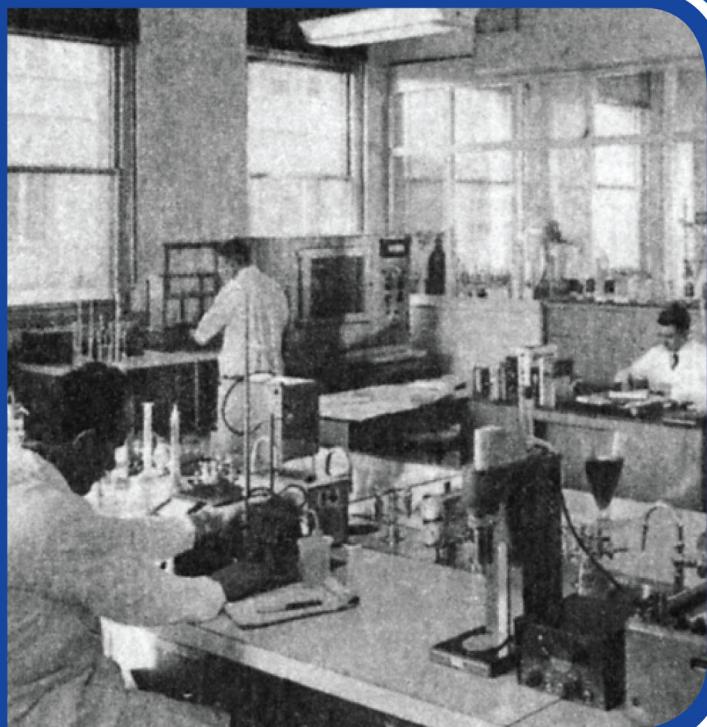




Β' Τεχνικού Λυκείου

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Δρος Ανδρ. Βασιλοπούλου
ΧΗΜ. ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ Ε.Μ.Π.





1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

‘Ο Εύγενιος Εύγενιδης, ό ιδρυτής και χορηγός του «Ιδρύματος Εύγενιδου», πολύ νώρις πρόβλεψε και σχημάτισε τήν πεποίθηση δτι ή δρτια κατάρτιση τών τεχνικών μας, σε συνδυασμό με τήν έθνική άγωγή. Θά ήταν άναγκαιός και δποφασιστικός παράγοντας τής προόδου του “Εθνους μας.

Τήν πεποίθησή του αύτή ό Εύγενιδης έκδήλωσε μέ τή γενναιόφρονα πράξη εύεργεσίας, νά κληροδοτήσει σεβαστό ποσό γιά τή σύσταση Ιδρύματος πού θά είχε σκοπο νά συμβάλλει στήν τεχνική έκπαίδευση τών νέων τής Έλλάδας.

“Ετσι τό Φεβρουάριο του 1956 συστήθηκε τό «Ιδρυμα Εύγενιδου», τού όποιου τήν διοίκηση άνέλαβε ή άδελφή του κυρία Μαριάνθη Σίμου, σύμφωνα μέ τήν έπιθυμία τού διαθέτη.

‘Από τό 1956 μέχρι σήμερα ή συμβολή του Ιδρύματος στήν τεχνική έκπαίδευση πραγματοποιείται μέ διάφορες δραστηριότητες. ‘Ομως άπ’ αύτές ή σημαντικότερη, πού κρίθηκε άπό τήν άρχη ώς πρώτης άνάγκης, είναι ή εκδοση βιβλίων γιά τούς μαθητές τών τεχνικών σχολών:

Μέχρι σήμερα έκδόθηκαν 150 τόμοι βιβλίων, πού έχουν διατεθεί σε πολλά έκατομμύρια τεύχη, και καλύπτουν άνάγκες τών Κατώτερων και Μέσων Τεχνικών Σχολών τού ‘Υπ. Παιδείας, τών Σχολών τού ‘Οργανισμού ‘Απασχολήσεως ‘Εργατικού Δυναμικού (ΟΑΕΔ) και τών Δημοσίων Σχολών ‘Εμπορικού Ναυτικρού.

Μοναδική φροντίδα τού Ιδρύματος σ’ αύτή τήν έκδοτική του προσπάθεια ήταν και είναι ή ποιότητα τών βιβλίων, άπο δποψη δχι μόνον έπιστημονική, παιδαγωγική και γλωσσική, άλλα και άπο δποψη έμφανίσεως, ώστε τό βιβλίο νά άγαπηθεί άπο τούς νέους.

Γιά τήν έπιστημονική και παιδαγωγική ποιότητα τών βιβλίων, τά κείμενα ύποβάλλονται σε πολλές έπεξεργασίες και βελτιώνονται πρίν άπό κάθε νέα έκδοση.

‘Ιδιαίτερη σημασία άπέδωσε τό “Ιδρυμα άπό τήν άρχη στήν ποιότητα τών βιβλίων άπό γλωσσική δποψη, γιατί πιστεύει δτι και τά τεχνικά βιβλία, δταν είναι γραμμένα σε γλώσσα δρτια και δμοιόμορφη άλλα και κατάλληλη γιά τή στάθμη τών μαθητών, μπορούν νά συμβάλλουν στήν γλωσσική διαπαιδαγώγηση τών μαθητών.

“Ετσι μέ άπόφαση πού πάρθηκε ήδη άπό τό 1956 δλα τά βιβλία τής Βιβλιοθήκης τού Τεχνίτη, δηλαδή τά βιβλία γιά τίς Κατώτερες Τεχνικές Σχολές, δπως άργοτερα και γιά τίς Σχολές τού ΟΑΕΔ, είναι γραμμένα σε γλώσσα δημοτική μέ βάση τήν γραμματική τού Τριανταφυλλίδη, ένω δλα τά άλλα βιβλία είναι γραμμένα στήν άπλη καθαρεύουσα. ‘Η γλωσσική έπεξεργασία τών βιβλίων γίνεται άπό φιλολόγους τού Ιδρύματος και έτσι έξασφαλίζεται ή ένιαία σύνταξη και δρολογία κάθε κατηγορίας βιβλίων.

‘Η ποιότητα τοῦ χαρτιοῦ, τό εἶδος τῶν τυπογραφικῶν στοιχείων, τά σωστά σχήματα καὶ ἡ καλαίσθητη σελιδοποίηση, τό ἔξωφυλλο καὶ τό μέγεθος τοῦ βιβλίου περιλαμβάνονται καὶ αὐτά στίς φροντίδες τοῦ Ἰδρύματος.

Τό ‘Ιδρυμα θεώρησε δτὶ εἰναι ύποχρέωσή του, σύμφωνα μὲ τό πνεῦμα τοῦ ιδρυτῆ του, νά θέσει στήν διάθεση τοῦ Κράτους δλη αὐτή τήν πείρα του τῶν 20 ἑτῶν, ἀναλαμβάνοντας τήν ἕκδοση τῶν βιβλίων καὶ γιά τίς νέες Τεχνικές καὶ ‘Επαγγελματικές Σχολές καὶ τά νέα Τεχνικά καὶ ‘Επαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα μέ τά ‘Αναλυτικά Προγράμματα τοῦ Κ.Ε.Μ.Ε.

Τά χρονικά περιθώρια γι’ αὐτή τήν νέα ἔκδοτική προσπάθεια ἦταν πολὺ περιορισμένα καὶ ἵσως γι’ αὐτό, ίδιως τά πρώτα βιβλία αὐτής τής σειρᾶς, νά παρουσιάσουν ἀτέλειεις στή συγγραφή ή στήν ἐκτύπωση, πού θά διορθωθοῦν στή νέα τους ἕκδοση. Γι’ αὐτό τό σκοπό ἐπικαλούμαστε τήν βοήθεια δλων δσων θά χρησιμοποιήσουν τά βιβλία, ὥστε νά μᾶς γνωστοποιήσουν κάθε παρατήρησή τους γιά νά συμβάλλουν καὶ αύτοί στή βελτίωση τῶν βιβλίων.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

‘Αλέξανδρος Ι. Παππᾶς, ‘Ομ. Καθηγητής ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ.-Μηχ.-Ήλ. ΕΜΠ, ‘Αντιπρόεδρος.

Μιχαήλ Γ. ‘Αγγελόπουλος, Τακτικός Καθηγητής ΕΜΠ, Διοικητής ΔΕΗ.

Παναγιώτης Χατζηιωάννου, Μηχ.-Ήλ. ΕΜΠ, Γεν. Δ/ντής ‘Επαγ/κής ‘Εκπ. ‘Υπ. Παιδείας.

‘Επιστημ. Σύμβουλος, Γ. Ρεύσσος, Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ.

Σύμβουλος ἐπί τῶν ἔκδόσεων τοῦ ‘Ιδρυματος, Κ. Α. Μανάφης, Μόν. ‘Επικ. Καθηγητής Παν/μίου ‘Αθηνῶν.

Γραμματεύς, Δ. Π. Μεγαρίτης.

Διατελέσσαντα μέλη καὶ σύμβουλοι τής ‘Επιτροπής

Γεώργιος Κακριδής † (1955 - 1959) Καθηγητής ΕΜΠ, ‘Αγγελος Καλογεράς † (1957 - 1970)

Καθηγητής ΕΜΠ, Δημήτριος Νιάνιας (1957 - 1965) Καθηγητής ΕΜΠ, Μιχαήλ Σπετσιέρης (1956 - 1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960 - 1967) Θεόδωρος Κουζέλης (1968 - 1976) Μηχ.-Ήλ. ΕΜΠ.



Β' ΤΑΞΗ ΤΕΧΝΙΚΟΥ
ΚΑΙ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Δρος ΑΝΔΡ. ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΗΜ. ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ Ε.Μ.Π.
ΕΠΙΘΕΩΡΗΤΟΥ ΕΠΑΓΓ. ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΕΩΣ

ΑΘΗΝΑ
1978



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ή ποιοτική κατάρτιση στό μέγιστο βαθμό τῶν τεχνικῶν, ἀποτελεῖ ἔνα ἀπό τούς κυριότερους παράγοντες τῆς τεχνολογικῆς προόδου γενικά.

Εἰδικότερα, γιά τούς σπουδαστές τῶν Τεχνικῶν Λυκείων, Τμήματος Χημικῶν, γιά τούς όποιους τό «Ἐργαστήριο Γενικῆς Χημείας», είναι, μεταξύ δλων τῶν διδασκομένων, πρωταρχικής σημασίας, γράφητηκε μέ τῇ φιλοδοξίᾳ νά συμβάλει κατά τό δυνατόν στήν ἀριστερη ἐργαστηριακή κατάρτισή τους.

Τό βιβλίο περιλαμβάνει τήν ςτήν τού ἀντίστοιχου ἀναλυτικοῦ προγράμματος ΚΕΜΕ. Τά θέματα ἀναπτύχθηκαν πολύ ἀναλυτικά, ώστε νά μπορεῖ ὁ σπουδαστής σωστά καί μέ ἀκρίβεια νά ἐκτελεῖ τίς ἀσκήσεις. Ἀποφεύγεται δμως, δπου τά θέματα είναι κατανοητά, νά γίνεται σέ βάθος θεωρητική ἀνάπτυξη.

Περιελήφθηκαν ἐπίσης καί μερικά δλλα θέματα, πού δέν περιέχονται στό ἀναλυτικό πρόγραμμα, γιατί, ἀπό τή μέχρι σήμερα ἐργαστηριακή πείρα, πρόκειται γιά περιπτώσεις πού ἐμφανίζονται συχνότερα στήν πράξη.

Ὀπωδήποτε, γιά τή διευκόλυνση τῆς μελέτης καί τής πρακτικῆς ἐφαρμογῆς, διαχωρίσθηκαν ἀπό τά περιεχόμενα τά βασικά θέματα τῶν λεπτομερειακῶν, πού γράφονται μέ μικρότερα στοιχεία.

Ή πείρα τριάντα ἑτῶν περίπου σέ ἀσκήσεις σπουδαστῶν στά ἀναλυτικά χημικά ἐργαστήρια τοῦ Ε.Μ.Π. μέ βοήθησε νά διαπιστώωσ τά σημεία στά όποια παρίσταται ἀνάγκη προφορικῶν ἐπεξηγήσεων καί δηγιών, πού δμως παραλείπονται ἀπό τή σχετική βιβλιογραφία ως αὐτονότες γιά τούς πεπειραμένους, ἐνώ είναι ἀπαραίτητες γιά τήν ἐπίτευξη ὅρθων ἀποτελεσμάτων. "Ολες αὐτές οι δηγίες περιλαμβάνονται στό παρόν βιβλίο.

Ἄπό τίς μεθόδους ποσοτικῶν προσδιορισμῶν προεκρίθηκαν καί περιγράφηκαν μέ λεπτομέρεια χαρακτηριστικά παραδείγματα ἀπό τίς συνηθέστερα ἐμφανιζόμενες περιπτώσεις, πού νά καλύπτουν δμως δλους τούς χειρισμούς, πού είναι δυνατόν νά συναντήσει κανείς κατά τήν ἐφαρμογή τῶν μεθόδων αὐτῶν. "Ἔτοι παρέχεται ή δυνατότητα στούς ἀσκούμενους νά ἐφαρμόζουν καί όποιαδήποτε δλλη μέθοδο, πού ἀναφέρεται στή σχετική βιβλιογραφία.

‘Ο Συγγραφέας.



ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ
ΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

1.1 Εισαγωγή.

Οι χημικές διεργασίες πού πρέπει νά γίνουν κάθε φορά, καθορίζουν τή μορφή ή και πολλές φορές τήν ίδιομορφία πού έχει ένα χημικό έργαστηριο.

Τά χημικά έργαστηρια (ή και άπλως έργαστηρια) άναλογα μέ τό σκοπό, γιά τόν όποιο προορίζονται, είναι δυνατόν νά καταταγούν σέ τρείς βασικές κατηγορίες:

1) Στά **άναλυτικά** έργαστηρια, πού σκοπός τους είναι ό έλεγχος διαφόρων ύλικών.

2) Στά **χημικά** έργαστηρια διαφόρων βιομηχανιών, μέ τά όποια μπορούμε νά ρυθμίσουμε τή λειτουργία τών βιομηχανιών αύτών. Ή ρύθμιση έπιτυγχάνεται μέ τόν έλεγχο τών πρώτων ύλών, καθώς και τών ένδιαμέσων και τών τελικών προϊόντων τής βιομηχανίας.

3) Στά **έρευνητικά** έργαστηρια, στά όποια άναζητούνται νέες μέθοδοι έλέγχου διαφόρων σωμάτων, έπιτυγχάνονται νέοι τρόποι σχηματισμού τους και άκομη δημιουργούνται νέες χημικές ένώσεις.

Τά χημικά έργαστηρια και τών τριών κατηγοριών έλαχιστα διαφέρουν μεταξύ τους ώς πρός τίς αίθουσες και τίς βασικές έγκαταστάσεις. Αύτό συμβαίνει, γιατί οι διαφορές τους περιορίζονται κυρίως στίς κατάλληλες συσκευές και δργανα, πού είναι άπαραίτητα γιά νά έπιτευχθεί ό σκοπός κάθε χημικού έργαστηρίου.

1.2 Περιγραφή χημικοῦ έργαστηρίου.

Βασικά τό χημικό έργαστηριο περιλαμβάνει μία ή και περισσότερες κύριες αίθουσες, καθώς και άλλους μικρότερους βοηθητικούς χώρους, δηπως παρασκευαστήριο, αίθουσα ζυγών, γραφείο, άποθηκη. Έπι πλέον μπορεῖ νά ύπάρχουν ίδιαίτερες αίθουσες, όπου θά τοποθετούνται δρισμένες συσκευές μεγάλης άξιας και διάφορα πολύπλοκα δργανα, ώστε νά έξασφαλίζεται ή σωστή λειτουργία τους.

Στήν κύρια αίθουσα ένάς συγχρόνου χημικοῦ έργαστηρίου (σχ. 1.2a), ύπάρχουν τραπέζια έργασίας (πάγκοι), τά όποια έχουν έγκαταστάσεις παροχής φωταερίου (ή άλλου καυσίμου άερίου), παροχής και άποχετεύσεως νερού, ρευματολήπτες (πρίζες) συνεχοῦς και έναλλασσόμενου ρεύματος. Τά έργαστηρια πού έχουν πληρέστε-

ρο έξοπλισμό, διαθέτουν καί έγκατάσταση πεπιεσμένου άέρα, άκόμη καί έγκατάσταση δημιουργίας κενού.

Οι πάγκοι συνοδεύονται από προθήκες (έταζέρες), δπου τοποθετούνται τά διαλύματα πού χρησιμοποιούνται συχνότερα.

Στίς κύριες αίθουσες, συνήθως σέ δρισμένη θέση στόν τοῖχο, ύπαρχουν καί είδικοί πάγκοι, πάνω στούς όποιους έχει τοποθετηθεί πλαίσιο μέ τζάμι στίς έλευθερες πλευρές τους, ώστε ό χώρος αύτός, πάνω από τόν πάγκο, νά είναι άπομονωμένος από τό ύπόλοιπο έργαστριο. Οι χώροι αύτοί, είναι συνδεμένοι μέ σωλήνες-άγωγούς άπομεζήσεως καί άπαγωγής τών άτμων καί τών άεριών πού άναπτύσσονται μέσα τους. Γι' αύτό τά τμήματα αύτά τού έργαστρίου καλούνται **άπαγωγοί**. "Όπως είναι εύνόητο, στούς άπαγωγούς έκτελείται κάθε χημική έργασία, από τήν όποια σχηματίζονται άτμοι ή άερια έπιβλαβή στήν ύγεια.

"Η άπαγωγή τών έπιβλαβών άτμων καί άεριών έξω από τούς άπαγωγούς στόν έλευθερο άέρα, έπιτυγχάνεται μέ δύο τρόπους:

1) Μέ φλόγα φωταερίου, πού καίει στή βάση τού άγωγού-σωλήνα. Τά άερια μέσα στό σωλήνα θερμαίνονται από τή φλόγα, όπότε διαστέλλονται καί έτσι, λόγω τής διαστολής, δημιουργείται συνεχής έλκυσμός τους πρός τήν ξέοδο τού σωλήνα.

2) Μέ είδικό άναρροφητήρα άεριών έφοδιασμένο μέ δέξιμαχα πτερύγια. Ο άναρροφητήρας τοποθετείται δίπλα στήν ξέοδο τού σωλήνα-άγωγού καί λειτουργεί μέ ηλεκτρικό κινητήρα.

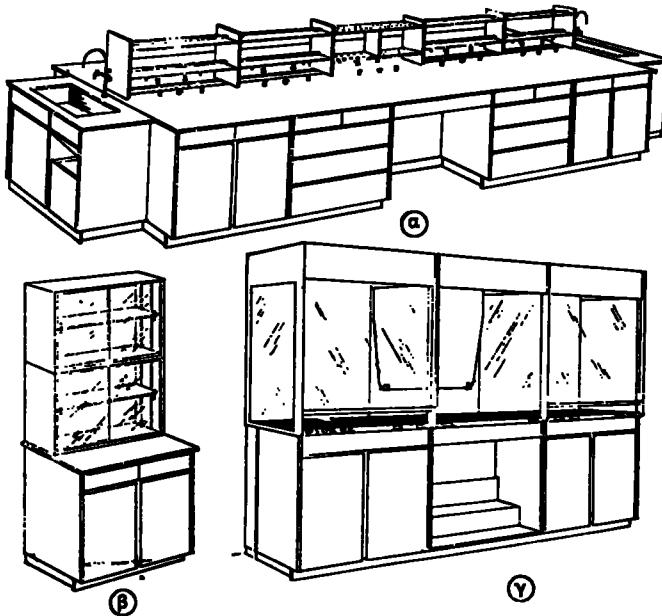


Σχ. 1.2α.
Χημικό έργαστριο.

Καί στήν κύρια αίθουσα καί στούς είδικούς βοηθητικούς χώρους ύπαρχουν είδικές προθήκες καί έρμαρια (ντουλάπια) (σχ. 1.2β), δπου φυλάγονται διάφορες χημικές ούσιες καί δργανα, μέ τά όποια είναι έφοδιασμένο κάθε έργαστριο. Οι ούσιες πού χρησιμοποιούνται στά έργαστρια καλούνται **χημικά άντιδραστήρια** ή

καὶ ἀπλῶς **ἀντιδραστήρια**. Περισσότερα γιά τά ἀντιδραστήρια ἀναφέρονται στήν παράγραφο 15.2.

Συνήθως ἡ κύρια αἰθουσα κάθε ἐργαστηρίου συγκοινωνεῖ μὲς ἄλλη μικρή **αιθουσα** ζυγῶν, δῆπου εἶναι ἐγκατεστημένοι οἱ ειδικοί ζυγοί, ζυγαριές πού χρησιμοποιοῦνται στά ἐργαστήρια. Οι ζυγοί αύτοί περιγράφονται λεπτομερῶς στήν παράγραφο 5.4.



Σχ. 1.28.

α) Τραπέζι ἐργασίας (πάγκος). β) Ἐρμάρια καὶ προθήκη. γ) Ἀπαγωγός.

1.3 Ἀσφάλεια κατά τήν ἐργασία στό ἐργαστήριο.

“Οποιος ἐργάζεται σέ χημικό ἐργαστήριο πρέπει νά ἔχει ύπ’ ὅψη του δτι εἶναι δυνατόν ὄρισμένες συνθήκες ἐργασίας νά προκαλέσουν κίνδυνο σωματικῆς ἡ καὶ ύλικῆς βλάβης. Πρέπει λοιπόν οἱ ἐργαζόμενοι νά παίρνουν πάντοτε ὄρισμένες προφυλάξεις γιά νά ἀποφεύγουν ἀτυχήματα, ἀλλά καὶ νά γνωρίζουν πῶς θά ἀντιμετωπίσουν ἔνα ἀτύχημα.

Γι’ αύτό θά ἀναφέρομε στήν συνέχεια τίς ἀπαραίτητες γενικές προφυλάξεις καὶ τόν τρόπο ἀντιμετωπίσεως, τουλάχιστο στήν ἀρχή, τῶν συνηθεστέρων ἀτμχημάτων, πού μπορεῖ νά αυμβοῦν σέ ἔνα χημικό ἐργαστήριο.

α) Δηλητηρίαση.

Οι περισσότερες χημικές ούσιες, μέ τίς ὁποῖες ἔρχεται σ’ ἐπαφή ὁ ἐργαζόμενος στό χημικό ἐργαστήριο, εἶναι ισχυρά δηλητήρια ὅταν τίς καταπούμε. Ἐπομένως γιά τήν πρόληψη δηλητηριάσεως, εἶναι **ἀπαραίτητο τό προσεκτικό πλύσιμο τῶν χεριών** μέ σαπούνι κατά τήν ἀποχώρηση ἀπό τό ἐργαστήριο ἡ καὶ πρίν ἀπό κάθε γεῦμα κλπ.

Έπισης ἄλλος **ἀπαράβατος κανόνας**, ὅχι μόνο γιά τήν πρόληψη ἀτυχήματος ἀλλά καὶ γιά τήν καλή ἐργασία, είναι ἡ ἀπόλυτη τάξη ὡς πρός τὰ διάφορα χημικά ἀντιδραστήρια. Πρέπει ὅπωσδήποτε σέ κάθε φιάλη νά είναι γραμμένο τί περιέχει μέ μεγάλα γράμματα, ὥστε νά ἀναγνωρίζεται καὶ ἀπό μακριά. Ποτέ νά μήν τοποθετεῖται, **ἔστω καὶ προσωρινά**, ἔνα ἀντιδραστήριο σέ φιάλη μέ ἐπιγραφή ἄλλου ἀντιδραστηρίου.

Σέ περίπτωση δηλητηριάσεως πρέπει **τό ταχύτερο** νά εἰδοποιήσει κάποιος τό Σταθμό Α' Βοηθειών, **ἀναφέροντας καὶ τό είδος τού δηλητηρίου**.

Στόν Πίνακα 1.3.1 ἀναγράφονται τά ἀντίδοτα γιά δηλητηριάσεις πού προκαλοῦν τά συνηθέστερα χημικά ἀντιδραστήρια είτε γιά περιπτώσεις εἰσπνοῆς δηλητηριώδων ἀερίων καὶ ἀτμῶν είτε γιά περιπτώσεις τυχαίας λήψεως ἀπό τό στόμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.1.

Δηλητήριο Χημικό ἀντιδραστήριο	'Αντίδοτο - Πρώτη ἀντιμετώπιση
'Αλκάλια καυστικά	Χορηγεῖται διάλυμα ξιδιοῦ (100g σέ κάθε λίτρο νεροῦ). "Οχι πλύση στομάχου.
'Ανιλίνη (εἰσπνοή ἀτμῶν)	Εισπνοή καθαροῦ ἀέρα, δξυγόνου.
"Ανθρακα μονοξείδιο	Εισπνοή καθαροῦ ἀέρα. Σέ δέεια δηλητηρίαση: ἀφάίμαξη - μετάγγιση αἷματος. Βλ. ἀλκάλια καυστικά.
'Αμμωνία	Πλύση στομάχου μέ διάλυμα ταννίνης 5-10%.
'Αντιμονίου ἐνώσεις	Πλύση στομάχου μέ διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10-20% ή μέ λευκωματούχο νερό!
"Αργυρος νιτρικός	Πλύση στομάχου καὶ ιατρική περίθαλψη. Εισπνοή καθαροῦ ἀέρα, δξυγόνου: Τεχνητή ἀναπνοή. "Οτιας στό ἀραενικούχο ὑδρογόνο.
'Αραενικοῦ ἐνώσεις	Πλύση τοῦ στομάχου μέ θεικό νάτριο 20 ἔως 50%. ή μέ θεικό μαγνήσιο.
'Αραενικοῦ ύδρογόνο	Εισπνοή καθαροῦ ἀέρα, δξυγόνου.
'Ασετυλίνη (άκετυλένιο)	Εισπνοή καθαροῦ ἀέρα, δξυγόνου. Πλύση τοῦ στομάχου μέ δισανθρακικό νάτριο (2 κουταλιές σέ 1 λίτρο νερό). Χορήγηση γάλακτος ή λευκωματούχου νεροῦ ¹ .
Βαρίου ἐνώσεις	'Απαγορεύεται ή πλύση τοῦ στομάχου καὶ ἡ χορήγηση δισανθρακικοῦ νατρίου ή ἀνθρακικοῦ καλίου. Χορηγεῖται σαπιωνούχο νερό, λάδι ή γάλα μέ κεκαυμένη μαγνησία· κατόπιν ιατρική περίθαλψη.
Θειικό δέυ	Πλύση τοῦ στομάχου μέ διάλυμα κόλλας ή ἀμύλου 10%. Πλύση τοῦ στομάχου μέ διάλυμα ύπερμαγγανικοῦ καλίου 2% ή δξιζενέ 2% ή διάλυμα θειοθειικοῦ νατρίου 3%. Επικωματώδους καταστάσεως, ἐνδοφλέβια ἐνεση 100 - 200 ml διαλύματος κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου 1%.
'Ιώδιο	
Κυανιούχο κάλιο	

Συνεχίζεται

1. Λευκωματούχο νερό: 3 λευκώματα (δισπράδια) αύγον σέ 1 λίτρο νερό.

Συνέχεια πίνακα 1.3.1

Δηλητήριο Χημικό άντιδραστήριο	'Αντίδοτο - Πρώτη άντιμετώπιση
Μολύβδου ένώσεις	Πλύση στομάχου με διάλυμα θειικού μαγνησίου ή θειικού νατρίου 50%.
Νιτρικό όξυ	'Απαγορεύεται πλύση τοῦ στομάχου, χορηγεῖται κεκαυμένη μαγνησία μέν νερό, ή σαπωνούχο νερό ή καί έν ανάγκη κιμωλία.
'Οξαλικό όξυ καὶ ἄλατά του	Πλύση στομάχου με ἀσβέστιο νερό. Χορηγεῖται γάλα μέν ἀσβεστοσάκχαρο ή ἀσβέστιο νερό.
'Οξικό όξυ	Πλύση τοῦ στομάχου με θειική μαγνησία ή σαπωνούχο διάλυμα. Χορηγεῖται κιμωλία ή ἀλλη ἀλκαλική σκόνη (δισανθρακικό νάτριο).
"Υδραργύρου ένώσεις	'Εμετικά. Πλύση τοῦ στομάχου με λευκωματούχο νερό (βλ. ἀργυρος νιτρικός).
"Υδρόθειο	Εἰσπνοή καθαροῦ ἀέρα ή δευγόνου, τεχνητή ἀναπνοή, ἀφαίμαξη, μετάγγιση ή ἔνεση δροῦ.
"Υδροφθόριο	'Ἐπι εἰσπνοής: Καθαρός ἀέρας, δευγόνο, ἀφαίμαξη. - ὅχι τεχνητή' ἀναπνοή. 'Ἐπι καταπόσθεως (διαλύματος ύδροφθορίου ή φθοριούχων ἀλάτων): Πλύση στομάχου με λευκωματούχο νερό (βλ. ἀργυρος νιτρικός). Χορήγηση χλωριούχου ή γλυκονικοῦ ἀσβεστίου (1:30), ὅμοιας γάλακτος, πάγου.
"Υδροχλώριο	"Οχι πλύση τοῦ στομάχου. Χορήγηση σαπωνούχου νεροῦ ή κεκαυμένης μαγνησίας μέν νερό ή γάλα. "Οχι δισανθρακικό νάτριο.
Χαλκοῦ ένώσεις	Πλύση τοῦ στομάχου με λευκωματούχο νερό (βλ. νιτρικός ἀργυρος). "Οχι γάλα καὶ λιπαρές ούσιες.
Χλώριο	Εἰσπνοή καθαροῦ ἀέρα, δευγόνου, μικρῆς ποσότητας ἀμμωνίας.

β) Ἐξωτερικές βλάβες ἀπό τά χημικά άντιδραστήρια.

'Εκτός τῆς ἐσωτερικῆς δηλητηριάσεως πολλά άντιδραστήρια μποροῦν νά προκαλέσουν καὶ ἐξωτερικές βλάβες σέ διάφορα μέρη τοῦ σώματος. "Ετσι, ἀλλα ἐρεθίζουν τά μάτια ἐνῶ ὅλλα καίουν τό δέρμα. Γιά δόσους χρησιμοποιούν άντιδραστήρια πού ἐρεθίζουν τά μάτια είναι ἀπαραίτητη ή χρήση προστατευτικῶν γυαλιῶν. Σέ ἀτυχήματα αὐτοῦ τοῦ εἰδούς συνιστάται γενικά ή ἀμεση πλύση τοῦ μέρους πού ἐρεθίστηκε μέν ἀφθονο νερό καὶ κατόπιν, ἔάν είναι ἀνάγκη, ή ιατρική περιθαλψη.

Γιά τήν ἀμεση ἀντιμετώπιση τέτοιων ἀτυχημάτων ὑπάρχουν στά χημικά ἐργαστήρια εἰδικοί καταιονητήρες (έκτοξευτές νεροῦ), ἐγκαταστημένοι σέ νιπτήρα, μέ τούς όποιους ταχύτατα ἐκπλένονται οι ὀφθαλμοί καὶ ὀλόκληρο τό πρόσωπο (σχ. 1.3α). Μπορεῖ ἀκόμη νά ὑπάρχουν παρόμοιες ἐγκαταστάσεις γιά ὀλόκληρο τό σώμα (σχ. 1.3β).

'Επίσης μέν ἀφθονο νερό πρέπει νά ἀντιμετωπίζονται τά διάφορα ὀξέα ή καὶ ἀλλα χημικά άντιδραστήρια, δταν χύνονται είτε στούς πάγκους είτε στό δάπεδο τῆς αίθουσας.

Αύτονότο είναι ότι ο έργαζόμενος σέ χημικό έργαστριο πρέπει γιά τήν προφύλαξη τῶν ένδυμάτων του ἀπό τά χημικά ἀντιδραστήρια¹ νά φορεῖ προστατευτικό χιτώνα (μπλούζα).



Σχ. 1.3α.



Σχ. 1.3β.

Ειδικοί καταιονητῆρες νεροῦ, χημικοῦ έργαστηρίου.

γ) Έγκαύματα - έγκοπές.

Από τά συνηθέστερα ἀτυχήματα στά χημικά έργαστηρια είναι τά ἐλαφρά ἔγκαύματα καθώς καί οἱ ἐλαφρές έγκοπές πού προκαλοῦνται ώς ἐπί τό πλείστον ἀπό γυάλινα δργανα πού σπάζουν. Τά ἀτυχήματα αύτά ἀντιμετωπίζονται μέ τίς συνήθεις μεθόδους. Ἐπομένως σέ κάθε χημικό έργαστριο πρέπει ἀπαραίτητως νά ύπάρχει μικρό πρόχειρο φαρμακείο μέ τά ἀπαραίτητα φάρμακα, γάζες, ἐπιδέσμους κλπ. Πάντως γιά τά τυχόν βαρύτερα ἀτυχήματα πρέπει νά καλοῦμε τό Σταθμό Α' Βοηθειῶν.

1. Τά δέξα γενικά ἄλλοιων συνήθως τοῦ χρῶμα τοῦ ύφασματος, τά διαλύματα καυστικῶν ἀλκαλίων διαλύουν τό μαλλί, τό δέ θεικό δέν, δταν είναι πυκνό (ἢ καί ἀραιό, τό δόποιο δμως μέ τήν έξατμιση τοῦ νεροῦ στό ύφασμα γίνεται ἐπίσης πυκνό), κατακαίει ὅποιοδήποτε ύφασμα

Γιά τήν πρόληψη μικροτραυματισμών άπό τό σπάσιμο γυάλινων άντικειμένων, πρέπει νά έχομε πάντοτε ύπ' δψη, δτι άπαιτείται μεγάλη προσοχή δταν έφαρμόζομε κάποια δύναμη σε γυάλινα δργανα. Π.χ. δταν πιέζομε ένα γυάλινο σωλήνα, γιά νά περάσει άπό τρύπα σε φελλό ή έλαστικό ίσης διαμέτρου, πρέπει νά τόν κρατάμε μέ κάποιο ύφασμα, γιατί διαφορετικά μπορεί νά τραυματισθούμε στό χέρι άπό τό σπάσιμο τού σωλήνα, πού είναι συνηθέστατο φαινόμενο.

δ) Πυρκαγιά - έκρηξη.

Ό όργαζόμενος σέ χημικό έργαστηριο πρέπει νά έχει ύπ' δψη του τόν κίνδυνο πυρκαγιάς, γιατί πολλά άντιδραστήρια είναι ευφλεκτα και μερικά είναι και έκρηκτικά.

Ο κίνδυνος δμως έκρηξεως στά χημικά έργαστηρια δφείλεται συνήθως σε τυχαία ή καί άπό άμελεια διαφυγή φωταερίου ή δλλου καυσίμου άερίου μέσα στήν αίθουσα τού έργαστηρίου. Τό καύσιμο άέριο πού διαφεύγει δταν άναμιχθεί μέ τόν άέρα (μεταξύ δρισμένων όριων άναλογας, Πίνακας 1.3.2), σχηματίζει έκρηκτικό μίγμα, τό όποιον μέ δποιαδήποτε φλόγα ή καί σπινθήρα έκρηγνυται. Χρειάζεται

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.2.

"Όρια άναλογίας δγκων τών κυριοτέρων καυσίμων άερών-άέρα μεταξύ τών όποιων μέ φλόγα ή σπινθήρα τό μίγμα άναφλέγεται ταχύτατα και συνήθως έκρηγνυται"

Καύσιμο άέριο	Όγκος % καυσίμου σε μίγμα μέ άέρα ύπό συνήθη πίεση και θερμοκρασία.	
	Κατώτερο δριο	'Άνωτερο δριο
'Υδρογόνο	9.4	65.2
Μεθάνιο	6.26	11.91
Προπάνιο	2.37	9.5
Βουτάνιο	1.86	8.41
'Ακετυλένιο (άσετυλνη)	3.5	52.3
Φωταέριο	9.8	24.8
Μονοξείδιο τού άνθρακα	15.65	70.9

λοιπόν πολύ μεγάλη προσοχή στήν καλή λειτουργία τών στροφίγγων τού φωταερίου, συνιστάται δέ, μετά τήν παύση τής έργασίας, νά διακόπτεται ή παροχή τόσοι αύτού, δσον καί τού ήλεκτρικού ρεύματος (νά κλείνονται οι γενικοί διακόπτες).

Γιά τήν πρώτη άντιμετώπιση τής πυρκαγιάς ύπάρχουν σέ διάφορες έμφανεις και ιιροσιτές θέσεις τού έργαστηρίου μικροί πυροσβεστήρες, στούς δποίους δναγράφεται δ άπλός τρόπος χρήσεώς τους. Άκομη στίς κύριες αίθουσες τών έργαστηρίων πρέπει νά ύπάρχουν μικρές μόνο ποσότητες άπό τά ευφλεκτα άντιδραστήρια, δσες είναι άπαραίτητες γιά τίς διάφορες έργασίες. Οι μεγαλύτερες ποσότητες τών ευφλέκτων αύτών άντιδραστηρίων πρέπει νά φυλάγονται σέ ίδιαίτερους χώρους-άποθηκες, δποι παίρνονται ειδικά μέτρα προστασίας τους άπό πυρκαγιά.

1.4 Βασικές χημικές διεργασίες.

Οι χημικές διεργασίες, οι οποίες έπιτελούνται σε κάθε χημικό έργαστριο, χωρίζονται ώς πρός τόν τρόπο έργασίας σε δύο κατηγορίες: τις ύγροχημικές και τις πυροχημικές.

α) Υγροχημικές.

Μεταξύ τών μέσων, τά όποια βιοθοῦν νά έκδηλωθεί ή χημική συγγένεια μεταξύ διαφόρων σωμάτων και νά δημιουργηθοῦν έτσι χημικά φαινόμενα, είναι ή αϋξηση τών σημείων έπαφής μεταξύ τών άντιδρωντων σωμάτων και μάλιστα άποτελεῖ βασικό παράγοντα γιά τή δημιουργία τών χημικών φαινομένων. Έπειδή τά ύγρα, όταν άναμειγνύονται, έχουν μεταξύ τους πλήρη και τελεία έπαφή, οι χημικοί έπιζητούν κατά κανόνα νά χρησιμοποιούν τίς διάφορες ούσιες ύπό μορφή ύγρων. Έπομένως, άκομη και δταν πρόκειται γιά στερεές ούσιες, έπιδιώκομε νά τις διαλύσουμε σε νερό και νά χρησιμοποιήσουμε τά ύδατικά διαλύματα. Έάν ή στερεή ούσια δέν διαλύεται στό νερό, έκλεγομε τό κατάλληλο ύγρο άντιδραστήριο, στό δποιο διαλύεται ή ούσια και έτσι πάλι χρησιμοποιούμε, άντι τής στερεής ούσιας, τό διάλυμα.

Οι χημικές διεργασίες πού γίνονται μέ τή χρήση τών διαλυμάτων αύτών καλούνται **ύγροχημικές**. Οι ύγροχημικές δράσεις είναι οι πιό συνηθισμένες στά χημικά έργαστρια.

β) Πυροχημικές.

Ύπάρχουν δμως και σώματα άδιάλυτα και στό νερό και σ' άλλα ύγρα χημικά άντιδραστήρια. Στήν περίπτωση αύτή ή έκδήλωση τής χημικής συγγένειας τών σωμάτων αύτών έπιτυγχάνεται άφού τά πύρώσουμε μέχρι νά λειώσουν. Τότε στή ρευστή κατάσταση πού θά βρίσκονται γίνονται πάλι τά χημικά φαινόμενα. Οι χημικές αύτές διεργασίες καλούνται **πυροχημικές**¹.

1. Στίς πυροχημικές δράσεις κατατάσσονται, έκτός τών δσων άναφέρθηκαν παραπάνω, και δράσεις χρωματισμοῦ τής φλόγας μέ εισαγωγή σ' αύτήν ένώσεων διαφόρων μετάλλων. Τό θέμα αύτό θά άναπτυχθεί στό 2ο Μέρος τοῦ βιβλίου (Κεφάλ. 17).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΒΑΣΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

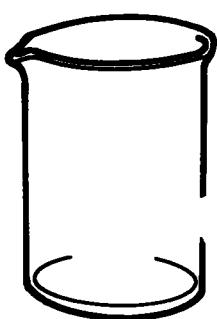
2.1 Κατάταξη βασικών χημικών όργανων.

Γιά τήν πραγματοποίηση τῶν διαφόρων χημικῶν διεργασιῶν τά χημικά ἐργαστήρια είναι ἔξοπλισμένα μέ διάφορα χημικά όργανα. Ἐκτός δρισμένων όργάνων καὶ συσκευῶν, πού χρησιμοποιοῦνται γιά τὸν εἰδικό σκοπό, γιά τὸν όποιον προορίζεται τό ειδικό χημικό ἐργαστήριο, τά ὑπόλοιπα όργανα καὶ συσκευές είναι ὡς ἐπί τό πλεῖστον ἀπαραίτητα γιά δλα τά χημικά ἐργαστήρια.

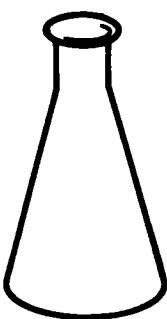
Ἄπο δσα ἀναφέρθηκαν προηγουμένως [παράγρ. 1.4(a)], προκύπτει δτι τά περισσότερα όργανα χρειάζονται γιά τίς ύγροχημικές δράσεις.

Τά χημικά όργανα κατατάσσονται σέ δύο κατηγορίες:

- 1) "Οργανα, στά όποια γίνονται οι χημικές δράσεις.
- 2) "Οργανα βιοθητικά γιά τήν ἐπίτευξη τῶν χημικῶν δράσεων, π.χ. δργανα θερμάνσεως, πυρώσεως κλπ., ἀκόμη καὶ όργανα στηρίξεως τῶν όργάνων τῆς πρώτης κατηγορίας.



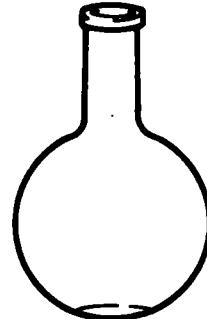
Σχ. 2.1α.
Ποτήρι ζέσεως (βρασμοῦ).



Σχ. 2.1β.
Κωνική φιάλη.

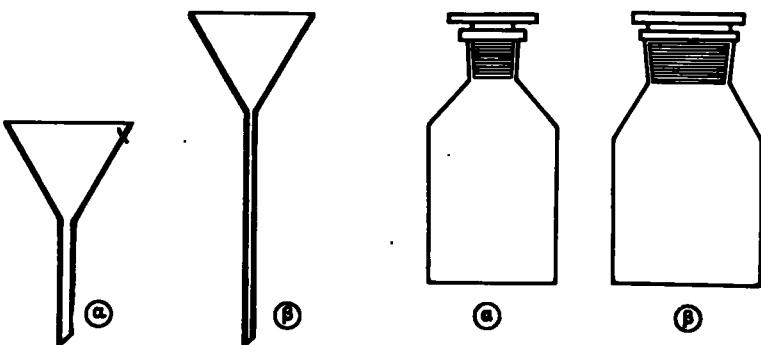


Σχ. 2.1γ.
Δοκιμ. σωλήνας.



Σχ. 2.1δ.
Σφαιρική φιάλη

Στά σχήματα 2.1α ὡς 2.1η καὶ στά 2.1ιβ, 2.1ιδ εἰκονίζονται μερικά ἀπό τά συνηθέστερα βασικά όργανα τῆς 1ης κατηγορίας καὶ στά σχήματα 2.1θ ὡς 2.1ιγ ἐκτός τοῦ 2.1ιβ, μερικά της 2ης.



Σχ. 2.1ε.

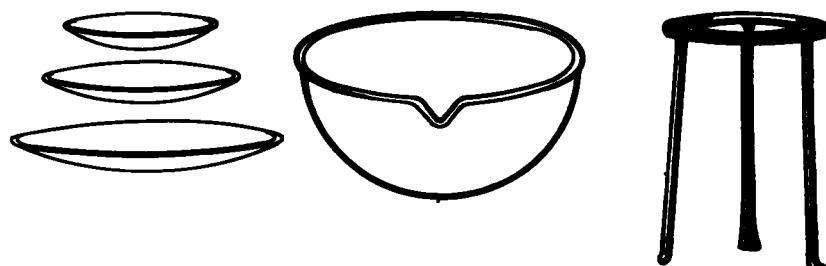
Χωνιά:

α) Κοινό. β) Ταχείας διηθήσεως.

