— — N/10 διάλυμα, παρασκευή καὶ τιτλοδότησης 229
- ύδροχλωρίου ἀερίου άνίχνευσις 186
- ύδωρ ἀπεσταγμένον 20  
— βρωμιούχον 85  
— κρυσταλλικὸν 54  
— λευκωματούχον 5  
— ύγροσκοπικὸν 54, 55  
— ύδροθειούχον 85  
— χημικῶς ἡνωμένον 55  
— χλωριούχον 85
- ύδατος κρυσταλλικοῦ προσδ/σμός 208
- ύπεροξειδίου τοῦ ύδρογόνου προσδιο-ρισμός 236
- ύπεροξειδίων άνίχνευσις 186
- ύποχλωριώδους νατρίου παρασκευή 134
- Φαισματοφυτόμετρον** 264
- φελλοτρυπητὴρ 116
- φιάλαι διντιδραστηρίων 13  
— κωνικαὶ 12  
— δύκομετρικαὶ 25
- φιάλαι σφαιρικαὶ 12
- φιαλίδιον ζυγίσεως 13
- fixanal 228
- φθοριοπυριτικῶν ἀδιαλύτων ένώσεων διαλυτοποίησις 196
- φθοριούχων ἀδιαλύτων ένώσεων δια-λυτοποίησις 196
- φλογὸς χρῶσις 178, 179
- φλογοφωτομετρία 267
- φλογοφωτομετρικοὶ προσδιορισμοὶ 268
- φλόξ 46  
— ἀναγωγική, αἴθαλίζουσα 48, 49  
— δέξειδωτική 48, 50
- φυγοκέντρισις 109
- φυγόκεντροι 110
- φυσικαὶ μέθοδοι χημ. ἀναλύσεως 250
- φωσφορικαὶ ένώσεις ἀδιάλυτοι 172
- φωσφορικῶν ἀνιόντων άνίχνευσις 171  
— — ἀπομάκρυνσις 154
- φωσφόρου πεντοξειδίου 71, 72
- φωταερίου έκρηκτικὸν μεῖγμα μετ' ἀ-έρος 9
- φωτοηθμός 181, 263
- Χαλκός** θειικὸς ἄνυδρος 72
- χαλκοῦ κατιόντων άνίχνευσις 164  
— — προσδιορισμός 256  
— (τετραμινο) θειικοῦ παρασκευή 124
- χάλυψ ἀνοξείδωτος 54
- χάρτης διηθητικὸς 99  
— — ώρισμένης τέφρας 99
- χάρτης ἥλιοτροπίου 146
- χάρτου διηθητικοῦ ἀπανθράκωσις, ἐκ-τέφρωσις 56
- χλωρικῶν ένώσεων άνίχνευσις 186
- χλωριόντων άνίχνευσις 170  
— προσδιορισμός 246
- χλωρίου ἀερίου άνίχνευσις 186  
— παρασκευή 131
- χλωριούχοι ένώσεις ἀδιάλυτοι 170,  
193
- χλωριούχου ύδατος άνίχνευσις 176
- χλωριούχων ἀδιαλύτων ένώσεων δια-λυτοποίησις 196
- χρυσοῦ διαλυτοποίησις 199
- χρωματομετρία 259
- χρωματομετρικοὶ σωλῆνες Nessler 260
- χρωματομετρικὸς προσδιορισμός διά-φωτομέτρου 265
- χρωματόμετρον ἀπλοῦν 263
- χρωμίου ένώσεων πυροχημικὴ άνί-χνευσις 183
- χρωμίου κατιόντ. άνίχνευσις 157, 167

- 
- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| χρωμίου δξείδιον, διαλυτοποίησις 194 | χωνίον κοινὸν 13                            |
| χρωμικῶν ἀνιόντων ἀνίχνευσις 176     | — ταχείας διηθήσεως 13.                     |
| — προσδιορισμὸς 239                  |   |
| χρωμίτου διαλυτοποίησις 195          | <b>Ψευδαργύρου</b> κατιόντων ἀνίχνευσις 158 |
| χρωμοθειικόν δξὺ 18                  |   |
| χωνευτήριον Gooch 107                | ψῆκτραι χημικῶν δργάνων 18                  |
| — πόρσελάνης 14                      | ψυκτήρ 113, 114, 115                        |
-