Σχ. 2.1στ.

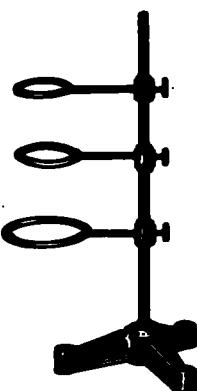
Φιάλες άντιδραστηρίων:

- α) Μέ στενό λαιμό (για ύγρα άντιδραστηρία).
 β) Μέ πλατύ λαιμό (για στερεά άντιδραστηρία).



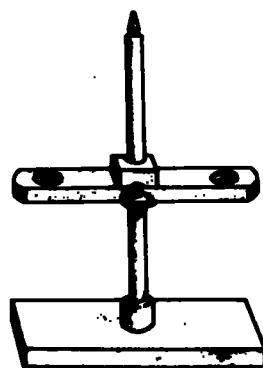
Σχ. 2.1ζ.

Γυαλιά ρολογιού διαφόρων διαμέτρων.

Σχ. 2.1η.
Κάψα πορσελάνης.Σχ. 2.1θ.
Τρίποδας σιδερένιος.

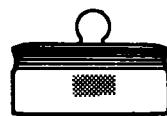
Σχ. 2.1ι.

Στήριγμα σιδερένιο με 3 δακτύλιους.



Σχ. 2.1α.

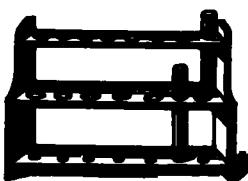
Στήριγμα χωνιού ξύλινο.



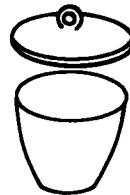
Σχ. 2.1β.

Φιαλίδιο ζυγίσεως.

Τά ύπόλοιπα βασικά δργανα με τά σχήματά τους και τήν άκριβή χρήση τους περιγράφονται σέ έπόμενα κεφάλαια (2 ώς και 13).



Σχ. 2.1γ.
Στήριγμα δοκιμαστικών σωλήνων
ξύλινο.

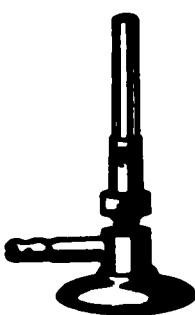


Σχ. 2.1δ.
Χωνευτήριο πορσελάνης μέ τώμα.

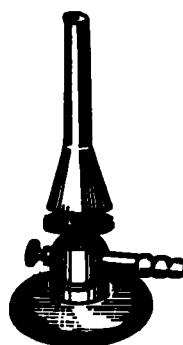
2.2 Ύλικά κατασκευής χημικών όργανων.

Τό συνηθέστερο ύλικό, άπό τό όποιο κατασκευάζονται τά περισσότερα χημικά όργανα, μέσα στά όποια γίνονται οι χημικές δράσεις (τής 1ης κατηγορίας), είναι γυαλί ειδικής ποιότητας, γιατί πρέπει νά άντέχουν στά διάφορα χημικά άντιδραστήρια, ίδιως στά διαλύματα τών καυστικών άλκαλίων, τά όποια γρήγορα προαβάλλουν τό κοινό γυαλί. Άκομη τά όργανα αύτά πρέπει νά χρησιμοποιούνται μέ δρισμένο τρόπο (παράγρ. 2.3), για νά άντέχουν καί στή μεταβολή τής θερμοκρασίας (σχ. 2.1α, έως καί 2.1δ).

"Άλλο ύλικό γιά τήν κατασκευή τών χημικών όργανων είναι ή πορσελάνη, ή όποια ύπερέχει άπό τό γυαλί καί στή μηχανική άντοχή, δηλαδή στά χτυπήματα καί στήν άντοχή σέ ψηλές θερμοκρασίες, άφοῦ έχει πολύ ψηλότερο σημείο τήξεως (σχ. 2.1η καί 2.1δ).



Σχ. 2.2α.
Λύχνος φωταερίου τύπου Bunsen.



Σχ. 2.2β.
Καυστήρας φωταερίου τύπου Teclu.

'Από τά δέξια τό μόνο πού προσβάλλει τό γυαλί καί τήν πορσελάνη είναι τό ύδροφθορικό¹. Στήν περίπτωση αύτή χρησιμοποιούνται σκεύη άπό πλατίνα.

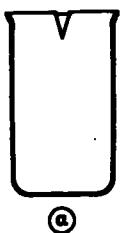
1. Αύτό είναι διάλυμα τού άερίου ύδροφθορίου σέ νερό (H_2F_2).

Άκομη χρησιμοποιούνται σπανιότερα σέ ειδικές περιπτώσεις καί δργανα άπο άλλα ύλικά, δπως π.χ. άπο λειωμένο χαλαζία, τελευταία δέ δπου είναι δυνατόν, τό γυαλί έχει άντικατασταθεί άπο πλαστική ύλη, δπως ώς π.χ. σέ φιάλες στερεών καί ύγρων άντιδραστηρίων κ.ά.

Τά λοιπά βοηθητικά δργανα (πής 2ας κατηγορίας) είναι κυρίως μεταλλικά, άπο σίδερο, χαλκό, ή όρείχαλκο κλπ. (σχ. 2.1ι, 2.1θ, 2.2α, 2.2β), δρισμένα δέ καί άπο άλλα ύλικά π.χ. ξύλο (σχ. 2.1α, 2.1γ).

2.3 Γενικές δδηγίες χρήσεως γυάλινων δργάνων.

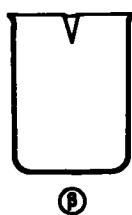
Κάθε είδος χημικοῦ δργάνου ύπάρχει σέ διάφορα μεγέθη, χαρακτηρίζεται δέ άπο τό σχήμα τό όποιο πολλές φορές διαφέρει στίς άναλογίες (π.χ. σχ. 2.3α, 2.3β), κυρίως δμως άπο τή χωρητικότητά του.



Σχ. 2.3α.

Ποτήρια ζέσεως:

- α) Ψηλό σχήμα. β) Χαμηλό σχήμα.



Σχ. 2.3β.

Κάψες πορσελάνης:

- α) Χαμηλό σχήμα. β) Ψηλό σχήμα.

Η χωρητικότητα κάθε δργάνου χαράσσεται ή άποτυπώνεται μέ άνεξίτηλο τρόπο έπάνω του καί έκφραζεται σέ χιλιοστά τοῦ λίτρου (χιλιοστόλιτρα, ml)¹. Γιά δργανα μεγαλύτερης χωρητικότητας χρησιμοποιείται ώς μονάδα δγκου τό λίτρο (l/ή L).

Άπο τά διάφορα μεγέθη κάθε δργάνου χρησιμοποιείται κάθε φορά τό πιό κατάλληλο, άνάλογα μέ τόν δγκο τοῦ ύγρου ή τό βάρος τοῦ ύλικοῦ, πού πρόκειται νά ύποστει τήν δρισμένη κατεργασία. Π.χ. ποτήρια ζέσεως ύπάρχουν τῶν πιό κάτω μεγεθών:

25, 50, 100, 150, 200, 250, 400, 500, 600 καί 800 ml, έπισης δέ 1, 1.5, 2 καί 5 L.

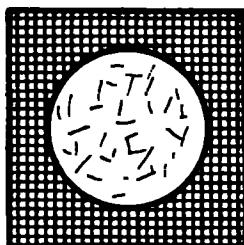
Έτσι οταν θέλομε νά βράσομε ένα διάλυμα έστω δγκου 230 ml, θά χρησιμοποιήσομε ποτήρι ζέσεως τῶν 400 καί δχι τῶν 250 ml, γιατί κατά τό βρασμό θά τινάζονται

1. Παλαιότερα χρησιμοποιόταν στή Χημεία ώς μονάδα δγκου τό κυβικό έκατοστόμετρο (cm³ ή ccm ή c.c.). Σήμερα δμως συνήθως χρησιμοποιείται τό χιλιοστόλιτρο (ml) τό όποιο είναι σχεδόν ίσο μέ τό cm³.

Η μεταξύ τους έλάχιστη διαφορά προέκυψε άπο τό δτι ο δγκος ένδς χιλιόγραμμου νεροῦ θερμοκρασίας 4° C δέν είναι άκριβως 1000 cm³, άλλα δπως βρέθηκε μστερά άπο άκριβέστερες μετρήσεις 1,000028 cm³. 'Επομένως ή σχέση μεταξύ χιλιοστόλιτρου καί κυβικοῦ έκατοστόμετρου είναι: 1 ml = 1,000028 cm³.

ἔξω ἀπό τό ποτήρι σταγονίδια τοῦ διαλύματος, ἀν χρησιμοποιήσομε τό μικρότερο σκεῦος.

Τά γυαλίνα χημικά σκεύη, πλήν τῶν φιαλῶν ἀντιδραστηρίων [σχ. 2.1στ (α), (β)], μποροῦν νά θερμανθοῦν, χωρίς νά σπάσουν. Αύτό ἐπιτυγχάνεται, ὅταν ἡ θέρμανση γίνει μέσω σιδερένιου πλέγματος μέ άμιαντο στό μέσο (σχ. 2.3γ). "Ετσι ἡ μετάδοση τῆς θερμότητας ἀπό τή φλόγα στό χημικό σκεῦος είναι ὁμαλή καί γίνεται μέ τήν ἴδια ταχύτητα καί τόν ἴδιο τρόπο σ' ὅλη τήν ἐπιφάνεια τοῦ δργάνου. Γιά τήν ἀσφαλή διμώς θέρμανση τῶν γυαλίνων δργάνων, ἐκτός τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ πλέγματος μέ άμιαντο, είναι ἀπαραίτητο τό γυαλίνο σκεῦος νά είναι στήν ἔξωτερική του



Σχ. 2.3γ.
Πλέγμα άμιαντου.

ἐπιφάνεια τελείως στεγνό, δηλαδή χωρίς σταγονίδια νεροῦ. Διαφορετικά οἱ σταγόνες νεροῦ ἐμποδίζουν τήν ὀμοιόμορφη θέρμανση τοῦ γυαλιοῦ στό σημεῖο ἐκείνο, ὅπότε τό γυαλί θά διασταλεῖ ἀνομοιόμορφα καί θά σπάσει.

Συνήθως τά γυαλίνα δργανα πού είναι πιό λεπτά ἀντέχουν περισσότερο στή θέρμανση, ἐπειδή, λόγω τοῦ μικροῦ πάχους τῶν τοιχωμάτων, θερμαίνονται περισσότερο ὀμοιόμορφα.

Πολλά χημικά δργανα ἔχουν πώματα ἢ στρόφιγγες πού κατά τήν κατασκευή τους, ἢ προσαρμογή τους γίνεται σέ κάθε δργανο χωριστά, μέ τή βοήθεια πολύ λεπτῆς σκόνης σμύριδος.

Γι' αύτό κάθε πώμα ἢ στρόφιγγα ἀπό αύτά, πού τότε λέγονται **ἐσμυρισμένα**, ἐφαρμόζει ἀκριβῶς μόνο στό δργανο, στό όποιο ἀνήκει καί ὅχι σέ ὅλο, ἐστω καί ἀν ἔχει τό ἴδιο σχῆμα καί μέγεθος. 'Ἐπομένως, ἀν δέν φροντίσομε νά μή μπερδεύονται μεταξύ τους τά πώματα τῶν διαφόρων π.χ. φιαλῶν, τότε τά δργανα ἀχρηστεύονται, γιατί τά ἔνα πώματα δέν θά ἐφαρμόζουν ἀκριβῶς καί τά ὑγρά θά διαρρέουν.

Τώρα κατασκευάζονται δργανα, στά όποια τά μέρη πού ἔχουν σμυριδωθεῖ ἔχουν δρισμένες διαστάσεις, ἀπόλυτα τίς ἴδιες, γιά κάθε είδος καί μέγεθος δργάνου, ώστε δλα νά ἐφαρμόζουν ἀπολύτως. Τά δργανα αύτά ἀνήκουν στήν κατηγορία τῶν «μετά προτύπων ἐσμυρισμένων προσαρμογῶν»¹ καί είναι πολύ ἀκριβότερα. 'Ἐπίσης σήμερα χρησιμοποιοῦνται στρόφιγγες καί πώματα ἀπό «τεφλόν», τά όποια ἐφαρμόζουν τελείως στά σμυριδωμένα στόμια καί στίς ὑποδοχές τῶν χημικῶν δργάνων.

1. Εἰς τούς καταλόγους παραγγελιῶν χημικῶν δργάνων φέρονται ως Normschliff-Glasgeräte.

2.4 Καθαρισμός καί πλύσιμο τῶν χημικῶν όργανων.

Είναι αύτονότο διτι τά διάφορα χημικά όργανα πρίν χρησιμοποιηθοῦν πρέπει νά είναι άπολύτως καθαρά ἀπό χημική δποψη, δηλαδή νά μήν περιέχουν καμιά ξένη ούσια ή σώμα. Γιατί όποιαδήποτε άλλη ούσια ή σώμα, καί σ' έλαχιστη ποσότητα, είναι δυνατόν νά άλλοιώσει σημαντικά τό ἀποτέλεσμα τῆς ἐργασίας. "Ενας ἀπό τούς βασικούς παράγοντες ἐπομένως γιά τήν καλή καί σωστή ἐκτέλεση τῆς ἐργασίας είναι ή ἀπόλυτη καθαρότητα τῶν όργανων, πού θά χρησιμοποιηθοῦν. 'Ιδίως μεγάλη προσοχή πρέπει νά δίνεται γιά όργανα πού έχουν ήδη χρησιμοποιηθεῖ καί είναι δυνατόν νά έχουν ἀπομένει μέσα τους κολλημένα ύπολείμματα ούσιῶν ἀπό τήν προηγούμενη ἐργασία.

'Ο καθαρισμός τους στίς περιπτώσεις αύτές ἐπιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας διάφορα μέσα καί τρίβοντάς τα μέ εἰδική ψήκτρα (σχ. 2.4α, 2.4β). 'Ο μηχανικός καθαρισμός μέ άλλα μέσα, ὅπως π.χ. τρίβοντάς τα μέ ἄμμο, πρέπει νά ἀποφεύγεται, γιατί ή ἄμμος είναι σκληρότερη ἀπό τό γυαλί καί ἔτσι τό χαράζει. Συνηθέστερο μέσο καθαρισμοῦ είναι τό τρίψιμο μέ τήν εἰδική ψήκτρα μαζύ μέ κοινό νερό.



Σχ. 2.4α.

Ψήκτρα δοκιμαστικῶν σωλήνων.

Σχ. 2.4β.

Ψήκτρα μεγαλυτέρων χημικῶν όργανων.

Δραστικότερα ύγρα καθαρισμοῦ¹ είναι τό ἀκάθαρτο ύδροχλωρικό δξύ (κοινῶς σπίρτο τοῦ ἀλατος), καί τό διάλυμα καυστικῆς σόδας. 'Ακόμη δραστικότερο είναι τό «χρωμοθειικό δξύ». Αύτό παρασκευάζεται ἀν προσθέσομε σέ κορεσμένο διάλυμα διχρωμικοῦ καλίου (παράγρ. 9.2) πυκνό θειικό δξύ κατά μικρές δόσεις καί μέ συνεχή ἀνάδευση², σέ δγκο δέ περίπου $\frac{3}{4}$ τοῦ δγκου τοῦ διαλύματος τοῦ διχρωμικοῦ καλίου. "Ολα αύτά τά ύγρα καθαρισμοῦ, μετά τή χρήση τους, δέν ἀχρηστεύονται, ἀλλά φυλάγονται σέ εἰδική τό καθένα φιάλη γιά νά ξαναχρησιμοποιηθοῦν.

Μεγάλη ἐπιτυχία, ώς ύλικά καθαρισμού, παρουσιαζουν ἐπίσης τά διάφορα ἀπορρυπαντικά πού κυκλοφοροῦν σήμερα, Ρόλ (Roll), Τάιντ (Tide) κλπ. τά όποια έχουν καί τό πλεονέκτημα νά ἀφαιροῦν ἀπό τήν ἐπιφάνεια τῶν όργανων τό λίπος κι ἔτσι ή ἐπιφάνεια αύτή διαβρέχεται τελείως ἀπό τά διαλύματα. Δηλαδή δέν συγκρατοῦνται τότε σταγόνες τοῦ διαλύματος στά διάφορα μέρη τῆς ἐπιφάνειας τοῦ σκεύους, καί ἔτσι διευκολύνεται πολύ ή ἐργασία. Κατά γενικό κανόνα μετά τόν καθαρισμό τῶν όργανων μέ τά χημικά ἀντιδραστήρια ή τά ἀπορρυπαντικά, πρέπει νά τά πλένομε καλά μέ κοινό νερό καί μετά, τρεῖς φορές μέ ἀπεσταγμένο.

Σέ όργανα μέ μικρό ἀνοιγμα, ὅπως κωνικές ή σφαιρικές φιάλες (σχ. 2.1β καί

1. Η ψήκτρα προσβάλλεται καί φθείρεται ἀπό τά ύγρα αύτά καί γιαυτό δέν χρησιμοποιεῖται μαζί μ' αύτά.

2. Προσοχή! τό θειικό δξύ πρέπει νά προστεθεῖ στό διάλυμα τοῦ διχρωμικοῦ καλίου καί δχι ἀντίθετα.

2.1δ), πού χρησιμοποιήθηκαν γιά παραγωγή ή φύλαξη άεριών ή καί διαλυμάτων τους (δπως ύδροθείου, άμμωνίας κ.ά.), παρατηρεῖται δτι, καί μετά τό πλύσιμο άπομένει όρισμένος δγκος τοῦ άεριου μέσα στό δργανο. Γιά νά έκτοπισθοῦν αύτά τά άερια τά γεμίζομε μιά ή δύο φορές μέ κοινό νερό. Τότε μόνο τό άεριο πού είναι μέσα στά δργανα (δσος δγκος άπ' αύτό δέν διαλύεται στό νερό) άναγκάζεται άπό τό νερό νά έκτοπισθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΝΕΡΟ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟ

3.1 Νερό άπεσταγμένο και χρήση του.

“Οπως άναφέραμε στήν παράγρ. 1.4(a), δσα σώματα διαλύονται στό νερό, τά διαλύομε και χρησιμοποιούμε στό έργαστήριο τά ύδατικά τους διαλύματα. Στά χημικά έργαστήρια χρησιμοποιείται πάντοτε τό χημικώς καθαρό νερό, πού άνταποκρίνεται στό χημικό τύπο H_2O . Ό λόγος είναι φανερός. Τό φυσικό κοινό νερό, τό πόσιμο, περιέχει έκτός από άερια, και πολλά άλατα διαλυμένα, κυρίως δέ άλατα άσβεστίου και μαγνησίου μέ μορφή δξίνων άνθρακικών άλάτων, άλλα και άλλα δπως σιδήρου, νατρίου, σέ μικρότερες ποσότητες, άκόμη δέ ίόντα χλωρίου, θειικά κ.ά. “Ολα λοιπόν αύτά τά συστατικά τοῦ κοινοῦ νεροῦ προκαλοῦν σχεδόν πάντοτε άνεπιθύμητες χημικές δράσεις, οι όποιες καθιστοῦν τό νερό αύτό άκατάλληλο νά χρησιμοποιηθεί στά χημικά έργαστήρια.

Τό κατάλληλο γιά τά έργαστήρια χημικώς καθαρό νερό μπορεί νά ληφθεί μέ δύο μεθόδους:

1) Μέ άπόσταξη τοῦ κοινοῦ νεροῦ.

2) Μέ άφαλάτωσή του, δηλαδή μέ άπομάκρυνση τῶν άλάτων, ή όποια έπιτυγχάνεται δταν τό νερό περάσει από ειδικές ρητίνες (ιονοεναλλακτικές ή ιοντοεναλλακτικές). Τό νερό πού παίρνομε και μέ τίς δύο αύτές μεθόδους καλείται άπεσταγμένο, θεωρείται δτι δέν περιέχει άλατα διαλυμένα και είναι κατάλληλο γιά τά χημικά έργαστήρια¹.

‘Από δω και πέρα δπου στό βιβλίο αύτό γίνεται λόγος γιά νερό, έννοείται άπεσταγμένο νερό.

3.2 Υδροβολέας.

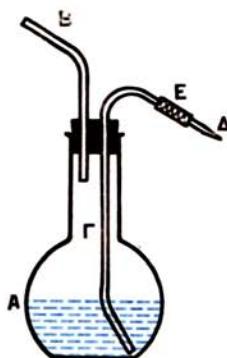
Γιά τό πλύσιμο διαφόρων σωμάτων και χημικών δργάνων μέ άπεσταγμένο νερό,

-
1. Στήν πραγματικότητα περιέχει άκόμα έλάχιστα ίχνη άλάτων, τά όποια δμως, έπειδή ύπάρχουν σέ πολύ έλάχιστη ποσότητα δέν έπηρεάζουν καθόλου τίς συνηθισμένες έργασίες. Σέ έξαιρετικές περιπτώσεις, δπου άπαιτείται έξαιρετικής καθαρότητας νερό, άποστάζεται πάλι (δίς-άπεσταγμένο νερό), ή και περισσότερες φορές σέ ειδικές άποστακτικές συσκευές, κυρίως από χαλαζία.

άλλα και γιας άλλες έργασίες δημιουργούνται νερό, ύπαρχει ειδικό θργανό, ο **ύδροβολέας** (σχ. 3.2).

'Ο ύδροβολέας αποτελείται από σφαιρική φιάλη A, χωρητικότητας 1 L ή και μικρότερης. Από τό πώμα της φιάλης διέρχονται ο κεκαμμένος σωλήνας B, ο οποίος φθάνει λίγο μόνο κάτω από τό πώμα, και ο σωλήνας Γ κεκαμμένος, δημιουργώντας δείχνει τό σχήμα. 'Ο σωλήνας αυτός μέσα στή φιάλη φθάνει σχεδόν μέχρι τόν πυθμένα, στό έξωτερικό δέ άκρο του συνδέεται μέ τόν έλαστικό σωλήνα Ε πρός τό γυάλινο άκροφύσιο (μπέκ) Δ. Πρώτα πλένομε όλοκληρο τόν ύδροβολέα μέ απεσταγμένο νερό και υστερα γεμίζομε τή φιάλη A πάλι μέ απεσταγμένο νερό, λίγο περισσότερο από τά 3/4 τής φιάλης.

'Η χρήση τού ύδροβολεα είναι διπλή. "Έτσι, αν τόν άναστρέψουμε, συγκράτωντας τό πώμα μέ τόν άντιχειρα, έκρεει από τό σωλήνα B άφθονο τό απεσταγμένο νερό. Μέ τόν τρόπο αυτό μπορούμε είτε νά άραιώσουμε διαλύματα, κατευθύνοντας τό νερό πού τρέχει πρός τά *τοιχώματα* τού σκεύους¹, είτε νά πλύνομε άλλα χημικά θργανα. Πρέπει να σημειωθεί οτι τό καλό πλύσιμο δέν απαιτεί μεγάλους δγκους νερού. 'Αρκει νά βρέξουμε δλη τήν έσωτερική έπιφάνεια τού θργάνου μέ νερό και μετά νά τό χύσουμε· αυτό έπαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές. "Όταν θέλομε λίγη ποσότητα απεσταγμένου νερού χρησιμοποιούμε τόν ύδροβολέα διαφορετικά. Αύτο γίνεται είτε δταν θέλομε νά πλύνομε μικρά χημικά θργανα είτε σέ όρισμένες χημικές διεργασίες δημιουργώντας π.χ. τό πλύσιμο ίζημάτων (παράγρ. 10.1). 'Ο τρόπος αυτός τής χρήσεως τού ύδροβολέα, είναι ό έχης: Φυσάμε μέ τό στόμα από τό σωλήνα B (σχ. 3.2), δημιουργώντας πάνω στήν έπιφάνεια τού νερού μέσα στή φιάλη A, έκτοξεύεται νερό από τό άκροφύσιο Δ.



Σχ. 3.2.
'Υδροβολέας.

'Ακόμη μπορούμε, τοποθετώντας τό δείκτη τού χεριού μας στό άκροφύσιο Δ, νά δώσουμε στό νερό πού έκτοξεύεται δημιουργώντας θέλομε.

'Απαιτείται άσφαλως, γιά νά τό έπιπτύχομε αυτό, κάποια έξασκηση. Είναι δημιουργώντας άπαραιτητο, γιά έναν καλό χειριστή τών χημικών θργάνων, νά έχει τήν ίκανότητα αυτή στό δεξιό χέρι.

1. "Έτσι έξασφαλίζεται ή δημιουργώντας στό διάλυμα και δέν τινάζονται σταγόνες.

Πολλές φορές άπαιτείται νά χρησιμοποιηθεί στόν ύδροβολέα ζεστό ή και βραστό νερό. Τότε θερμαίνομε όλοκληρο τόν ύδροβολέα, τηρώντας τίς γενικές προφυλάξεις πουύ άναφέραμε (παράγρ. 2.3). Πρέπει δως νά τονισθεί έπι πλέον ότι:

1) Ποτέ δέν πρέπει ό δύκος τοῦ νεροῦ κατά τή θέρμανση νά ύπερβαίνει τά 3/4 έως 4/5 τῆς δλης χωρητικότητας τῆς φιάλης Α (σχ. 3.2), γιατί ύπάρχει κίνδυνος κατά τή θέρμανση νά έκτιναχθεί τό νερό¹.

2) Κατά τή θέρμανση ό ύδροβολέας δέν πρέπει νά είναι πωματισμένος γιά τόν ίδιο λόγο. Τό πώμα μέ τούς σωλήνες δέν άφαιρείται τελείως άπό τή φιάλη, άλλ' άπλως στηρίζεται πλαγίως έπάνω στό χειλος τοῦ λαιμοῦ τῆς φιάλης.

1. Αύτό συμβαίνει γιατί, λόγω τοῦ σφαιρικοῦ σχήματος τῆς φιάλης, δταν γεμίσει μέ ύγρο, περιορίζεται στό έλάχιστο ή έλευθερη έπιφάνεια τοῦ ύγροῦ και δτοι παρεμποδίζεται ό έλευθερος βρασμός.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΓΚΟΥ ΥΓΡΩΝ

4.1 Όγκομετρικά δργανα και τρόπος χρήσεώς τους.

Οι ύγροχημικές δράσεις, δηλαδή οι πιό συνηθισμένες και έπομενως μ' αύτές απασχολούνται περισσότερο δσοι έργαζονται στά χημικά έργαστηρια. Για νά γίνει όμως σωστά μιά ύγροχημική δράση, πρέπει νά γίνει σωστά ή μέτρηση του δγκου τών ύγρων και τών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται. Αύτο έξι δλου είναι **έντελγος άπαραίτητο** στίς δγκομετρικές ποσοτικές άναλυσεις, για νά έχομε σωστά άποτελέσματα.

Για τή μέτρηση του δγκου τών ύγρων χρησιμοποιούνται διάφορα δργανα, που όνομάζονται δγκομετρικά. Πρίν περιγράψουμε τά κυριότερα άπ' αύτά και τόν τρόπο χρήσεώς τους, θά δώσουμε μερικές άπαραίτητες γενικές δηγγίες για άλλα τά δγκομετρικά δργανα, ώστε νά άποφεύγονται όρισμένα σφάλματα κατά τή χρήση τους.

Κατ' άρχην τά δργανα αύτά πρέπει νά είναι έσωτερικά άπολύτως καθαρά και νά διαβρέχονται τελείως άπό τό νερό (παράγρ. 2.4), γιατί διαφορετικά:

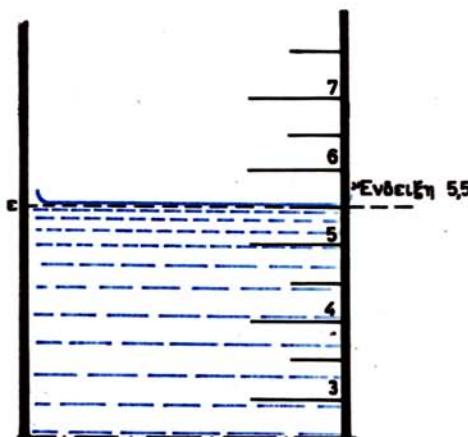
1) "Οταν άδειάζομε άπό τό δγκομετρικό δργανο μιά ποσότητα διαλύματος, τότε ένα μέρος του ύγρου συγκρατείται, μέ τή μορφή σταγόνων, στά τοιχώματα του δργάνου, μέ άποτελέσμα ά δγκος του διαλύματος που άδειάζει νά γίνεται μικρότερος.

2) "Οταν μετράμε τόν δγκο ένός ύγρου μέσα σ' ένα δγκομετρικό δργανο, τότε πάλι στά τοιχώματα του δργάνου, που είναι άκριβως πάνω άπό τήν έπιφανεια του ύγρου, συγκρατείται μέ τή μορφή σταγόνων έπι πλέον ύγρο, κι έται ά δγκος του διαλύματος γίνεται μεγαλύτερος άπ' άσο θέλομε.

"Ενα δλλο πού πρέπει νά έχομε ύπ' δψη μας είναι νά μή βάζομε θερμά διαλύματα σέ δγκομετρικά δργανα και ίδιως σέ δγκομετρικές φιάλες, σιφώνια και προχοίδες (βλ. έπόμενες παραγράφους). Ό λόγος είναι ότι τά δργανα αύτά έχουν βαθμολογηθεί σέ συνηθισμένη θερμοκρασία, κυρίως στούς 20° C, η οποία και άναγράφεται στά περισσότερα δργανα. "Οταν λοιπόν τέτοιο δργανο τό γεμίσομε μέ θερμό ύγρο, τότε έξι αιτίας τής διαστολής του γυαλιού τό δργανο διογκώνεται έλαφρά και έται μεταβάλλεται ή χωρητικότητά του. Άκόμη δέ και έάν τά ψύξομε και πάλι στούς 20° C δέν είναι βέβαιο ότι μέ τή συστολή θά έπανέλθει άπολύτως στόν δγκο που είχε τό δργανο πρίν θερμανθεί.

Τέλος πρέπει πάντοτε νά άκολουθούμε τό σωστό τρόπο για νά γεμίσομε μέ ύγρο ένα δγκομετρικό σκεύος ή για νά μετρήσομε τόν δγκο ένός ύγρου.

Γιά τό σκοπό αύτό σέ κάθε όργανο ύπαρχουν όριζόντιες χαραγές πού καθεμία δείχνει τόν δύκο πού άντιστοιχεί στό σημείο έκεινο· ο δύκος άναγράφεται δίπλα σέ κάθε χαραγή και συνήθως έκφραζεται σέ ml (παράγρ. 2.3). Γιά νά άντιστοιχεί άκριβώς ο δύκος τοῦ περιεχόμενου ύγρου πρός τήν ένδειξη τῆς χαραγῆς πρέπει ή έφαπτομένη τοῦ κάτω μέρους τῆς έπιφάνειας τοῦ ύγρου νά συμπίπτει μέ τή χαραγή (σχ. 4.1).



Σχ. 4.1.

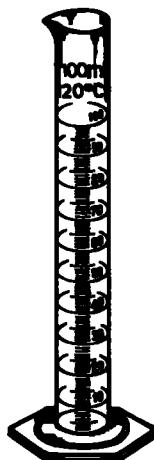
Καθορισμός δύκου μέ όγκομετρικό όργανο. Ή έφαπτομένη ε τοῦ κάτω μέρους τῆς έπιφάνειας τοῦ ύγρου συμπίπτει μέ τήν ένδειξη 5,5 τοῦ όργανου.

4.2 Όγκομετρικοί κύλινδροι.

Τά όργανα αύτά είναι διαφόρων μεγεθῶν και χρησιμεύουν γιά νά καθορίσομε τόν δύκο ύγρου πού θέλομε νά άδειάσομε σέ άλλο όργανο (σχ. 4.2). Δηλαδή είναι βαθμολογημένα έτσι, ώστε άν ή έφαπτομένη τοῦ κάτω μέρους τῆς έπιφάνειας τοῦ περιεχόμενου ύγρου, συμπίμπτει μέ τή χαραγή π.χ. τῶν 90 ml, αύτό σημαίνει άν οι διαφορές τούς περιέχονται μέσα στό όργανο 90 ml, άλλα άτι, άν άδειάσομε τόν κύλινδρο, θά έκρευσουν 90 ml ύγρου. Ή μέτρηση τοῦ δύκου μέ τούς κύλινδρους δέν είναι άπολύτως άκριβής, παρουσιάζει δέ σφάλμα περίπου 1% τοῦ μετρούμενου δύκου. Σέ πολλές περιπτώσεις, όπου ή άπολυτη άκριβεια δέν είναι άπαραίτητη, ή χρήση τους δίνει άποτελέσματα άπολύτως ίκανοποιητικά. Έάν δημοσιεύσεις ή οι προχοΐδες (παράγρ. 4.4), ή οι προχοΐδες (παράγρ. 4.5).

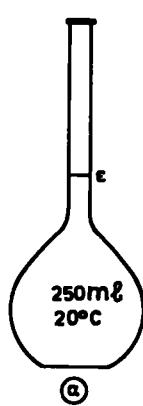
4.3 Όγκομετρικές φιάλες.

Μέ τίς δύκομετρικές φιάλες μπορούμε νά μετρήσομε τόν δύκο ύγρων μέ μεγάλη άκριβεια και ίδιως, δταν τηρήσομε τίς γενικές όδηγίες καθαρότητας, θερμοκρασίας ύγρου κλπ. (παράγρ. 4.1).

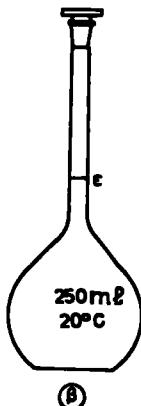


Σχ. 4.2.
Όγκομετρικός κύλινδρος
100 ml.

Τά δργανα αύτά ύπαρχουν σέ διάφορα μεγέθη, άπό 10 ml έως και 5 L. Είναι βαθμολογημένα έτσι, ώστε όταν γεμίσουν μέ ύγρο μέχρι τή χαραγή π.χ. (σχ. 4.3α) πουύ ύπάρχει στό λαιμό τής φιάλης (δπώς περιγράψαμε στήν παράγρ. 4.1), τότε ό δγκος τού ύγρου πουύ περιέχεται είναι δσος άναγράφεται έπάνω στή φιάλη. Ή μεγάλη άκριβεια τής μετρήσεως φαίνεται και άπό τό δτι μία μόνο σταγόνα ύγρου¹, έάν προστεθεί έπι πλέον, προκαλεί φανερή άνυψωση τής έπιφάνειας τού ύγρου.



Σχ. 4.3α.
Όγκομετρικές φιάλες.
α) Χωρίς πώμα. β) Μέ πώμα συμριδωμένο.



Σχ. 4.3β.

Ειδική περίπτωση. Υπάρχουν και δγκομετρικές φιάλες, οι όποιες φέρουν στό λαιμό, άντι μιᾶς, δύο χαραγές με τά γράμματα Α και Ε (σχ. 4.3β). Οι φιάλες αύτές

1. Μία σταγόνα νερού, πού σχηματίζεται στά συνήθη δργανα τού χημείου (σταγονόμετρα, σιφώνια κλπ.) έχει δγκο περίπου 0,05 ml.

είναι διπλής χρήσεως: μέχρι τήν πρώτη χαραγή Ε δείχνουν τόν όρισμένο δύκο πού περιέχει ή φιάλη, δηπως άκριβως και οι δλλες μέ μία χαραγή. Έάν δμως γεμίσει ή φιάλη μέχρι τή δεύτερη χαραγή Α, πού είναι ψηλότερα, αύτό σημαίνει δτι δν άδειάσομε τή φιάλη σέ άλλο δοχειο. Θά πάρομε δύκο ύγρου ίσο μέ τόν δύκο πού άναγράφεται στή φιάλη· δηλαδή ή χρήση αύτή είναι δμοια μέ τή χρήση τών κυλίνδρων, μόνο πού μέ τίς φιάλες ή μέτρηση γίνεται μέ πολύ μεγαλύτερη άκριβεια.

4.4 Σιφώνια.

Τά σιφώνια χρησιμοποιούνται γιά νά πάρομε όρισμένο δύκο ύγρου, δηπως και οι κύλινδροι, άλλα μέ πολύ μεγαλύτερη άκριβεια άπ' αύτούς.

α) Σιφώνια έκροής.

Αποτελούνται άπό γυάλινο λεπτό σωλήνα διογκωμένο στό μέσο πού τό κατώτερο άκρο του καταλήγει σέ στένωμα. Στό άνωτερο τμήμα τού σωλήνα υπάρχει χαραγή γιά τήν άκριβη μέτρηση τού δύκου (σχ. 4.4α).

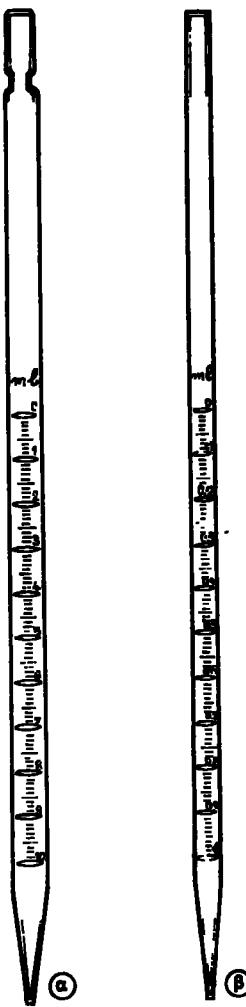
Ο τρόπος τής χρήσεώς τους είναι άπλος. Γίνεται μέ τό στόμα άναρρόφηση τού ύγρου πού θέλομε νά μετρήσομε άπό τό πάνω στέλεχος τού σιφωνίου, ένω τό κατώτερο λεπτό άκρο του είναι βυθισμένο στό ύγρο. "Όταν μέ τήν άναρρόφηση τό ύγρο μέσα στό σιφώνιο ύπερβει λίγο τή χαραγή ε (σχ. 4.4α), φράσσομε μέ τό δάκτυλο τό άκρο κ· ύστερα έλαφρά τήν πίεση τού δακτύλου άφήνομε νά έκρεύσει διάλυμα έως δτου ή έφαπτομένη τού κάτω μέρους τής έπιφανειας τού ύγρου φθάσει στό ύψος τής χαραγής ε. Τότε βγάζομε τό σιφώνιο άπό τό δοχειο τού διαλύματος και άφήνομε τό ύγρο πού έχει πιά μετρηθει νά έκρεύσει ήρεμα σέ άλλο δοχειο. Στό τέλος τής έκροής παραμένει στό άκρο τού σιφωνίου μία περίπου σταγόνα τού διαλύματος. Αύτή άναγκάζεται νά έκρεύσει, δν κλείσομε τό άνω άκρο κ τού σιφωνίου μέ τό δάκτυλο και μέ τήν παλάμη τού άλλου χεριού θερμάνομε λίγο τό έξογκωμα τού σιφωνίου. Τό ίδιο έπιπτυχάνομε δταν κατά τήν έκροή άκουμπήσομε τό άκρο σ τού σιφωνίου στό έσωτερικό τοιχώμα τού δοχείου, στό όποιο άδειάζομε τό ύγρο, άκρει νά κρατήσομε σέ έπαφή τό σιφώνιο μέ τό τοιχώμα τού δοχείου έπι 20" μετά τήν έκροή τού ύγρου. Τότε θεωρείται δτι τό σιφώνιο έχει άδειάσει τελείως.

Κάθε έργαζόμενος πρέπει νά χρησιμοποιει τά σιφώνια πάντοτε κατά τόν ίδιο τρόπο, δηλαδή ένα άπό τούς δύο πού άναφέραμε, όπότε θά μπορέσει νά καθορίσει άκριβως τόν δύκο τού ύγρου. Γιατί δν π.χ. κατά τήν έφαρμογή τού 2ου τρόπου περιμένει περισσότερη ώρα, συνεχώς θά συγκεντρώνεται διάλυμα άπό τά έσωτερικά τοιχώματα τού σιφωνίου μέ άποτέλεσμα νά έκρεύσει μεγαλύτερος δύκος ύγρου άπ' δσο θέλομε, και τούτο γιατί ή βαθμολογία τού όργανου γίνεται μ' αύτόν τόν τρόπο.

Έπισης, μέ κανένα τρόπο δέν πρέπει νά έπιδιώκομε νά άδειάσει τό σιφώνιο πιό γρήγορα (π.χ. φυσώντας μέ τό στόμα), γιατί έτσι δέν θά προλάβει νά έκρεύσει δλος ή δύκος τού ύγρου (παραμένει δηλαδή ένα μέρος του στά τοιχώματα τού σιφωνίου) και έπομένως ή μέτρηση τού δύκου είναι έσφαλμένη. Έξ αλλου δν φυσήσομε μέ τό στόμα τό έπάνω μέρος τού σιφωνίου θά ρυπανθει μέ σάλιο, όπότε θά παύσει νά διαβρέχεται άπό τά ύδατικά διαλύματα· αύτό θά έχει σάν άποτέλεσμα νά συγκρατηθούν σταγόνες διαλύματος μέσα στό σιφώνιο κι έτσι νά γίνει λανθασμένη μέτρηση



Σχ. 4.4α.
Σιφώνιο έκροής.



Σχ. 4.4β.
Σιφώνια άριθμημένα: α) 'Ολική χωρητικότητα 10 ml με ύποδιαιρέσεις 0,1 ml. β) 'Ολική χωρητικότητα 1 ml με ύποδιαιρέσεις 0,01 ml.

τοῦ δύκου. Έπομένως ή άπόλυτη καθαρότητα καί ή διαβροχή τῆς έσωτερικῆς έπιφάνειας τῶν σιφωνίων μέν νερό είναι άπαραίτητη γιά τή σωστή μέτρηση τοῦ δύκου.

Σπανιότερα χρησιμοποιούνται καί σιφώνια διπλῆς χαραγής, τά όποια φέρουν καί στό κατώτερο στέλεχος, λίγο πάνω ἀπό τό δάκρο σ καί ἄλλη χαραγή. "Όταν μετράμε τόν δύκο μέ αύτά τά σιφώνια, πρέπει νά σταματήσομε τήν έκροή πιέζοντας τό δάκτυλό μας στό κ, δταν ή έπιφάνεια τοῦ ύγρου φθάσει στή δεύτερη χαραγή.

β) Σιφώνια άριθμημένα.

Αύτά διαφέρουν ἀπό τά προηγούμενα, καθ' δσον ἀποτελούνται ἀπό άριθμημένο έπιμήκη σωλήνα. Μποροῦμε πιέζοντας τό δάκτυλο στό ἐπάνω δάκρο τοῦ σωλήνα νά σταματήσομε τήν έκροή τοῦ διαλύματος, δταν έκρεύσει ὁ δύκος πού θέλουμε. 'Ο

δγκος αύτός καθορίζεται άπο τήν ένδειξη τῆς χαραγής, ή όποια συμπίπτει μέ τό κάτω μέρος τῆς έπιφάνειας τοῦ ύγρου.

Συνήθως μέ τά μεγαλύτερα σιφώνια τῆς κατηγορίας αύτῆς μποροῦμε νά μετρήσουμε μέχρι 10 ml, είναι δέ ύποδιαιρεμένα σέ 0,10 ml (σχ. 4.4β). 'Υπάρχουν έπισης σιφώνια συνολικοῦ δγκου 0,01 ml ύποδιαιρεμένα σέ μικρότερα κλάσματα δγκου.

4.5 Προχοίδες.

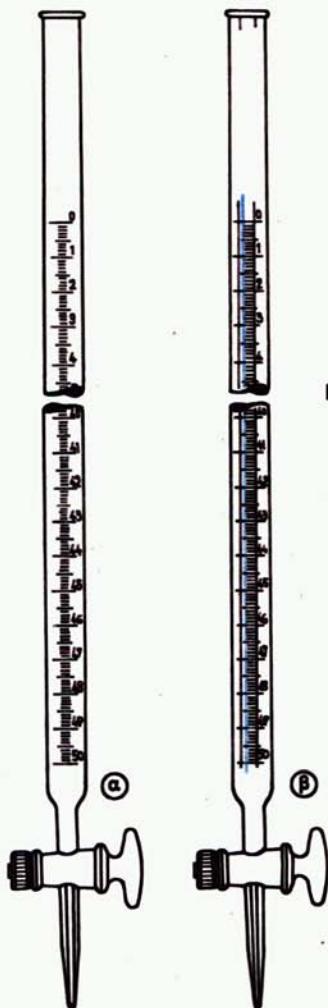
Οι προχοίδες μπορεί νά θεωρηθοῦν σιφώνια άριθμημένα πού χωροῦν 25 ml ή συνηθέστερα 50 ml, μέ ειδική στρόφιγγα στό κάτω ἄκρο [σχ. 4.5α(α)]. Μέ τή στρόφιγγα μποροῦμε νά διακόπτουμε τήν ἐκροή τοῦ ύγρου καί νά μετράμε τόν δγκο πού ἔκρεει μέ άκριβεια μιᾶς σταγόνας (δγκου περίπου 0,05 ml). Οι προχοίδες χρησιμοποιοῦνται γιά νά καθορίσουμε τόν δγκο ένός διαλύματος πού χρειάζεται γιά νά γίνει μιά ἀντίδραση.

'Υπάρχει ή κατηγορία τῶν προχοίδων «Schellbach» [σχ. 4.5α(β)] οι όποιες έχουν στό πίσω μέρος δσπρη ταινία, πού στό μέσο της καί καθ' δλο τό μῆκος είναι κυανή. Μέ τό φῶς πού προσπίπτει ή έπιφάνεια τοῦ ύγρου παίρνει τή μορφή τοῦ σχήματος 4.5β. Τό σημείο σ θεωρεῖται ώς σημείο τῆς ἐπάνω έπιφάνειας τοῦ ύγρου.

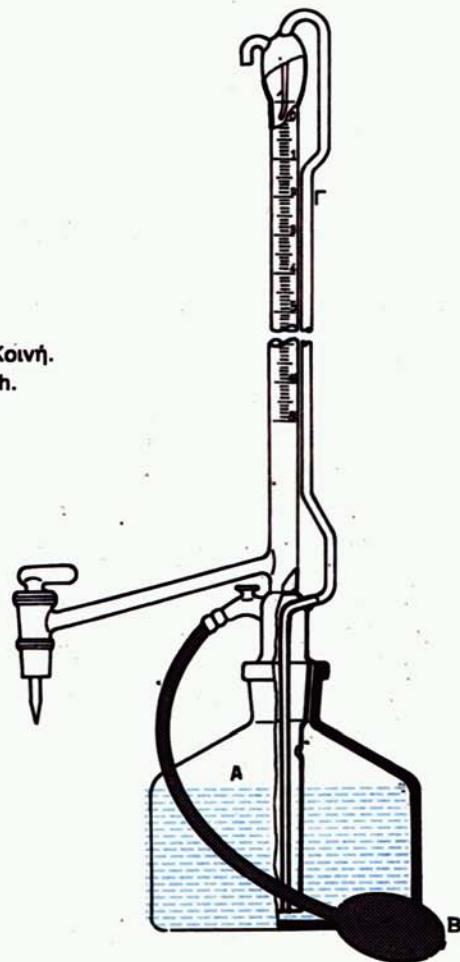
Γιά νά μετρήσουμε σωστά μέ τίς προχοίδες, πρέπει νά έχομε ύπ' δψη μας καί δσα έχομε ἀναφέρει γιά τά δλλα δγκομετρικά δργανα.

Τέλος ύπάρχουν καί προχοίδες πού γεμίζουν αύτομάτως καί είναι συνδεμένες μέ δοχεία 1 ή 2 L (σχ. 4.5γ). Στά δοχεία αύτά ύπάρχει τό διάλυμα, μέ τό όποιο αύτομάτως γεμίζει ή προχοίδα. Τό γέμισμα πραγματοποιείται μέ συμπίεση τοῦ ἀέρα πού βρίσκεται πάνω ἀπό τήν έπιφάνεια τοῦ διαλύματος στό δοχείο A (σχ. 4.5γ), μέσω τοῦ ἔλαστικοῦ ἀπίου B.

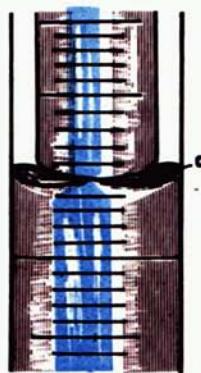
"Όταν γεμίζουν οι προχοίδες αύτές, ή στάθμη τοῦ διαλύματος φθάνει πάντοτε ἀκριβῶς μέχρι τό μηδέν τῆς κλίμακας τῆς προχοίδας· αύτό γίνεται ἐπειδή τό διάλυμα πού είσαγεται ἐπί πλέον ἐπαναφέρεται μέ τόν πλευρικό σίφωνα Γ στό δοχείο A.



Σχ. 4.5α.
Προχοίδες: α) Κοινή.
β) Schellbach.



Σχ. 4.5γ.
Προχοίδα αυτόματης πληρώσεως.



Σχ. 4.5β.
Προχοίδα Schellbach στήν
περιοχή της στάθμης του
ύγρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΜΕΤΡΗΣΗ ΒΑΡΟΥΣ

5.1 Ζύγισμα. Γενικά.

Είναι αύτονόητο ότι ή μέτρηση τοῦ βάρους διαφόρων σωμάτων δίχει μεγάλη σημασία γιά τίς διάφορες έργασίες τῶν χημικῶν έργαστηρίων. Πολύ σπάνια είναι δυνατόν νά τελειώσει μιά έργασία στό έργαστήριο, χωρίς νά χρειασθεῖ νά βρεθεῖ τό βάρος ἐνός σώματος. Αύτό δλλωστε θά γίνει άντιληπτό κατά τήν έκτέλεση τῶν διακήσεων στά έπόμενα κεφάλαια.

Γιά νά μετρήσομε τό βάρος χρησιμοποιούμε ζυγαριές (ζυγούς). Πρέπει άπό τήν άρχη νά τονισθεῖ ότι δέν ύπάρχει ζυγαριά πού νά μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ ή ίδια γιά δλες τίς περιπτώσεις πού θά παρουσιασθοῦν σέ ένα χημικό έργαστήριο. Κι αύτό, γιατί άναλογα μέ τό βάρος πού πρέπει νά ζυγίσθει χρησιμοποιεῖται ζυγαριά ίκανή νά τό ζυγίσει (σηκώσει). Πρέπει δμως νά σημειωθεῖ ότι, δσο μεγαλύτερο βάρος μπορεῖ νά ζυγίσει μιά ζυγαριά τόσο μικρότερη είναι ή άκριβειά της (Πίνακας 5.1.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1.1.
Κατηγορίες ζυγαριών χημικῶν έργαστηρίων

a/a	Κατηγορία	'Ικανότητα ζυγίσματος		'Ακρίβεια ζυγίσματος
		άπό	ξως	
1	Κοινή ζυγαριά	2 kg	5 kg	0.1 ώς 0.5
2	'Ημιαναλυτική (φαρμακευτική) ζυγαριά	100 g	200 g	0.003 ώς 0.2
3	Χημική ή άναλυτική ζυγαριά (μακροζυγός)	150 g	200 g	0.0001
4	Χημικός ήμιμικραζυγός	50 g	100 g	0.00001
5	Χημικός μικροζυγός	10 g	20 g	0.000001

5.2 Κατηγορίες ζυγαριών.

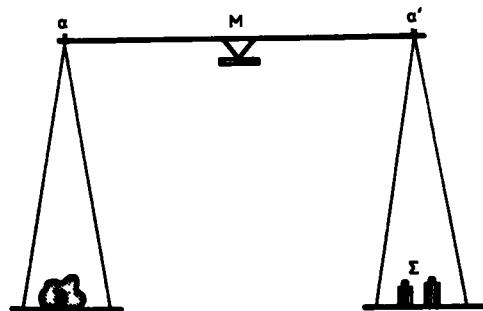
Τά βάροη, πού ζυγίζονται συνήθως στά χημικά έργαστηρια, κυμαίνονται άπό λίγα mg ώς λίγα kg. Στόν Πίνακα 5.1.1 άναφέρονται οι κατηγορίες ζυγαριών πού

χρησιμοποιούνται, τό μέγιστο βάρος πού μπορεί να ζυγίσει κάθε κατηγορία καί ή άκριβεια τής κάθε ζυγαριάς.

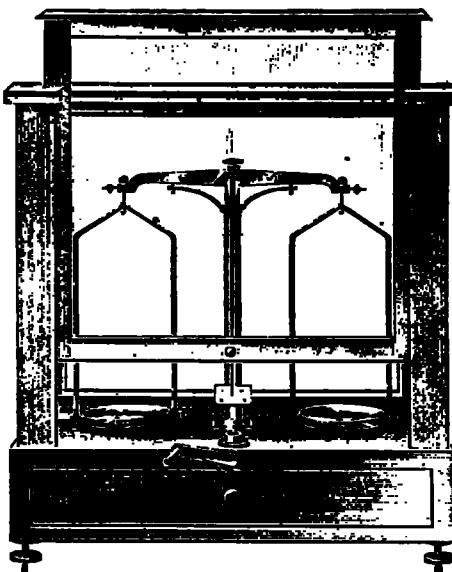
Στά περισσότερα χημικά έργαστρα είναι άπαραίτητο να ύπαρχει μιά τουλάχιστον ζυγαριά άπ' τίς κατηγορίες 1, 2 καί 3. Οι ζυγαριές των άλλων κατηγοριών χρησιμοποιούνται σέ ειδικές περιπτώσεις καί άπαιτούν μεγάλη φροντίδα γιά τήν καλή λειτουργία τους, ίδιας ο μικροζυγοί, οι οποίοι πρέπει να τοποθετούνται σέ ειδικές αίθουσες μέ σταθερή θερμοκρασία καί υγρασία. Πρέπει άκόμα να τονισθεί δτι, έκτος άπο δρισμένους τύπους μικροζυγών, οι ζυγαριές των άλλων κατηγοριών βασίζονται στήν έφαρμογή τού μοχλού πού είναι γνωστός άπο τή Φυσική. "Εται στίς περισσότερες περιπτώσεις έφαρμόζεται ή έξης σχέση Ισορροπίας:

"Εστω ράβδος αα' πού μπορεί να αιωρείται κατά τό μέσο της M (σχ. 5.2). Στίς δύο άκρες τής κρεμάμε άπο ένα Ισοβαρή δίσκο στόν ένα δίσκο ύπαρχει ένα άντικείμενο βάρους B , ένω, στόν άλλο σταθμά S . Γιά νά Ισορροπήσει η ράβδος (φάλαγγα) αα' σέ οριζόντια θέση, πρέπει τά σταθμά S νά έχουν τό ίδιο βάρος μέ τό άντικείμενο B .

Σημείωση. Ούσιαστικά μέ τόν τρόπο αύτόν προσδιορίζεται η μάζα M τού σώματος B . Γιατί άπο τίς σχέσεις $B = Mg$ καί $S = mg$ (όπου m ή μάζα τών σταθμών καί g ή έπιπτάχυνση τής βαρύτητας) προκύπτει δτι $M = m$, όπότε γιά τήν περίπτωση αύτή τό βάρος καί ή μάζα έκφραζονται μέ τόν ίδιο άριθμό.



Σχ. 5.2.



Σχ. 5.3.
Συνηθισμένη φαρμακευτική ζυγαριά.

5.3 Ήμιαναλυτική (φαρμακευτική) ζυγαριά.

Η ζυγαριά αύτή χρησιμοποιείται δταν ή άκριβεια τού ζυγίσματος δέν χρειάζεται νά είναι μεγαλύτερη άπο 0.001 g πού είναι άρκετή γιά πολλάς έργασίες.

Χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι φαρμακευτικών ζυγαριών άπο τούς πιό άπλούς μέ δύο δίσκους (σχ. 5.3), μέχρι τούς πιό σύνθετους. Αύτοί οι σύνθετοι δέν έχουν μεγαλύτερη άκριβεια, άλλα πλεονεκτούν στό δτι τό ζύγισμα είναι πιό εύκολο, γιατί γίνεται χωρίς σταθμά καί ή ένδειξη τού βάρους διαβάζεται πάνω σέ μικρή

γυάλινη έπιφάνεια δπου προβάλλεται. Άπό τήν άλλη πλευρά δμως ή τιμή αύτών τών ζυγαριών είναι μεγαλύτερη.

Οι δροι πού είναι άπαραίτητοι γιά νά έπιπτύχομε άκριβεια στό ζύγισμα πρέπει νά τηρούνται μέ μεγάλη σχολαστικότητα σέ δλες τίς ζυγαριές· οι δροι αύτοί άναφέρονται λεπτομερώς στήν περιγραφή καί τή χρήση τής κυριότερης γιά τά χημικά έργαστηρια άναλυτικής ζυγαριάς (παράγρ. 5.4).

5.4 Άναλυτική ζυγαριά.

Μέ τή ζυγαριά αύτή μπορούμε νά ζυγίσομε σώματα βάρους μέχρι 150-200 g μέ προσέγγιση 1/10 mg (0,0001 g). Ή λειτουργία της βασίζεται στήν άρχη τοῦ μοχλοῦ πού άναφέραμε προηγουμένων (παράγρ. 5.2).

α) Λειτουργία καί χρησιμοποίηση τής άναλυτικής ζυγαριάς.

Γιά νά έχει ή άναλυτική ζυγαριά μεγάλη εύαισθησία, δηλαδή γιά νά άποκλίνει ή φάλαγγά της άπό τήν δριζόντια θέση, άκομη κι άν τοποθετήσομε έλάχιστο βάρος πρέπει νά τηρούνται οι έξης συνθήκες:

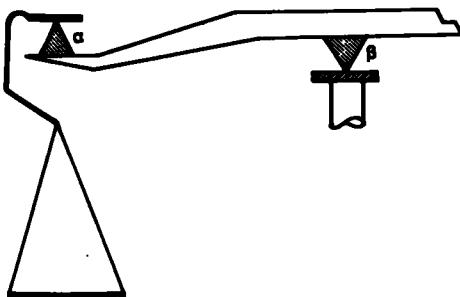
- 1) Τό κινούμενο σύστημα τοῦ ζυγοῦ νά είναι δσο γίνεται έλαφρότερο.
- 2) Τό κέντρο βάρους του νά είναι δσο γίνεται πλησιέστερα στό σημείο έξαρτήσεως τής φάλαγγας.
- 3) Τό μηκος τών μοχλοβραχιόνων τής φάλαγγας νά είναι δσο τό .δυνατό μεγαλύτερο.
- 4) Ή τριβή τών διαφόρων σημείων έξαρτήσεως νά είναι ή πιό μικρή πού μπορεῖ νά γίνει.

Γι' αύτό οι φάλαγγες κατασκευάζονται άπό ειδικό ύλικο καί μέ κατάλληλο σχήμα, ώστε παρά τή λεπτότητα καί τό μηκος τους νά παρουσιάζουν έλαφρότητα καί άκαμψια κατά τή φόρτιση τής ζυγαριάς μέ τό σώμα πού θά ζυγίσομε καί τά σταθμά. Έξ δλου καί τά σημεία ταλαντώσεως καί στηρίξεως τής φάλαγγας καί τών δίσκων α,β,γ (σχ. 5.4α καί 5.4β) κατασκευάζονται μέ πρόσματα άπό σκληρό χάλυβα ή άπό δάχτυλη τριγωνικής τομῆς. Ή δεξιά άκμή κάθε πρόσματος έφαπτεται σέ έπιπεδη καί έντελως λεία έπιφάνεια άπό ύλικό άναλογο μέ τό ύλικό τοῦ πρόσματος.

Γιά νά μήν φθείρονται οι άκμές τών πρόσματων, πράγμα πού θά άπορρύθμιζε τή ζυγαριά, ύπάρχει ειδικός μοχλός, μέ τόν όποιο άκινητοποιείται ή φάλαγγα καί δλο τό σύστημα τοῦ ζυγοῦ πού αιώρείται. Μ' αύτόν τόν τρόπο μπορούμε νά έπιπτρέπομε τή λειτουργία τής ζυγαριάς, δηλαδή τήν αιώρησή της, μόνο μετά τήν τοποθέτηση τών σταθμών καί τοῦ άντικείμενου πού θέλομε νά ζυγίσομε, ένω τόν δλλο χρόνο ή φάλαγγα δέν μπορεῖ νά ταλαντωθεί. Στό σχήμα 5.4β στή βάση τοῦ ζυγοῦ ύπάρχει ή λαβή δ, ή όποια κινεῖ τό μοχλό, όπότε διακόπτεται ή έπαφή τών άκμών τών πρόσματων α,β,γ μέ τίς έπιπεδες έπιφάνειες περιστροφής τους.

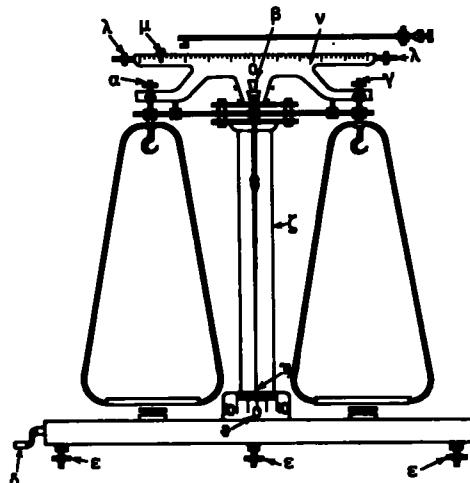
Γιά νά προστατεύεται όλόκληρη ή ζυγαριά άπό ύγρασία, ρεῦμα άέρα κατά τό ζύγισμα καί τίς μεταβολές τής θερμοκρασίας, είναι τοποθετημένη μέσα γυάλινο πλαίσιο μέ θυρίδες (σχ. 5.4γ).

Στή βάση τής ζυγαριάς ύπάρχουν τρεις κανονιστικοί κοχλίες ε (σχ. 5.4β καί 5.4γ), μέ τούς όποιους ρυθμίζομε τή θέση της ώστε νά είναι δριζόντια. Γιά νά έλέγχομε τήν δριζοντιότητα τής ζυγαριάς ύπάρχει νήμα στάθμης πίσω άπό τό



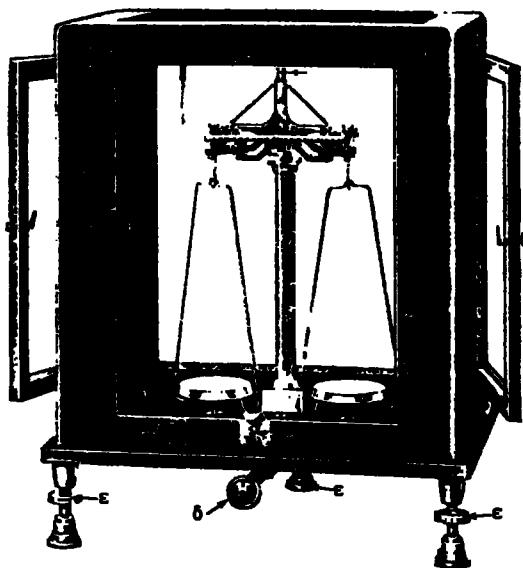
Σχ. 5.4α.

Σχηματική παράσταση άναρτήσεως φάλαγγας άναλυτικής ζυγαριάς.



Σχ. 5.4β.

Μηχανισμός συνηθισμένης άναλυτικής ζυγαριάς.



Σχ. 5.4γ.
Συνηθισμένος άπλος άναλυτικός ζυγός.

κατακόρυφο στήριγμα τῆς φάλαγγας (σχ. 5.4β) ή ύδροστατική στάθμη προσαρμοσμένη στή βάση τῆς ζυγαριάς είτε καὶ σ' ἄλλο σημεῖο.

Ἡ ζυγαρία τοποθετεῖται πάνω σέ σταθερή δριζόντια ἐπιφάνεια, συνήθως σέ Ιδιαίτερη μικρή αἴθουσα. Δίπλα στό κυρίως χημικό ἔργαστηριο, χωρίς ύγρασία καὶ

έπιβλαβείς άτμούς. Μεγάλη σημάσια γιά τήν καλή λειτουργία τής ζυγαριᾶς δηλαδή γιά τό σωστό ζύγισμα, έχει ή σταθερότητα τής έπιφανειας πάνω στήν όποια είναι τοποθετημένη. Γι' αύτό συνήθως χρησιμοποιούνται έντοιχισμένες πλάκες άπό μάρμαρο ή φορμάικα. 'Ο άσφαλέστερος δμως τρόπος είναι ή χρησιμοποίηση τραπεζιών σχήματος. Πιού τά πόδια τους στηρίζονται μέσα σέ δοχεία μέ δμμο. "Ετοι όποιοσδήποτε κραδασμός τοῦ δαπέδου σβήνει (δέν μεταδίδεται) καί έτοι δέν έπηρεάζει καθόλου τή ζυγαριά.

"Αλλη έπίσης άπαραίτητη συνθήκη γιά τήν καλή λειτουργία τής ζυγαριᾶς είναι ή διατήρηση σ' αύτήν άτμοσφαιρας χωρίς ύγρασία. Αύτό τό έπιτυγχάνομε τοποθετώντας μέσα στό γυάλινο πλαστικό μικρά δοχεία μέ κατάλληλο ξηραντικό μέσο. Συνήθως χρησιμοποιείται άνυδρο χλωριούχο άσβέστιο είτε πηκτή πυριτικοῦ όξεος (silica-gel)¹ μέ δείκτη ύγρασίας [παράγρ. 8.3(a)].

Τά σώματα, πιού θέλομε νά ζυγίσομε τά τοποθετούμε πάντοτε στόν άριστερό δίσκο τοῦ ζυγοῦ καί τά σταθμά στό δεξιό. Ποτέ ένα σώμα δέν τοποθετεῖται κατ' εύθειαν στό δίσκο, άλλα πάντοτε πάνω σέ κάποιον ύποδοχέα, δπως γυαλί ρολογιού (σχ. 2.1ζ), λεμβίο ζυγίσεως (σχ. 5.4δ) ή καί φιαλίδιο ζυγίσεως (σχ. 2.1ιβ). 'Ακόμη ώς ύποδοχείς σωμάτων γιά ζύγισμα χρησιμοποιούνται ειδικά έλαφρά κυκλικά τεμάχια είτε άπό πλαστική ύλη, είτε άπό ειδικό άδιάβροχο χαρτί.

Οι ύποδοχείς αύτοί ζυγίζονται πρώτα δδειοι καί κατόπιν μαζύ μέ τό σώμα. Ήστερα άφαιρούμε τό βάρος τοῦ ύποδοχέα καί βρίσκομε τό άκριβές βάρος τού σώματος.

Είναι δμως άπαραίτητο τά σώματα, πιού θά ζυγισθούν νά είναι άπολύτως ξηρά, γιατί διαφορετικά λόγω τής ξηρής άτμοσφαιρας τοῦ ζυγοῦ, θά χάνουν συνεχώς τήν ύγρασία τους, μέ άποτέλεσμα τό βάρος τους συνεχώς νά έλαττώνεται καί νά μήν μπορούμε νά βροῦμε τό άκριβές βάρος τους. Γι' αύτό σώματα μέ ύγρασία (ή καί ύγρα) ζυγίζονται άπαραίτητα μέσα σέ ξηρά φιαλίδια ζυγίσεως κλεισμένα πού τά έχομε ζυγίσει άπό πρίν (σχ. 2.1ιβ)².

"Η ζυγαριά πρέπει νά προφυλάσσεται έπιμελῶς άπό άπότομες κρούσεις καί νά χρησιμοποιείται μέ ήρεμες καί δχι άπότομες κινήσεις, γιά νά μήν άπορρυθμίζεται.

1. "Οτάν τό χλωριούχο άσβέστιο μέ τήν άπορρόφηση ύγρασίας διαρρεύσει, πρέπει νά άντικατασταθεί. 'Επίσης, δταν διανός δείκτης ύγρασίας (άν χρησιμοποιείται τό Silica-gel) γίνει ρόδινος (σημειο κορεσμοῦ τοῦ ύλικοῦ μέ ύγρασία), πρέπει νά άναγεννηθεί, δπως περιγράφεται στήν παράγρ. 8.3(a).

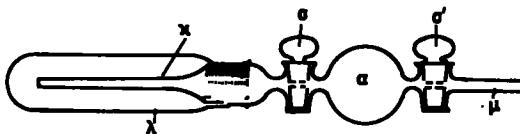
2. Ειδικότερα γιά ύγρα καί ίδιως δταν αύτά είναι δμαβρωτικά, χρησιμοποιούνται ειδικές μικρές συσκευές, δπως ή τού σχήματος 5.4ε. 'Αφαιρούμε τόν προστατευτικό σωλήνα λ, βυθίζομε τό άκρο κ τής συσκευής στό διαβρωτικό ύγρο, άνοιγομε τίς στρόφιγγες σσ', όπότε άναρροφάται διά τού μ στήν κεντρική κοιλότητα α ποσότητα άπό τό ύγρο πού θά ζυγίσομε. 'Η άναρροφηση έπιτυγχάνεται μέ τήν προσαρμογή στό κ έλαστικού άπιου. Κλείνομε τίς στρόφιγγες σσ', άφαιρούμε τό έλαστικό άπιο, προσαρμόζομε τόν προστατευτικό σωλήνα λ καί ζυγίζομε τή συσκευή μαζύ μέ τό ύγρο.

Κατόπιν άφαιρούμε τό σωλήνα λ, φέρομε τή συσκευή πάνω άπό ένα ποτήρι ζέσεως, άνοιγομε τίς στρόφιγγες σσ', όπότε έκρεει άπό τό κ τό ύγρο πού άναρροφήθηκε. Κλείνομε πάλι τίς στρόφιγγες σσ', προσαρμόζομε τό σωλήνα λ καί ζυγίζομε ξανά τή συσκευή. 'Η διαφορά τών δύο ζυγίσεων Ισούται μέ τό βάρος τοῦ ύγροῦ.



Σχ. 5.4δ.

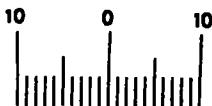
Λεμβίο ζυγίσεως από γυαλί ή πορσελάνη.



Σχ. 5.4ε.

Έπίσης πρέπει νά διατηρείται άπολυτα καθαρή.

Πρίν άπό κάθε ζύγισμα γίνεται έλεγχος τῆς ισορροπίας τοῦ δλου συστήματος τοῦ ζυγοῦ¹ ώς έξης: 'Ελευθερώνομε τό κινητό σύστημά του μέ τό μοχλό δ (σχ. 5.4β καὶ 5.4γ) καὶ άφήνομε τή φάλαγγα νά αιώρείται. Κατά τήν αιώρηση τῆς φάλαγγας, παρακολουθοῦμε τήν ταλάντωση τοῦ δείκτη η, δ όποιος είναι σταθερά συνδεμένος μέ τή φάλαγγα καὶ κινεῖται μπροστά άπό τήν κλίμακα θ, ή όποια στή μέση της δχει τό 0 καὶ δεξιά κι αριστερά άπό 10 ύποδιαιρέσεις (σχ. 5.4στ). Ό ζυγός βρίσκεται σέ ισορροπία δταν ή φάλαγγα καὶ δείκτης έκτελοῦν κίνηση πού σβήνει δμαλά. Γιά νά



Σχ. 5.4στ.

βεβαιωθοῦμε παραπτηροῦμε τρεῖς διαδοχικές άποκλίσεις τοῦ δείκτη πάνω στήν κλίμακα θ (σχ. 5.4β). Γιά νά ύπάρχει ισορροπία, πρέπει τό ήμιάθροισμα τῆς 1ης καὶ 3ης άποκλίσεως τοῦ δείκτη νά ισούται μέ τή 2η άπόκλιση· π.χ. ἀν οἱ διαδοχικές άποκλίσεις είναι 7, 6 καὶ 5 ή 7, 6 1/2 καὶ 6 θά είναι:

Γιά τό 1ο παράδειγμα τό ήμιάθροισμα τῆς 1ης καὶ 3ης άποκλίσεως:

$$\frac{7 + 5}{2} = 6 \text{ ίσο πρός τήν } 2\text{η άπόκλιση}$$

Όμοίως καὶ γιά τό 2ο παράδειγμα: $\frac{7 + 6}{2} = 6 \frac{1}{2}.$

"Αν δμως κατά τόν έλεγχο δέν διαπιστωθεῖ ισορροπία, σημαίνει δτι πρός τήν

1. Πρέπει νά τονισθεῖ δτι τόσο ο έλεγχος τῆς ισορροπίας τοῦ ζυγοῦ δσο καὶ τό ζύγισμα πρέπει νά πραγματοποιηθοῦν μέ τό γυάλινο πλαίσιό τους τελείως κλειστό, γιατί καὶ τό έλάχιστο ρεῦμα άέρα έπηρεάζει πάρα πολύ τήν ισορροπία του.

πλευρά τής μικρότερης άποκλίσεως τό σύστημα είναι βαρύτερο από τό σύστημα τής δλλης πλευρᾶς. Τότε μέ κατάλληλη μικρή περιστροφή ένός κοχλία λ απ' αύτούς πού βρίσκονται στή φάλαγγα (σχ. 5.4β), προστίθεται ή αφαιρεῖται βάρος καθώς δ κοχλίας μετατοπίζεται πρός τή μία πλευρά τής φάλαγγας, έως ότου έπιτευχθεί ή ισορροπία.

Μετά τόν ελεγχο τής ίσορροπίας τοποθετούμε τό σώμα πού θέλομε νά ζυγίσουμε στόν άριστερό δίσκο καί τά σταθμά στό δεξιό διαδοχικά από τό μεγαλύτερο πρός τό μικρότερο. Μετά από κάθε προσθήκη σταθμών έλευθερώνομε τή φάλαγγα μέ τό μοχλό δ γιά νά έξακριβώσουμε άν χρειάζεται νά προσθέσουμε κι δλλα σταθμά ή νά αφαιρέσουμε, έως ότου τά σταθμά τού δίσκου άντιστοιχούν πρός τό βάρος (σέ γραμμάρια, δέκατα καί έκατοστά) τού ζυγιζόμενου σώματος¹.

Η τοποθέτηση καί αφαιρεση τών σταθμών στή ζυγαριά γίνεται πάντοτε μέ τή λαβίδα πού περιέχει κάθε κουτί σταθμών, ώς έπίσης μέ ειδική λαβίδα τών άντικειμένων πού είναι γιά ζύγισμα.

Μέ τόν τρόπο αύτό καθορίζεται δτι τό βάρος τού σώματος είναι βαρύτερο από τά σταθμά τού δίσκου, δχι δμως περισσότερο από 0,01 g γιατί διαφορετικά θα τοποθετούσαμε καί δλλα σταθμά.

Γιά νά βρούμε τό άκριβές βάρος τού σώματος χρησιμοποιούμε κατόπιν τόν ίππεα μ (σχ. 5.4β) πού αποτελείται από σύρμα πλατίνας βάρους άκριβως 0,01 g. Ο ίππεας μπορεί μέ τό μοχλό νά μετακινηθεί καί νά τοποθετηθεί σέ όποιο δήποτε σημείο τής φάλαγγας. "Ετσι, άν τοποθετηθεί σέ σημείο άκριβως πάνω από τό σημείο στηρίξεως τού πρίσματος γ, προστίθεται στά σταθμά βάρος άκριβως 0,01 g, ένω δν τοποθετηθεί στό μέσο τής μεταξύ β καί γ αποστάσεως, προστίθεται στά σταθμά τό 1/2 τού προηγούμενου βάρους, δηλαδή 0,0050 g κ.ο.κ.

Μετακινούμε λοιπόν τόν ίππεα πάνω στή φάλαγγα, μέχρις ότου δ ζυγός ίσορροπήσει (ελεγχος μέ τίς άποκλίσεις τού δείκτη). Τό άκριβές βάρος, τό όποιο τότε προστίθεται στά σταθμά μέ τόν ίππεα, βρίσκεται εύκολα από τή θέση του πάνω στή φάλαγγα, δεδομένου δτι ή φάλαγγα είναι ύποδιαιρεμένη μεταξύ β καί γ (σχ. 5.4β) σέ 100 ίσα μέρη, ώστε άν π.χ. δ ίππεας βρίσκεται στήν είκονιζόμενη θέση (σχ. 5.4ζ), τότε σύμφωνα μέ δσα είπαμε πρέπει νά προστεθούν σταθμά τού δίσκου 0,0036 g.

1. Τό ζύγισμα διευκολύνεται πάρα πολύ δταν τό σώμα ζυγισθεί ίδιατερα σέ φαρμακευτικό ζυγό (δπου τό ζύγισμα μέ άκριβεια έκατοστο τού γραμμαρίου γίνεται γρήγορα καί έτοι τοποθετούμε τά άντιστοιχα σταθμά κατευθείαν στόν άναλυτικό ζυγό).

Πρέπει νά σημειωθεί δτι ή τοποθέτηση σταθμών τού ίδιου βάρους περισσότερων από ένα (π.χ. 2 τεμάχια τών 10 g) στόν ίδιο δίσκο πρέπει νά γίνει μέ καθορισμένη σειρά καί μέ τήν ίδια σειρά νά ξανατοποθετούνται στήν ίδια τό καθένα θέση τού κουτιού. "Ετσι αποφεύγονται σφάλματα κατά τό ζύγισμα ένός άντικειμένου σέ δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους, δταν χρησιμοποιηθούν τήν πρώτη φορά τό ένα από τά 2 δμοια σταθμά καί τήν δλλη φορά τό δλλο, γιατί μπορεί αύτά τά 2 νά παρουσιάζουν μικρή διαφορά βάρους μεταξύ τους. "Αν δμως χρησιμοποιηθεί καί τίς δύο φορές τό ίδιο σταθμό τό σφάλμα άναιρείται, γιατί τελικά ένδιαφέρει σχεδόν πάντοτε δχι τό βάρος τού σώματος, έστω ένός χωνευτηρίου κενού, πού θά καθορισθεί μέ τό πρώτο ζύγισμα, δλλα τής ούσιας, πού θά τοποθετηθεί μέσα στό χωνευτήριο καί θά ύπολογισθεί από τή διαφορά τού πρώτου ζυγίσματος από τό δεύτερο τού ίδιου χωνευτηρίου μαζύ μέ τήν ούσια πού θά περιέχει.

"Ετοι τό άκριβές βάρος του σώματος αύτοῦ θά το βροῦμε ἀν προσθέσομε τό 0,0036 στά σταθμά του δίσκου¹.

Π.χ. ἀν γιά τήν Ισορροπία ἀπαιτοῦνται τά ἔξης σταθμά:

1 τῶν 10 g	ἀντίστοιχου	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 ἵππεας εἶναι τοποθετημένος

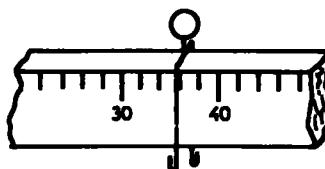
ὅπως στό σχῆμα 5.4ζ μέ ἀντίστοιχο βάρος

τότε τό σώμα θά ἔχει βάρος

τό ἀθροισμά τους, δηλαδή:

0.0036 g

13.9636 g



Σχ. 5.4ζ.

β) Βελτιωμένοι τύποι ἀναλυτικών ζυγών.

'Επειδὴ γιά τήν ἐπίτευξην Ισορροπίας τῆς ζυγαριᾶς χρειάζεται κάποιος χρόνος σέ κάθε ζύγισμα, (3' ὡς 4' ἀπασχόληση ἐνός πεπειραμένου), οἱ διάφοροι κατασκευαστέοι ζυγῶν ἐπιδιώκουν μέ διάφορες τροποποιήσεις ἢ καί συμπληρώσεις τοῦ βασικοῦ ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ, νά συντομεύσουν δοσο γίνεται περισσότερο τό χρόνο τοῦ ζυγίσματος. Βέβαια ἔτσι ἐπιβαρύνεται ἡ τιμή τῶν ζυγῶν, ἡ ἀκρίβειά τους δημας (0.0001 g) παραμένει ἡ ίδια.

Παρακάτω ἀναφέρονται τύποι ζυγῶν μέ τίς κυριότερες βελτιώσεις.

Ζυγοί μέ συστήματα ἀποσβέσεως ταλαντώσεων.

Οἱ ζυγοί αὐτοί ἔχουν σέ κάθε ἄκρο τῆς φάλαγγας, πάνω ἀπό τούς δίσκους, ἀναρτημένους ἐλαφρούς κενούς μεταλλικούς κύλινδρους, χωρίς τήν κάτω βάση. Κάθε κύλινδρος βιθίζεται σέ ἄλλο κύλινδρο μέ λίγο μεγαλύτερη διάμετρο, πού εἶναι ἀνοικτός μόνο στήν ἐπάνω βάση καί προσαρμοσμένος σταθερά στό κατακόρυφο στήριγμα τῆς φάλαγγας (σχ. 5.4η).

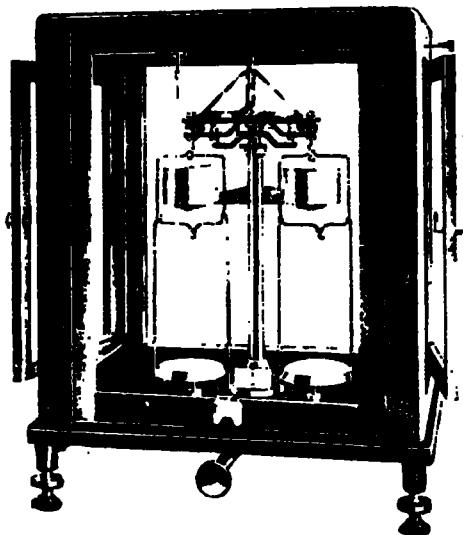
"Όταν ἐλευθερωθεῖ ἡ φάλαγγα καί αἰωρεῖται, κάθε ἀναρτημένος κύλινδρος

1. Γιά νά ἀποφύγομε τό σφάλμα, ὑπολογίζομε τό βάρος τῶν σταθμῶν τοῦ δίσκου δύο φορές μέ διαφορετικό τρόπο κάθε φορά: Πρώτα τό ὑπολογίζομε ἀπό τά σταθμά πού λείπουν ἀπό τό κουτί τους (συνήθως, κάτω ἀπό τή θέση κάθε σταθμοῦ στό κουτί ἀναγράφεται τό βάρος του, δημας ἀναγράφεται καί πάνω σέ κάθε σταθμό). Τό ἀποτέλεσμα τό γράφομε στό σχετικό τετράδιο ζυγίσεων. Μετράμε κατόπιν τά σταθμά τοῦ δίσκου καί ἐλέγχομε ἀν τά δύο ἀποτελέσματα εἶναι ίδια.

όλισθαίνει¹ μέσα στόν σταθερό, χωρίς νά έφαπτονται, όπότε λόγω τής άντιστάσεως του άέρα στήν δλίσθηση αύτή, παύει ή ταλάντωση τής φάλαγγας.

Στούς ζυγούς αύτούς δέν χρησιμοποιείται ίππεας, γιατί, δταν τοποθετηθοῦν δλα τά σταθμά πού χρειάζονται, ή φάλαγγα άποκλινει άπό τήν δριζόντια θέση· ή άποκλιση δέ αύτή είναι άναλογη μέ τή διαφορά τού βάρους μεταξύ τών σταθμῶν καί τοῦ σώματος. Ό δείκτης, δ όποιος είναι συνδεμένος σταθερά μέ τή φάλαγγα, άποκλίνει καί αύτός πάνω στή βαθμολογημένη κλίμακα κατά τήν ίδια γωνία πού άποκλίνει καί ή φάλαγγα, άναλογη δηλαδή πρός τή διαφορά βάρους μεταξύ τών σταθμῶν καί τοῦ σώματος.

Τή διαφορά αύτή τή διαβάζομε άπό τή θέση τοῦ δείκτη πάνω στήν κλίμακα μέ φακό πού έχει προσαρμοσθεί κατάλληλα. Μέ τήν κλίμακα αύτή μπορεί νά ζυγισθεί μέγιστο βάρος 0.0100 g, κι έτσι καλύπτονται δλες οι σχετικές ύποδιαιρέσεις, δπως στήν περίπτωση τοῦ ίππεα.



Σχ. 5.4η.
Ζυγός μέ σύστημα άποσβέσεως ταλαντώσεων.

Κατά τά λοιπά, ή τοποθέτηση τών σταθμῶν γίνεται δπως περιγράψαμε στήν παράγραφο 5.4(a).

Ζυγοί ήμιαυτόματης φορτίσεως.

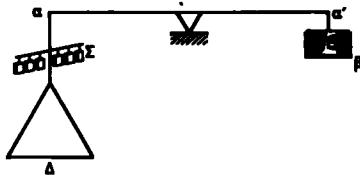
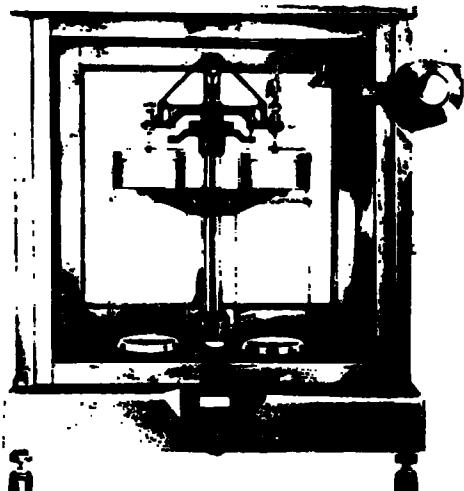
Μία δλλη βελτίωση είναι ή αύτόματη τοποθέτηση καί άφαίρεση τών σταθμῶν πού ζυγίζουν λιγότερο άπό 1 γραμμάριο.

Τά σταθμά αύτά, μέ μορφή συρματίνων δακτυλίων, είναι άναρτημένα σέ κατάλληλους μοχλούς πάνω άπό τό άκρο τής δεξιάς φάλαγγας τής ζυγαριάς. Οι μοχλοί αύτοί καταλήγουν στό απ' έξω δεξιό μέρος τοῦ γυάλινου προστατευτικοῦ

1. Ό ένας βυθίζεται μέσα, ένω δ δλλος άνεβαίνει.

πλαισίου· άπό έκει μπορούμε στρέφοντάς τους κατάλληλα νά προσθέτομε (ή νά άφαιρούμε) τά σταθμά αύτά πάνω σέ στέλεχος προσαρμοσμένο άκριβως στό άκρο τής φάλαγγας (σχ. 5.4θ).

Τά άλλα σταθμά πού ζυγίζουν άκέραια γραμμάρια τοποθετούνται και άφαιρούνται μέ τό χέρι.



Σχ. 5.4ι.

Σχ. 5.4θ.

Ζυγός ήμιαυτόματης φορτίσεως.

Αύτόματοι ζυγοί με ένα δίσκο.

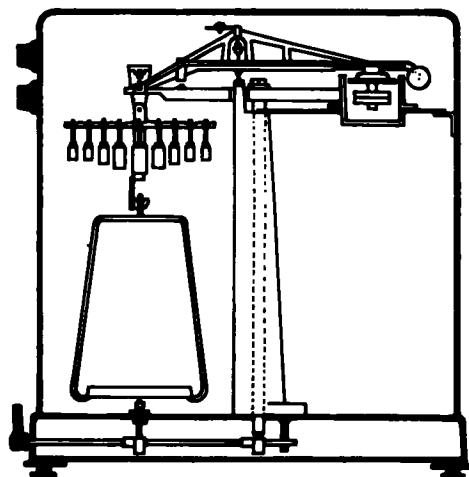
Στίς ζυγαριές αύτές τό ζύγισμα γίνεται πιό γρήγορα άλλα είναι άκριβότερες από τίς άλλες. Ή βασική άρχη λειτουργίας τους φαίνεται στό σχήμα 5.4ι. Άπο τό ένα άκρο τής φάλαγγας αα' είναι άναρτημένος ο δίσκος Δ και πάνω άπ' αύτόν σέ ειδικό όριζόντιο στέλεχος δла τά σταθμά Σ πού χρησιμοποιούνται συνήθως στούς άναλυτικούς ζυγούς. Άπο τό άλλο άκρο α' είναι άναρτημένο κυλινδρικό βάρος Β, τό διποίο ισορροπεί τό δίσκο Δ, μαζύ μέ τά άναρτημένα σταθμά Σ. Τό βάρος Β είναι δυνατόν νά διλισθαίνει μέσα σέ κοιλο κύλινδρο β, γιά τήν άποσβεση τών αιωρήσεων.

"Αν στό δίσκο Δ τοποθετηθεί τό σώμα πού θέλουμε νά ζυγίσουμε, τότε γιά νά έπανέλθει ή ισορροπία τού ζυγού, πρέπει νά άφαιρεθούν άπό τά άναρτημένα σταθμά τόσα δσο είναι τό βάρος τού σώματος. Αύτό έπιτυχάνεται μέ κατάλληλους μοχλούς, πού μπορούμε νά τούς χειριζόμαστε μέ κουμπιά τοποθετημένα στό μπροστήν μέρος τού προστατευτικού πλαισίου τού ζυγού δπου σημειώνονται τά σταθμά πού άφαιρούμε γιά νά ισορροπήσει ή φάλαγγα κι' έτοι ύπολογίζομε τό βάρος τού σώματος. Τομή ένδος αύτόματου άναλυτικού ζυγού φαίνεται στό σχήμα 5.4ια.

Δέν άναφέρομε έδω συγκεκριμένες λεπτομέρειες ώς πρός τήν άκριβή θέση τών μοχλών χειρισμού, τών κοχλιών έπαναφορᾶς τής ισορροπίας τού ζυγού δν διαταραχθεί κλπ., γιατί δла αύτά διαφέρουν ώς πρός τή θέση τόσο σέ ζυγούς

διαφόρων έργοστασίων κατασκευής δσο καί σέ διάφορους τύπους τοῦ ίδιου έργοστασίου. Πάντως κάθε ζυγός συνοδεύεται μέ σχετικές δόηγίες χρήσεως ώς πρός τίς λεπτομέρειες αύτές¹.

Πρέπει δμως καί πάλι νά τονισθεΐ δτι δλες οί συνθήκες καί οί δλλες προφυλάξεις, πού άναγράφονται λεπτομερώς στήν παράγραφο 5.4(a), δπως ή άποφυγή κραδασμών, θ έλεγχος τής Ισορροπίας τοῦ ζυγού πρίν άπό κάθε ζύγισμα, ή διατήρηση ξηρής άτμοσφαιρας μέσα στό προστατευτικό πλαίσιο τῶν ζυγῶν κλπ., είναι άπαραίτητο νά τηροῦνται μέ μεγάλη σχολαστικότητα γιά δλους γενικώς τούς τύπους τῶν ζυγῶν. Κι αύτό γιατί ή διαφορά μεταξύ τοῦ κλασσικοῦ άναλυτικοῦ ζυγοῦ καί τῶν διαφόρων βελτιωμένων τύπων βρίσκεται μόνο στήν τοποθέτηση καί τήν άφαίρεση τῶν σταθμῶν.



Σχ. 5.4α.
Τομή αύτόματου ζυγού μέ ένα δίσκο.

5.5 Ασκήσεις Ζυγίσεως.

Γιά νά έξουκειωθούν οι άσκούμενοι μέ τή χρήση τοῦ ζυγού, πρέπει νά ζυγισθούν διαδοχικά 8 ώς 10' χημικά δργανα² άπό αύτά πού χρησιμοποιούνται συνήθως γιά ζύγισμα δπως είναι γυαλιά ρολογιού μέ διάμετρο δχι μεγαλύτερη άπό τή διάμετρο τοῦ δίσκου τοῦ ζυγού, φιαλίδια ζυγίσεως, χωνευτήρια πορσελάνης μέ καί χωρίς πώμα, μικρά κρυσταλλωτήρια, ποτήρια ζέσεως κλπ.

Τά δργανα αύτά πρίν άπό τό ζύγισμα πρέπει νά είναι άπολύτως καθαρά, ώστε νά μήν επικαθίσουν κατά τό ζύγισμα άκαθαρσίες στό δίσκο τοῦ ζυγού, οί όποιες θά άλλάξουν καί τήν

-
1. Νεώτερες αύτόματες ζυγαριές έχουν καί δλλες εύκολιες κατά τό ζύγισμα δπως π.χ. κατευθίσιαν άνάγνωση στό ζυγό τοῦ καθαρού βάρους τοῦ ζυγιζόμενου σώματος (άφοι άφαιρέσομε τό βάρος τοῦ σκεύους μέσα στό όποιο βρίσκεται· τό πρός ζύγιση σώμα).
 2. Ο άριθμός αύτός είναι άπαραίτητος γιά κλασσικό άναλυτικό ζυγό. Γιά ζυγούς βελτιωμένου τύπου μπορεΐ νά περιορισθεΐ σέ 4 έως 5.

Ισορροπία του, άκομη δέ πρέπει νά είναι και ξηρά. Γι' αύτό δταν πλυθοῦν μέ όποσταγμένο νερό (παράγρ. 2.4) πρέπει νά τοποθετηθοῦν σέ πυριατήριο (παράγρ. 8.2) έπι 1 ώς 1 ½ ώρα και σέ θερμοκρασία 105°C ώς 110°C¹ και նστερα τουλάχιστον έπι 30' γιά νά ψυχθοῦν² μέσα σέ ξηραντήρια (παράγρ. 8.3).

Κάθε άσκούμενος πρέπει νά τηρεί ιδιαίτερο τετράδιο, μικροῦ σχετικά σχήματος, δπου θά άναγράφονται τά άποτελέσματα τών μετρήσεων.

5.6 Ειδικό βάρος τών σωμάτων (Γενικά).

"Οπως είναι γνωστό όπό τή Φυσική, πυκνότητα ένός σώματος είναι ή μάζα, πού περιέχεται στή μονάδα τού δγκου τού σώματος και ειδικό βάρος είναι τό βάρος τού σώματος πού περιέχεται στή μονάδα τού δγκου του.

"Όταν ή μάζα έκφραζέται σέ γραμμάρια μάζας και τό βάρος σέ γραμμάρια βάρους, τότε ή πυκνότητα και τό ειδικό βάρος έκφραζονται μέ τόν ίδιο άριθμό και έπομένως οι δροι αύτοί χρησιμοποιούνται χωρίς διάκριση, προκειμένου περί ύγρων και στερεών. Στά άερια δμως, δέν πρέπει νά συγχέεται ή πυκνότητά τους μέ τό ειδικό βάρος τους, γιατί ή σύγκριση τού βάρους τους γίνεται πρός τό βάρος ίσου δγκου άέρα.

'Από αύτά είναι φανερό δτι, δν ό δγκος ένός σώματος, ύγρου ή στερεού, πού έχει βάρος Bg (γραμμάρια), είναι Vcm^3 , τό ειδικό του βάρος ε.β. θά είναι:

$$\varepsilon.\beta = \frac{B}{V} \text{ (σέ } g/cm^3) \quad [\text{σχέση (1)}]$$

"Οπως δέ τό βάρος νεροῦ ίσου δγκου πρός τό άνωτέρω σῶμα, ήτοι Vcm^3 , είναι Vg , είναι δυνατό νά ύπολογίσομε τό ε.β. τού σώματος αύτού, μέ τήν ίδια σχέση (1), δπου άντι τού δγκου V θά βάλομε τό βάρος ίσου πρός αύτόν δγκου νεροῦ³.

Τό ε.β. τών ύγρων κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 2 g/cm^3 , ένω τών στερεών μπορεί νά είναι πολύ μεγαλύτερο⁴.

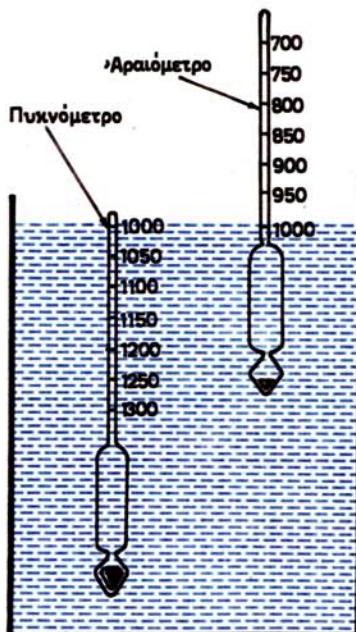
5.7 Προσδιορισμός ειδικού βάρους ύγρων.

a) Μέ όραιόμετρα - πυκνόμετρα.

Τά δργανα αύτά άποτελούνται άπό στενό νυάλινο σωλήνα, πού στό κάτω μέρος

1. Τά σκεύη άπό πορσελάνη άντι νά τοποθετηθοῦν στό πυριατήριο μπορεί νά πυρωθοῦν κατ' εύθειαν σέ φλόγα λύχνου (δξειδωτική) περίπου έπι 10' και μετά νά τοποθετηθοῦν στόν ξηραντήρα γιά νά ψυχθοῦν έπι 35' ώς 40'.
2. Τό ζύγισμα, έστω και λίγο μόνο θερμών άντικειμένων, παρέχει άποτελέσματα έσφαλμένα (έλαφρότερα).
3. Λαμβάνετα νερό θερμοκρασίας 4° C, στήν όποια έχει τή μεγαλύτερη πυκνότητα.
4. Από τά ύγρα μόνο ό ύδραργυρος έχει ε.β. 13,6 g/cm^3 ένω άπό τά στερεά, σέ όρισμένα μέταλλα ύπερβαίνει τά 20 g/cm^3 .

Φέρει διόγκωση πού καταλήγει σέ ξρμα (σχ. 5.7α), ώστε όταν τά βυθίζομε σέ ύγρο νά παραμένουν κατακόρυφα.



Σχ. 5.7α.
Πυκνόμετρο - Άραιόμετρο.

Τό δρυγανό, όταν τό άφησομε σέ ύγρο, θά βυθισθεί μέχρι τό σημείο όπου τό βάρος τού ύγρου πού έκτοπίζει θά ίσορροπήσει τό βάρος τού δρυγάνου, ώστε μέσα σέ ύγρο μέ μικρότερο ε.β. θά βυθιστεί περισσότερο. "Ετοι στό λεπτό στέλεχος τού δρυγάνου πού είναι βαθμολογημένο καθ' δλο τό μῆκος του, μπορούμε νά διαβάσομε κατ'εύθειαν τό ε.β. τού ύγρου στήν ενδεική τού σημείου μέχρι τού όποιου είναι βυθισμένο.

Γιά μεγαλύτερη άκριβεια άντι ένός δρυγάνου μέ πολύ μεγάλο στέλεχος, ύπάρχει στό έμποριο σειρά δρυγάνων (σχ. 5.7β) κάθε ένα άπό τά όποια μπόρει νά μετρήσει ειδικό βάρος δρισμένης περιοχῆς:

π.χ. άπό ε.β. 0,700 ώς 0,810

ἄλλο άπό ε.β. 0,800 ώς 0,910 κ.ο.κ.

μέχρι άπό ε.β. 1,800 ώς 2,000 μέ άκριβεια (ύποδιαιρέσεις) 0,001 ε.β.

Πρέπει δημας νά σημειωθεί ότι έπειδή τά ύγρα διαστέλλονται άπό τή θερμότητα, άλλάζει τότε καί τό ειδικό βάρος τους. Γι' αύτό τό ε.β. τῶν ύγρων μετρίεται κατά συνθήκη στούς 20°C ¹.

'Επομένως γιά νά βροῦμε σωστό άποτέλεσμα πρέπει μαζύ μέ τήν άναγνωση τού άραιομέτρου νά μετρήσομε *ταυτόχρονα* καί τή θερμοκρασία τού ύγρου, μέ

1. Παλαιότερα ύπολογιζόταν στούς 15°C .

Ιδιαίτερο θερμόμετρο καί κατόπιν ἀπό ειδικούς γιά κάθε ύγρο πίνακες κάνομε τή σχετική διόρθωση τοῦ ε.β.

Έκτός τῆς σημασίας πού ἔχει τό ε.β. τῶν ύγρῶν σωμάτων γιά τὸν ἔλεγχο τῆς καθαρότητάς τους, ἡ μέτρηση τοῦ ε.β. τῶν διαλυμάτων παρουσιάζει μέγιστο ἐνδιαφέρον, γιατί τό ε.β. τῶν διαλυμάτων μεταβάλλεται (συνήθως αὐξάνει), δταν αὐξάνει ἡ περιεκτικότητα τῶν ούσιῶν πού είναι διαλυμένες σ' αὐτά.

Ἐτσι μετρώντας ἀπλῶς τό ε.β. ἐνός διαλύματος βρίσκομε ἀμέσως τὴν περιεκτικότητά του ὡς πρός τὸ διαλυμένο σῶμα, ἀπό ειδικούς πίνακες πού ἀναγράφουν γιά κάθε σῶμα τὴν ἀντιστοιχία τῆς περιεκτικότητάς του καί τοῦ ε.β. στά διαλύματά του. Τέτοιοι πίνακες διαλυμάτων τῶν κυριοτέρων ἀντιδραστηρίων HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , NH_3 , $NaOH$, KOH , ὑπάρχουν στό τέλος τοῦ βιβλίου (πίνακες II, III, IV, V, VI καί VII).



Σχ. 5.7β.

Κουτί μέ πλήρη σειρά ἀραιομέτρων.

Κλίμακα Baumé.

Γιά καλύτερη διάκριση τοῦ ε.β. ύγρῶν πού ἔχουν γειτονικές τιμάς ε.β., ὁ Baumé κατάρτισε, γιά τά πυκνότερα ἀπό τό νερό ύγρά, αὐθαίρετη κλίμακα ἐξ Ἰσων διαιρέσεων μεταξύ σημείου βυθίσεων στο νερό τῶν πυκνομετρών ὡς μονάδος, δηλαδή 1, διαλύματος $NaCl$ 12% ἕως 15%, καί ἐπεκτάσεως τῶν διαιρέσεων ἔως περίπου τό 70.

Τά πυκνόμετρα ἔχουν συνήθως στό στέλεχός τους καί τίς ἐνδείξεις τοῦ ε.β. καί τίς ἐνδείξεις B° , δπως συμβολίζεται ἡ κλίμακα Baumé. Στό τέλος τοῦ βιβλίου ἀναγράφεται πίνακας ἀντιστοιχίας βαθμῶν B° καί ε.β. (Πίνακας I).

β) Μέ τόν ύδροστατικό ζυγό τοῦ Mohr.

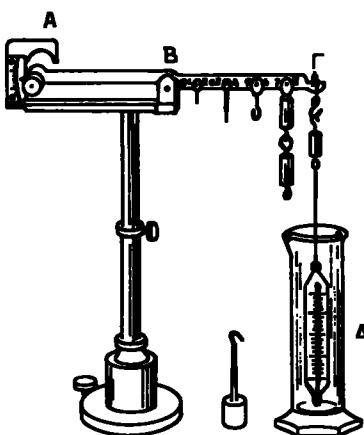
Ο ύδροστατικός ζυγός τοῦ Mohr εἰκονίζεται στό σχῆμα 5.7γ.

Η φάλαγγα ΑΓ μπορεῖ νά περιστρέφεται γύρω ἀπό τό Β. Τό ἀντίβαρο Α

Ισορροπεῖ στόν άέρα τό βάρος τοῦ πλωτήρα-θερμομέτρου Δ, πού χρησιμεύει γιά τή μέτρηση ταυτόχρονα τῆς άνώσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας τῶν διαφόρων ύγρων.

Γιά νά μετρήσουμε τό ε.β. ύγροῦ, ἐλέγχομε στήν άρχή μέ ειδικό κοχλία τήν Ισορροπία τῆς φάλαγγας στόν άέρα (όριζοντιότητα) καὶ κατόπιν βυθίζομε τόν πλωτήρα μέσα στό ύγρο πού θέλομε νά μετρήσουμε τό ειδικό βάρος του.

Κατόπιν προσθέτομε στό άκρο Γ ή σέ κατάλληλες ἐνδιάμεσες θέσεις τῆς φάλαγγας ΒΓ, σταθμά πού φέρουν ειδικά ἀγκιστρα ἢ ἔχουν τή μορφή Ιππέα (σχ. 5.4ζ), μέχρις δτου τό βάρος τους άντισταθμήσει τήν άνωση καὶ ή φάλαγγα ΑΓ Ισορροπήσει ἐκ νέου.



Σχ. 5.7γ.
Υδροστατικός ζυγός Mohr.

‘Ο ύπολογισμός σέ g τοῦ βάρους πού ἀπαιτεῖται γιά τήν άντισταθμιση τῆς άνώσεως ύπολογίζεται ἀπό τό βάρος τῶν σταθμῶν καὶ ἀπό τήν ἀπόσταση τοῦ καθενός ἀπό τό άκρο Γ, κατά τόν ίδιο ἀκριβῶς τρόπο, δπως γίνεται κατά τή χρήση τοῦ ίππεα στούς άναλυτικούς ζυγούς [παράγρ. 5.4(α)].

‘Ο πλωτήρας-θερμόμετρο Δ, ἔχει ἀκριβῶς όρισμένο δύκο, συνήθως 10cm^3 καὶ φυσικά ἐκτοπίζει ίσον δύκο ύγροῦ, τοῦ όποίου τό βάρος είναι ίσο πρός τήν άνωση, ὥστε, σύμφωνα μέ τήν ἐξίσωση (1) (παραγρ. 5.6) τό ε.β. τοῦ ύγροῦ τό βρίσκομε διαιρώντας τό βάρος πού ἀπαιτεῖται γιά τήν ἐξισορρόπηση τῆς άνώσεως διά τοῦ 10.

Σέ όρισμένους ύδροστατικούς ζυγούς, τά σταθμά καὶ ό πλωτήρας είναι ύπολογισμένα κατά τρόπο πού νά δίνουν κατ’ εύθειαν τό ε.β. τοῦ ύγροῦ.

Καὶ στήν περίπτωση τοῦ ύδροστατικοῦ ζυγοῦ, είναι ἀπαραίτητη ἡ διόρθωση τοῦ ε.β., δπως καὶ στήν περίπτωση τῶν ἀραιομέτρων, ἀν ἡ θερμοκρασία τοῦ ύγροῦ, πού τή μετράμε ταυτόχρονα μέ τόν πλωτήρα-θερμόμετρο Δ, είναι διαφορετική ἀπό τούς 20°C .

Σημείωση. ‘Η άνάρτηση τοῦ πλωτήρα γίνεται μέ λεπτότατο ἐπιπλατινωμένο σύρμα, πού ό μέσα στό ύγρο δύκος του είναι ἀμελητέος.

γ) Μέ τή λήκυθο.

Η λήκυθος (σχ. 5.7δ), είναι γυάλινο φιαλίδιο με έσμυρισμένο πώμα (παράγρ. 2.3). Τό πώμα έχει στό μέσο του κατακόρυφο σωλήνα με πολύ μικρή διάμετρο. Η χωρητικότητα τής ληκύθου (μαζύ με τό σωλήνα τοῦ πώματος) είναι άκριβώς καθορισμένη συνήθως 50cm^3 (ή καί ml !).

Στήν άρχη ζυγίζομε τή ληκύθο¹ κενή καί κατόπιν τήν έκπιωματίζομε, τή γεμίζομε μέ τό ύγρο πού θέλομε νά μετρήσομε τό ε.β. του καί τήν πωματίζομε **ἀπότομα**, όπότε τό ύγρο γεμίζει τελείως τό δρυγανο καί τό λεπτό σωλήνα τοῦ πώματος. Κατόπιν καθαρίζομε τή ληκύθο έξωτερικά καί τή ζυγίζομε πάλι.



Σχ. 5.7δ.
Λήκυθος.

Από τό νέο βάρος άφαιροῦμε τό βάρος τής ληκύθου κενής, καί έτοι βρίσκομε τό άκριβές βάρος τῶν 50cm^3 τοῦ ύγρου, έστω δέ οτι είναι Bg . Τότε τό ειδικό βάρος τοῦ ύγρου θά είναι:

$$\varepsilon.\beta. = \frac{Bg}{50} \quad (\text{σέ } \text{g/cm}^3)$$

Καί έδω πρέπει νά λάβομε ύπ' δψη τή θερμοκρασία τοῦ ύγρου κατά τή μέτρηση. Υπάρχουν λήκυθοι πού έχουν στό πώμα θερμόμετρο γιά τή σχετική διόρθωση [παράγρ. 5.7(α)]: διαφορετικά πρέπει νά φροντίσομε τό ύγρο κατά τή μέτρηση νά έχει θερμοκρασία 20°C .

5.8 Προσδιορισμός ειδικοῦ βάρους στερεῶν.

α) Άπο τό σχῆμα.

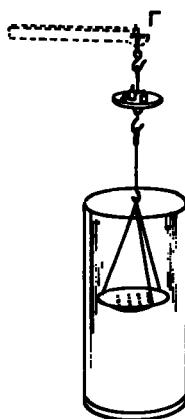
Όταν τό στερεό έχει συγκεκριμένο γεωμετρικό σχῆμα, ώστε νά μποροῦμε νά υπολογίσουμε τόν δύκο του (π.χ. είναι κύβος, ή δρθογώνιο παραλληλεπίπεδο ή πρίσμα κλπ.), τό ζυγίζομε καί διαιρώντας τό βάρος του (σέ g) διά δύκου του (σέ cm^3) βρίσκομε τό ε.β. του.

1. Γιά τά ζυγίσματα μέ τή λήκυθο χρησιμοποιοῦμε πάντοτε τόν άναλυτικό ζυγό.

β) Μέ τήν δνωση.

Μέ τή μέθοδο αύτή χρησιμοποιούμε είδικό δίσκο (σχ. 5.8), πού άντικαθιστά τόν πλωτήρα-θερμόμετρο Δ στόν ύδροστατικό ζυγό τοῦ Mohr.

Μετά τήν ισορροπία τοῦ ζυγοῦ στόν άέρα, τοποθετούμε στό δίσκο ένα κομμάτι στερεού σώματος ζυγισμένο, έστω βάρους Bg . Κατόπιν βυθίζομε τό δίσκο μέ τό κομμάτι μέσα στό νερό και έξισορροπούμε τήν δνωση μέ σταθμά [δηπας στήν περίπτωση τῶν ύγρων, παράγρ. 5.7(β)], έστω δέ τό βάρος τους κ.



Σχ. 5.8.

'Εξάρτημα ζυγοῦ Mohr γιά τή μέτρηση ε.β. στερεῶν.

Τότε (παράγρ. 5.6), τό ε.β. τοῦ στερεοῦ θά είναι:

$$\text{ε.β.} = \frac{B}{\kappa} \text{ g/cm}^3$$

Σημείωση. Ή μέθοδος έφαρμόζεται γιά στερεά πού δέν έχουν πόρους.

γ) Μέ τή λήκυθο.

Η μέθοδος είναι πολύ άκριβής, καί μπορούμε μέ αύτή νά προσδιορίσουμε καί σέ έλαχιστο βάρος, τό ε.β. στερεοῦ σώματος, άκόμη καί δταν βρίσκεται μέ τή μορφή σκόνης.

Ζυγίζομε άκριβῶς στόν άναλυτικό ζυγό μιά ποσότητα στερεοῦ σώματος (έστω δτι είναι 8,1651 g) καί τήν τοποθετούμε μέσα στή λήκυθο (σχ. 5.7δ). Κατόπιν γεμίζομε τή λήκυθο μέ νερό καί τή ζυγίζομε καί έστω δτι έχει βάρος Mg .

Τό νερό πού προσθέσαμε θά είναι λιγότερο σέ δύκο (δρα καί σέ βάρος) άπό τά 50 cm³ πού είναι δύκος τῆς ληκύθου· καί θά είναι τόσο λιγότερο δσος είναι δύκος τοῦ στερεοῦ πού βρίσκεται μέσα στή λήκυθο. Αν λοιπόν άπό τό βάρος M άφαιρέσουμε τό βάρος τῆς ληκύθου κενῆς μαζύ μέ τό βάρος τοῦ στερεοῦ, βρίσκομε

τό βάρος τοῦ νεροῦ, πού περιέχει ἡ λήκυθος αὐτή. "Εστω δτι τό νερό πού μένει στή λήκυθο είναι 47,45 g ή 47,45 cm³. Τότε δηγκος τοῦ στερεοῦ θά είναι:
 $50 - 47,45 = 2,55 \text{ cm}^3$ καὶ τό ε.β. αὐτοῦ θά είναι:

$$\frac{8,1651}{2,55} = 3,202 \text{ g/cm}^3$$

Σημείωση. "Αν τό στερεό σῶμα διαλύεται στό νερό ή μέτρηση γίνεται μέ δλλο ύγρο στό όποιο τό στερεό δέν διαλύεται καὶ κατόπιν γίνεται ἡ σχετική διόρθωση τοῦ ε.β.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΘΕΡΜΑΝΣΗ - ΠΥΡΩΣΗ

6.1 Γενικά.

Άπο τά κυριότερα μέσα, μέ τά όποια ύποβοηθεῖται ή έκδηλωση τής χημικής συγγένειας μεταξύ τών διαφόρων σωμάτων καί έπομενως καί ή δημιουργία χημικών φαινομένων, είναι ή αύξηση τής θερμοκρασίας τών σωμάτων αύτῶν. Και άν μέν ή αύξηση αύτή τής θερμοκρασίας φθάνει περίπου μέχρι 400°C ώς 500°C, όμιλοῦμε περί «θερμάνσεως» τών σωμάτων αύτῶν, σέ ψηλότερες δέ θερμοκρασίες περί «πυρώσεως».

Γιά τήν ύψωση τής θερμοκρασίας τών σωμάτων στά χημικά έργαστήρια χρησιμοποιεῖται κατά πρώτο λόγο ή θερμική ένέργεια τής φλόγας καί κατόπιν ή ήλεκτρική ένέργεια¹.

6.2 Φλόγα.

Γενικά ή φλόγα δημιουργεῖται όταν ένα καύσιμο άέριο ή άτμος καίγεται άπό ένα άλλο άέριο καυσιγόνο. Έκτός άπό ειδικές περιπτώσεις, συνήθως στά έργαστήρια ώς καύσιμο άέριο χρησιμοποιεῖται τό φωταέριο, κι άν δέν ύπάρχει, βουτάνιο² ή βενζίνα³ καί ώς καυσιγόνο χρησιμοποιεῖται ό κοινός άτμοσφαιρικός άέρας.

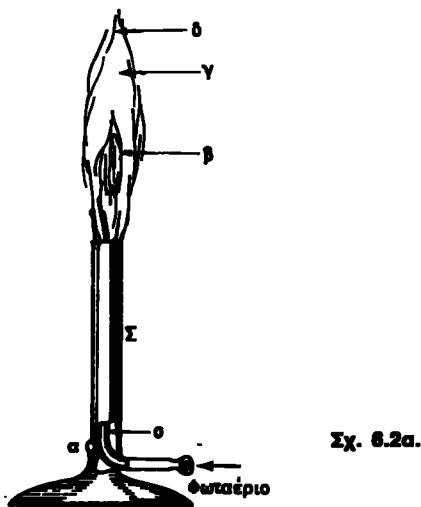
Ο άτμοσφαιρικός άέρας μέ τό δξυγόνο⁴ συντελεί στήν καύση τών καυσίμων άεριών, καί τή θερμότητα, πού έκλεύεται κατά τήν καύση αύτή, τήν έκμεταλλευμαστε μέ ειδικά δργανα τούς καυστήρες (ή λύχνους).

Όλα τά είδη τών κάυστήρων άποτελούνται βασικά άπό μεταλλικό σωλήνα Σ (σχ. 6.2a), στό άκρο τοῦ όποιου άναφλέγεται τό μίγμα καύσιμου άερίου-άέρα, όπου καί δημιουργεῖται ή φλόγα. Άπό τό κάτω άκρο προσφυσάται μέσα άπό τό στένωμα σ φωταέριο καί άπό τό παρακείμενο άνοιγμα α, πού μπορεί νά μικραίνει δσο θέλομε,

-
1. Σήμερα, γιά τίς πυρώσεις χρησιμοποιεῖται σχεδόν άποκλειστικά ή ήλεκτρική ένέργεια.
 2. Στό έμποριο φέρονται ύπό πίεση σέ μικρές χαλύβδινες φιάλες μίγματα καυσίμων άεριών κυρίως άπό βουτάνιο, μέ διάφορες όνομασίες (Πετρογκάζ, Ατζιπγκάζ κλπ.).
 3. Χρησιμοποιεῖται μέ τή μορφή άτμων πού παράγονται σέ ειδική έγκατάσταση άεριογόνου.
 4. "Όπως ξέρομε άπό τή Χημεία, ο άτμοσφαιρικός άέρας άποτελείται άπό μίγμα κυρίως δξυγόνου καί ζώτου σέ άναλογία δγκων περίπου 1:4 άντίστοιχα.

είσερχεται λόγω τοῦ δημιουργούμενου κενοῦ, ἀτμοσφαιρικός ἄέρας. Τὸ κενό αὐτό δημιουργεῖται κυρίως λόγω τῆς ταχύτητας, μὲ τὴν ὅποια ἐκφεύγει ἀπό τὸ στένωμα σ πρός τὸ ἐπάνω ἄκρο τοῦ καυστήρα τὸ καύσιμο ἄέριο, κι ἔτσι παρασύρει καὶ τὸν ἀτμοσφαιρικό ἄέρα. Ὁ ἄέρας αὐτὸς συμβάλλει μὲ τὸ ὁξυγόνο του στὴν καύση τοῦ καύσιμου ἀερίου καὶ τὸ μίγμα ἀναφλέγεται στὸ ἐπάνω ἄκρο τοῦ καυστήρα, δεδομένου διτὶ τὸ ὁξυγόνο τοῦ ἄέρα, πού βρίσκεται σ' ἐπαφῇ μὲ τὴν ἔξωτερική ἐπιφάνεια τῆς φλόγας, είναι ἀνεπαρκές γιά τὴν τέλεια καύση τοῦ καύσιμου ἀερίου.

"Αμεση συνέπεια αὐτοῦ είναι δι, ἀν περιορισθεῖ ὁ ἄέρας πού είσερχεται ἀπό τὴ βάση τοῦ καυστήρα ἡ ἀν διακοπεῖ ἡ εἰσοδός του μὲ τὴν τέλεια ἀπόφραξη τῆς τρύπας α, ἡ φλόγα γίνεται φωτεινή. Αύτὸ συμβαίνει, ἐπειδὴ τὸ ὁξυγόνο δέν ἐπαρκεῖ γιά τὴν τέλεια καύση τοῦ καύσιμου. "Ἐτσι μεταξύ τῶν προϊόντων, πού σχηματίζονται στὴ φλόγα, ἀπό αὐτὴ τὴν ἀτελή καύση, ὑπάρχει καὶ ἀνθρακας σέ πάρα πολὺ μικρά κομματάκια, ὃ ὅποιος καθώς διαπυρώνεται στὴ φλόγα φωτοβολεῖ. "Αν σ' αὐτὴ τὴ φωτεινή φλόγα εἰσαχθεῖ λευκό ψυχρό ἀντικείμενο π.χ. ἀπό πορσελάνη, ὃ ἀνθρακας ἐπικάθεται στὴν πορσελάνη μὲ τὴ μορφὴ αιθάλης (καπνιᾶς) καὶ τὴ μαυρίζει. Γ' αὐτὸ ἡ φωτεινή αὐτὴ φλόγα καλείται *αιθαλίζουσα φλόγα*. Ἀντίθετα, ἀν μεγαλώσει, δηλαδὴ ἀνοιχθεῖ περισσότερο ἡ τρύπα α, τότε ὁ ἄέρας πού είσερχεται δημιουργεῖ περίσσεια ὁξυγόνου, ὅποτε ἡ καύση τοῦ καύσιμου γίνεται τέλεια. "Ἐτσι ἡ φλόγα γίνεται σχεδόν ἀχρωμη ἡ ἐλαφρά κυανή καὶ σχηματίζει δύο κώνους (σχ. 6.2a).



Σχ. 6.2a.

'Από τοὺς κώνους αὐτούς ὁ ἔσωτερικός β ἀποτελεῖται ἀπό ἀκαυστὸ ἀκόμη μίγμα καύσιμου ἀερίου καὶ ἄέρα, ὃ δέ ἔξωτερικός γ ἀποτελεῖ τὸ χῶρο, δην συντελεῖται ἡ καύση. 'Η φλόγα αὐτή, ἐπειδὴ ἡ καύση τοῦ καύσιμου είναι τέλεια, είναι πιό θερμή ἀπό τὴν αιθαλίζουσα. 'Εξ ἀλλου, ἐπειδὴ ἔχει ψηλή θερμοκρασία καὶ περίσσεια ὁξυγόνου, παρουσιάζει ὁξειδωτικές ιδιότητες¹ καὶ ὀνομάζεται ὁξειδωτική

1. Γιά τίς ὁξειδωτικές καὶ ἀναγωγικές ιδιότητες τῶν σωμάτων βλέπε σχετικό κεφάλαιο στὴ θεωρία τῆς Χημείας.

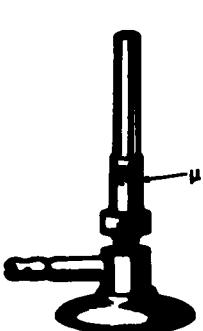
φλόγα. Άντιθετα ή αιθαλίζουσα φλόγα λόγω τοῦ διάπυρου ἀνθρακα, πού εἶναι σῶμα ἀναγωγικό, καὶ τῆς ἐλλείψεως δέξιγόνου παρουσιάζει ἀναγωγικές ιδιότητες καὶ λέγεται **ἀναγωγική**.

Πρέπει νά σημειωθεῖ δτι σέ κάθε δέξιωτική φλόγα τό θερμότερο σημείο της βρίσκεται λίγο κάτω ἀπό τήν κορυφή τοῦ ἔξωτερικοῦ κώνου της (στό σχῆμα 6.2α κοντά στό σημείο δ).

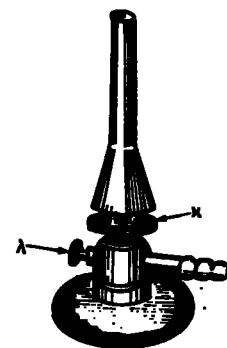
"Η θερμοκρασία πού ἀναπτύσσεται στή φλόγα κυμαίνεται πολύ καὶ ἔχαρτάται ἀπό πολλούς παράγοντες, δπως εἶναι τό εἰδος τοῦ καύσιμου ἀερίου καὶ ἡ πίεσή του, ἡ σχέση του πρός τόν ἀτμοσφαιρικό ἀέρα κατά τήν καύση, ἡ μορφή καὶ τό μέγεθος τοῦ καυστήρα κλπ.¹

Είδη καυστήρων καὶ χρήση τους.

Γενικά ἡ μορφή τῶν καυστήρων εἶναι δπως τήν περιγράψαμε παραπάνω (παράγρ. 6.2). Κυρίως διαφορές παρουσιάζονται στό μέγεθός τους, μέ ἀνάλογη ἐπίδραση στό μῆκος τῆς φλόγας, π.χ. σχῆμα 6.2β καὶ 6.2γ, δπου εἰκονίζονται οι συνηθέστεροι τύποι γιά τά χημικά ἐργαστήρια².



Σχ. 6.2β.
Συνηθισμένος καυστήρας τύ-
που Μπούνσεν (Bunsen).



Σχ. 6.2γ.
Ίσχυρός καυστήρας τύπου
Τεκλού (Teclu).

Στό λύχνο Bunsen (σχ. 6.2β) ὁ ἔξωτερικός μανδύας μ, πού περιστρέφεται ἐλεύθερα, ἔχει μιά τρύπα πού ἔχει τήν ἴδια διάμετρο καὶ βρίσκεται στό ίδιο ύψος μέ τήν ἀντίστοιχη τρύπα α τοῦ καυστήρα (σχ. 6.2α). "Ἐτοι, περιστρέφοντας τό μανδύα μ μποροῦμε νά περιορίσομε δσο θέλομε τήν εἰσροή ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρα ἡ καὶ νά τή διακρύψομε τελείως· στήν πρώτη περίπτωση θά δημιουργηθεῖ δέξιωτική φλόγα καὶ στή δεύτερη ἀναγωγική (αιθαλίζουσα).

Στόν καυστήρα τύπου Teclu ἡ ρύθμιση τῆς εἰσροής ἀέρα ἐπιτυγχάνεται μέ τό δίσκο κ' δταν τόν περιστρέψομε προσεγγίζει τό κάτω ἀνοικτό μέρος τοῦ καυστήρα, μέχρις δτου ἔλθει σέ τέλεια ἐπαφή μέ τό ύπεράνω τμῆμα τοῦ καυστήρα ὅπότε

1. Ἐνδεικτικά μόνο ἀναφέρεται δτι στούς συνηθισμένους καυστήρες φωταερίου ἡ ἀναπτυσσόμενη θερμοκρασία μπορεῖ, ἀνάλογα μέ τίς συνθήκες, νά κυμαίνεται περίπου μεταξύ 750°C καὶ 1250°C.

2. Ὑπενθυμίζεται δτι οἱ καυστήρες δνομάζονται καὶ λύχνοι.

άποκλείεται τελείως ή είσοδος άέρα. Άκομη φέρει πλάγια τόν κοχλία λ μέ τόν όποιο ρυθμίζεται καί ή εισαγωγή τοῦ καυσίμου άερίου.

Οἱ καυστήρες φωταερίου στό ἐπάνω ἄκρο τοῦ εἰναι τελείως ἀνοικτοί, ἐνῶ οἱ ἀντίστοιχοι γιά ὅλα καύσιμα άέρια φέρουν στό ἐπάνω ἄκρο τοῦ μεταλλικό πλέγμα.

Μεγάλη προσοχή πρέπει νά δίνεται στό ἄναμμα τῶν καυστήρων. **Πρέπει, δταν φθάσσει τό καύσιμο άέριο στό ἐπάνω ἄκρο τοῦ καυστήρα, νά βρεῖ φλόγα σπίρτου, ἀναπτήρα ή καὶ σπινθήρα¹ γιά νά ἀναφλεγεῖ ἀμέσως.** Γιατί, ὃν περάσει χρόνος ἀπό τό ἄνοιγμα τοῦ διακόπτη τοῦ καυσίμου, π.χ. τοῦ φωταερίου, μέχρι τήν προσαγωγή φλόγας γιά τό ἄναμμα τοῦ καυστήρα, ὑπάρχει μεγάλος κίνδυνος τό φωταέριο πού διαφεύγει κατά τό διάστημα αὐτό νά σχηματίσει ἐκρηκτικό μίγμα μέ τόν άέρα πού είναι πάνω ἀπό τόν καυστήρα [παράγρ. 1.3(δ)] καί ἔτοι νά προκληθεῖ ἐκρηκη. **Ἐπίσης κατά τό ἄναμμα τοῦ καυστήρα ή είσοδος τοῦ άέρα κοντά στή βάση του πρέπει νά είναι κλειστή².** Σχηματίζεται τότε αιθαλίζουσα φλόγα, ρυθμίζεται κατόπιν τό ἐπιθυμητό ὑψος τῆς φλόγας μέ τό διακόπτη τοῦ φωταερίου (ἢ τοῦ όποιουδήποτε ὅλου καυσίμου) καὶ κατόπιν ἀνοίγεται σιγά-σιγά ή είσοδος τοῦ άέρα ἀπό τή βάση τοῦ καυστήρα γιά νά δημιουργηθεῖ ή δξειδωτική φλόγα.

Πρέπει νά σημιευθεῖ δτι ἐκτός σπανίων περιπτώσεων, δπως σέ λίγες πυροχημικές ἀντιδράσεις [παράγρ. 1.4(β)], δπου χρησιμοποιεῖται ή αιθαλίζουσα (ἀναγωγική) φλόγα, σέ δλες τίς ὅλες μόνο ή δξειδωτική φλόγα χρησιμοποιεῖται. **Ἡ φλόγα ἐκτός τοῦ δτι είναι καὶ θερμότερη δέν προκαλεῖ τή δημιουργία αιθάλης στά δργανα πού θερμαίνονται μέ τή φλόγα αύτή.**

6.3 Ἡλεκτρικές συσκευές πυρώσεως.

Γιά τήν πύρωση σέ ψηλές σχετικά θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται σήμερα σχεδόν ἀποκλειστικά ἡλεκτρικές συσκευές (καμίνια) διαφόρων τύπων καὶ μεγεθῶν.

Στά χημικά ἐργαστήρια τά ὄλικά πού θέλομε νά πυρώσομε συνήθως ἔχουν μικρό βάρος (λίγα γραμμάρια ή καὶ μικρότερο) καὶ συνήθως πυρώνονται μέσα σέ χωνευτήρια ἀπό προσελάνη ή πυρίμαχο ὄλικό ή καὶ πλατίνα. **Ἐπομένως τά ἡλεκτρικά καμίνια πού είναι κατάλληλα γιά τά χημικά ἐργαστήρια πρέπει νά χωροῦν ἔνα ή καὶ περισσότερα χωνευτήρια συνηθισμένου μεγέθους (σχ. 6.3α καὶ σχ. 6.3β).** **Ἐπίσης χρησιμοποιούνται καὶ καμίνια δπως αὐτό τοῦ σχήματος 6.3γ, στά όποια ὁ θερμαινόμενος χώρος βρίσκεται σέ δριζόντια θέση (μυφλοκάμινοι):** αύτά ἔχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα ἀπό τά ὅλα.

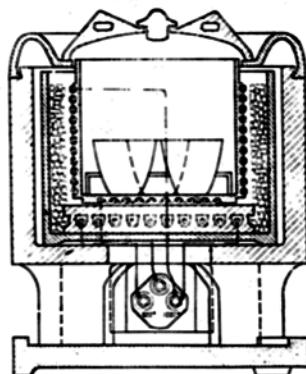
Τά συνηθισμένα μικρά ἡλεκτρικά καμίνια χωνευτηρίων θερμαίνονται μέ ἡλεκτρική ἀντίσταση καὶ χρειάζονται χρονικό διάστημα 3/4 περίου τῆς ὥρας, γιά νά ἀποκτήσουν τή μέγιστη θερμοκρασία, στήν όποια διατηρούνται δσο διάστημα είναι

1. Σπινθήρες προκαλούνται μέ ειδικά δργανα πού είναι ἐφοδιασμένα μέ πέτρες ἀναπτήρων.
2. **"Αν ἀντιθέτως πλησιάσομε φλόγα στόν καυστήρα, ἐνῶ είναι ἀνοικτή ή είσοδος τοῦ άέρα κοντά στή βάση του, τότε τό ἄναμμα δέν θά γίνει δπως πρέπει, δηλαδή στό ἐπάνω ἄκρο τοῦ καυστήρα, ὅλα θά γίνει στό ἑωτερικό του ἀκριβώς πάνω ἀπό τό στένωμα εισαγωγῆς τοῦ καυσίμου (πάνω ἀπό το σ, σχ. 6.2α). **Ἡ φλόγα τότε σπανίως βγαίνει ἔξω ἀπό τό στόμιο τοῦ καυστήρα καὶ ἐπομένως πρακτικά είναι ἀχρηστη, ἐνῶ ἔξ ὅλου ὁ καυστήρας διαπυρώνεται ἔντονα μέ ἀποτέλεσμα νά φθαρεί.****

συνδεμένα μέ τήν πρίζα. "Ετοι στό καμίνι τοῦ σχήματος 6.3α ή μέγιστη άναπτυσσόμενη θερμοκρασία άνερχεται σέ 1150°C, ένω τό καμίνι τοῦ σχήματος 6.3β διαθέτει δύο χωριστές άντιστάσεις, οι ίστοιες παρεμβάλλονται στό κύκλωμα τοῦ ήλεκτρικοῦ ρεύματος μέ ειδικό διακόπτη. Μέ τή μιά μόνο άντισταση τό καμίνι άποκτά μέγιστη θερμοκρασία 850°C, ένω καὶ μέ τίς δυό ή θερμοκρασία τοῦ καμινιοῦ άνερχεται στούς 1000°C. Είναι άκομη δυνατόν ἔνα ήλεκτρικό καμίνι, νά διαθέτει ειδικό



Σχ. 6.3α.
Ήλεκτρικό καμίνι χωρητικότητας ἐνός
χωνευτηρίου.



Σχ. 6.3β.
Ήλεκτρικό καμίνι χωρητικότητας 4-έως 5
χωνευτηρίων.



Σχ. 6.3γ.
Μιφλοκάμινος μέ θερμορρυθμιστή καὶ θερμοστάτη.

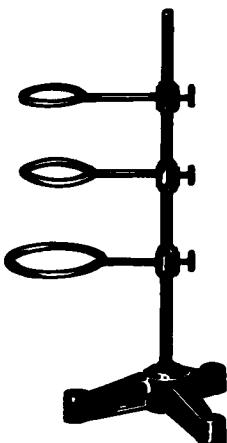
σύστημα θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή ὅπως τοῦ σχήματος 6.3γ. Μέ τό σύστημα αύτό ρυθμίζεται ή θέρμανση τοῦ καμινιοῦ ἔτοι, ὡστε ή θερμοκρασία νά σταματά σέ όποιο δήποτε ἐπιθυμητό σημεῖο τῆς κλίμακας, ἀπό τή συνηθισμένη θερμοκρασία

μέχρι τή μέγιστη δυνατή καί νά παραμείνει σταθερή δσο χρόνο χρειάζεται¹. Έκτός απ' αύτα ύπαρχουν καὶ καμίνια ύψηλοτέρων θερμοκρασιών, π.χ. πού ή θερμοκράσια τους ύπερβαίνει τούς 1400°C, χρησιμοποιούνται δμως μόνο σέ ειδικές περιπτώσεις.

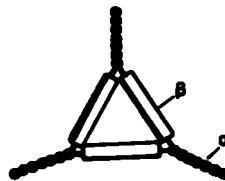
6.4 Βοηθητικά δργανα κατά τή θέρμανση-πύρωση.

Γιά τή χρησιμοποίηση τῶν καυστήρων κατά τή θέρμανση-πύρωση τῶν διαφόρων σωμάτων χρειαζόμαστε καὶ δρισμένα βοηθητικά δργανα.

Έτσι γιά τή θέρμανση ύγρων καὶ διαλυμάτων μέσα σέ ποτήρι ζέσεως (σχ. 2.1a, 2.3a) ή σέ ἄλλα χημικά δργανα, τοποθετοῦμε τά δργανα πάνω σέ πλέγμα ἀμίαντου (σχ. 2.3γ) πού βρίσκεται σέ σιδερένιο τρίποδα (σχ.2.1θ), κάτω ἀπό τό όποιο καίει λύχνος Bunsen. "Υπενθυμίζομε δσες προφυλάξεις ἀναφέραμε γιά τόν τρόπο τῆς ἀσφαλούς θερμάνσεως τῶν όργανων ἀπό γυαλί (παράγρ. 2.3), καὶ τοῦ ύδροβολέα (παράγρ. 3.2). Βοηθητικά δργανα πυρώσεως είναι τά σιδερένια στηρίγματα (στατίφ), μέ σιδερένιους δακτύλιους, οι όποιοι μποροῦν νά δλισθαίνουν κατά μῆκος τοῦ στηρίγματος καὶ νά σταθεροποιοῦνται μέ κοχλία στό ἐπιθυμητό ὑψος (σχ. 6.4a).



Σχ. 6.4α.
Στήριγμα σιδερένιο μέ δακτύλιο.



Σχ. 6.4β.
Τρίγωνο πυρώσεως: a) Σύρμα.
b) Πυρίμαχο ύλικό.

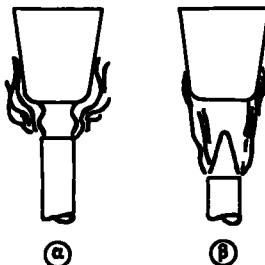
Στούς δακτύλιους τοποθετοῦνται τρίγωνα πυρώσεως (σχ. 6.4β) ἀπό πυρίμαχο ύλικό πορσελάνη ή καὶ χαλαζία μέ μορφή μικρῶν σωλήνων πού συγκρατοῦνται δπως δείχνει τό σχήμα. Στό τρίγωνο αύτό τοποθετοῦνται χωνευτήρια πού περιέχουν τό ύλικό πού θέλομε νά πυρώσομε ἐνῷ ἀπό κάτω τοποθετοῦμε λύχνο Bunsen, η ἄν-

1. Μέ τό σύστημα αύτό θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή είναι ἐφοδιασμένες, ἔκτός ἀπό δρισμένα ἡλεκτρικά καμίνια, καὶ πολλές ἄλλες ἡλεκτρικές συσκευές, δπως θά ἀναφερθεῖ στά ἐπόμενα, π.χ. ἡλεκτρικά πυριατήρια κλπ.

ἀπαιτεῖται πύρωση σέ ψηλότερη θερμοκρασία, λύχνο Τεσλι.

Κατά τήν πύρωση ύλικών μέσα σέ χωνευτήρια μέ καυστήρες πρέπει νά ρυθμίζομε τό ύψος τοῦ σιδερένιου δακτύλιου, ό όποιος φέρει τό τρίγωνο μέ τό χωνευτήριο κατά τρόπο, ώστε τό χωνευτήριο νά έφαπτεται στόν έξωτερικό μόνο κώνο τῆς φλόγας καί δχι στόν έσωτερικό, ό όποιος άποτελεῖται, δπως είναι γνωστό (παράγρ. 6.2), από ψυχρό ἀκαυστό μίγμα καύσιμου καί καυσιγόνου ἀερίου (σχ. 6.4γ).

Γιά νά μεταφέρομε τά θερμά ἀκόμη χωνευτήρια ή ἀλλα χημικά δργανα ἀπό τούς καυστήρες ή τά καμίνια στόν ξηραντήρα γιά νά ψυχθοῦν, χρησιμοποιοῦμε ειδικές μεταλλικές πυρολαβίδες μήκους 15cm τουλάχιστον¹.



Σχ. 6.4γ.

Θέση χωνευτηρίου πάνω στή φλόγα: α) Ἐσφαλμένη. β) Σωστή.

6.5 Ἀλλοιώσεις σωμάτων κατά τή θέρμανση καί πύρωση.

Κατά τή θέρμανση καί πύρωσή τους τά διάφορα σώματα παθαίνουν πολλές ἀλλοιώσεις. Παρακάτω περιγράφονται οι κυριότερες καί συνηθέστερες ἀπ' αύτές.

"Ἔτσι τά ππητικά σώματα, δταν ή θερμοκρασία φθάσει στό σ.ζ. τοῦ καθενός, ἔχατμίζονται καί ἔτσι ἀπομακρύνονται ἀπό τό ύπόλοιπο ύλικό, τό όποιο θερμαίνεται ή πυρώνεται. Ἐπομένως ἔνα ύλικό θερμαινόμενο ἀπαλλάσσεται ἀπό τήν ύγρασία πού τυχόν περιέχει σέ θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη ἀπό τό σ.ζ. τοῦ νεροῦ, δηλαδή στούς 105°C ώς 110°C. Μέ περισσότερη θέρμανση (μέχρι περίπου 250°C) τά ύλικά

- Οι πυρολαβίδες κατασκευάζονται συνήθως ἀπό κοινό χάλυβα ἐπινικελωμένο ή ἐπιχρωμιωμένο είτε ἀπό νικέλιο. Στά χημικά δμως ἔργαστηρια τά δργανα αύτά προσβάλλονται μέ τήν πάροδο τοῦ χρόνου ἀπό τήν ἐπίδραση τῶν χημικῶν ἀντιδραστηρίων (δπως ἀτμῶν δξέων κλπ.). Τελείως ἀμετάβλητες ἀπό τήν ἐπίδραση τῶν ἀντιδραστηρίων (ύπό μορφή ἀτμῶν) είναι οι λαβίδες, πού κατασκευάζονται ἀπό ἀνοξείδωτο χάλυβα τής κατηγορίας «8/18», δηλαδή χάλυβα μέ 8% νικέλιο καί 18% χρώμιο. Ἐκτός ἀπό τίς λαβίδες καί ἀλλα μεταλλικά βιοηθητικά δργανα δπως σπαθίδες (σπάτουλες), κοχλιάρια κλπ. είναι ἀπολύτως ἀνθεκτικά στή διάβρωση, δταν είναι κατασκευασμένα ἀπό ἀνοξείδωτο χάλυβα «8/18». Τά δργανα ἀπό τόν ἀνοξείδωτο αύτό χάλυβα διακρίνονται ἀπό τά ἀλλα γιατί φέρουν τούς ἀριθμούς «8/18» χαραγμένους πάνω τους ή τά στοιχεία «V2A».

άπαλλάσσονται άπο τό κρυσταλλικό νερό¹ πού τυχόν περιέχουν καί μεταβάλλονται σέ άνυδρες ένώσεις.

"Αν ή θέρμανση συνεχισθεῖ, άρχιζουν νά δημιουργούνται φαινόμενα χημικής διασπάσεως, έφ' δσον φυσικά τό σώμα μπορεῖ νά διασπασθεῖ. Τέτοια σώματα είναι δσα περιέχουν π.χ. χημικῶς ένωμένο νερό, τά όποια διασπώνται σέ νερό πού έξατμίζεται καί στόν άντιστοιχο άνυδρίτη². 'Η άπομάκρυνση τοῦ χημικῶς ένωμένου νεροῦ άπαιτεῖ μερικές φορές ψηλές σχετικά θερμοκρασίες 700°C ώς 900°C.

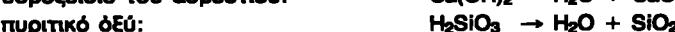
"Αλλη διάσπαση έπερχεται κατά τήν πύρωση τῶν άνθρακικῶν ένώσεων [άπο τά άνθρακικά δλατα τό άνθρακικό κάλιο (K_2CO_3) καί τό άνθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) δέν διασπώνται, δλλά λειώνουν] όπότε έκλυεται διοξείδιο τοῦ άνθρακα καί άπομένει διοξείδιο τοῦ άντιστοιχου μετάλλου. 'Ακόμη όρισμένες θειικές ένώσεις μέ έντονη πύρωση σέ ψηλή θερμοκρασία παθαίνουν μερική διάσπαση καί έκλυεται τριοξείδιο τοῦ θείου (SO_3).

"Οσες διαφορετικές ένώσεις δέν είναι ππητικές διασπώνται κατά τήν πύρωση (αύτό συμβαίνει, δταν ή πύρωση γίνεται χωρίς έπαρκή ποσότητα άερα, γιατί διαφορετικά καίγονται πλήρως) καί έκλυονται διάφορα ππητικά προϊόντα, ένω ταυτόχρονα άποβάλλεται άνθρακας (άπανθράκωση δργανικῶν ένώσεων). 'Ο άνθρακας πού άποβάλλεται άν πυρωθεῖ κι δλλο στόν άερα καίγεται τελείως, όπότε σχηματίζεται διοξείδιο τοῦ άνθρακα (CO_2).

Κατά τήν πύρωση μετάλλων ή κραμάτων αύτά λειώνουν δταν ή θερμοκρασία φθάσει στό άντιστοιχο σημείο τήξεως (σ.τ.). 'Η θέρμανση καί κατόπιν, άν άπαιτείται, ή πύρωση στερεών ούσιων πρέπει νά γίνονται πάντοτε μέ βαθμιαία άνύψωση τῆς θερμοκρασίας. Διαφορετικά ή άπότομη έκλυση άτμων καί άεριών πού προέρχονται, όπως είπαμε άπό τή θέρμανση ή τήν πύρωση τοῦ ύλικοῦ, προκαλεῖ άπώλειες τοῦ ύλικοῦ λόγω έκτινάσεων, καί είναι έξ δλλου σχετικά έπικινδυνη λόγω τής ψηλής θερμοκρασίας τοῦ ύλικοῦ πού έκτινάσσεται.

'Ο χρόνος τής άποπερατώσεως κάθε άλλοιώσεως κατά τήν πύρωση ένός ύλικοῦ, είναι άντιστρόφως άνάλογος πρός τήν έλευθερη έπιφάνεια καί τή λεπτότητα τοῦ ύλικοῦ. Δηλαδή τό ίδιο βάρος τοῦ ίδιου ύλικοῦ άπαιτεί πολύ μικρότερο χρόνο γιά νά ύποστει μιάν άπό τίς διεργασίες πού άναφέραμε, δταν είναι λεπτότερα τριμένο καί τοποθετηθεῖ σέ χωνευτήριο μεγαλύτερης διαμέτρου.

1. "Όπως είναι γνωστό άπό τή Χημεία, **κρυσταλλικό νερό** όνομάζεται τό νερό πού συμβάλλει στό σχηματισμό τῶν ένυδρων κρυσταλλικῶν ένώσεων, π.χ. τής γαλαζόπετρας ($CuSO_4 + 5H_2O$) τοῦ ένυδρου γύψου ($CaSO_4 + 2H_2O$) κλπ. 'Η συμβολή αύτή γίνεται μέ όρισμένο άριθμό μορίων νεροῦ σέ κάθε περίπτωση γιά ένα μόριο χημικής ένώσεως. 'Ο συμβολισμός τοῦ κρυσταλλικού νεροῦ γίνεται είτε μέ τό +, όπως τιό πάνω, είτε μέ τελεία, π.χ. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ καί $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
2. "Επίσης είναι γνωστό άπό τή Χημεία ότι τά άνυδροξείδια τῶν μετάλλων καί τά περισσότερα άξει πού περιέχουν καί άξιγόνο, δταν πυρωθοῦν διασπώνται σέ νερό καί τόν άντιστοιχο άνυδρίτη, π.χ.:



Τό νερό, τό όποιο χημικῶς ένωμένο μέ τά άξειδια τῶν μετάλλων άποτελεῖ τίς βάσεις, ένω μέ τά άξειδια τῶν άμετάλλων άποτελεῖ τά άξει (άξιγονικά), καλείται **χημικῶς ένωμένο νερό**.

6.6 Ασκήσεις.

1) Απανθράκωση-έκτέφρωση διηθητικού χαρτού.

Ένα κομμάτι διηθητικό χαρτί διαστάσεων 8x8 cm το διπλώνομε, ώστε νά έχει το μικρότερο δυνατό δγκο και το τοποθετούμε μέσα σ' ένα χωνευτήριο πάνω άπο μικρή φλόγα μήκους δχι μεγαλύτερου (άπο 1cm). Στήν άρχη ή κυτταρίνη τού χαρτιού άρχιζει νά διασπάται, ένω έκλυονται όργανικές πιπητικές ένώσεις μέ μορφή καπνού¹ και άπομένει μέσα στό χωνευτήριο δηνθρακας. Ή διεργασία αύτή όνομάζεται **ἀπανθράκωση**. Οι έκλυμενες πιπητικές όργανικές ένώσεις, καθώς βρίσκονται σ' έπαφή μέ τά τοιχώματα τού χωνευτηρίου και μάλιστα στά πιό ψυχρά μέρη του, παθαίνουν νέα διάσπαση μέ άποτέλεσμα τήν άποβολή δηνθρακα πάνω στά τοιχώματα τού χωνευτηρίου μέ τή μορφή μαύρου έπικαθίσματος (καπνιάς).

Όταν ή απανθράκωση τού διηθητικού χαρτιού άλοκληρωθεί (πράγμα πού τό καταλαβαίνουμε δταν παύσουν νά έκλυονται καπνοί άπο τό χωνευτήριο), κρατάμε τό χωνευτήριο έλαιφρά κεκλιμένο (γιά νά διευκολυνθεί ή είσοδος άτμοσφαιρικού άέρα) και τό πυρώνομε μέ τήν πιό Ισχυρή δειειδωτική φλόγα τού λύχνου. "Ετοι συντελείται ή καύση και τού δηνθρακα πού προήλθε άπο τή διάσπαση τής κυτταρίνης και αύτου πού έπικαθίσει στά τοιχώματα τού χωνευτηρίου. Τό ύλικό πού άπομένει μέσα στό χωνευτήριο μετά τήν πύρωση άποτελείται άπο άνδργανα συστατικά τού χαρτού, πού δέν μπορεί νά καούν, και όνομάζεται **τέφρα**-ή διεργασία αύτή μετά τήν απανθράκωση όνομάζεται **έκτέφρωση**.

2) Πύρωση διαβεστόλιθου ή μαρμάρου.

Τοποθετούμε ένα μικρό κομμάτι διαβεστόλιθο ή μάρμαρο βάρους 1-2 g μέσα σ' ένα χωνευτήριο άπο ποραελάνη και τό βάζομε σ' ένα ήλεκτρικό καμίνο. Εκεί τό πυρώνομε έπι 45° ώς 1 ώρα στήν πιό μεγάλη θερμοκρασία τού καμνιού (περίπου 1100°C). Κατά τήν πύρωση τό ύλικό διασπάται και σχηματίζεται διαβεστος (CaO) μέ σύγχρονη έκλυση διοξειδίου τού δηνθρακα².

Κατόπιν τό χωνευτήριο τό τοποθετούμε σκεπασμένο μέ τό πώμα μέσα σέ ξηραντήρα γιά νά ψυχθεί. Τό σκέπασμα μέ τό πώμα γίνεται γιά πολλούς λόγους (παράγρ. 8.3) άλλα στήν περίπτωση αύτή είναι άπαραίτητο γιά νά μήν άπορροφήσει ή δισβεστος διοξείδιο τού δηνθρακα άπο τόν άέρα, όπότε θά σχηματίζοταν άνθρακικό άσβεστο. Ή μετατροπή τού διαβεστόλιθου ή τού μαρμάρου σέ διαβεστο μπορεί νά έλεγχθει εύκολα. Γιά τό σκοπό αύτό μετά τήν ψύξη διαβρέχομε τό ύπολειμμα πού έχει μείνει στό χωνευτήριο μέ σταγόνες νερό, όπότε ή δισβεστο διογκώνεται και άποκτά μεγάλη θερμοκρασία και κατόπιν, μέ τήν προσθήκη κι άλλου νερού, μετατρέπεται τελικά σέ ύδροξείδιο τού δισβεστίου (σβήσιμο τού δισβεστη). Ή χημική έξισωση είναι:



Έπιστης δν προσθέσουμε ένα δεικτή, π.χ. σταγόνες διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης, τό τελικό προϊόν χρωματίζεται έντονα κόκκινο έξ αίτιας τής βάσεως τού ύδροξείδιου τού δισβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ πού σχηματίζεται (βλ. στή Χημεία τίς ίδιότητες τών βάσεων).

-
1. "Αν ή φλόγα τού λύχνου είναι μεγαλύτερη, τότε τά άέρια πού έξέρχονται άπο τό χωνευτήριο άναφλέγονται, πράγμα άνεπιθύμητο, γιατί ή άναφλεξη αύτή συνοδεύεται άπο άπωλειες τού ύλικου χωνευτηρίου, τό όποιο παρασύρεται μέ τό άέριο τής φλόγας.
 2. Κατά τά γνωστά άπο τή Χημεία, δισβεστόλιθος και τό μάρμαρο άποτελούνται κατά βάση άπο άνθρακικό δισβεστο (CaCO_3), και ή διάσπασή τους κατά τήν πύρωση γίνεται κατά τήν έξισωση:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΕΞΑΤΜΙΣΗ

7.1 Γενικά.

Στά χημικά έργαστήρια παρουσιάζεται πολύ συχνά ή άναγκη νά συμπικνώσομε δρισμένα διαλύματα. Αύτό κυρίως τό έπιτυχάνομε μέ σιγανή καί παρατεταμένη θέρμανση τού διαλύματος, όπότε έξατμιζεται μέρος τού διαλυτικού μέσου καί έλαττώνεται ό δγκος τού ύπόλοιπου διαλύματος (δπικα, θά δοῦμε στήν παράγρ. 9.1 **διαλυτικό μέσο ή διαλύτης είναι τού ύγρο, μέσα στό όποιο βρίσκεται διαλυμένο ένα σώμα**). Αύτό βεβαιώς γίνεται μέ τήν προϋπόθεση ότι τά διαλυμένα σώματα δέν έξατμιζονται καί αύτά μαζί μέ τό διαλυτικό μέσο. Κατά γενικό κανόνα τά στερεά σώματα πού είναι διαλυμένα σέ ύδατικά διαλύματα δέν έξατμιζονται κατά τήν έξατμιση τού διαλυτικού μέσου (νερού), δταν θερμάνομε τά διαλύματα, ένω άπομακρύνονται, τουλάχιστον έν μέρει, τά διαλυμένα άερια καί άτμοι. 'Επομένως, κατά τήν έξατμιση ένδς διαλύματος παραμένει μέν στό διάλυμα άκριβώς τό ίδιο βάρος τού διαλυμένου σώματος, δσο ήταν πρίν άπό τήν έξατμιση, όλλ' δμως, έπειδή μέ τήν έξατμιση έλαττώνεται ό δγκος τού διαλύματος, ή έπι τοίς % άναλογία τού διαλυμένου σώματος, ή μέ άλλους λόγους ή περιεκτικότητα τού διαλύματος ώς πρός τό διαλυμένο σώμα, αύξάνεται. 'Η έξατμιση μπορεί νά συνεχισθεί μέχρι νά άπομακρυνθεί έντελως τό διαλυτικό μέσο, όπότε στό σκευός τής έξατμισεως άπομένει τό άρχικά διαλυμένο σώμα σέ στερεή κατάσταση. Τό στερεό σώμα πού άπομένει μετά τήν έξατμιση λέγεται **στερεό ύπόλειμμα** καί ή διεργασία αύτή **έξατμιση** μέχρι **ξηρού**.

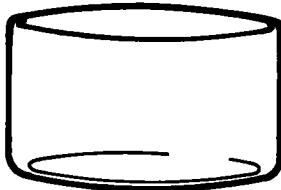
Γιά νά συντομευθεί ὁ χρόνος τῆς ἔξατμίσεως, πού είναι μιά ἀπό τις πιό ἄργες διεργασίες τῶν χημικῶν ἐργαστηρίων, πρέπει νά τηροῦνται γενικά οι ἔξης δροί:

1) Ή θέρμανση τοῦ διαλύματος νά γίνεται σέ θερμοκρασία κατά τό δυνατό πλησιέστερη πρός τό σ.ζ. τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καί πάντως χαμλότερη ἀπ' αὐτό. Αύτό, γιατί ἀπό τή μία πρέπει όπωσδήποτε νά ἀποφευχθεῖ ὁ βρασμός τοῦ διαλύματος, ὁ ὅποιος ἐπιφέρει ἀπώλειες λόγω ἐκτινάξεως σταγονιδίων, καί ἀπό τήν ἀλλη ἡ θερμοκρασία τοῦ διαλύματος πρέπει νά είναι κατά τό δυνατόν ψηλότερη, ὥστε ἡ ταχύτητα ἔξατμισεως νά είναι ἡ μεγαλύτερη δυνατή.

2) Ή ἐπιφάνεια τοῦ ύγρου νά είναι σχετικά μέ τόν δύκο του δσο γίνεται μεγαλύτερη. Γιαυτό ἐνδεδειγμένα χημικά ὅργανα γιά τήν ἔξατμιση είναι δσα ἔχουν μεγάλη διάμετρο καὶ χαμηλό ὑψος, δπως κάψες (σχ. 2.3β) κρυσταλλωτήρια (σχ. 7.1) καὶ ἄλλα παρόμοια.

3) Νά γίνεται καλή άπορρόφηση τών άεριών στο χώρο της έξατμίσεως γιά νά άπουμακρύνονται οι άναπτυσσόμενοι άτμοι. Διαφορετικά δ κορεσμός του χώρου της

έξατμίσεως μέ δάτμούς έπιβραδύνει σημαντικά τήν έξατμιση. Ἔται είναι προτιμότερο ἡ έξατμιση νά γίνει μέσα σέ άπαγωγό πού λειτουργεῖ καλά. Αύτό είναι **ἀπαραίτητο**, δταν μεταξύ τῶν έξατμιζομένων δάτμων ύπάρχουν καί δάτμοι ἡ άέρια έπιβλαβή ἡ διαβρωτικά, δπως άέρια, δάτμοι δέσων κλπ.



Σχ. 7.1.
Κρυσταλλωτήριο.

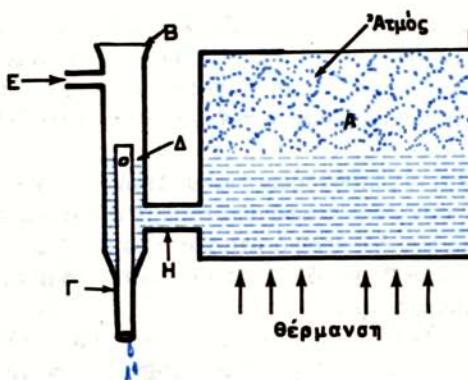
7.2 Ἀτμόλουτρο.

Ἐπειδή τά συνηθέστερα διαλύματα είναι ύδατικά, δηλαδή περιέχουν ώς διαλυτικό μέσο τό νερό, γιά τήν έξατμισή του χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές, τά **ἀτμόλουτρα**. Στίς συσκευές αύτές ἡ θέρμανση τῶν διαλυμάτων γίνεται μέ ύδρατμούς (σέ συνηθισμένη πίεση) πού παράγονται ἀπό τό βρασμό κοινοῦ νεροῦ. Ἔται ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀτμού, ἐνώ είναι κοντά στούς 100° C, ούδεποτε τούς ύπερβαίνει καί ἐπομένως τό διάλυμα πού θερμαίνεται μ' αὐτόν τόν τρόπο δέν ύπάρχει ποτέ κίνδυνος νά βράσει. Κι αύτό, γιατί ἡ παρουσία τῶν ἀλάτων στό διάλυμα προκαλεῖ (δπως ξέρομε ἀπό τή Φυσική) ἀνύψωση τοῦ σ.ζ. τοῦ διαλύματος, ώστε νά χρειάζεται θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη ἀπό τούς 100° C γιά νά βράσει τό διάλυμα.

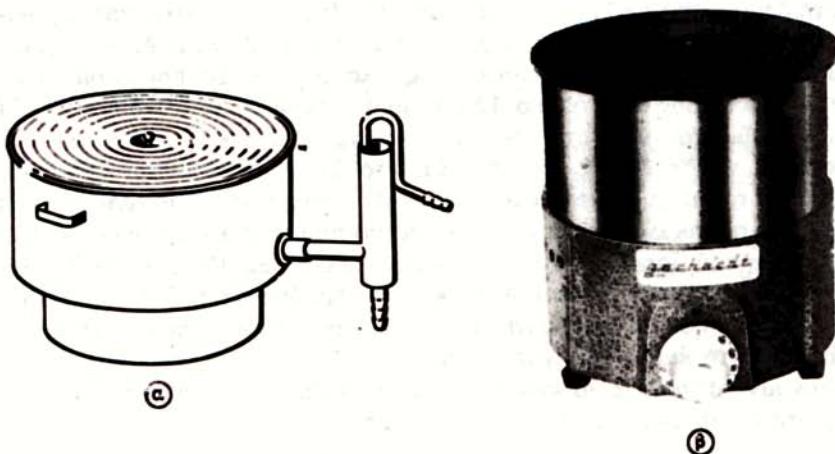
Τά ἀτμόλουτρα κατασκευάζονται κατά τρόπο, ώστε ἡ ἀναπλήρωση τοῦ νεροῦ πού γίνεται ύδρατμός νά είναι συνεχής, κι ἔται δέν χρειάζεται καμιά παρακολούθηση γιά τήν καλή λειτουργία τους.

Τό βασικό σύστημα μέ τό ὅποιο ἐπιτυγχάνεται αύτό φαίνεται στό σχ. 7.2a.

Τό κυρίως δοχείο A συνδέεται μέσω τοῦ πλευρικοῦ σωλήνα H πρός τόν κατακόρυφο καί πλατύτερο σωλήνα B, ὁ ὅποιος περιέχει στό κάτω μέρος του ἀλλο σωλήνα Γ πιό στενό. Ὁ σωλήνας αύτός Γ στό ἐπάνω κλειστό δίκρο του ἔχει μικρή τρύπα Δ καί μπορεῖ νά ἀνεβοκατεβαίνει δσο θέλομε μέσα στόν B. Ἀπό τό σημεῖο E ἡ καί ἀπό τό ἐπάνω ἀνοικτό στόμιο τοῦ B εἰσάγεται νερό, τό ὅποιο μέσω τοῦ σωλήνα H τροφοδοτεῖ τό δοχείο A. Ὁταν τό νερό μέσα στό A φθάσει στό ὑψος Δ (σύμφωνα μέ τήν ἀρχή τῶν συγκοινωνούντων δοχείων), τότε τό ἐπί πλέον νερό πού εἰσέρχεται ἀπό τό E δέν φθάνει στό ἀτμόλουτρο A, ἀλλά ἀπό τήν τρύπα Δ τρέχει ἔξω ἀπό τό δργανο. Ὁταν ἔξαλλου τό νερό στό A βράσει καί μέ τήν έξατμιση ἐλαττωθεῖ, τότε ἡ στάθμη κατεβαίνει καί ἀντίστοιχα κατεβαίνει καί στό B. Τότε τό νερό πού εἰσέρχεται ἀπό τό E δέν φθάνει μέχρι τό Δ καί ἔται εἰσέρχεται στό A. Αύτό γίνεται μέχρι πού ἡ στάθμη στό A καί στό B νά φθάσει στό ὑψος τῆς τρύπας Δ.



Σχ. 7.2α.
Βασικό σύστημα τροφοδοσίας άτμολουτρου μέν νερό.



Σχ. 7.2β.
Άτμολουτρα: α) Μέ φλόγα. β) Ήλεκτρικό.

Έτσι, όταν η τροφοδότηση τού όργανου μέν νερό ρυθμισθεί, ώστε άπό τό Γ νά έκρει συνεχώς έλαχιστο έστω νερό, είναι βέβαιο ότι παρά τό βρασμό μέσα στό Α ή στάθμη τού νερού θά παραμένει πάντοτε σταθερή. Αποφεύγεται έτσι ο κίνδυνος έξατμισεως τού νερού πού είναι μέσα στό άτμολουτρο και τής καταστροφῆς τού όργανου άπό τή θέρμανσή του χωρίς νά έχει μέσα νερό. Τό ύψος τής στάθμης τού νερού στό Α ρυθμίζεται κατά βούληση μετακινώντας τόν Γ μέσα στό Β, όπότε αύξανεται ή μειώνεται τό ύψος, δημού βρίσκεται ή τρύπα Δ.

Η θέρμανση τῶν άτμολούτρων μπορεί νά γίνει είτε μέ φλόγα, δημος στό σχήμα 7.2β(α), είτε μέ ήλεκτρισμό [σχ. 7.2β(β)]. Η θέρμανση μέ φλόγα έπιτυγχάνει πολύ πιό γρήγορα τήν έναρξη τού βρασμού τού νερού.

Τά άτμολουτρα καλύπτονται μέ κυκλικά στεφάνια, συνεχώς αύξανόμενης διαμέτρου, όπως φαίνεται στά σχήματα 7.2β(α) και 7.2β(β). Κάθε φορά άφαιρούνται κατά τή χρήση τοῦ άτμολουτρου ἀνάλογα στεφάνια, ὥστε τό δημιουργούμενο κενό νά καλύπτεται ἀκριβῶς ἀπό τόν πυθμένα τοῦ δοχείου, μέσα στό όποιο πρόκειται νά ἔξατμισθεῖ τό διάλυμα.

Γιά δημαδική ἔξατμιση περισσοτέρων διαλυμάτων ὑπάρχουν άτμολουτρα μεγαλύτερα, τά όποια διαθέτουν στήν ἐπιφάνειά τους περισσότερες θέσεις ἔξατμισεως (2,4 καὶ 6). Ἀκόμη ὑπάρχουν ἡλεκτρικά άτμολουτρα ἐφοδιασμένα μέ θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή (παράγρ. 6.3), μέ τόν όποιο μπορούμε νά ρυθμίσουμε σέ ἐπιθυμητό σταθερό σημείο τή θερμοκρασία τοῦ νεροῦ ἀπό 20° C ὥς 100° C. Αύτά χρησιμοποιοῦνται κυρίως γιά τήν ἔξατμιση διαλυμάτων σέ δργανικούς διαλύτες (αιθέρα, χλωροφόρμιο κλπ.) πού ἔχουν σ.ζ. σημαντικά κατώτερο ἀπό τό σ.ζ. τοῦ νεροῦ τούς 100°C).

7.3 Ἐλαιόλουτρο.

Γιά τή θέρμανση ύλικών ἡ καὶ ἔξατμιση όρισμένων διαλυμάτων σέ θερμοκρασία μεγαλύτερη ἀπό τούς 100° C χρησιμοποιοῦνται τά Ἐλαιόλουτρα. Αύτά στήν ἀπλούστερη μορφή τους είναι κάψες πορσελάνης ἡ καὶ μεταλλικές, πού περιέχουν κατά τά 3/4 τοῦ ὅγκου τους ὀρυκτέλαιο. Τό δοχεῖο πού περιέχει τό ύλικό πού θέλομε νά θερμάνομε βυθίζεται μέσα στό ἔλαιο μέχρις ἓνα σημείο λίγο ψηλότερα ἀπό τόν πυθμένα του, τό δέ δοχεῖο πού περιέχει τό ἔλαιο θερμαίνεται ἀπό κάτω μέ όποιονδήποτε τρόπο (είτε μέ φλόγα είτε μέ ἡλεκτρική πλάκα). Ή θερμοκρασία τοῦ ἔλαιολουτρου παρακολουθείται μέ θερμόμετρο πού είναι στηριγμένο κατάλληλα, ὥστε ἡ λεκάνη τοῦ ὑδράργυρου τοῦ θερμομέτρου νά βυθίζεται μέσα στό ἔλαιο.

Μέ τά ἔλαιολουτρά ἡ μέγιστη θερμοκρασία θερμάνσεως δέν μπορεῖ νά ὑπερβεῖ τό σημείο, κατά τό όποιο τό ὀρυκτέλαιο ἀναπτύσσει ἀτμούς πού ἀναφλέγονται. Ή θερμοκρασία αὐτή κυμαίνεται γύρω στούς 300° C.

Ὑπάρχουν καὶ ἡλεκτρικά ἔλαιολουτρα ἐφοδιασμένα μέ θερμοστάτη καὶ θερμορρυθμιστή μέ τά γνωστά ἡδη πλεονεκτήματα.

7.4 Ἀερόλουτρο.

Αύτό ἀναφέρεται μᾶλλον στόν τρόπο θερμάνσεως παρά σέ ίδιαίτερο δργανο. Χρησιμοποιείται γιά τήν ἡπιότερη θέρμανση καὶ ἔξατμιση ύγρων μέ ψηλό σ.ζ. (πάνω ἀπό τούς 100° C, π.χ. πυκνοῦ θεικοῦ δέξεος) ἀντί τῆς κατευθείαν θερμάνσεως πάνω σέ φλόγα ἡ μέσω ἀμίαντου. Τό ἀερόλουτρο γίνεται ὡς ἔξης: Στηρίζομε κατάλληλα τό δοχεῖο μέ τό ύγρο πού θέλομε νά ἔξατμισθεῖ 1/2 ὡς 1 cm πάνω ἀπό τήν ἐπιφάνεια πλέγματος ἀμίαντου πού θερμαίνεται πάνω σέ τρίποδα μέ φλόγα λύχνου· π.χ. μεταξύ τοῦ χωνευτηρίου τοῦ στηριγμένου πάνω στά βοηθητικά δργανα πυρώσεως (σχ. 6.4α καὶ 6.4β) καὶ τῆς φλόγας λύχνου μπορεῖ νά παρεμβληθεῖ τρίποδας μέ πλέγμα, τό όποιο βρίσκεται σέ ἀπόσταση 1/2 ὡς 1 cm ἀπό τόν πυθμένα τοῦ χωνευτηρίου. Ἔται ἡ θέρμανση γίνεται δχι κατευθείαν μέ τή φλόγα ἀλλά μέσω τοῦ θερμαινόμενου ἀέρα μεταξύ πλέγματος καὶ χωνευτηρίου, καὶ είναι πολύ ἡπιότερη.

Με τό άερόλουτρο έπιτυγχάνεται τό ίδιο περίπου άποτέλεσμα δπως και στό έλαιόλουτρο. Τό έλαιόλουτρο δημιουργείται ότι τά χημικά δργανα σφραγούνται σε έπαφή με τό όρυκτέλαιο πράγμα πού είναι άνεπιθύμητο γιά τήν έκτέλεση όρισμένων διεργασιών δπως π.χ. στίς περισσότερες χημικές άναλύσεις.

7.5 Άμμόλουτρο.

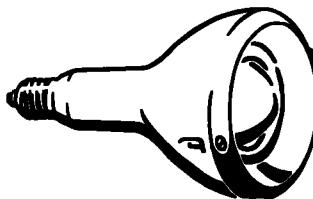
"Άλλος τρόπος θερμάνσεως σε άκρη ψηλότερες θερμοκρασίες, είναι ή θέρμανση σε άμμόλουτρο. Με τόν τρόπο αύτό έπιτυγχάνεται πολύ περισσότερο δημιόμορφη θέρμανση παρά τήν χρησιμοποίηση κατευθείαν φλόγας¹.

Τόσο ή συγκρότηση δσο και ή λειτουργία τού άμμόλουτρου είναι ή ίδια άκριβώς δπως τού έλαιόλουτρου (παράγρ. 7.3), με τή διαφορά ότι τό όρυκτέλαιο έδω άντικαθίσταται με άμμο. Και έδω ή θέρμανση μπορεί νά γίνει και με φλόγα και με πλάκα ήλεκτρική. Ή παρακολούθηση τής θερμοκρασίας έπιτυγχάνεται με θερμόμετρο, τού όποιου ή λεκάνη τού ύδραργυρου βυθίζεται στήν άμμο σε σημείο κοντά στό θερμαινόμενο δοχείο. Ή θερμοκρασία στά άμμόλουτρα μπορεί νά ύπερβει τούς 300° C. Χρησιμοποιούνται κυρίως γιά θέρμανση ή και έξαχνωση στερεῶν ύλικῶν.

7.6 Έξατμιση με ύπέρυθρη άκτινοβολία.

"Ενας διαφορετικός τρόπος έξατμίσεως διαλυμάτων είναι ή χρήση λυχνιῶν πού έκπέμπουν φῶς πλούσιο σε ύπέρυθρες άκτινες, οι όποιες δπως γνωρίζομε άπό τή Φυσική, παρέχουν μεγάλη θερμότητα.

Οι λυχνίες αύτές είτε είναι κλεισμένες σε είδικό δεύμαχο περίβλημα (σχ. 7.6) είτε έχουν μορφή κύλινδρου με μεγάλη σχετικά διάμετρο και μικρό ύψος και



Σχ. 7.6.
Λυχνία ύπέρυθρης άκτινοβολίας.

περιβάλλονται έξωτερικά με λειωμένο χαλαζία. "Ετσι γίνονται άπρόσβλητες άπό τούς άτμους τῶν έξατμιζομένων δέξιων. Είναι άπαραίτητο νά παρουσιάζουν τήν άντοχή αύτή έναντι τῶν δέξιων, γιατί κατά τή χρήση τους τοποθετούνται συνήθως

1. Αύτό είναι καταφανές προκειμένου γιά δοχεία με μεγάλο πυθμένα, όπότε είναι σχεδόν άδύνατη ή δημιόμορφη θέρμανσή τους με φλόγα.

πάνω ἀκριβῶς ἀπό τά δοχεῖα πού περιέχουν τά διαλύματα πού θέλομε νά ἔξατμισθοῦν. Ἡ ἔξατμιση μέ τή λυχνία αύτή γίνεται ήπια, είναι δέ πολύ πιό γρήγορη ἀπ' δσο μέ τό ἀτμόλουτρο.

Οι λυχνίες αύτές είναι κατάλληλες γιά ἔξατμιση όποιασδήποτε φύσεως διαλυμάτων, πλήν ἐκείνων, πού περιέχουν ύδροφθορικό δξύ, τό όποιο προσβάλλει τό χαλαζία δπως καί τό γυαλί (παράγρ. 2.2).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΞΗΡΑΝΣΗ

8.1 Γενικά.

Τά διάφορα ύλικά σώματα γενικά, είναι δυνατόν νά συγκρατοῦν στή μάζα τους μικρή σχετικά ποσότητα νεροῦ, τό όποιο καλείται ύγροσκοπικό νερό ή ύγρασία¹. Τό συγκρατούμενο ποσοστό ύγρασίας ποικίλλει, είναι δημιούργημα μικρό και δέν είναι έκ πρώτης δψεως φανερό.

’Από τά διάφορα ύλικά σώματα τά στερεά μποροῦν νά συγκρατήσουν τό μεγαλύτερο ποσοστό ύγρασίας, μερικές φορές μέχρι και 30% (βεβαίως, δταν γίνεται λόγος γιά τήν ύγρασία, δέν εννοοῦμε περιπτώσεις, όπου τό νερό είναι τόσο πολύ, ώστε τό ύλικό νά έχει μορφή πολτού). Πολύ μικρότερο ποσοστό ύγρασίας συγκρατοῦν τά ύγρα, τά όποια δέν άναμμγνύονται μέ τό νερό, ένω τά άέρια μποροῦν νά περιλαμβάνουν και ποσοστό ύγρασίας μέ τή μορφή ύδρατμῶν.

Στίς χημικές διεργασίες είναι δυνατόν νά χρειασθεί ή ξήρανση, δηλαδή ή άπομάκρυνση τής ύγρασίας άπό ύλικά σώματα και τών φυσικών καταστάσεων. Συνηθέστερα δημιούργημα έχειται ή ξήρανση τών στερεών σωμάτων.

8.2 Ξήρανση στερεών σωμάτων. Πυριατήριο.

”Οπως άναφέραμε (παράγρ. 6.5), τά στερά σώματα δταν θερμανθοῦν σέ θερμοκρασία λίγο άνωτερη άπό τούς 100° C, πού είναι τό σ.ζ. τοῦ νεροῦ άπαλλάσσονται άπό τήν ύγρασία γιατί τό ύγροσκοπικό νερό έξατμιζεται. Ή θερμοκρασία πού άπαιτείται γιαυτό είναι 105° C ώς 110° C, ό δέ χρόνος, πού πρέπει νά παραμείνει ένα στερεό ύλικό στή θερμοκρασία αύτή γιά νά άπαλλαγει τελείως άπό τήν ύγρασία ποικίλλει. Ό χρόνος αύτός έξαρτάται άπό τό ποσοστό τής ύγρασίας τοῦ σώματος, άπό τό μέγεθος και τήν ύφη τών κόκκων του, άπό τό συνολικό βάρος τοῦ στερεού και τέλος άπό τή μορφή τοῦ δοχείου, στό όποιο βρίσκεται. ”Οσο μικρότερο είναι τό ποσοστό ύγρασίας ένός σώματος, οι κόκκοι, τό βάρος του, και δσο, τέλος, σέ μεγαλύτερη έπιφάνεια και μικρό υψος κατανεμηθεί τό ύλικό πού πρέπει νά ξηράνομε τόσο λιγότερος χρόνος άπαιτείται.

’Ακόμη και ή ύφη τών ύλικών έπηρεάζει τό χρόνο ξηράνσεως, π.χ. γιά τήν

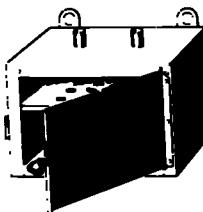
1. Υπενθυμίζομε τή γνωστή άπό τή χημεία διάκριση μεταξύ 1) ύγροσκοπικοῦ, 2) κρυσταλλικοῦ και 3) χημικώς ένωμένου νεροῦ (Παρατηρήσεις Κεφάλ. 6.5).

Εήρανση άργιλούχου χώματος χρειάζεται περισσότερος χρόνος παρά γιά τή θαλασσινή άμμο, καί ἀν άκόμη ύπαρχουν οἱ ίδιες ποσότητες καί συνθήκες πού άναφέραμε.

Ἐνδεικτικά άναφέρεται ὅτι 2 ὥς 3 g ύλικοῦ σέ λεπτή σκόνη μέσα σέ δοχείο διαμέτρου περίπου 6 cm χρειάζονται γιά τέλεια Εήρανση 1 ὥς 2 ώρες σέ θερμοκρασία 105° C ἵνα 110° C. Βεβαίως ή θέρμανση σέ ψηλότερη θερμοκρασία ἐπιταχύνει πολύ τό χρόνο τῆς Εήρανσεως. Δέν ἐπιτρέπεται δμως αὐτό, παρά στίς ἐλάχιστες περιπτώσεις, στίς ὅποιες ή αὔξηση τῆς θερμοκρασίας δέν πρόκειται νά δημιουργήσει δλλες ἀλλοιώσεις, δπως ἀπώλεια κρυσταλλικοῦ νεροῦ κλπ. (παράγρ. 6.5).

Ὀποιοδήποτε δοχεῖο, πού παρουσιάζει μεγάλη διάμετρο σχετικά μέ τό ύψος του, δπως κάψες, κρυσταλλωτήρια κ.ἄ., μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ γιά νά τοποθετήσομε τό ύλικό πού θέλομε νά Εηράνομε. Τά καταλληλότερα δμως σκεύη είναι τά φιαλίδια ζυγίσεως, γιατί, μετά τήν Εήρανση, είναι δυνατόν νά κλεισθοῦν καλά μέ τό πῶμα τους ἔτσι, ώστε τό ύλικό νά μήν ἔχει τόν κίνδυνο νά ύγρανθεῖ ξανά.

Γιά τήν Εήρανση τῶν στερεων χρησιμοποιούνται εἰδικά δργανα, τα ὅποια λέγονται πυριατήρια. Στήν ἀπλούστερη μορφή τους (τά παλαιότερα) ἀποτελούνται ἀπό ἓνα μικρό μεταλλικό θάλαμο μέ πλευρική θυρίδα, ὁ ὅποιος φέρει ἐσωτερικῶς διάτρητο ἔλασμα πάνω στό ὅποιο τοποθετούνται τά δοχεῖα μέ τά ύλικά πού θέλομε νά Εηράνομε (σχ. 8.2a). Τά πυριατήρια αύτά φέρουν στό ἐπάνω μέρος δύο τρύπες στή μία ἀπό τίς ὅποιες προσαρμόζομε θερμόμετρο¹ γιά νά παρακολουθούμε τή



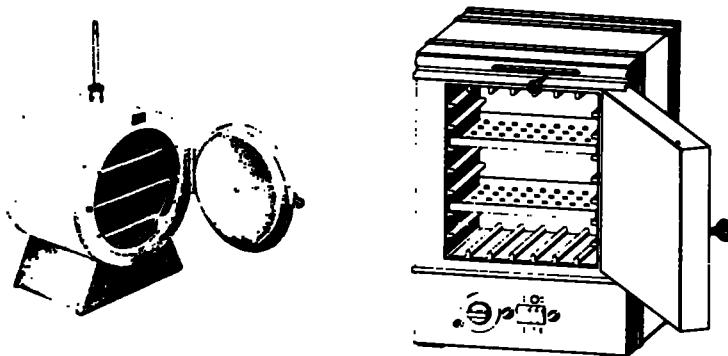
Σχ. 8.2a.
Πυριατήριο θερμαινόμενο μέ φλόγα.

Θερμοκρασία ἐνώ ἀπό τήν ἀλλή ἔξερχονται οἱ ύδρατμοι πού ἐκλύονται. Τά πυριατήρια αύτά θερμαίνονται ἀπό κάτω μέ λύχνο, ἔχουν δμως σήμερα σχεδόν ἐγκαταλειφθεῖ γιατί ή χρήση τους παρουσιάζει πολλές δμσκολίες ώς πρός τή ρύθμιση τῆς φλόγας, ή ὅποια πρέπει νά διατηρεῖ σταθερή στό δργανο τήν ἐπιθυμητή θερμοκρασία. Συνεχεῖς π.χ. καί μεγάλες μεταβολές τῆς πιέσεως τοῦ φωταερίου, οἱ ὅποιες παρουσιάζονται σέ πολύ σύντομα χρονικά διαστήματα, ἔχουν ώς ἀποτέλεσμα τή μεταβολή τοῦ δγκου καί τῆς θερμοκρασίας τῆς φλόγας. "Ετοι είναι ἀπαραίτητο νά παρακολουθεῖται συνεχῶς ή θερμοκρασία αύτῶν τῶν πυριατ-

1. Ἡ προσαρμογή τοῦ θερμόμετρου γίνεται ἔτσι, ώστε ἡ λεκάνη ύδραργυρου δταν βυθίζεται στό πυριατήριο νά μήν ἐφάπτεται σέ μεταλλικό μέρος τοῦ δργάνου, γιατί τότε μόνο δείχνει τήν ἀκριβή θερμοκρασία τοῦ ἐσωτερικοῦ χώρου.

ρίων, γιατί διαφορετικά οι μεγάλες διακυμάνσεις τής θερμοκρασίας θά προκαλέσουν πιθανώς τήν άλλοιώση τοῦ ύλικοῦ.

Τά σύγχρονα πυριατήρια θερμαίνονται μέ τηλεκτρική άντισταση καί είναι



Σχ. 8.2β.
Τηλεκτρικά πυριατήρια.

έφοδιασμένα μέ θερμοστάτη — θερμορρυθμιστή (παράγρ. 6.3) μέ κλίμακα θερμοκρασίας, άπό τή συνηθισμένη 20°C έως περίπου 200°C (σχ. 8.2β). Είναι άπό τά πιό χρήσιμα καί εύχρηστα δργανα τοῦ έργαστηρίου πού δέν άπαιτούν άλλη φροντίδα πλήν τής συνδέσεώς τους μέ τό ήλεκτρικό ρεύμα. Διατηροῦν τή θερμοκρασία τους σταθερή χωρίς χρονικό περιορισμό καί σέ σημείο, τό δοποίο καθορίζεται μέ τό σχετικό δείκτη τοῦ θερμορρυθμιστῆ.

8.3 Ξηραντήρας.

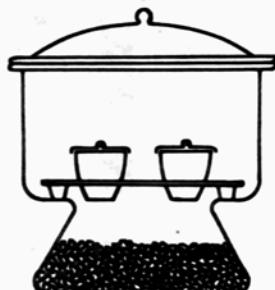
Ο άτμοσφαιρικός άέρας περιέχει πάντοτε ένα κυμαινόμενο ποσό ύγρασίας. "Όταν ένα σώμα ξηρό έλθει σ' έπαφή μέ τόν άτμοσφαιρικό άέρα, προσλαμβάνει ύγρασία, έως δτου αύτή έξισωθεί πρός τήν ύγρασία τοῦ περιβάλλοντος. Γιαυτό γιά νά μήν προσλάβουν ύγρασία τά ύλικά πού έχουν πυρωθεί ή ξηραθεί σέ πυριατήριο τά τοποθετούμε μέσα σέ ειδικά δργανα, τούς ξηραντήρες.

Οι ξηραντήρες (σχ. 8.3α) είναι γυάλινα σκεύη μέ μεγάλη σχετικά χωρητικότητα, τά δοποία χωρίζονται όριζοντιώς σέ δύο τμήματα μέ μία διάτρητη πλάκα άπό πορσελάνη πού τοποθετείται στό σημείο δπου εύρύνονται [σχ. 8.3β(α) ή (β)]. Στό κάτω μέρος τοποθετείται ύλικό άπ' αύτά πού έχουν τήν τάση νά άπορροφούν ύγρασία, δηλαδή ένα ξηραντικό μέσο.

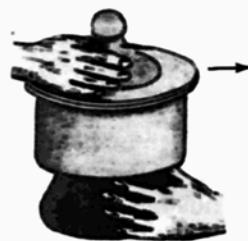
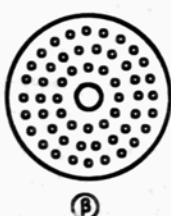
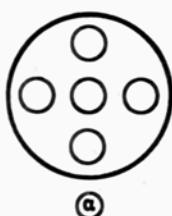
Τό πώμα τοῦ ξηραντήρα, τό δοποίο καλύπτει τό έπάνω μέρος του έχει τά χείλη του έσμυρισμένα καί έται έφαρμόζει άεροστεγώς. Τά έσμυρισμένα χείλη τοῦ ξηραντήρα έπαλείφονται μέ λεπτότατο στρῶμα βαζελίνης, ή δοποία καθιστά καί τό κλείσιμο τοῦ ξηραντήρα τέλειο, άλλα καί τό άνοιγμα διευκολύνεται πολύ μέ τήν όλισθηση τοῦ πώματος, δπως δείχνει τό σχήμα 8.3γ. Κατ' αύτόν τόν τρόπο ό έπάνω

χῶρος τοῦ ξηραντήρα είναι σχετικά ξηρός¹, ἐφ' ὅσον τὸ ξηραντικό ύλικό βρίσκεται σὲ καλή κατάσταση καὶ ἔξακολουθεῖ νά ἔχει τὴν τάση ἀπορροφήσεως τῆς ύγρασίας.

'Η πλάκα τοῦ σχήματος 8.3β(α) ἔχει τρύπες μέδιαμετρο τόση, ὥστε μέσα σ' αὐτές νά τοποθετοῦνται μέδιασφάλεια χωνευτήρια, ἐνώ ἡ πλάκα (β) μέ τίς μικρές τρύπες μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ γιά ὁποιοδήποτε ἄλλο χημικό σκεῦος, ὅπως φιαλίδια ζυγίσεως κ.ἄ.



Σχ. 8.3α.
Ξηραντήρας.



Σχ. 8.3β.
Πλάκες πορσελάνης γιά ξηραντήρες.

Σχ. 8.3γ.
Ἐκπωματισμός ξηραντήρα.

Γιά τὴν καλή χρήση τοῦ ξηραντήρα πρέπει νά τονισθοῦν τά ἔξης τρία σημεῖα:

- 1) Τό ἀνοιγμα τοῦ ξηραντήρα, ὅπως εἴπαμε ἐπιτυγχάνεται εύκολα καὶ ἀκίνδυνα γιά τὸν ξηραντήρα μόνο μέ δίλασθηση (σχ. 8.3γ).
- 2) Ἡ μεταφορά τοῦ ξηραντήρα σέ διάφορες θέσεις γίνεται μέ ἀσφάλεια, ὅταν τὸν κρατήσομε καὶ μέ τὰ δύο χέρια ἀπό τὰ χείλη πού ἔχουν μαζύ μέ τὰ χείλη τοῦ πώματός του.
- 3) "Οταν τοποθετήσομε μέσα στὸν ξηραντήρα διάπυρο ἢ καὶ ἀπλῶς θερμό ἀντικείμενο (ώς π.χ. χωνευτήριο μετά τὴν πύρωσή του), ὁ ἀέρας πού είναι μέσα στὸν ξηραντήρα θερμαίνεται καὶ διαστέλλεται. Γιαύτο κατά τὴν πρώτη στιγμή τῆς τοποθετήσεως τοῦ θερμοῦ ἀντικειμένου ὁ ἀέρας τείνει νά φύγει ἀπό τὸν ξηραντή-

1. Πρέπει νά σημειωθεῖ ὅτι μετά ἀπό κάθε ἀνοιγμα τοῦ ξηραντήρα κατά τὴ χρήση του, εἰσέρχεται σ' αὐτὸν ἀπό τὸ περιβάλλον καὶ ποσοστό ύγρασίας. "Οταν ἡ ύγρασία τοῦ περιβάλλοντος είναι ἀρκετή, ὑπολογίζεται ὅτι ἡ ἀπορρόφηση ἀπό τὸ ξηραντικό μέσο τῆς ύγρασίας πού εἰσέρχεται στὸν ξηραντήρα κατά τὸ ἀνοιγμά του, ἀπαιτεῖ περίπου μία ὥρα.

ρα, καί έάν δέν δοθεῖ προσοχή, ύπάρχει πιθανότητα ν' ἀποσπασθεῖ τό πῶμα καί νά σπάσει. Γιά νά ἀποφύγομε αύτό τό ἐνδεχόμενο πρέπει νά διευκολύνομε τήν ἔξοδο τοῦ θερμαινόμενου ἀέρα ἀπό τόν ξηραντήρα. "Ετοι στήν ἀρχῇ δέν κλείνομε τελείως τό πῶμα ἀλλά ἀφήνομε γιά λίγα δευτερόλεπτα ἵνα μικρό ἀνοιγμα, μέχρις δου παύσει ή ὑπερπίεση τοῦ ἀέρα μέσα στόν ξηραντήρα. Ἀντίθετα κατά τήν ψύξη δημιουργεῖται ὑπερπίεση τοῦ ἀέρα μέσα στόν ξηραντήρα καί ἀπαιτεῖται προσοχή δταν τόν ἀνοιγόμε μετά τήν ψύξη. Γιατί κατά τό ἀπότομο ἀνοιγμα τοῦ ξηραντήρα ή εἰσροή τοῦ ἀέρα σ' αὐτόν, λόγω τῆς ὑποπιέσεως στό ἐσωτερικό είναι τόσο βίαιη, ώστε πολλές φορές τά ύλικά πού είναι μέσα στά χωνευτήρια νά παρασύρονται ἔξω ἀπ' αύτά καί νά καλύπτουν δλο τό χώρο τοῦ ξηραντήρα. Γιά νά ἀποφευχθεῖ αύτό πρέπει νά ἀνοιγόμε τόν ξηραντήρα πολύ σιγά, ώστε ὁ ἀέρας νά εἰσέλθει δσο γίνεται πιό ήρεμα. Ἐπίσης ὅπωσδήποτε πρέπει τά χωνευτήρια πού τοποθετοῦνται στόν ξηραντήρα μετά τήν πύρωση νά είναι πάντοτε κλεισμένα μέ τό πῶμα τους.

Ξηραντικά μέσα.

‘Ως ξηραντικά μέσα γιά τούς ξηραντήρες χρησιμοποιοῦνται χημικές ἐνώσεις δύο κατηγοριῶν:

- 1) Ἔνώσεις πού ἀπορροφοῦν καί συγκρατοῦν ἀπλῶς στή μάζα τους τό νερό.
- 2) Ἀνυδρες ἐνώσεις, πού ἀπορροφοῦν τήν ύγρασία γιατί ἔχουν τήν τάση νά σχηματίζουν ἔνυδρες κρυσταλλικές ἐνώσεις (παράγρ. 6.5).

Στήν πρώτη κατηγορία ἀνήκουν κυρίως ἡ πηκτή πυριτικοῦ ὀξέος (*silica gel*)¹, τό πυκνό θειικό ὀξύ καί ἡ ἐνεργοποιημένη ἀλουμίνα. Στή δεύτερη κατηγορία τό ἔνυδρο λειωμένο χλωριοῦχο ἀσβέστιο², ὁ ἔνυδρος γύψος (σικόν)³ καί ἡ νατράσβεστος. ‘Η τελευταία είναι μίγμα ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου καί κεκαυμένης ἀσβέστου (NaOH καί CaO), ἀπορροφᾶ δέ πλήν τῆς ύγρασίας καί τό διοξείδιο τοῦ ἄνθρακα.

Κάθε ξηραντικό μέσο χαρακτηρίζεται ἀπό τό βαθμό ξηράνσεως πού ἐπιτυγχάνει στό χώρο τοῦ ξηραντήρα καί ἀπό τό βάρος τῆς ύγρασίας, πού μπορεῖ νά ἀπορροφήσει 1 g ἀπ' αὐτό. Τά ξηραντικά μέσα τῆς πρώτης κατηγορίας ἐπιτυγχάνουν τήν ξήρανση τοῦ χώρου σέ μεγαλύτερο βαθμό, ἀπορροφοῦν δμως μικρότερο βάρος ύγρασίας.

Τά περισσότερα ξηραντικά μέσα ἔχουν χρῶμα λευκό. ‘Ορισμένα κυρίως τό κολλοειδές πυριτικό ὀξύ καί τό ἔνυδρο θειικό ἀσβέστιο, χρωματίζονται κυανοπράσινα μέ τήν προσθήκη ἀνύδρων ἀλάτων κοβαλτίου πού ἔχουν ἀπό τό χρῶμα. Μέ τήν ἀπορρόφηση ύγρασίας τό ἀλας τοῦ κοβαλτίου ἔνυδατώνεται (προσλαμβάνει μόρια νεροῦ γιά τό σχηματισμό ἔνυδρου κρυσταλλικοῦ ἀλατος), ὅπότε τό χρῶμα του γίνεται ρόδινο. ‘Η ἀλλαγή τοῦ χρωματισμοῦ ἀποτελεῖ ἐνδειξη ὅτι τό ξηραντικό μέσο κοντεύει νά κορεσθεῖ ἀπό ύγρασία καί ὅτι πρέπει νά ἀντικατασταθεῖ. Τό κορεσμένο ξηραντικό ύλικό μπορεῖ νά ἀποβάλει τήν ύγρασία καί νά χρησιμοποιηθεῖ πάλι. Γιά νά γίνει αύτό, τό ξηραίνομε σέ πυριατήριο σέ 130° C ἥως 150° C, μέχρις δου μέ τήν ἀφυδάτωση τοῦ ἀλατος τοῦ κοβαλτίου ξαναποκτήσει τό κυανοπράσινο χρῶμα.

Γιά τό χλωριοῦχο ἀσβέστιο ἐνδειξη ὅτι ἔχει κορεσθεῖ καί ὅτι πρέπει νά

1. Κολλοειδές πυριτικό ὀξύ.

2. CaCl_2 .

3. CaSO_4 .

άντικασταθεί είναι όταν άρχισει νά διαρρέει¹ σάν πυκνόρευστο ύγρο, λόγω άπορροφήσεως ύγρασίας. Τό ξηραντικό αύτό μέσο δέν άναγεννᾶται, άλλα άχρηστεύεται καί άντικαθίσταται μέ νέο (άνυδρο).

Πολύ ίσχυρότερο ξηραντικό (ή άφυδραντικό) είναι τό πεντοξείδιο του φωσφόρου. Αύτό χρησιμοποιείται σπανιότερα, άφού άναμειχθεί μέ ίνες άμιαντου.

Η ξηρανση ένός ύλικου μπορεί έπισης νά γίνει άν τό έκπλύνομε διαδοχικά πρώτα μέ καθαρό οινόπνευμα καί κατόπιν μέ κοινό αιθέρα, καί υστερα τό άφήσομε σέ ξηρό χώρο (χωρίς καμιά θέρμανση). Τότε ο αιθέρας, μέ τόν όποιο έχει διαποτισθεί τό ύλικό, έπειδή έχει χαμηλό σ.ζ. (35°C), έξατμιζεται καί τό ύλικό άπομένει ξηρό, γιατί τό μέν οινόπνευμα παρασύρει τήν ύγρασία του καί ο αιθέρας τό οινόπνευμα.

Προϋπόθεση βέβαια γιά τή χρήση τής μεθόδου αύτης είναι άν τό ύλικό πρέπει νά είναι άδιάλυτο στό οινόπνευμα καί στόν αιθέρα.

8.4 Ξηρανση ύγρων καί άερίων.

Η ξηρανση όρισμένων ύγρων πού δέν άναμειγνύονται μέ τό νερό, άλλα συγκρατοῦν μερικές φορές μικρές ποσότητές του, έπιτυγχάνεται μέ τά ξηραντικά μέσα πού άναφέραμε² ύπό τήν προϋπόθεση άντα δέν διαλύονται άπό τά ύγρα πού θέλομε νά ξηράνομε. Κατά κανόνα η ξηρανση τών ύγρων αύτών έπιτυγχάνεται άν τά άναταράξομε μαζύ μέ τό κατάλληλο ξηραντικό μέσο (Πίνακας 8.4.1) καί άφήσομε τό ξηραντικό νά δεσμεύσει τήν ύγρασία. Κατόπιν τό ξηραντικό μέσο άπομακρύνεται καί τό ύγρο, άν χρειάζεται, καθαρίζεται μέ τόν κατάλληλο κάθε φορά τρόπο.

Τό πυκνό θειικό δέν τό άνυδρο χλωριούχο άσβέστιο είναι τά συνηθέστερα άφυδραντικά μέσα γιά τήν ξηρανση τών άερίων. Διά νά ξηράνομε πυκνό θειικό δέν χρησιμοποιούμε τήν πλυντρίδα άερίων (σχ. 8.4a). Τό άεριο διαβιβάζεται μέ τό σωλήνα α καί άναγκάζεται έτσι νά διέλθει μέ τή μορφή φυσαλίδων μέσα άπό τό πυκνό θειικό δέν, πού βρίσκεται στό κάτω μέρος τής πλυντρίδας. Τέλος έξερχεται τό άεριο άπό τό β άπαλλαγμένο άπό τήν ύγρασία τήν όποια συγκρατεί τό θειικό δέν. Η πλυντρίδα τών άερίων (σχ. 8.4a) δέν χρησιμοποιείται μόνο γιά τή δέσμευση τής ύγρασίας τών άερίων, άλλα, όπως θά άναφερθεί πάρα κάτω, καί σέ πολλές άλλες περιπτώσεις, όπου έπιδιώκεται ή άπαλλαγή άερίων άπό άλλα άερια, μέ τά όποια είναι άναμειγμένα. Βεβαίως τότε, άντι τού θειικού δένος τοποθετείται τό κατάλληλο ύγρο γιά τή δέσμευση τού άνεπιθύμητου άερίου.

Γιά τήν ξηρανση τών άερίων μέ χλωριούχο άσβέστιο χρησιμοποιούνται ύοειδείς

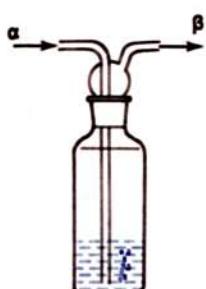
1. Σέ όρισμένες ένώσεις, όπως στά ύδροξείδια τών άλκαλίων (ΚΟΗ, ΝαΟΗ), τό χλωριούχο άσβέστιο (CaCl₂) τό χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl₂) κ.ά. είναι τόσο μεγάλη ή τάση προσλήψεως ύγρασίας, ώστε τά στερεά αύτά σώματα λίγο-λίγο ύγραινονται καί διαρρέουν μέ τελικό άποτέλεσμα τό σχηματισμό διαλύματος.

2. "Ενα άλλο ξηραντικό μέσο που χρησιμοποιείται μερικές φορές είναι ο άνυδρος θειικός χαλκός (CuSO₄).

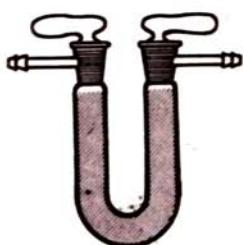
σωλήνες ή ειδικοί πύργοι πού περιέχουν τό ξηραντικό μέσο (σχ. 8.4β και 8.4γ), μέσα από τους όποιους άναγκάζεται νά διέλθει τό άεριο πού θέλομε νά ξηράνομε.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4.1.
Ξηραντικά μέσα σργανικών διαλυτών

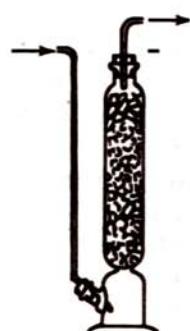
'Οργανικός διαλύτης	Μέσο ξηράνσεως
'Ακετόνη (άσετόν)	"Ανυδρο χλωριούχο άσβεστιο, CaCl_2
Οινόπνευμα	'Οξειδιο τοῦ άσβεστιου CaO
Αιθέρας (κοινός)	"Ανυδρο χλωριούχο άσβεστιο, CaCl_2
Βενζόλιο	"Ανυδρο χλωριούχο άσβεστιο, CaCl_2
'Οξικό δέιν	'Απόσταξη
Γλυκερίνη	Θέρμανση σέ 180° C
Μεθυλικό πνεῦμα (μεθανόλη)	'Οξειδιο τοῦ άσβεστιου, CaO
Τετραχλωριούχος ανθρακας	"Ανυδρο χλωριούχο άσβεστιο, CaCl_2



Σχ. 8.4α.
Πλυντρίδα άεριών.



Σχ. 8.4β.
'Υσειδής σωλήνας άεριών.



Σχ. 8.4γ.
Πύργος ξηράνσεως άεριών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

9.1 Γενικά.

Τά διάφορα ύγρα έχουν τήν ίδιότητα νά διαλύουν μέσα στή μάζα τους όρισμένα σώματα, π.χ. ποσότητα κοινής ζάχαρης διαλύεται μέσα στό νερό· τό ίδιο συμβαίνει και μέ τό κοινό μαγειρικό άλατι (NaCl). Τά προϊόντα πού σχηματίζονται άπό τή διάλυση τών σωμάτων μέσα σέ ύγρο καλούνται **διαλύματα**, ένω τά ύγρα, στά όποια τά σώματα αύτά διαλύονται, καλούνται **διαλύτες** ή **διαλυτικά μέσα** (παράγρ. 7.1). Τά διαλύματα χαρακτηρίζονται άπό τό διαλυτικό μέσο, π.χ. ύδατικά, άν τό διαλυτικό μέσο είναι τό νερό, οίνοπνευματικά¹, άν είναι τό οινόπνευμα, αιθερικά, άν είναι ό αιθέρας κ.ο.κ. Τό κυριότερο διαλυτικό μέσο είναι τό νερό και έπομένως τά ύδατικά διαλύματα παρουσιάζουν τό μεγαλύτερο ένδιαφέρον.

Τό βάρος τοῦ διαλυμένου σώματος (π.χ. τοῦ μαγειρικοῦ άλατιού), τό όποιο περιέχεται στή μονάδα τοῦ δύκου τοῦ διαλύματος καλείται **συγκέντρωση** τοῦ σώματος στό διάλυμα. Γιά πυκνότερα διαλύματα τό βάρος τοῦ διαλυμένου σώματος, τό όποιο περιέχεται σέ 100 μέρη βάρους² τοῦ διαλύματος, καλείται **περιεκτικότητα** (%) κατά βάρος) τοῦ διαλύματος ώς πρός τό διαλυμένο σώμα. Γιά τά άραιά διαλύματα ή περιεκτικότητά τους ώς πρός τό διαλυμένο σώμα έκφραζεται συνήθως έπι τοῖς χιλίοις (%) κατ' δύκο, δηλαδή βάρος σέ g (ή και mg) τοῦ διαλυμένου σώματος σέ δύκο διαλύματος 1000 m/ (1 L).

Τέλος, πρέπει νά τονισθεί δτι τά διαλύματα είναι όμογενή ύγρα χωρίς κανένα στερεό ή αιώρημα, τελείως διαυγή, δχι όμως ύποχρεωτικά άχρωμα. Τό χρώμα τους στά ύδατικά διαλύματα έχαρτάται άπό τό διαλυμένο σώμα.

9.2 Παρασκευή διαλυμάτων.

Γιά νά παρασκευάσομε ένα διάλυμα, διαλύσιμε όρισμένη ζυγισμένη ποσότητα

-
1. Τά οίνοπνευματικά λέγονται και άλκοολικά, γιατί τό οίνόπνευμα λέγεται και άλκοολη αιθυλική.
 2. Σέ μερικές περιπτώσεις ή περιεκτικότητα άναφέρεται δχι σέ βάρος (δηλ. βάρος διαλυμένου σώματος σέ 100 μέρη βάρους διαλύματος), άλλα σέ δύκο διαλύματος, δηλαδή είναι τότε τό βάρος τοῦ διαλυμένου σώματος σέ 100 δύκους διαλύματος. Δέν γίνεται όμως ούγχυση, γιατί δπου χρησιμοποιείται, δηλώνεται ώς περιεκτικότητα «κατ' δύκο».

τοῦ στερεοῦ πού θέλομε νά διαλύσουμε μέσα σέ νερό ή άλλο διαλυτικό μέσο έτσι, ώστε τό τελικό διάλυμα νά έχει τόν δύκο πού θά έχουμε προκαθορίσει. Γιά νά γίνει αύτό διαλύσουμε τό σώμα σέ δύκο διαλύτη λίγο μικρότερο άπό τόν προκαθορισμένο και κατόπιν συμπληρώνομε τό διάλυμα μέ διαλύτη μέχρι νά φθάσει στόν δύκο πού θέλομε.

Στίς περισσότερες δημως περιπτώσεις (έκτός άπό τά διαλύματα, πού χρησιμοποιούνται στίς δύκομετρικές άναλύσεις) άκολουθούμε άπλούστερο τρόπο γιά τήν παρασκευή διαλυμάτων: Τήν όρισμένη ζυγισμένη ποσότητα στερεοῦ τή διαλύσουμε σέ τόσο δύκο ύγρου διαλύτη, δοσος είναι ο προκαθορισμένος δύκος, πού πρέπει νά έχει τό διάλυμα. "Έτσι τό διάλυμα πού σχηματίζεται είναι έλαχιστα πιό άραιό άπό τό άναμενόμενο (ιδίως γιά τά σχετικώς πικνότερα διαλύματα), γιατί κατά τή διάλυση τοῦ στερεοῦ σώματος, ο δύκος τοῦ τελικοῦ διαλύματος είναι έλαχιστα μεγαλύτερος άπό τόν δύκο πού είχε ο διαλύτης πρίν άπό τή διάλυση. Ή έλαχιστη δημως αύτή διαφορά δέν έπηρεάζει τά άποτελέσματα τών συνηθισμένων χημικῶν διεργασιῶν.

"Η διαφορά τών δύο τρόπων παρασκευῆς διαλυμάτων γίνεται περισσότερο κατανοητή μέ παράδειγμα. "Εστω δτι ζητεῖται ή παρασκευή ύδατικοῦ διαλύματος ένδος σώματος συνολικοῦ δύκου 250 ml/ και περιεκτοκότητας 4% κατ' δύκο.

1ος τρόπος. Ζυγίζονται $4 \times 250/100 = 10$ g τοῦ σώματος, διαλύονται περίπου σέ 200 ml/νερό και κατόπιν τό διάλυμα συμπληρώνεται μέ νερό, μέχρις ότου φθάσει στόν προκαθορισμένο δύκο τών 250 ml/. Ο τρόπος αύτός είναι άπολύτως άκριβής.

2ος τρόπος. Διαλύονται κατ' εύθειάν τά 10 g τοῦ σώματος σέ νερό δύκου 250 ml/. Τό τελικό δημως διάλυμα, πού σχηματίζεται, δέν έχει δύκο 250 ml/, άλλα μεγαλύτερο, π.χ. 251,5 ml/.

"Η ποσότητα τοῦ σώματος πού κάθε φορά είναι άναγκαιά καθορίζεται άνάλογα μέ τή χρήση τοῦ διαλύματος, τό όποιο θά προκύψει και είτε ύπολογίζεται θεωρητικά είτε άπλούστερα βρίσκεται γραμμένη σέ ειδικούς πίνακες γιά κάθε χρήση. Τέτοιοι βιοηθητικοί πίνακες γιά τά συνηθέστερα διαλύματα ύπάρχουν στίς έπόμενες σελίδες τοῦ βιβλίου. Γιά τό ζύγισμα τών στερεῶν ούσιῶν άρκει συνήθως ή άκριβεια, τήν όποια παρέχει ο φαρμακευτικός ζυγός (παράγρ. 5.3).

"Ο άναγκαιος δύκος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου μετριέται μέ δύκομετρικό κύλινδρο¹ (παράγρ. 4.2), και τοποθετείται μέσα σέ ποτήρι ζέσεως άνάλογης χωρητικότητας, όπου κατόπιν προστίθεται και ή ζυγισμένη ποσότητα τοῦ σώματος πού θά διαλυθεί. "Η διάλυση τοῦ σώματος ύποβοηθείται συνήθως μέ θέρμανση. Τό ποτήρι τοποθετείται πάνω σέ πλέγμα πού βρίσκεται σέ τρίποδα και θερμαίνεται μέ μικρή φλόγα Bunsen², άφου ληφθούν δλες οι προφυλάξεις πού άναφέραμε γιά τή θέρμανση γυαλίνων άντικειμένων (παράγρ. 2.3). Κατά τή θέρμανση άναδεύομε τό ύγρο μέ γυαλίνη ράβδο³ και τό θερμαίνομε, ξώς ότου διαλυθεί τό στερεό και σχηματισθεί

1. 'Εκτός άπό τά διαλύματα πού χρησιμοποιούνται στίς δύκομετρικές άναλύσεις, τά όποια παρασκευάζονται μέσα σέ δύκομετρικές φιάλες (βλ. Β' μέρος τοῦ βιβλίου).
2. 'Εάν ο διαλύτης δέν είναι τό νερό, άλλα εϋφλεκτο όργανικό ύγρο, δπως π.χ. αιθέρας, οίνόπνευμα κ.ά., ή θέρμανση δέν πρέπει νά γίνει μέ φλόγα γιατί ύπάρχει κίνδυνος άναφλέξεως, άλλα μέ άτμολουτρο θερμαίνόμενο μέ ήλεκτρισμό.
3. Κατά τήν άναδευση διαλυμάτων μέ γυαλίνη ράβδο πρέπει νά φροντίζομε, ώστε η ράβδος νά μήν κτυπά τά έσωτερικά τοιχώματα τοῦ ποτηριού, γιατί και άν άκόμη δέν σπάσει, πάντως χαράσσεται η έσωτερική του έπιφάνεια και έτσι τό ποτήρι άχρηστεύεται, γιά όρισμένες τουλάχιστον έργασίες, δπως π.χ. οι ποσοτικές άναλύσεις.

διαγές διάλυμα, τό όποιο άφοϋ ψυχθεῖ μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ.

Μερικά σώματα έχουν τόσο μεγάλη τάση νά διαλυθοῦν στό νερό ώστε διαλύονται άμεσως, δταν έλθουν σ' έπαφή μαζύ του, καί έτσι ή θέρμανση καταντά περιττή.

'Η διάλυση ύγρων άντιδραστηρίων σέ νερό, δπως συμβαίνει π.χ. κατά τήν παρασκευή άραιών δξέων άπό πυκνά διαλύματά τους, δέν είναι τίποτε άλλο παρά άπλη άραιώση τών διαλυμάτων τών πυκνών δξέων μέ τήν προσθήκη άπεσταγμένου νερού.

Γιά τό σκοπό αύτό καθορίζεται πάλι, είτε θεωρητικά είτε άπό πίνακες, ό δγκος τού διαλύματος τού πυκνού δξέος, πού τόν μετράμε μέ κύλινδρο καί τόν άραιώνομε μέ άπεσταγμένο νερό¹, ένω συγχρόνως άναδεύομε, έως έτου τό διάλυμα καταλάβει τόν προκαθορισμένο τελικό δγκο του. Κατά τήν άραιώση τών πυκνών διαλυμάτων τών δξέων προκαλείται άνυψωση τής θερμοκρασίας τών παρασκευαζομένων άραιών διαλυμάτων, όπότε ό δγκος τους διαστέλλεται, ώστε μετά τήν ψύξη ό δγκος τους νά είναι λίγο μικρότερος. Αύτό συμβαίνει γιατί ή μέτρηση τού δγκου γίνεται ένω τό διάλυμα είναι θερμό καί έτσι μετά τήν ψύξη συστέλλεται καί καταλαμβάνει μικρότερο δγκο. Στίς περισσότερες περιπτώσεις τό μικρό αύτό σφάλμα δέν ένοχλει κατά τίς έργασίες καί δέν λαμβάνεται ύπ' δψη. Γιά νά έπιτύχομε δμως, ἀν είναι άπαραιτητο, στή συνέχεια άραιώση στόν άκριβή συνολικό δγκο, πρέπει πρώτα νά άφησομε νά ψυχθεῖ τό διάλυμα καί κατόπιν νά συμπληρώσομε τόν δγκο του προσθέτοντας άπεσταγμένο νερό μέχρι νά φθάσει στόν δγκο πού είχαμε καθορίσει άπ' τήν άρχη. 'Η νέα προσθήκη τού νερού δέν προκαλεί νέα θέρμανση τού διαλύματος, γιατί αύτό έχει ήδη προηγουμένως άραιωθεί.

α) 'Υδατικά διαλύματα.

Στά χημικά έργαστήρια χρησιμοποιούνται πιό συχνά τά ύδατικά διαλύματα. Γιά νά τά παρασκευάσομε ύπολογίζομε τήν περιεκτοκότητά τους βάσει θεωρητικών δεδομένων, άναλογα μέ τή χρήση, γιά τήν όποια προορίζονται.

Παρακάτω έξηγείται ή θεωρητική άρχη, στήν όποια βασίζεται κάθε τρόπος ύπολογισμού τής ποσότητας τήν όποια πρέπει νά χρησιμοποιήσομε άπό κάθε ούσια γιά νά παρασκευάσομε διάλυμα δγκου ένός λίτρου (1L). 'Επίσης παρατίθενται στήν παράγραφο 9.2(δ) πίνακες τής περιεκτικότητας διαλυμάτων τών πιό συνηθισμένων άντιδραστηρίων. "Ετσι ή παρασκευή τους καθίσταται εύκολη βάσει τού γενικού τρόπου, πού άναφέραμε προηγουμένως (παράγρ. 9.2).

β) Κορεσμένα διαλύματα.

Κατά τή διαδοχική προσθήκη νέας κάθε φοράς ποσότητας ένός σώματος (π.χ. κοινού μαγειρικού άλατού) σέ δρισμένη ποσότητα νερού, παρατηρείται στήν άρχη δτι τό άλατι διαλύεται συνεχῶς καί σχηματίζεται διάλυμα στό όποιο ή συγκέντρωση (παράγρ. 9.1) τού σώματος πού περιέχεται στό διάλυμα αύξανεται προοδευτικά. 'Η ίκανότητα αύτή τού νερού² νά διαλύει καί νέα συνεχῶς ποσότητα δέν είναι

-
1. 'Έξαρεση γίνεται κατά τήν άραιώση τού πυκνού θειικού δξέος, ή όποια πρέπει νά γίνεται άντιστροφώς. δηλαδή προσθέτομε πυκνό θειικό δέν σέ νερό. λίγο-λίγο άναδεύοντάς το. Διαφορετικά, δπως γνωρίζομε άπό τή Χημεία, ή άραιώση άποβαίνει πολύ έπικινδυνη λόγω έκτινάξεων.
 2. Τά ίδια φαινόμενα παρατηρούνται, δχι μόνο στό νερό άλλα καί στούς άλλους διαλύτες.

άπεριόριστη. "Οταν διαλυθεί μιά ποσότητα, πού είναι όρισμένη γιά κάθε σώμα, τό νερό, δπως καί κάθε δλλο διαλυτικό μέσο, δέν μπορεί νά διαλύσει νέα ποσότητα τού σώματος. Τό διάλυμα τότε λέγεται **κορεσμένο**.

Τό βάρος κάθε σώματος, πού βρίσκεται διαλυμένο σέ 100 g κορεσμένου διαλύματος λέγεται **διαλυτότητα** τού σώματος αύτού. Ή διαλυτότητα ένός σώματος είναι διαφορετική στά διάφορα διαλυτικά μέσα. 'Επίσης ή διαλυτότητα τών σωμάτων αύξανεται γενικά, δταν αύξανει ή θερμοκρασία τού διαλύματος.

'Από αύτά συμπεραίνομε δτι:

1) Κάθε διαλυτικό μέσο μπορεί νά διαλύσει ένα σώμα σέ όποιαδήποτε έπιθυμη-
τή άναλογία, ή όποια ομως δέν ύπερβαίνει τήν διαλυτότητά του στή θερμοκρασία,
στήν όποια γίνεται η διάλυση.

2) Τό διάλυμα παραμένει διαυγές, έφ' δσον ή περιεκτι κότητα % κατά βάρος
τού διαλυμένου σώματος δέν ύπερβαίνει τή διαλυτότητά του στή θερμοκρασία, τήν
όποια έχει τό διάλυμα.

Γιά νά κατανοήσομε καλύτερα αύτά τά δύο θά έξετάσομε ένα συγκεκριμένο
παράδειγμα: "Εστω σώμα, τού όποίου ή διαλυτότητα στό νερό σέ θερμοκρασία 70°C
είναι 18, ένω στούς 20°C είναι 10. Αύτό σημαίνει δτι κατά τό σχηματισμό 100 g
κορεσμένου διαλύματος τού σώματος αύτού στούς 70°C θά διαλυθούν 18 g τού
σώματος. 'Εάν τώρα τό διάλυμα αύτό πού είναι κορεσμένο στούς 70°C ψυχθεί στούς
20°C, τότε τό νερό δέν μπορεί νά συγκρατήσει διαλυμένα καί τά 18 g τού σώματος,
τά όποια διαλύθηκαν στούς 70°C, παρά μόνο τά 10 g¹. 'Η έπι πλέον ποσότητα,
δηλαδή 8 g, θά άποβληθεί μέσα στό διάλυμα μέ μορφή κρυστάλλων.

'Από αύτά συνάγεται ό τρόπος τής παρασκευής πραγματικά κορεσμένων
διαλυμάτων. Μέσα σέ ποτήρι ζέσεως μεγέθους άναλογου πρός τόν έπιθυμητό δγκο
τού διαλύματος, προσθέτομε τόν καθορισμένο δγκο νερού, πού τόν έχουμε
μετρήσει μέ δγκομετρικό κύλινδρο, καί ποσότητα τού σώματος πού θέλομε νά
διαλύσομε, άφού τή ζυγίσομε σέ φαρμακευτικό ζυγό.

'Η ποσότητα αύτή πρέπει νά είναι λίγο μεγαλύτερη (2 - 5 g) άπό αύτήν πού
ύπολογιζεται θεωρητικά άπό τούς πίνακες διαλυτότητας τού σώματος στούς 20°C.
Π.χ. έστω δτι θέλομε νά παρασκευάσομε 300 ml κορεσμένου διαλύματος στή
συνήθη θερμοκρασία ένός σώματος. 'Από τούς πίνακες βρίσκομε δτι ή διαλυτότητα
τού σώματος στούς 20°C είναι 10. 'Επομένως τό βάρος τού σώματος, πού πρέπει νά
προστεθεί στά 300 ml/νερού, είναι $300 \times 10/100 = 30$ (θεωρητικό) σύν 5 έπι πλέον =
35 g.

Τό ποτήρι μέ τό μίγμα νερού-στερεού τό τοποθετούμε πάνω σέ πλέγμα μέ
τρίποδα καί τό θερμαίνομε, κατά τά γνωστά, μέ μικρή φλόγα λύχνου Bunsen
άναδεύοντάς το μέ γυάλινη ράβδο, έως δτου τό στερεό σώμα διαλυθεί ή διαφορετι-
κά, παρατείνομε τή θέρμανση μέχρι νά άρχισει τό διάλυμα νά βράζει. Κατόπιν
άφήνομε τό διάλυμα νά ψυχθεί, όπότε, δπως είπαμε, τό έπι πλέον ποσό πού
διαλύθηκε μέ τή θέρμανση άποβάλλεται έκ νέου, καί τό διάλυμα πού είναι πάνω άπό
αύτό είναι κορεσμένο.

Πρέπει νά τονισθεί δτι μόνο μέ τόν τρόπο αύτό είναι βέβαιο δτι τό διάλυμα είναι
πραγματικά κορεσμένο.

1. "Οση δηλαδή είναι η διαλυτότητα τού σώματος στούς 20°C.

γ) Κορεσμένα διαλύματα άερίων.

Τά άερια συνήθως παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στό νερό και γι' αύτό συνήθως χρησιμοποιούνται ύδατικά διαλύματά τους κορεσμένα.

'Η έκλυση ένός άερίου διαλυμένου στό νερό διευκολύνεται με τή θέρμανση και τήν άνατάραξη τοῦ διαλύματος· έπομένως ή συγκράτηση τοῦ άερίου στό διάλυμα άπαιτει μικρότερη θερμοκρασία και σχετική ήρεμία τοῦ διαλύματος. Πρέπει νά σημειωθεί ότι ή διαλυτότητα τῶν άερίων στό νερό αὐξάνεται σημαντικά όταν αὐξηθεί ή πίεσή τους.

Γιά νά παρασκευάσουμε ένα κορεσμένο διάλυμα άερίου φέρνομε τό άέριο σ' έπαφή μέτο τό ύγρο, μέχρι νά κορεσθεί τό ύγρο, δηλαδή νά μήν διαλύει πιά άλλη ποσότητα άερίου. Τό άέριο διαβιβάζεται μέτο μορφή μικρῶν φυσαλίδων μέσα στή μάζα τοῦ ύγρου μέτο καμπύλο γυάλινο σωλήνα (σχ. 9.2.).



Σχ. 9.2.

'Ο κορεσμός ένός διαλύματος μέτο άέριο μπορεί νά έλεγχθεί ώς έξῆς: Διακόπτομε τή διαβίβαση τοῦ άερίου, πωματίζομε καλά τή φιάλη και τήν άναταράσσουμε. "Αν τό ύγρο έχει ήδη κορεσθεί άπό τό άέριο, μέτο τήν άνατάραξη έκλυεται ένα μέρος του και αὐξάνει τήν πίεση τοῦ άερίου, πού βρίσκεται μέσα στή φιάλη πάνω άπό τή στάθμη τοῦ ύγρου. Τότε, ἀν άνοιξομε τό πώμα τής φιάλης πολύ σιγά και μέτο προσοχή, καταλαβαίνομε εύκολα τήν πρός τά έξω έκλυση τοῦ άερίου μέτο μορφή φυσαλίδων άνάμεσα στό πώμα και στά χείλη τής φιάλης λόγω τής έσωτερικής ύπερπιεσεώς του. 'Αντίθετα, ἀν τό ύγρο δέν έχει κορεσθεί μέτο τήν άνατάραξη διαλύεται στό ύγρο ένα μέρος τοῦ άερίου, πού βρίσκεται στό έπάνω μέρος τής φιάλης και δημιουργεῖται ύποπιεση. "Ετσι κατά τό προσεκτικό άνοιγμα τής φιάλης παρατηρούμε ότι δημιουργεῖται είσροή τοῦ άέρα μέσα στή φιάλη και οχι έκλυση τοῦ άερίου πρός τά έξω.

δ) Περιεκτικότητα συνηθεστέρων διαλυμάτων.

Στούς Πίνακες 9.2.1, 9.2.2, και 9.2.3, πού δείχνουν τήν περιεκτικότητα τῶν πιό συνηθισμένων διαλυμάτων, άναγράφονται όλα τά στοιχεία πού χρειάζονται γιά τήν παρασκευή ύδατικῶν διαλυμάτων τῶν διαφόρων σωμάτων.

Γιά τά πικνά ύγρα άντιδραστήρια άναγράφονται τά ε.β. τους καθώς και ή % κατά βάρος περιεκτικότητά τους, ώστε νά μπορεί νά γίνει ό θεωρητικός ύπολογισμός τοῦ δγκου τους, προκειμένου νά παρασκευασθούν διαλύματα διαφορετικής

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.1.**Βοηθητικός Πίνακας παρασκευής δρασών όξεων και άμμωντας**

Πικνά διαλύματα άντιδραστηρίων				Περιεκτικότητα % καπά βάρος	Όγκος (ml) πικνού άντιδραστηρίου πού άπαιτεται για παρασκευή 1 λίτρου δρασού διαλύματος	- Κανονικότητα δρασού διαλύματος
"Όνομα άντιδραστηρίου	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Ειδικό βάρος			
Υδροχλωρικό όξυ	HCl	36,5	1,19	38	162	2N
Νιτρικό όξυ	HNO ₃	63	1,40	67	135	>
Θειικό όξυ	H ₂ SO ₄	98	1,84	96	56	>
Φωσφορικό όξυ	H ₃ PO ₄	98	1,69	85	45,5	>
Υδροφθορικό όξυ	HF (f H ₂ F ₂)	20,01	1,13	40	Δέν δρασώνεται	
Οξεικό όξυ	CH ₃ COOH	60	1,05	99,5	114	2N
Άμμωνια	NH ₃	17	0,905	27	140	>
Άμμωνια	NH ₃	17	0,91	24	156	>

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.2.**Βοηθητικός πίνακας για τήν παρασκευή διαλυμάτων στερεών χημικών άντιδραστηρίων**

Χημικά άντιδραστήρια			Βάρος (g) άντιδραστηρίου πού άπαιτεται για παρασκευή 1 λίτρου διαλύματος	Κανονικότητα διαλύματος
"Όνομα	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος		
Άμμώνιο άνθρακικό	(NH ₄) ₂ CO ₃	96,09	96,1	2N
Άμμώνιο όξαλικό	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ . H ₂ O	142,12	35,5	N/2
Άμμώνιο χλωριούχο	NH ₄ Cl	53,50	107,0	2N
Άργυρης-καλού στυπηρία	KA/(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O	474,40	79,1	N/2
"Άργυρος νιτρικός	AgNO ₃	169,89	17,0	N/10
'Ασβέστιο χλωριούχο	CaCl ₂ . 6H ₂ O	219,1	109,5	N
Βάριο χλωριούχο	BaCl ₂ . 2H ₂ O	244,31	122,2	N/2
Βισμούθιο νιτρικό'	Bi(NO ₃) ₃ . 5H ₂ O	484,11	80,7	>
Κάδμιο θειικό	3CdSO ₄ . 8H ₂ O	768,56	64,1	>
Κάλιο άρσενικικό	KH ₂ AsO ₄	180,17	30,0	>
Κάλιο διχρωμικό	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,22	49,1	N
Κάλιο θειοκυανιούχο	KCNS	97,19	48,9	N/2
Κάλιο ιωδιούχο	KI	166,01	83,1	>
Κάλιο κυανιούχο ²	KCN	65,12	32,6	>

(Συνεχίζεται)

1. Η διάλυση τοῦ δλατος αύτοῦ έπιπτυγχάνεται στην προσθέσσωμε πρίν άπο τήν τελική δρασώση τοῦ διαλύματος και λίγο πικνό νιτρικό όξυ, τόσο ώστε νά σχηματίζεται τελικά άδιάλυτο σώμα.
2. Τό σώμα αύτό είναι πολύ έπικινδυνο, γιατί δταν έπιδράσει σ' αύτό όποιοδήποτε όξυ διασπάται με έκλιση άεριου ύδροκυανίου (HCN), πού είναι ίσχυρότατο δηλητήριο. Γι' αύτό άπαιτεται μεγάλη προσοχή κατά τή χρήση του, δηλαδή τά διαλύματα, στά όποια θά προστεθεί, πρέπει νά μήν περιέχουν καθόλου όξεα. Έπισης ή άπορριψη μετά τή χρήση ύγρων, τά όποια περιέχουν κυανιούχα δλατα, πρέπει νά γίνει σέ λεκάνες άποχετεύσεων, δημητριάδας, που δέν έχουν προηγουμένως άπορριφθεί όξεα, και όπωαδήποτε άφήνομε κατόπιν νά τρέξει άρκετό νερό για νά άπομακρυνθοῦν τά διαλύματά τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.2.
Βοηθητικός πίνακας γιά τήν παρασκευή διαλυμάτων
στερεών χημικών άντιδραστηρίων

Όνομα	Χημικά άντιδραστήρια		Βάρος (g) άντιδραστηρίου πού άπαιτείται γιά παρασκευή 1 λίτρου διαλύματος	Κανονικότητα διαλύματος
	Χημικός τύπος	Μοριακό Βάρος		
Κάλιο νιτρώδες	KNO ₃	85,16	85,2	N
Κάλιο σιδηροκυανιούχο	K ₄ [Fe(CN) ₆] . 3H ₂ O	422,41	105,7	>
Καλίου ύδροξείδιο	KOH	56,11	112,2	2N
Κασσίτερος διχλωριούχος ¹	SnCl ₂ . 2H ₂ O	225,65	113,0	N
Κοβάλτιο νιτρικό	Co(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	291,05	145,6	>
Μαγνήσιο θειικό	MgSO ₄ . 7H ₂ O	246,50	123,3	>
Μαγγάνιο θειικό	MnSO ₄ . 4H ₂ O	223,12	55,8	N/2
Μόλυβδος δημιούργος	Pb(CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O	379,35	189,5	N
Νάτριο άνθρακικό	Na ₂ CO ₃	106,00	106,0	2N
Νάτριο βρωμιούχο	NaBr . 2H ₂ O	138,94	69,5	N/2
Νάτριο θειοθειικό	Na ₂ S ₂ O ₃ . 5H ₂ O	248,19	124,1	>
Νάτριο νιτρώδες	NaNO ₃	69,00	69,0	N
Νάτριο δημιούργος	NaCH ₃ COO . 3H ₂ O	136,09	136,1	>
Νατρίου ύδροξείδιο	NaOH	40,00	80,0	2N
Νάτριο ύποχλωριώδες	NaOCl	74,45	37,2	N
Νάτριο φωσφορικό	Na ₂ HPO ₄ . 12H ₂ O	358,16	119,4	>
Νάτριο χλωριούχο	NaCl	58,45	58,5	>
Νικέλιο θειικό	NiSO ₄ . 7H ₂ O	280,86	70,2	N/2
Σίδηρος τριχλωριούχος	FeCl ₃ . 6H ₂ O	270,32	90,1	N
'Υδράργυρος (I) νιτρικός	Hg ₂ (NO ₃) ₂ . 2H ₂ O	561,27	280,6	>
'Υδράργ. (III) χλωριούχος ²	HgCl ₂	271,52	67,9	N/2
Χαλκός θειικός	CuSO ₄ . 5H ₂ O	249,69	62,5	>
Χρωμίου-καλίου στυ- πτηρία	KCr(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O	499,43	83,3	>
Ψευδάργυρος θειικός	ZnSO ₄ . 7H ₂ O	287,56	71,9	>

περιεκτικότητας άπό αύτήν πού άναγράφεται στόν πίνακα 9.2.1. Γιά τόν ίδιο λόγο άναφέρονται στούς πίνακες ό χημικός τύπος και τό μοριακό βάρος δλων τών σωμάτων. Έπισης γιά δλα τά διαλύματα, πλήν τών κορεσμένων, άναφέρεται ή (περιπου) κανονικοτητα³ τους γιά νά γίνεται σύγκριση τής ισοδυναμίας τών διαλυμάτων.

- Τό σώμα αύτό διασπάται άπό τό νερό όπότε σχηματίζεται λευκό άδιάλυτο βασικό άλας. Γι' αύτό γιά νά παρασκευάσουμε τό διάλυμα τού χλωριούχου κασσιτέρου, άντι νά διαλύσουμε τό άλας σέ νερό, τό διαλύμα σέ ύδροχλωρικό δξύ πυκνό, άραιωμένο μέ νερό, σέ άναλογια δγκων 40:60 άντιστοίχως (μέ τή βοήθεια έλαφρης θερμάνσεως).
- Άπαιτείται προσοχή κατά τή χρήση τού σώματος αύτού, γιατί δταν τό καταπιούμε άποτελεί ισχυρότατο δηλητήριο. Είναι τό κοινώς λεγόμενο σουμπλιμέ.
- Γιά τήν κανονικότητα των διαλυμάτων γνωρίζομε άπό τη Χημεία, άναφέρουμε δμως περιληπτικά και στό βιβλίο αύτό [παράγρ. 9.2 (στ)]. Έδω τονίζεται ή ισοδυναμία, πού έχουν σέ δγκο τά διαλύματα μέ ίση κανονικότητα στίς διάφορες χημικές άντιδράσεις.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.3.
**Βοηθητικός πίνακας παρασκευής κορεσμένων διαλυμάτων
 όρισμένων άντιδραστηρίων**

"Όνομα	Χημικός Τύπος	Περιεχόμενο βάρος (g) σε 100 g κορεσμένου διαλύματος (15°C) σε νερό	'Απαιτούμενο βάρος σε g για τήν παρασκευή 100 g κορεσμένου διαλύματος
'Ασβέστιο θειικό (γύψος) ²	CaSO ₄ . 2H ₂ O	0,26	1
'Ασβεστίου ύδροξείδιο ³	Ca(OH) ₂	0,17	0,5-1
Βαρίου ύδροξείδιο ³	Ba(OH) ₂ . 8H ₂ O	5,95	7
'Υδρόθειο ⁴	H ₂ S	0,48	
Νερό βρωμιούχο ⁵	Br ₂	3,66	4-5
Νερό χλωριούχο ⁶	Cl ₂	0,73	

Τονίζεται ίδιαίτερα ότι ή έργασία μέ πυκνά δξέα, π.χ. ύδροχλωρικό, νιτρικό και ύδροφθορικό, καθώς και μέ πυκνή άμμωνία, ή παρασκευή ύδροθείου, χλωρίου, καθώς και ή χρήση τού βρωμίου και τού βρωμιούχου νερού, πρέπει νά έκτελείται μέσα σε άπαγωγούς πού λειτουργούν καλά.

ε) Μοριακά διαλύματα.

Σέ μερικές περιπτώσεις γιά νά καθορίσομε εύκολα τό βάρος τῶν άντιδραστηρίων άπό τόν δγκο τῶν καταναλισκομένων διαλυμάτων τους κατά τήν δγκομέτρηση, χωρίς νά μεσολαβήσουν πολλοί ύπολογισμοί, παρασκευάζομε διαλύματα, τά όποια σε 1 λίτρο τους περιέχουν διαλυμένο τό μοριόγραμμο κάθε άντιδραστηρίου. Τά διαλύματα αύτά καλούνται **μοριακά** και συμβολίζονται μέ τό γράμμα M (Molar = Μοριακό). Έκτός άπ' αύτά μπορεί νά χρησιμοποιούνται και διαλύματα μέ διπλάσια συγκέντρωση, πού λέγονται διπλάσια μοριακά (2 M), ή και μέ ύποπολλαπλάσια άκδμη συγκέντρωση, δπως τά: δέκατο-μοριακά (0,1 M), έκατοστο-μοριακά (0,01 M) κ.ο.κ.

-
1. Τά άντιδραστήρια αύτά έπειδή έχουν μικρή διαλυτότητα χρησιμοποιούνται ώς κορεσμένα.
 2. Τό διάλυμα αύτό μετά τήν παρασκευή του [παράγρ. 9.2(β)] διηθείται [παράγρ. 10.3 (α)].
 3. Τά διαλύματα αύτά μετά τήν παρασκευή και τή διήθησή τους, δπως στήν προηγούμενη σημείωση, πρέπει νά προφυλάσσονται άπό τό διοξείδιο τού άνθρακα τής άτμοσφαιρας, γιατί τό άπορροφούν και σχηματίζουν άδιάλυτα άνθρακικά άλατα.
 4. Τό ύδροθειο και τό χλώριο παρασκευάζονται ίδιαίτερα σε χωριστές συσκευές [παράγρ. 13.2 (β) και 13.2 (ε)] και κάθε άέριο διαβιβάζεται σε νερό μέχρι αύτό νά κορεσθεί [παράγρ. 9.2 (γ)].
 5. Προστίθενται 4 έως 5 g ή 1 έως 2 ml/τού ύγρου βρωμίου (μέσα σε άπογωγό πού λειτουργεί καλά) κατ' εύθειαν σε 100 ml νερό μέσα σε φιάλη, ή όποια άφού πωματισθεί καλά άναταράσσεται δυνατά.

στ) Κανονικά διαλύματα.

Όπως είναι γνωστό από τή Χημεία, κανονικό διάλυμα μιᾶς ούσίας λέγεται τό διάλυμα, τό όποιο σε 1 λίτρο του (1000 ml) περιέχει 1 γραμμοϊσοδύναμο τού συστατικοῦ τῆς ούσίας, μέ τό όποιο αύτή δρᾶ. Γραμμοϊσοδύναμο ένός σώματος είναι τό βάρος του σέ γραμμάρια, τό όποιο μπορεῖ νά άντικατασταθεῖ σέ μία ένωση ή νά ένωθει μέ 1 g ύδρογόνου (ή καί 8 g δευγόνου)¹. Τά κανονικά διαλύματα συμβολίζονται μέ τό γράμμα N (Normal = Κανονικό).

Έκτός απ' αύτά χρησιμοποιούνται καί διαλύματα πού έχουν μέχρι πενταπλάσια συγκέντρωση δπως τά: διπλάσια κανονικά (2N), τριπλάσια κανονικά (3N), τετραπλάσια κανονικά (4N) καί πενταπλάσια κανονικά (5N). Άκομη, καί συνηθέστερα, χρησιμοποιούνται διαλύματα μέ ύποπολλαπλάσια συγκέντρωση από τά κανονικά, δπως τά: δέκατο-κανονικά (0,1 N ή N/10), τά έκατοστοκανονικά (0,01N ή N/100) καί τά χιλιοστο-κανονικά (0,001 N ή N/1000). Τά διαλύματα αύτά περιέχουν σέ ένα λίτρο τους διαλυμένη πολλαπλάσια ή ύποπολλαπλάσια άντιστοίχως ποσότητα από δτι τά κανονικά διαλύματα. Π.χ. διάλυμα 0,5 N ή N/2 (μισό-κανονικό) μιᾶς ένώσεως περιέχει σέ 1 λίτρο του τό μισό τού βάρους τῆς ένώσεως, τήν όποια θά περιείχε τό κανονικό διάλυμα.

Είναι τεράστια ή χρησιμότητα τῶν κανονικῶν διαλυμάτων, ιδίως γιά τίς δγκομετρικές άναλύσεις. Καί τούτο γιατί, δπως άναφέραμε πρίν, είναι κατά τέτοιο τρόπο θεωρητικά ύπολογισμένη ή περιεκτικότητά τους, ώστε τά διαλύματα ίσης κανονικότητας νά είναι μεταξύ τους από χημική άποψη ίσοδύναμα. Αύτό σημαίνει δτι άντιδρούν κατά τίς διάφορες μεταξύ τους χημικές δράσεις άκριβώς κατ' ίσους δγκους, χωρίς νά περισσεύει άντιδραστήριο ούτε από τό ένα, ούτε από τό άλλο διάλυμα. Π.χ. 7,35 m/ένός N/10 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δέξιος έξουδετερώνονται άκριβώς από 7,35 m/διαλύματος N/10 ύδροξειδίου τού νατρίου ή καί δποιασδή-ποτε δλλης βάσεως τῆς ίδιας κανονικότητας N/10. Άκομη τά ίδια 7,35 m/τού N/10 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δέξιος έξουδετερώνονται από άκριβώς 73,5 m/διαλύματος N/100 δποιασδήποτε βάσεως, έστω π.χ. ύδροξειδίου τού βαρίου Ba(OH)₂, κ.ο.κ. Ή ίσοδυναμία αύτή τῶν διαλυμάτων μέ ίση κανονικότητα ίσχύει γιά δλες τίς μεταξύ τους χημικές δράσεις.

Θά έξετάσουμε τώρα μερικά παραδείγματα ύπολογισμοῦ τού γραμμοϊσοδύναμου διαφόρων σωμάτων, τό όποιο πρέπει νά περιέχεται σέ 1 λίτρο κανονικοῦ διαλύματος αύτοῦ.

1) Κανονικά διαλύματα δξέων.

Στά δξέα, δπου τό συστατικό πού δρᾶ είναι τό περιέχομενο ύδρογόνο, τό γραμμοϊσοδύναμό τους είναι τό μοριόγραμμο² τους, διαιρεμένο διά τού άριθμού τῶν άτόμων ύδρογόνου, τά δποια περιέχονται στό μόριο. "Ετσι γιά τό ύδροχλωρικό δξύ: HC_l, (MB. 36,5) τό γραμμοϊσοδύναμο θά είναι:

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

1. Τά 8 g δευγόνου αποτελοῦν τό γραμμοϊσοδύναμό του, δπως εύκολα προκύπτει από τή σχέση: 2H₂ + O₂ = 2H₂O, από τήν όποια προκύπτει ή κατά βάρος άναλογία: 4 + 32 = 36, άρα 1 g H₂ ένώνεται μέ 8 g O₂.

2. Υπενθυμίζεται δτι μοριόγραμμο ένός σώματος είναι τό μοριακό βάρος έκφρασμένο σέ γραμμάρια.

Γιά τό θεικό όξυ, H_2SO_4 , (M.B. 98), τό γραμμοϊσοδύναμο θά είναι: $98/2 = 49$ g.

2) Κανονικά διαλύματα βάσεων.

Οι βάσεις δροῦν μέ τίς ρίζες ύδροξυλίου (OH), κάθε μία άπό τίς διπολες μπορεῖ νά ένωθει μέ 1 g ύδρογόνου, δημιουργώντας έξισωση:



"Αρα τό γραμμοϊσοδύναμο τῶν βάσεων περιέχει ένα ύδροξυλίο καί ισούται μέ τό μοριόγραμμό τους διαιρεμένο διά τού άριθμού τῶν ριζῶν ύδροξυλίου πού περιέχονται στό μόριο τους. Π.χ. τού ύδροξειδίου τού νατρίου NaOH , (M.B. 40), τό γραμμοϊσοδύναμο θά είναι $40/1 = 40$ κ.ο.κ.

3) Κανονικά διαλύματα άλατων (μή δξειδωτικῶν ἢ ἀναγωγικῶν).

Στίς ένώσεις αύτές, πού ή δράση τους όφειλεται στά κατιόντα τῶν μετάλλων¹, τό γραμμοϊσοδύναμό τους βρίσκεται ἀν διαιρέσομε τό μοριακό βάρος του διά τού σθένους δλων τῶν άτομων τού μετάλλου, τά όποια περιέχονται στό μόριο. Π.χ. τό γραμμοϊσοδύναμο τού θεικού χαλκού, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (M.B. 249,74) είναι $249,74/2 = 124,87$, γιατί δχαλκός στήν ένωση αύτή είναι δισθενής. Τό γραμμοϊσοδύναμο τού θεικού όργιλίου, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, (M.B. 668,4) είναι $668,4/6 = 11,4$ G, γιατί στό μόριο του ύπαρχουν 2 ἄτομα Al, πού τό καθένα έχει σθένος 3, δηλαδή $2 \times 3 = 6$.

4) Κανονικά διαλύματα σωμάτων δξειδωτικῶν-ἀναγωγικῶν.

'Η δράση τῶν σωμάτων αύτῶν όφειλεται στήν ίκανότητά τους νά προκαλοῦν μέ δρισμένες συνθήκες, ἀλλα ἀπ' αύτά δξειδωση καί ἀλλα ἀναγωγή².

Στά δξειδωτικά σώματα τό γραμμοϊσοδύναμο είναι τό βάρος τους, πού παρουσιάζει τήν ίδια δξειδωτική ισχύ μέ τό γραμμοϊσοδύναμο τού δξειδύνου. Στά ἀναγωγικά σώματα τό γραμμοϊσοδύναμο είναι τό βάρος τους, πού παρουσιάζει τήν ίδια ἀναγωγική ισχύ μέ τό γραμμοϊσοδύναμο τού ύδρογόνου (δηλαδή μέ 1 g ύδρογόνου).

"Ετσι π.χ. γραμμοϊσοδύναμο τού διχρωμικού καλίου, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (M.B. 294,5) δταν δρᾶ ώς δξειδωτικό μέσο, είναι τό $1/6$ τού M.B. αύτού, δηλαδή $294/6 = 49,1$ g. Γιατί τό ποσό αύτό παρέχει τήν ίδια δξειδωτική ισχύ τήν όποια παρέχει 1 γραμμοϊσοδύναμο (δηλαδή 8 g) δξειδύνου. Π.χ. δξειδωση 55,84 g σιδήρου δισθενοῦς (Fe^{++}) πρός τρισθενή (Fe^{+++}) μπορεῖ νά γίνει είτε ἀπό 8 g δξειδύνου είτε ἀπό 49,1 g διχρωμικού καλίου, ύπό δρισμένες φυσικά γιά κάθε περίπτωση συνθήκες. Σημειωτέον δτι γιά τό ίδιο σώμα, τό διχρωμικό κάλιο, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, δταν δέν δρᾶ δξειδωτικά ἀλλά μέ τά κατιόντα τού καλίου, τό γραμμοϊσοδύναμο, δημιουργώντας στήν παράγραφο 9.2στ (3) θά είναι M.B./2, δηλαδή:

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

1. "Όταν η δράση τῶν άλατων όφειλεται στά άνιόντα τους, τόσο τό σκεπτικό δσο καί ὁ ύπολογισμός τῶν γραμμοϊσοδυνάμων είναι παρόμοια δημιουργώντας τῶν κατιόντων.
2. Τά φαινόμενα αύτά θεωροῦνται γνωστά ἀπό τή Χημεία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.4.
Βοηθητικός πίνακας γιά τήν παρασκευή κανονικών διαλυμάτων

Χημικά άντιδραστήρια			Τελικά διαλύματα	
Όνομα	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Βάρος σέ (g) άντιδραστηρίου πού άπαιτείται γιά τήν παρασκευή 1 λίτρου διαλύματος	Κανονικότητα διαλύματος
'Υδροχλωρικό όξυ	HCl	36,47	36,47	N
'Υδροχλωρικό όξυ	HCl	36,47	3,647	N/10
Θειικό όξυ	H ₂ SO ₄	98,08	4,904	»
'Υδροξείδιο τοῦ καλίου'	KOH	56,11	5,611	»
'Υδροξείδιο τοῦ νατρίου'	NaOH	40,00	4,00	»
'Υπερμαγγανικό κάλιο	KMnO ₄	158,04	3,161	»
'Οξαλικό όξυ	COOH 2H ₂ O	126,07	6,31	»
'Ιώδιο	I ₂	253,84	12,691	»
Θειοθεικό νάτριο -	Na ₂ S ₂ O ₃ . 5H ₂ O	248,19	24,819	»
"Αργυρος νιτρικός	AgNO ₃	169,89	16,989	»
Θειοκυανιούχο άμμωνιο	NH ₄ SCN	76,13	7,613	»
Βρωμικό κάλιο	KBrO ₃	167,02	2,784	»
Διχρωμικό κάλιο	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,22	4,91	»

Στόν Πίνακα 9.2.4 άναγράφονται τά βάρη πού άπαιτούνται γιά τό σχηματισμό κανονικών διαλυμάτων, δημιουργίας οποίωνται κυρίως στίς δύκομετρικές άναλύσεις, άναγράφεται δέ και τό άντιστοιχο κάθε φορά μοριακό βάρος. Πλήν δημοσίου, έπειδή άπαιτείται μεγάλη άκριβεια τά διαλύματα αύτά ύποβαλλονται, μετά τήν παρασκευή τους, σέ ίδιαίτερη τό καθένα χημική άνάλυση, γιά νά καθορισθεί ή άκριβής περιεκτικότητά τους.

'Ακόμη, γιά μερικά άπ' αύτά, άπαιτείται ειδικός τρόπος διαλύσεως, δημιουργίας οποίωνται κυρίως στίς δύκομετρικές άναλύσεις, άναγράφεται δέ και τό άντιστοιχο κάθε φορά μοριακό βάρος. Γιά τό ύδροχλωρικό και θειικό όξυ χρησιμοποιείται όρισμένος άπό τό καθένα δύκος (άπο τά πυκνά διαλύματά τους) πού περιέχει τό βάρος καθαρού άντιδραστηρίου, πού άναφέρεται στόν Πίνακα.

"Όλα αύτά θά άναγραφούν λεπτομερῶς στά περί 'Ογκομετρίας κεφάλαια 21 έως και 25 τοῦ βιβλίου.

ζ) Έμπειρικά διαλύματα.

'Υπάρχουν άρκετές περιπτώσεις, δημιουργίας οποίωνται κανονικών διαλυμάτων καθορίζεται δχι θεωρητικά, άλλα άντιθέτως πρακτικά, ώστε χρησιμοποιώντας αύτά τά διαλύματα νά κάνομε κανένα ύπολογισμό γιά νά έξαχθεί τό άποτέλεσμα τής μετρήσεως.

1. Μέ τά άντιδραστήρια αύτά παρασκευάζονται δχι μόνο ύδατικά άλλα και οινοπνευματικά διαλύματα.

Αύτό έπιτυγχάνεται έάν ή περιεκτικότητα ένός διαλύματος γιά κάθε ml του άντιστοιχεί σε όρισμένο μέγεθος (συνήθως στή μονάδα) ένός συστατικού, τό όποιο πρέπει νά προσδιορισθεί μέ τό διάλυμα αύτό. Π.χ. κατά τόν προσδιορισμό τῆς σκληρότητας τοῦ νεροῦ (δηλαδή τῶν περιεχομένων διαλυμένων άλάτων άσβεστου καί μαγνησίου) μέ ένα διάλυμα άντιδραστηρίου, είναι δυνατόν ή περιεκτικότητα τοῦ διαλύματος αύτοῦ νά άντιστοιχεί σε 1 βαθμό σκληρότητας νεροῦ γιά όρισμένο δύκο του π.χ. διά κάθε ml αύτοῦ. Τότε, άν κατά τόν προσδιορισμό καταναλωθοῦν έστω 20,5 ml άπό τό άντιδραστήριο, ή σκληρότητα τοῦ νεροῦ είναι 20,5 βαθμῶν σκληρότητας (χωρίς άλλο ύπολογισμό). Τά διαλύματα αύτά καλοῦνται **έμπειρικά**.

η) Διαλύματα σε όργανικούς διαλύτες.

Γιά τά διαλύματα αύτά ίσχύουν όλα δσα άναφέραμε προηγουμένως καί γιά τά άντιστοιχα ύδατικά διαλύματα.

Γενική παρατήρηση είναι ότι ή διαλυτότητα τῶν άνοργάνων στούς όργανικούς διαλύτες είναι σχετικά περιορισμένη, άντιθετα μέ δ.τι συμβαίνει στά όργανικά σώματα τά περισσότερα άπό τά όποια διαλύονται στούς όργανικούς διαλύτες καί δχι στό νερό.

Τονίζεται καί πάλι ότι μεγάλη προσοχή πρέπει νά δίνεται κατά τή θέρμανσή τους, γιατί έχουν συνήθως χαμηλό σ.ζ. (κάτω άπό 100° C) καί είναι σώματα πολύ ευφλεκτά. Γιαυτό ή θέρμανσή τους πρέπει νά γίνεται σε άτμολουτρο ηλεκτρικό [σχ. 7.2β(β)].

θ) Ρυθμιστικά διαλύματα.

Σέ πολλές περιπτώσεις χημικῶν διεργασιῶν είναι άπαραίτητο ή ίσχύς τῆς όξυτητας ή τῆς άλκαλικότητας ένός διαλύματος νά έχει όρισμένη τιμή, δηλαδή όρισμένο pH¹.

Μέ τά ρυθμιστικά διαλύματα μποροῦμε νά μεταβάλομε τό pH τῶν διαλυμάτων

Διαλύματα	[H ⁺]	pH	Άντιδραση
1N HCl	10 ⁻¹	0	
N/10 HCl	10 ⁻²	1	πολύ ζεινη
N/100 HCl	10 ⁻³	2	
N/1000 HCl	10 ⁻⁴	3	
H ₂ O	10 ⁻⁷	7	ούδέτερη
N/100 NaOH	10 ⁻¹²	12	
N/10 NaOH	10 ⁻¹³	13	πολύ άλκαλική
1N NaOH	10 ⁻¹⁴	14	

Σημείωση: Γιά pH 4 έως 7 ή άντιδραση είναι άσθενῶς ζεινη καί γιά pH 7 έως 11 είναι άσθενῶς άλκαλική.

- Τό σύμβολο αύτό, δηλαδή γνωρίζομε άπό τή Χημεία, χρησιμοποιείται γιά νά έκφραζει τό μέτρο τῆς ένεργούς ζειτητας τοῦ διαλύματος καί ισούται πρός τόν όρνητικό δεκαδικό λογάριθμο τῆς συγκεντρώσεως τῶν ίοντων ύδρογόνου τοῦ διαλύματος (H⁺). Ήτοι pH = — log (H⁺). Οι τιμές πού μπορεί νά λάβει τό pH, κυμαίνονται άπό 0 έως 14. Παρακάτω δίνεται πίνακας άντιστοιχίας συγκεντρώσεως κατιόντων ύδρογόνου, διαλυμάτων ύδροχλωρικού ζειός καί ύδροξειδίου τοῦ νατρίου, καί τιμών τοῦ pH τους.

μέχρι νά άποκτήσουν τήν τιμή πού θέλομε.

Αποδεικνύεται θεωρητικά δτι διαλύματα μειγμάτων άσθενών όξεων μέ δλατα των ίδιων όξεων, π.χ. όξικο όξεος μέ δξικό νάτριο, CH_3COOH καὶ CH_3COONa , δταν προστεθούν σέ δξινα διαλύματα μποροῦν νά έλαττώσουν τήν ένεργο όξυτητα, δηλαδή νά αὔξησουν τό pH τους.

Άκομη ύπολογίζοντας τήν ποσότητα τοῦ δλατος πού άπαιτείται μποροῦμε νά παρασκευάσομε διάλυμα μέ τήν έπιθυμητή κάθε φορά τιμή pH. Τά διαλύματα αύτά, δταν προστεθούν σέ διαλύματα πού έχουν διαφορετική ένεργο όξυτητα, τούς προσδίδουν τή δική τους τιμή pH, ή όποια παραμένει σταθερή έστω καὶ δν άραιωθούν τά διαλύματα αύτά. Τά διαλύματα αύτά λέγονται, δπως είπομε ρυθμιστικά, άρκει δέ η προσθήκη 3 έως 5 ml άπ' αύτά γιά νά ρυθμίσουμε στήν έπιθυμητή τιμή pH ένα διάλυμα όγκου 100 έως 150 ml.

Η ίκανότητα των ρυθμιστικών διαλυμάτων γιά τή ρύθμιση τοῦ pH ένός διαλύματος δέν είναι άπεριόριστη, καὶ προϋποθέτει δτι τά διαλύματα πού θέλομε νά ρυθμίσομε δέν είναι πολύ δξινα ή πολύ άλκαλικά. Διαφορετικά πρέπει πρώτα νά περιορίσομε τή μεγάλη όξυτητα τοῦ διαλύματος μέ τήν προσθήκη μιᾶς βάσεως ή τή μεγάλη άλκαλικότητα μέ τήν προσθήκη όξεος· κατόπιν ρυθμίζομε τό pH τοῦ διαλύματος πού προέκυψε μέ τήν προσθήκη τοῦ κατάλληλου ρυθμιστικού διαλύματος.

Ένώσεις πού χρησιμοποιοῦνται γιά τήν παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων διαφόρων τιμών pH είναι όργανικά όξεα μετά τών διά καλίου καὶ νατρίου άλατων τους, μονόξινα καὶ δισόξινα φωσφορικά άλατα, άμμωνία καὶ χλωριούχο άμμώνιο κ.ά. (Πίνακας XI στό τέλος τοῦ βιβλίου).

9.3 Άσκήσεις.

Οι κυρίως έργαστηριακές άσκήσεις άρχιζουν άπό τήν παρασκευή διαλυμάτων, γιατί ή παρασκευή αύτή περιλαμβάνει τήν έξασκηση στή χρήση τοῦ ύδροβολέα, στή ζύγιση (αε φαρμακευτικό στήν άρχη ζυγό), στή μέτρηση όγκων ύγρων μέ τούς κυλίνδρους καὶ ίως στή θέρμανση τών διαλυμάτων. "Εται συνιστάται ή παρασκευή άπό κάθε άσκούμενο 200 ml γιά καθένα άπό τά έξης άντιδραστήρια:

Άραιό ύδροχλωρικό όξύ

- | | | |
|---------------|----|------------------------------------|
| -> νιτρικό | -> | κατά τίς όδηγίες τοῦ Πίνακα 9.2.1. |
| -> θειικό | -> | |
| άραιή άμμωνία | | |

Έπισης άραιό ύδροξείδιο τοῦ νατρίου ή ύδροξείδιο τοῦ καλίου κατά τίς όδηγίες τοῦ Πίνακα 9.2.2. Τά άντιδραστήρια αύτά θά παραμείνουν γιά άτομική χρήση τοῦ κάθε άσκούμενου.

Άπο τά λοιπά άντιδραστήρια πού έχουν μικρότερη κατανάλωση άπό τά προηγούμενα άπαιτοῦνται περίπου 200 ml γιά μιά όμαδα 20 άσκουμένων, μπορεί δέ νά άνατεθεί ή παρασκευή τους κατά τίς όδηγίες τοῦ Πίνακα 9.2.2 σέ κάθε όμαδα (1 έως 2 άντιδραστήρια γιά κάθε άσκούμενο). Τά γενικά αύτά άντιδραστήρια πού χρειάζονται γιά τίς άσκήσεις, πού θά άκολουθησουν είναι τά έξης:

νιτρικός ἄργυρος	θειικός χαλκός
διχρωμικό κάλιο	στυπτηρία ἀργύλιου
ἰωδιούχο κάλιο	(ή θειικό ἀργύλιο)
σιδηροκυανιούχο κάλιο	χλωριούχο βάριο
θειικό μαγγάνιο	δέσαλικό διμμώνιο
θειικό μαγνήσιο	χλωριούχο διμμώνιο
δξικός μάλυβδος	άνθρακικό νάτριο
φωσφορικό νάτριο	διχλωριούχος ύδραργυρος
τριχλωριούχος σίδηρος	διχλωριούχος κασσίτερος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ - ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΓΡΟΥ

10.1 Γενικές άρχες.

Μία από τις θεμελιώδεις χημικές διεργασίες είναι ή μετατροπή μιᾶς ούσιας, πάου βρίσκεται διαλυμένη σε ένα διάλυμα, σε άλλη ούσια άδιάλυτη. Η διεργασία αυτή καλείται **καταβύθιση** (ή και καθίζηση) και έπιπτυγχάνεται συνήθως μέ προσθήκη στό διάλυμα ένός δλλου διαλύματος (τού άντιδραστηρίου). Τό άδιάλυτο σῶμα, τό όποιο σχηματίζεται, λέγεται **ϊζημα** ή **ύπόστημα**.

Μέ τήν καταβύθιση έπιδιώκουμε έναν άπό τούς έξης δύο σκοπούς:

1) Νά έλεγχομε ποιοτικά τό διάλυμα, δηλαδή νά έξετάσομε ἀν περιέχει όρισμένα σώματα. Αύτό γίνεται μέ τήν προσθήκη ένός άντιδραστηρίου στό διάλυμα, όπότε παρατηρούμε ἀν σχηματίζεται ή όχι ίζημα. Στήν περίπτωση πού σχηματισθεῖ ίζημα έξετάζομε τίς ιδιότητές του, όπως τό χρώμα του, πού διαλύεται κ.ά.

'Απ' αύτά συμπεραίνομε ἀν στό άρχικό διάλυμα ύπάρχει κι' άλλο σῶμα καί ποιό.

Οι έργασίες αύτές έκτελούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες (σχ. 2.1γ), δους δύκος 1 έως 3 ml κάθε διαλύματος άπ' αύτά πού παρασκευάζονται μέ τίς όδηγίες τών Πινάκων 9.2.1, 9.2.2 και 9.2.3 είναι άρκετός γιά τή δημιουργία ίζηματος. Τό άντιδραστήριο πού κάθε φορά είναι κατάλληλο πρέπει νά προστίθεται σε όγκο περίπου ίσο μέ τόν δύκο τού διαλύματος. Στήν περίπτωση αύτή δέν είναι άπαραιτητή ή μέτρηση τού δύκου τών διαλυμάτων μέ κύλινδρο ή σιφώνιο, άλλα άρκει ή προσωπική έκτιμηση καθενός τού δύκου τών δοκιμαστικών σωλήνων. Άκομη, έπειδη ή διατομή τών δοκιμαστικών σωλήνων, οί όποιοι έχουν ύψος 16 cm είναι περίπου 1 cm², χωρίς μεγάλο σφάλμα μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ζτι κάθε 1 cm ύψους αύτού άντιστοιχεί σε δύκο 1 cm³ ή 1 ml.

'Ιδιαίτερα πρέπει νά προσέξουμε, έάν άπαιτείται θέρμανση τού δοκιμαστικού σωλήνα. Η θέρμανση αύτή μπορεῖ νά γίνει μέ πλήρη άσφαλεια, τοποθετώντας τό δοκιμαστικό σωλήνα κατευθείαν μέσα στήν δέξιειδωτική φλόγα λύχνου Bunsen, ἀν τηρήσουμε τίς έξης-προφυλάξεις:

α) 'Ο δοκιμαστικός σωλήνας έξωτερικά νά είναι ξηρός (στεγνός), γιατί διαφορετικά θά σπάσει.

β) Τό ύγρο νά μήν ύπερβαίνει τό 1/3 περίπου τής χωρητικότητας τού δοκιμαστικού σωλήνα, γιατί διαφορετικά, έπειδη ή έπιφάνεια τής στάθμης τού ύγρου είναι μικρή, δέν είναι δυνατόν νά βράσει όμαλά, άλλα τινάζεται και έκτοξεύεται σε μεγάλη άπόσταση. Γιαυτό πρέπει κατά τή θέρμανση δοκιμαστικού

σωλήνα νά φροντίζομε πάντοτε, ώστε τό στόμιό του νά κατευθύνεται πρός έκει πού δέν ύπάρχουν άνθρωποι.

γ) Κατά τή διάρκεια τής θερμάνσεως πρέπει νά συγκρατοῦμε τό δοκιμαστικό σωλήνα στή φλόγα μέ τό χέρι κρατώντας τον μέ ειδική ξύλινη ή μεταλλική λαβίδα. Πρέπει έπισης τό ύγρο νά άνακινεῖται διαρκῶς, γιατί διαφορετικά τινάζεται έστω καί ἄν δύκος του είναι μικρός.

2) 'Ο δεύτερος σκοπός τῆς καταβυθίσεως είναι νά άποχωρίσομε διαλυμένα σώματα.

Σέ πολλές περιπτώσεις δέν άρκει ή καταβύθιση άλλα άπαιτείται νά διαχωρίσομε τό ίζημα άπό τό ύπόλοιπο διάλυμα καί νά τό περισυλλέξομε. Τότε ή καταβύθιση πραγματοποιεῖται σέ ποτήρια ζέσεως μέ μέγεθος άναλογο, ώστε νά χωράει καί τό διάλυμα στό όποιο θά γίνει ή καταβύθιση, καί τό άντιδραστήριο πού θά προσθέσομε (παράγρ. 2.3). Τό άντιδραστήριο προστίθεται λίγο-λίγο κατά μήκος τῶν έσωτερικῶν τοιχωμάτων τού ποτηριού ζέσεως (πρός άποφυγή έκτινάξεων τού ύγρου) άναδεύοντας συνέχεια τό διάλυμα μέ γυάλινη ράβδο. 'Η ποσότητα άντιδραστηρίου πού είναι άπαραίτητη γιά τήν καταβύθιση, πρέπει νά είναι πάντοτε λίγο περισσότερη ἀπ' αύτήν πού θεωρητικά χρειάζεται.

'Εάν δέν μπορούμε νά καθορίσομε ἀπό πρίν τήν ποσότητα τού άντιδραστηρίου, τή βρίσκομε δοκιμαστικά ώς έξης: Μετά άπό κάθε προσθήκη μικρῆς ποσότητας άντιδραστηρίου τό άναδεύομε καί άφήνομε τό ύγρο νά ήρεμήσει ώπότε, τό ίζημα πού σχηματίζεται κατακάθεται καί συγκεντρώνεται στόν πυθμένα τού ποτηριού. Προσθέτομε τότε μερικές σταγόνες άντιδραστηρίου στό διαυγές διάλυμα πού είναι πάνω ἀπό τό ίζημα καί, ἀν σχηματίσθει ίζημα, έπαναλαμβάνομε τήν καταβύθιση, δπως πρίν, μέ νέα ποσότητα άντιδραστηρίου, μέχρις ὅτου δέν σχηματίζεται (μέ τή δοκιμή πού άναφέραμε) νέο ίζημα.

Τά ίζηματα πού σχηματίζονται κατά τήν καταβύθιση είναι είτε **κρυσταλλικά**, είτε **πηγματώδη**. Τά πηγματώδη λέγονται καί κολλοειδή (ἀπό τό όνομα τῆς κόλας).

Τά κρυσταλλικά ἀποτελούνται ἀπό συναθροίσματα κρυστάλλων ἀλλοτε πολύ μικρού μεγέθους (μικροκρυσταλλικά), ἀλλοτε μεγαλύτερου, άναλογα μέ τίς συνθήκες τής καταβυθίσεως καί τό είδος τού ίζηματος: π.χ. ή καταβύθιση ἀπό άραιότερα διαλύματα καί ή παραμονή τους σέ ήρεμία ἐπί μακρό σχετικά χρόνο (άρκετές ὥρες), συντελούν στό σχηματισμό μεγαλοκρυσταλλικῶν ίζημάτων. Τά πηγματώδη ή κολλοειδή ίζηματα ἀποτελούνται ἀπό συσσωματώματα ἀδιαλύτων σωμάτων μέ τή μορφή θρόμβων ή πηγμάτων.

Μετά τήν καταβύθιση τού ίζηματος τό διαχωρίζομε ἀπό τό ύπόλοιπο διάλυμα καί τό ἐκπλένομε γιά νά άπαλλαγεί ἀπό τό διάλυμα, μέ τό όποιο είναι διαποτισμένο. ώστε νά πάρομε τελικά τό ίζημα καθαρό.

'Ο διαχωρισμός αύτός πρέπει νά γίνει μέ ίδιαίτερη φροντίδα, γιατί παρουσιάζει δυσκολίες, δπως θά δούμε παρακάτω, καί ἐπιτυγχάνεται μηχανικῶς μέ διάφορους τρόπους πού θά περιγράψουμε.

Γιά τήν ἐκπλυση τῶν ίζημάτων σέ λίγες μόνο περιπτώσεις χρησιμοποιεῖται τό καθαρό νερό γιά τούς έξης δύο λόγους κυρίως:

1) Κανένα σῶμα δέν είναι τελείως ἀδιάλυτο στό νερό καί ἐπομένως διαλύεται ὅπωσδήποτε ἔνα μικρό ποσό ίζηματος. Γιά νά περιορισθεί στό ἐλάχιστο ή διάλυμα αύτή τού ίζηματος, χρησιμοποιεῖται ώς ύγρο πλύσεως συνήθως νερό πού περιέχει μικρή ποσότητα (περίπου 1%) ἀπό τό άντιδραστήριο τῆς καταβυθίσεως.

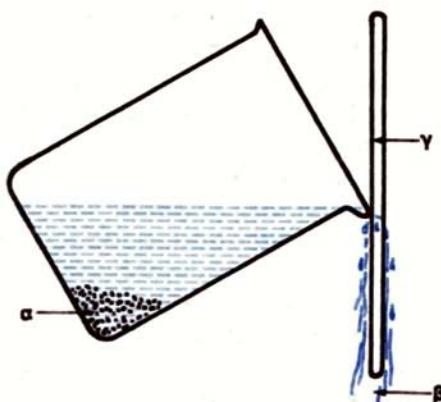
2) Όρισμένα ιζήματα (τά πηγματώδη) δταν πλέονται μέ καθαρό νερό παίρνουν τή μορφή ψευδοδιαλύματος και ό διαχωρισμός τους άποβαίνει άδύνατος. "Αν δμως τό ύγρο πλύσεως περιέχει ιζήματα δξέα ή δλατα, τότε τά ιζήματα διαπρούνται στή μορφή τών πηγμάτων, πράγμα πού καθιστά δυνατό και σχετικά εύκολο και τό διαχωρισμό και τήν πλύση τών ιζημάτων.

Γιά τούς λόγους αύτούς, γιά κάθε ιζημα χρειάζεται και τό κατάλληλο ύγρο πλύσεως.

10.2. Άπόχυση.

Γιά νά διαχωρίσομε ξνα ιζημα μέ άπόχυση, άφήνομε τό ποτήρι ζέσεως, στό όποιο ξγίνε ή καταβύθιση, σέ ήρεμια, όπότε τό ιζημα συγκεντρώνεται στόν πυθμένα τοῦ σκεύους. Τότε ρύνομε ήρεμα τό ύγρο πού είναι πάνω άπό τό ιζημα μέ τή βοήθεια γιάλινης ράβδου (σχ. 10.2) κατά τρόπο, ώστε νά μήν παρασυρθεῖ και ιζημα μαζύ μέ τό διάλυμα.

Έάν τό ιζημα χρειάζεται πλύσιμο προσθέτομε μετά τήν άπόχυση τοῦ διαλύματος ύγρο πλύσεως στό ποτήρι, άναδεύομε τό ιζημα μέ τή ράβδο, τό άφήνομε σέ ήρεμια νά συγκεντρωθεῖ πάλι στόν πυθμένα τοῦ ποτηριού και ρύνομε τό ύγρο ξανά μέ τόν ίδιο τρόπο.



Σχ. 10.2.

'Άπόχυση: α) "Ιζημα. β) "Υγρό άποχεόμενο. γ) Ραβδί γυάλινο.

Η άπόχυση είναι μέθοδος διαχωρισμού ιζημάτων, πού μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ κυρίως γιά τά κρυσταλλικά ιζημάτα και όχι γιά τά πηγματώδη. Αύτό συμβαίνει, γιατί λόγω τοῦ μεγάλου δγκου τών πηγματωδῶν ιζημάτων ή συσσωμάτωσή τους στόν πυθμένα δέν γίνεται τέλεια και έτσι παρασύρονται εύκολα μαζύ μέ τό ύγρο πού ρύνομε. Πάντως μικρή άπωλεια ιζημάτων μέ τή μέθοδο αύτή είναι άναπόφευκτη, και γιαυτό, δταν πρέπει νά περισυλλέξομε τό ιζημα, πρέπει νά έφαρμάζομε δλλη μέθοδο.

Παράδειγμα: "Εχομε 15 έως 20 m/χλωριούχο άσβεστο (Πίνακας 9.2.2) μέσα σέ

ένα ποτήρι ζέσεως τών 250 ml τό άραιώνομε στό 2/πλάσιο έως 3/πλάσιο μέ νερό καί τό θερμαίνομε έλαφρά. Κατόπιν προσθέτομε διάλυμα άνθρακικού άμμωνίου λίγο-λίγο, όπως περιγράψαμε παραπάνω (παράγρ. 10.1) ένω συγχρόνως τό άναδεύομε. Τό ίζημα άνθρακικού άσβεστου¹ πού θά σχηματισθεί τό άφηνομε έπι 1/2 ώρα περίπου γιά νά κατακαθήσει καί κατόπιν χύνομε τό ύγρο πού είναι άπο πάνω.

10.3 Διήθηση μέ διηθητικό χαρτί.

Μέ τόν τρόπο αύτό τά ίζηματα συγκρατοῦνται πάνω σέ ειδικό πορώδες χαρτί, τοποθετημένο σέ γυάλινο χωνί, πού έπιπρέπει δμως νά περάσει τό διάλυμα. Ή μέθοδος λέγεται **διήθηση**, τό ειδικό χαρτί **διηθητικό χαρτί** καί τό ύγρο πού περνά μέσα άπο τό χαρτί καί είναι πιά διαιγές λέγεται **διήθημα**.

Τό διηθητικό χαρτί άποτελείται άπο ίνες καθαρῆς κυτταρίνης καί είναι άνθεκτικό στήν έπιδραση τών διαλυμάτων τών διαφόρων άντιδραστηρίων, άκόμη καί τών άραιών δέξων καί βάσεων. Άντιθετα δέν άντεχει στήν έπιδραση τών πυκνών δέξων καί βάσεων. Ύπάρχουν τρεῖς κυρίως κατηγορίες διηθητικού χαρτιού, άναλογα μέ τό μέγεθος πού έχουν οι πόροι του καί χρησιμοποιούνται άναλογα μέ τό μέγεθος τών σωματιδίων τού ίζηματος, τά όποια πρέπει νά συγκρατηθοῦν, δηλαδή:

1) Διηθητικό χαρτί **μελανής ταινίας** ή **πολύ μαλακό** μέ πόρους μεγάλου μεγέθους, κατάλληλο γιά ίζηματα μεγαλοκρυσταλλικά καί γενικῶς μέ μεγάλα συσσωματώματα.

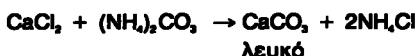
2) Διηθητικό χαρτί **λευκής ταινίας, μαλακό ή χαρτί όξαλικού άσβεστου** κατάλληλο γιά διήθηση τού άξαλικού άσβεστου καί τών περισσοτέρων ίζημάτων, πού έχουν τό ίδιο περίπου μέγεθος κόκκων.

3) Διηθητικό χαρτί **κυανής ταινίας, σκληρό ή θειικού βαρίου** κατάλληλο γιά το θειικό βάριο, BaSO₄, καί γιά μερικά άλλα ίζηματα, όπως ο θειικός μόλυβδος, PbSO₄, τά όποια είναι πάρα πολύ μικροκρυσταλλικά.

Τό διηθητικό χαρτί καί τών τριών κατηγοριών διατίθεται είτε σέ φύλλα πλευρᾶς 50 έως 60 cm είτε σέ κουτιά, τά όποια περιέχουν 100 φύλλα κυκλικά, διαμέτρου συνήθως 9 ή 11 cm.

Τό χαρτί πού είναι στά κουτιά είναι διηθητικό χαρτί **όρισμένης τέφρας**. Δηλαδή κάθε φύλλο έχει μετά τήν έκτεφρωσή του όρισμένο βάρος τέφρας, π.χ. ή τέφρα κάθε φύλλου διαμέτρου 9 cm έχει βάρος 0,00005 g. Τά φύλλα αυτά χρησιμοποιούνται γιά τούς σταθμικούς προσδιορισμούς (βλέπε κεφάλ. 20 στό Β' μέρος τού βιβλίου).

1. Ή άντιδραση, πού γίνεται, είναι:



* **Σημείωση:** Τά ίζηματα στίς χημικές άντιδράσεις ύπογραμμίζονται, άναγράφεται δέ συνήθως καί τό χρώμα τους.

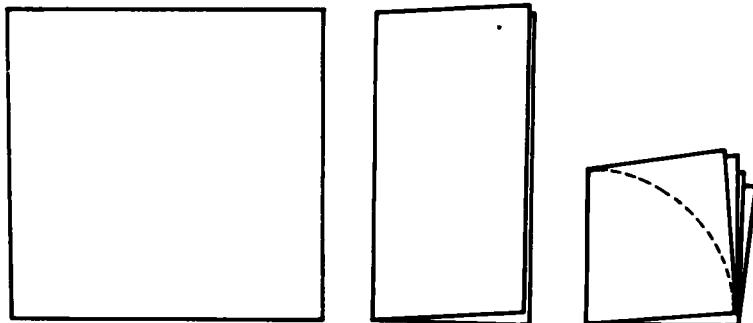
a) Διήθηση μέ κοινό χωνί.

Αύτός ό τρόπος είναι κατάλληλος για όλες τίς περιπτώσεις που χρησιμοποιούμε διηθητικό χαρτί, έκτός αν θέλουμε νά περισυλλέξουμε πλήρως όλόκληρο τό ίζημα, δημοσίευσης στούς σταθμικούς προσδιορισμούς.

Τό μέγεθος τοῦ χωνιοῦ καί τοῦ διηθητικοῦ χαρτιοῦ πού θά τοποθετήσουμε μέσα πρέπει νά είναι άναλογο **δχι μέ τόν δγκο τοῦ ύγροῦ**, πού θά διηθήσουμε, άλλα μέ τόν δγκο τοῦ **Ιζήματος**, πού θά περισυλλέξουμε.

‘Η τοποθέτηση τοῦ διηθητικοῦ χαρτιοῦ μέσα στό χωνί μπορεῖ νά γίνει μέ τούς έξης δύο τρόπους:

1) Διαμόρφωση άπλου ήθμοῦ¹. Κόβομε άπο ένα φύλλο διηθητικοῦ χαρτιοῦ ένα τετράγωνο μέ πλευρά άναλογη πρός τό μέγεθος τοῦ χωνιοῦ καί τό διπλώνομε δύο φορές, ώστε νά γίνει τετραπλό (σχ. 10.3α). Κόβομε τίς 4 ἄκρες στρογγυλά κατά ένα τεταρτοκύκλιο περίπου, δημοσίευσης στούς σταθμικούς προσδιορισμούς 10.3α. Τοποθετοῦμε τόν ήθμό μέσα στό χωνί κατά τρόπο ώστε τό ένα άπό τά τεταρτοκύκλια νά καλύπτει τή μισή κωνική έπιφάνεια τοῦ χωνιοῦ ένω τά άλλα 3 τεταρτοκύκλια



Σχ. 10.3α.

Διαμόρφωση ήθμοῦ άπό διηθητικό χαρτί γιά κοινό χωνί.

τήν άλλη μισή (σχ. 10.3β). “Υστερα τόν βρέχομε μέ νερό καί τόν πιέζομε μέ τά δάκτυλα, ώστε νά γίνει τέλεια έπαφή τοῦ χαρτιοῦ μέ τά έσωτερικά τοιχώματα τοῦ χωνιοῦ. ‘Η τέλεια αύτή έπαφή είναι άπαραίτητη γιατί ή τυχόν παρεμβολή άέρα μεταξύ τοῦ διηθητικοῦ χαρτιοῦ καί τῶν τοιχωμάτων τοῦ χωνιοῦ παρεμποδίζει τή δίοδο τοῦ ύγροῦ καί έτοι δυσχεραίνεται ή διηθηση καί έπιβραδύνεται πολύ. ‘Ο ήθμός πού φτιάξαμε μ’ αύτό τόν τρόπο πρέπει, δχι μόνο νά μήν έξέχει άπό τά έπάνω χείλη τοῦ χωνιοῦ, άλλα άντιθετα τό έπάνω άκρο τοῦ ήθμοῦ πρέπει νά είναι 0,5 έως 1 cm χαμηλότερα άπό τά τείχη τοῦ χωνιοῦ (σχ. 10.3γ).

‘Ο ύποδοχέας, συνήθως ποτήρι ζέσεως, μέσα στό όποιο θά έκρεει άπό τό χωνί τό διήθημα, τοποθετεῖται έτοι πού τό κάτω άκρο τοῦ χωνιοῦ νά έφαπτεται στό

1. Έτοι δύνομάζεται τό μέσο, μέ τό όποιο έπιτυγχάνεται ή διηθηση. Στήν προκειμένη περίπτωση ό ήθμός διαμορφώνεται μέ διηθητικό χαρτί.

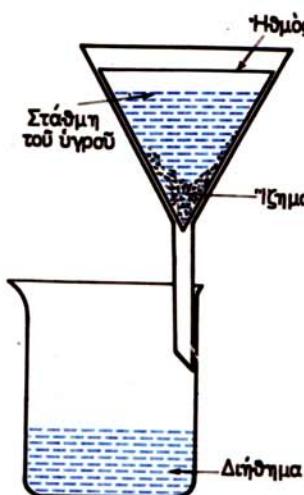
έσωτερικό τοίχωμα του ύποδοχέα (σχ. 10.3γ). "Ετοι άποφεύγεται ή έκτιναξη διαλύματος κατά τή διήθηση.

"Η διήθηση ίζηματος έπιτυγχάνεται πάντοτε μέ τή βοήθεια γυάλινης ράβδου. Έφαρμόζομε τήν ίδια τεχνική όπως καί κατά τήν άπόχυση (σχ. 10.2), μόνο πού τό ύγρο πάνω άπό τό ίζημα τό χύνομε μέ τή βοήθεια τῆς γιάλινης ράβδου πού τοποθετεῖται κατακόρυφα πάνω άπό τόν ήθυμό. Κατόπιν προσθέτομε στό ποτήρι λίγο ύγρο πλύσεως, τό άναταράσσομε καί ρίχνομε στό χωνί καί τό ίζημα. Κατά τή διήθηση, προσέχομε ώστε ή στάθμη του ύγρου μέσα στό χωνί νά είναι τουλάχιστον 0,5 έως 1 cm κάτω άπό τό άκρο του ήθυμου (σχ. 10.3γ).



Σχ. 10.3β.

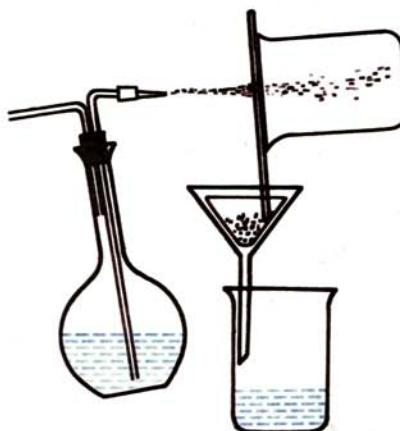
Πώς τοποθετεῖται ήθυμός μέσα σέ χωνί.



Σχ. 10.3γ.

Σωστή θέση ήθυμού μέσα στό χωνί καί του χωνιού ώς πρός ύποδοχέα (ποτήρι ζέσεως).

'Η ράβδος μετά άπό κάθε διήθηση τοποθετείται πλαγίως μέσα στό ποτήρι τῆς καταβυθίσεως τοῦ Ιζήματος. Τέλος γιά νά συγκεντρώσομε μέσα στόν ήθμό δύο τό Ιζημα, πού άπομένει στό ποτήρι καταβυθίσεως, φέρνομε τό ποτήρι μέ τή ράβδο μέ τό ένα χέρι πάνω άπό τό χωνί, καί μέ τόν ύδροβιολέα, πού τόν κρατάμε μέ τό άλλο χέρι, έκτοξεύομε νερό, τό όποιο παρασύρει τό Ιζημα άπό τό ποτήρι καταβυθίσεως στόν ήθμο (σχ. 10.3δ).



Σχ. 10.3δ.

Μεταφορά στόν ήθμο τοῦ Ιζήματος πού άπομένει στό δοχείο καταβυθίσεως.

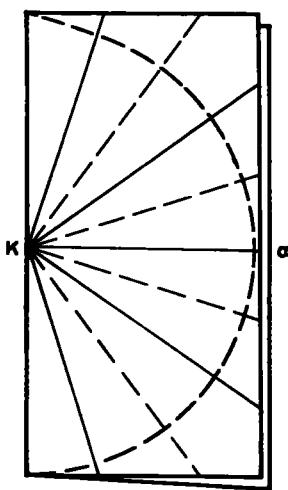
Σχ. 10.3ε.
Πτυχωτός ήθμός.

2) Ήθμός πτυχωτός: 'Η μορφή τοῦ ήθμοῦ αύτοῦ είκονίζεται στό σχῆμα 10.3ε. Μποροῦμε νά τόν φτιάξομε ώς έξης: "Ενα τετράγωνο κομμάτι διηθητικό χαρτί τό διπλώνομε στή μέση (σχ. 10.3στ) καί κατόπιν τό διπλώνομε στίς εύθειες γραμμές (κανονικές καί διακεκομμένες) πού Εκκινοῦν άπό τό Κ, άλλα έναλλάξ πρός τή μία καί κατόπιν πρός τήν άντιθετή κατεύθυνση, άρχιζοντας άπό τή μέση (γραμμή Κα). Τέλος κόβομε τίς άκρες πάνω στήν καμπύλη διακεκομμένη γραμμή.

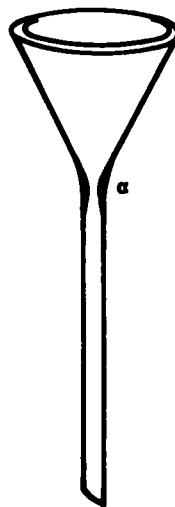
'Ο πτυχωτός ήθμός έπιταχύνει πολύ τή διήθηση, έπειδή ή έπιφάνεια τοῦ χαρτιοῦ μέσω τής άποιας διέρχεται τό ύγρο είναι μεγαλύτερη άπό δ, τι στόν άπλο ήθμό. Πλήν δημας, άκριβώς γιά τούς ίδιους λόγους, είναι άκατάλληλος γιά περισυλλογή Ιζημάτων, πού καταμερίζονται έτσι σέ μεγάλη έπιφάνεια καί έπι πλέον δυσχεραίνεται καί ή πλύση τών Ιζημάτων.

Γιαυτό ό πτυχωτός ήθμός χρησιμοποιείται όταν θέλομε νά άπομακρύνομε ένα Ιζημα δάχρηστο καί μᾶς χρειάζεται μόνο τό διάλυμα (διήθημα).

Στό έμπόριο προσφέρονται καί έτοιμοι πτυχωτοί ήθμοι διαφόρων διαμέτρων. μεγάλους σχετικά χώρους. Μποροῦν νά χρησιμοποιηθοῦν σέ διηθήσεις μεγάλου ζηκού Ιζημάτων, δημιου ισως οι ύδραντλίες δέν έπαρκον.



Σχ. 10.3στ.
Διαμόρφωση πτυχωτού ήθμοι.



Σχ. 10.3ζ.
Χωνί ταχείας διηθήσεως.

β) Διήθηση μέχωνί ταχείας διηθήσεως.

Τά χωνιά ταχείας διηθήσεως διαφέρουν άπό τά κοινά κυρίως ώς πρός τίς διαστάσεις τοῦ στελέχους ἐκροῆς (σχ. 10.3ζ), τό όποιο ἔχει μεγαλύτερο μῆκος, μικρότερη διάμετρο καὶ συνήθως ἔχει στό ἐπάνω μέρος του στένωμα α (σχ. 10.3ζ). Ἡ κατασκευή τους αὐτή διευκολύνει λόγῳ τριχοειδῶν φαινομένων τήν ταχεία δίοδο τοῦ διηθήματος καὶ ἐπιταχύνει ἐτοι τῇ διήθηση. Τά χωνιά αὐτά χρησιμοποιοῦνται στήν ποσοτική ἀνάλυση, δημοσίευση, κατεργασία μικρῶν σχετικά δύκων ίζημάτων καὶ πρέπει μετά τή διήθηση νά πλυθοῦν πολύ καλά. Στήν ποσοτικές αὐτές ἀναλύσεις χρησιμοποιοῦνται πάντοτε ήθμοι μέ τέφρα δρισμένου βάρους (παράγρ. 10.3).

Ἡ τοποθέτηση τοῦ ήθμοι καὶ ἡ δλη τεχνική τῆς διηθήσεως είναι άκριβώς ἡ ἴδια, δημοσίευση, στούς κοινούς ήθμούς [σχ. 10.3 (α)]. Προσέχομε μόνο δρισμένες λεπτομέρειες, πού θά ἀναφερθοῦν στό Β' μέρος τοῦ βιβλίου (παράγρ. 20.3).

10.4 Διήθηση μέ τή βοήθεια κενοῦ.

Ἡ διήθηση μεγάλου δύκου ίζημάτων, δημοσίευση, στούς κοινούς, ἡ καὶ μικροῦ μέν δύκου, ἀλλά πού διηθοῦνται δύσκολα, ἐπιταχύνεται πολύ μέ τή βοήθεια κενοῦ.

a) Σχηματισμός κενοῦ.

Στά χημικά ἔργαστήρια χρησιμοποιοῦμε δύο τρόπους γιά νά σχηματίσομε κενό: περιστροφική ἀντλία καὶ ύδραντλία.

Οι περιστροφικές ἀντλίες κενοῦ βασίζονται σέ γνωστές ἀρχές τῆς Φυσικῆς καὶ κινοῦνται σέ ηλεκτρικό κινητήρα πού είναι προσαρμοσμένος στό ἴδιο πλαίσιο μέ τήν ἀντλία. Είναι δργανα, μέ τά όποια ἐπιτυγχάνεται πολύ ψηλό κενό καὶ γιαυτό χρησιμοποιοῦνται περισσότερο γιά ειδικές ἔργασίες, δημοσίευση, στούς ή δημιουργία κενοῦ σέ

Γιά δλες σχεδόν τίς περιπτώσεις διηθήσεως μέ κενό άρκει τό κενό, πού δημιουργεῖ ή ύδραντλία, δργανο πολύ άπλο και σχετικά φθηνό.

Η άρχή, στήν όποια βασίζονται οι άντλιες αύτές, είτε γιάλινες είτε μεταλλικές, φαίνεται στό σχήμα 10.4a. Τό στόμιο α συνδέεται σταθερά μέ κρουνό νεροῦ πάνω άπο λεκάνη άποχετεύσεως, ένω τό β συνδέεται μέ τό χώρο, δημιουργηθεῖ τό κενό. Η σύνδεση αύτή πρέπει νά γίνει μέ έλαστικούς σωλήνες κενού ειδικά ένισχυμένους στό πάχος, γιά νά μήν παθαίνουν, λόγω τοῦ κενοῦ παραμορφώσεις και συμπιέσεις στά τοιχώματά τους. Τό νερό πού τρέχει άπο τόν κρουνό, άφοῦ περάσει άπο ένα στένωμα κοντά στό γ, όπότε αύξανεται έτσι ή ταχύτητα ροής του, άναγκάζεται νά κινηθει μέσα σ' ένα άλλον άνεξάρτητο σωλήνα πού γίνεται πλατύτερος πρός τό κάτω μέρος και νά έξελθει άπο τό κάτω μέρος τής άντλίας πρός τήν άποχετεύση. Τό νερό κατά τή ροή του κοντά στό γ παρασύρει μαζύ του συνεχῶς, λόγω τής ταχύτητάς του, άέρα άπο τό χώρο δ. Τόν άέρα αύτόν τείνει νά άναπληρώσει άέρας πού εισέρχεται άπο τό β, γιατί δύπολοιπος χώρος είναι κλειστός και έτσι δημιουργεῖται τό έπιθυμητό κενό.

β) Διήθηση σέ κενό.

Τό σκευός, δημιουργεῖται ή διηθηση (χωνί ή ειδικό χωνευτήριο κ.ά.), προσαρμόζεται είτε στό στόμιο κωνικής φιάλης κενού [σχ. 10.4β (α)], είτε στό στόμιο τής ειδικής συσκευής κενού [σχ. 10.4β(β)]. Καί τά δύο δργανα είναι άπο ειδικό γυαλί πού άντεχει στή διαφορά άτμοσφαιρικής πιέσεως και τοῦ κενοῦ πού δημιουργεῖται μέσα του. "Εχουν πλευρικό σωλήνα, μέ τόν όποιο συνδέονται πρός τήν άντλία τοῦ κενοῦ.

Μέσα στήν ειδική συσκευή κενού [σχ. 10.4β(β)] μπορούμε νά τοποθετήσομε ποτήρι ζέσεως γιά τήν περισυλλογή τοῦ έκρεοντος διηθήματος.

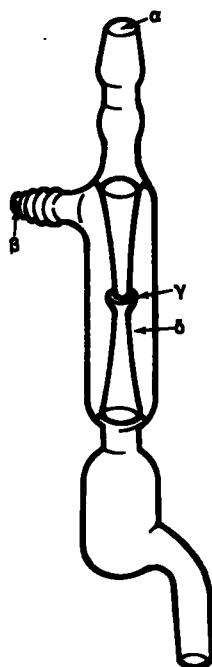
Κατά τή χρήση τοῦ κενοῦ πρέπει πάντοτε, πρίν κλείσομε τόν κρουνότοῦ νεροῦ, νά άποσυνδέσομε προηγουμένως τό σωλήνα κενού τοῦ πλευρικοῦ σωλήνα τής συσκευής και κατόπιν νά κλείσομε τόν κρουνό τοῦ νεροῦ. Διαφορετικά πρός έξισορρόπηση τοῦ κενοῦ δημιουργεῖται άναρρόφηση νεροῦ άπο τήν άντλία μέσα στή συσκευή κενού κι' έτσι τό νερό άναμειγνύεται μέ τό διηθήμα.

Μέ πιό άπλο τρόπο έπιτυχάνεται έπισης άσφαλής διηθηση δημιουργεῖται μεταξύ τής συσκευής διηθήσεως και τής άντλίας κενοῦ παρεμβάλομε σωλήνα μέ κάθετη πλευρική στρόφιγγα (σχ. 10.4γ). "Έτσι, πρίν κλείσομε τόν κρουνό τοῦ νεροῦ άνοιγομε σιγά τή στρόφιγγα Σ, ή όποια κατά τή διάρκεια τής διηθήσεως παραμένει κλειστή, κι' έτσι άποκαθίσταται ίσορροπία πιέσεως μέσα στή συσκευή κενού· κλείνομε κατόπιν τόν κρουνό νεροῦ, όπότε άποφεύγεται άναρρόφηση του στή συσκευή κενοῦ.

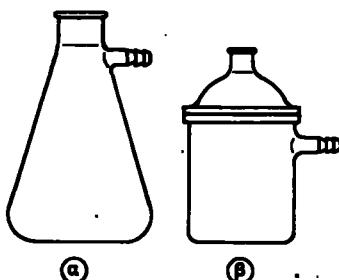
Σέ καθεμιά άπο τίς δύο συσκευές (σχ. 10.4β) μπορεῖ νά προσαρμοσθεῖ είτε κοινό χωνί είτε ειδικό χωνευτήρι μέ πορώδη ή διάτρητο πυθμένα ή και ειδικό χωνί Μπούχνερ (Buchner).

γ) Διήθηση σέ κενό μέ κοινό χωνί.

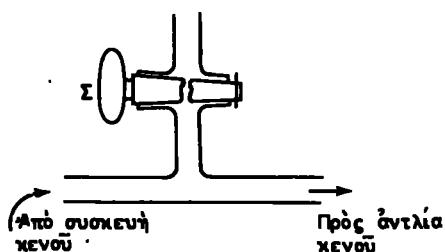
"Οσα άναφέραμε προηγουμένως γιά τή διηθηση μέ κοινό χωνί [παράγρ. 10.3(a)] ώς πρός τήν τέλεια έφαρμογή τοῦ ήθμοῦ κλπ. Ισχύουν άπολύτως και γιά τήν περίπτωση τοῦ κενοῦ, μέ μιάν άπαραίτητη προσθήκη δμως: μεταξύ χωνιοῦ και



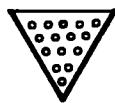
Σχ. 10.4α.
Υδραντλία κενού.



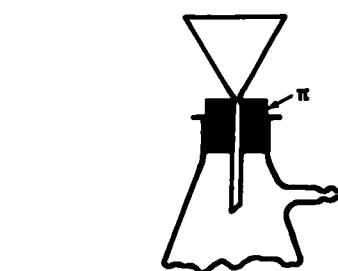
Σχ. 10.4β.
Όργανα διηθήσεως μέσω κενού: α) Κωνική φιάλη. β) Συσκευή διηθ. κενού.



Σχ. 10.4γ.



Σχ. 10.4δ.



Σχ. 10.4ε.

Προσαρμογή χωνιού στό στόμιο κωνικής φιάλης κενού με έλαστικό πώμα (π).

ήθμού παρεμβάλομε διάτρητο κώνο πλατινένιο με μικρές τρύπες (σχ. 10.4δ). Η παρεμβολή τού κώνου είναι άπαραίτητη γιατί χωρίς αύτόν ό ήθμός όπωσδήποτε θά σχίσει έξαιτίας τού κενού.

Ή προσαρμογή τού χωνιού και τῶν ἀλλων μέσων διηθήσεως (χωνευτηρίων κλπ.) στό στόμιο τῶν συσκευῶν κενού γίνεται με πώμα έλαστικού (σχ. 10.4ε) ή και έλαστικούς δακτύλιους [σχ. 10.4ζ (λ)].

δ) Διηθηση σε κενό με σκευος πορώδους πυθμένα.

Γιά τό σκοπό αύτό χρησιμοποιοῦμε ειδικά σκεύη-χωνευτήρια συνήθως γυάλινα

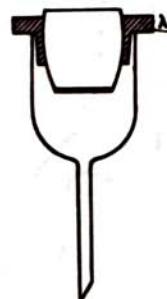
(ή άπό πορσελάνη) μέ πορώδη πυθμένα (σχ. 10.4στ), τά όποια προσαρμόζονται στίς συσκευές κενού μέ ειδικό ύποδοχέα γυάλινο (σχ. 10.4ζ, 10.4η). Τά σκεύη αύτά δύνομάζονται γυάλινοι ήθμοι.

Τά χωνευτήρια αύτά δέν έπιδέχονται πύρωση, άλλα μόνο θέρμανση μέχρι 200° C ώς 300° C. Γιαυτό ή διήθηση αύτή χρησιμοποιείται σέ ποσοτικές άναλύσεις πάρα πολύ γιά νά διηθήσουμε δημως ίζηματα, πού μετά τή διήθηση δέν πρέπει νά θερμανθούν πάνω άπό τή θερμοκρασία τών 200-300° C. Χωνευτήρια αύτοῦ τοῦ είδους μέ πόρους διαφόρων μεγεθών ύπάρχουν στό έμπόριο και χαρακτηρίζονται μέ τούς άριθμούς 1, 2, 3, ... μέ συνεχῶς μικρότερου μεγέθους πόρους δοσο αύξανει ό άριθμός. "Ετοι γιά τά συνηθισμένα ίζηματα κατάλληλα χωνευτήρια είναι τά ύπ' άριθμ. 3, ένω γιά πολύ λεπτοκοκκώδη ίζηματα τά ύπ' άριθμ. 4. Γιά δλα τά ίζηματα και



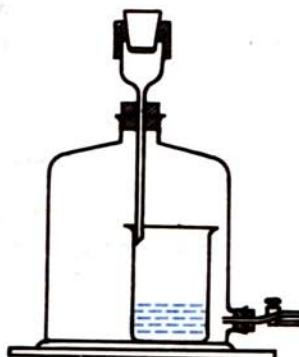
Σχ. 10.4στ.

Γυάλινο χωνευτήριο μέ πορώδη πυθμένα
(γυάλινος ήθμός).



Σχ. 10.4ζ.

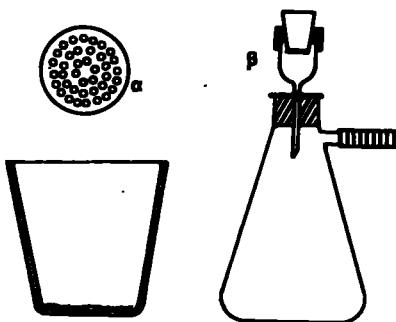
Προσαρμογή χωνευτηρίου μέ πορώδη πυθμένα σέ κατάλληλο ύποδοχέα. (λ) Έλαστικός δακτύλιος.



Σχ. 10.4η.

Συσκευή διηθήσεως σέ κενό μέ χωνευτήριο
πορώδους πυθμένα.

Ιδίως γιά κείνα, πού μετά τή διήθηση πρέπει νά πυρωθούν σέ ψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιούνται τά χωνευτήρια Γκούχ (Gooch). Αύτά είναι άπό πορσελάνη μέ διάτρητο πυθμένα (σχ. 10.4θ), πάνω στόν όποιο τοποθετείται ήθμός άπό στρώμα



Σχ. 10.48.

Χωνευτήριο Gooch : α) Πλακίδιο πορσελάνης. β) Χωνευτήριο Gooch προσαρμοσμένο σε συσκευή κενού.

άμιαντου. Τό στρώμα αύτό τού άμιαντου μένει κατά τή διήθηση άμετακίνητο μέ δενα διάτρητο πλακίδιο από πορσελάνη [σχ. 10.48(α)], τό όποιο τοποθετείται πάνω στό στρώμα τού άμιαντου και έτσι τό συγκρατεί. Τό στρώμα άμιαντου τό φτιάχνομε κάθε φορά πρίν από τή χρήση τού χωνευτήριου ώς έξης: Καταμερίζομε μικρή ποσότητα άμιαντου¹ σε ίνες μέσα σ' ένα ποτήρι ζέσεως 250 ml σε δεσο γίνεται πιο λεπτά ίνδια. Προσθέτομε θερμό νερό περίπου 150 ml, τό άναδεύομε μέ γυάλινη ράβδο και τό χύνομε άπότομα μαζύ μέ τόν άμιαντο στό διάτρητο χωνευτήριο, πού είναι προσαρμοσμένο στή συσκευή κενού, χωρίς δημιώς άκρμα νά χρησιμοποιούμε κενό. "Έτσι δίνεται χρόνος μέχρι νά άποστραγγισθεί τό ύγρο νά κατακαθήσει ό άμιαντος κατά τό μέγεθος τών ίνων (οι μεγαλύτερες στό κατώτερο μέρος).

"Όταν σχηματισθεί στρώμα άμιαντου πάχους 1-2 mm σταματάμε νά ρίχνομε άμιαντο από τό ποτήρι. Κατόπιν τοποθετούμε άπό πάνω τήν πλάκα τής πορσελάνης [σχ. 10.48(α)], άνοιγομε τόν κρουνό νερού γιά νά δημιουργηθεί στή συσκευή μικρό κενό και πλένομε τό χωνευτήριο συνεχῶς μέ θερμό νερό, έως δτου τό διήθημα πού παίρνομε σε δοκιμαστικό σωλήνα δέν έμφανίζει καθόλου ίνδια άμιαντου νά αιώρούνται έτσι τό παρατηρούμε στό φώς. Τό χωνευτήριο πού σχηματισθηκε μ' αύτόν τόν τρόπο μπορούμε κατόπιν νά τό ξηράνομε σε πυριατήριο και νά τό πυρώσομε μέ λύχνο Teclu τοποθετώντας το μέσα σε μεγαλύτερο χωνευτήριο πορσελάνης ή άκομη και σε ήλεκτρικό καμίνι, πρίν και μετά τή διήθηση Ιζήματος σε αύτό.

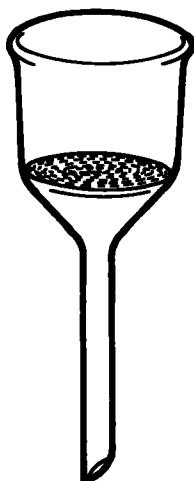
ε) Διήθηση σε κενό με χωνί Mpoúχνερ (Buchner).

Τά χωνιά αύτά, συνήθως από πορσελάνη, φέρουν έπιπεδη διάτρητη πλάκα (σχ. 10.41). Γιά νά τά χρησιμοποιήσομε τά προσαρμόζομε στή συσκευή κενού και τοποθετούμε πάνω στή διάτρητη πλάκα τους κυκλικό κομμάτι διηθητικό χαρτί, έτσι ώστε νά καλύπτει μέν τίς τρύπες τής πλάκας, προσέχομε δημως τό διηθητικό χαρτί

1. Τό ύλικό αύτό, δέν δέν τό άγοράσαμε καθαρό, πρέπει πρίν νά χρησιμοποιηθεί νά τό καθαρίσσομε. Γιά τό σκοπό αύτό τό βράζομε μερικά λεπτά μέ πυκνό ύδροχλωρικό δέν άραιωμένο μέ νερό ίσου δύκου, τό δημιθούμε, τό πλένομε στήν άρχη μέ άραιό ύδροχλωρικό δέν και καλά τέλος μέ νερό.

νά μήν έχει τήν παραμικρή άναδίπλωση. Προσθέτομε νερό και δημιουργούμε κενό άνοιγοντας τόν κρουνό νεροῦ, όπότε τό διηθητικό χαρτί προσκολλάται τελείως στήν πλάκα και τό χωνί είναι έτοιμο γιά διήθηση. 'Η πλήρης συγκράτηση ένός ίζηματος μέ τό χωνί αύτό έπιτυγχάνεται, δταν ή διήθηση γίνει χωρίς νά διακοπεῖ τό κενό, γιατί διαφορετικά μπορεῖ νά ξεκολλήσει τό διηθητικό χαρτί και ένα μέρος τοῦ ίζηματος νά περάσει άπό τό χωνί.

'Ο τρόπος αύτός τῆς διηθήσεως είναι κατάλληλος γιά διήθηση παρασκευασμάτων και δχι γιά ποσοτικές άναλύσεις, γιατί ύπάρχει κίνδυνος νά διαφύγει μικρό ποσοστό ίζηματος στό διήθημα.



Σχ. 10.4i.
Χωνί.

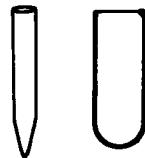
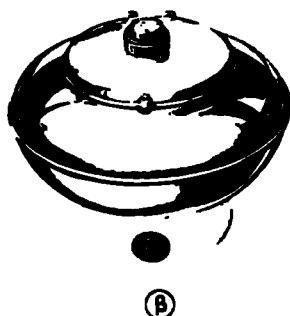
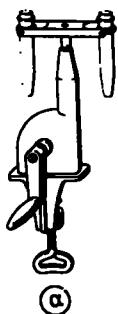
10.5 Φυγοκέντριση.

'Η μέθοδος αύτή διαχωρισμοῦ στερεοῦ άπό ύγρο χρησιμοποιείται κυρίως δταν τά ίζηματα έχουν τόσο μικρούς κόκκους, ώστε νά περνοῦν και άπό σκληρό άκόμα ήθμο. 'Επίσης χρησιμοποιείται σέ πολύ μικρούς δγκους ύγρων γιά νά άποφύγομε άπωλειες τοῦ διαλύματος, πού ύπάρχουν ἀν χρησιμοποιηθεῖ ἄλλος τρόπος διηθήσεως.

Τό δργανο πού χρειάζεται είναι τή φυγόκεντρη (σχ. 10.5a). Αύτή έχει σέ ένα κατακόρυφο ἄξονα προσαρμοσμένες συνήθως 2 ή 4 μεταλλικές ύποδοχές γιά ειδικούς γυάλινους σωλήνες (σχ 10.5β) μέ ίκανή μηχανική άντοχή και ίσοβαρείς. 'Ο ἄξονας στόν όποιο είναι προσαρμοσμένες οι μεταλλικές ύποδοχές μαζύ μέ τούς γυάλινους σωλήνες, μπορεῖ νά περιστρέφεται μέ μεγάλη ταχύτητα (μέχρι 6000 στροφές τό λεπτό και περισσότερες) συνήθως μέ ήλεκτρικό κινητήρα. Τό ύγρο πού θέλομε νά διηθήσομε μαζύ μέ τό ίζημα πρέπει νά φθάνει σέ δλους τούς σωλήνες στό ίδιο ύψος. Αύτό είναι ἀπαραίτητο γιατί διαφορετικά δέν έξισορροπούνται άμοιβαία οι άπωστικές δυνάμεις πού άναπτύσσονται μέ τήν περιστροφή και ό

δέξονας μπορεῖ νά σπάσει. Κλείνομε υστερα τή φυγόκεντρη (ἄν έχει κάλυμμα) και τή βάζομε σέ λειτουργία μέ τόν κατάλληλο διακόπτη. Τόσο ή ταχύτητα περιστροφῆς σσο και ό χρόνος λειτουργίας της ρυθμίζονται μέ ειδικό κουμπί άνάλογα μέ τή μορφή και τό είδος τοῦ ίζήματος.

Στήν άρχη χρησιμοποιούμε τό μεσαίο άριθμό στροφῶν γιά λίγα λεπτά (4 ώς 5). 'Αφοῦ σταματήσει τελείως' ή φυγόκεντρη έλεγχομε, ᄀν τό ίζημα έχει συσσωματωθεῖ στόν πυθμένα τών σωλήνων και ᄀν τό ύγρο στό άνω μέρος είναι τελείως διαυγές. Διαφορετικά έπαναλαμβάνομε τή φυγοκέντριση μέ μεγαλύτερο άριθμό στροφῶν και γιά περισσότερο χρόνο, μέχρι νά έπιτύχομε τόν πλήρη διαχωρισμό. 'Επειδή μέ τή φυγοκέντριση συνήθως τό ίζημα κολλάει τελείως στόν πυθμένα τών σωλήνων, μπορούμε εύκολα πιά νά πάρομε διαυγές τό διάλυμα μέ άπόχυση.



Σχ. 10.5α.

Φυγόκεντρες: α) Χειροκίνητη. β) Ήλεκτρική.

Σχ. 10.5β.

Γυάλινοι σωλήνες φυγοκέντρων.

10.6 Διαχωρισμός ύγρων πού δέν άναιμιγνύονται.

"Αν θέλομε νά διαχωρίσουμε δύο ύγρα πού δέν άναιμειγνύονται χρησιμοποιούμε ειδικά δργανα, τίς διαχωριστικές χοάνες (σχ. 10.6).

Τά δργανα αύτά έχουν συνήθως έπιμηκες σχήμα, ύπαρχουν σέ διάφορα μεγέθη και στό κάτω μέρος έχουν πάντοτε στρόφιγγα και στό πάνω μέρος συνήθως πώμα.

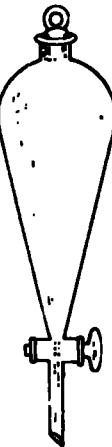
'Η διαχωριστική χοάνη χρησιμοποιείται ώς έξης: Βάζομε μέσα τό μίγμα τών ύγρων και τή στηρίζομε κατακόρυφα στό σιδερένιο δακτύλιο ένός σιδερένιου στηρίγματος (σχ. 2.1i). 'Εκεϊ άφήνομε τή χοάνη σέ ήρεμια μέχρι τά δύο ύγρα νά διαχωρισθούν σέ δύο στιβάδες. "Οπως είναι φυσικό τό ύγρο μέ τό μεγαλύτερο ειδικό βάρος καταλαμβάνει τό κατώτερο μέρος τής χοάνης. Τότε τοποθετούμε άπό κάτω έναν καθαρό ύποδοχέα (π.χ. ποτήρι ζέσεως), άφαιρούμε πρώτα τό πώμα τής χοάνης άπό τό έπάνω μέρος και κατόπιν άνοιγομε τή στρόφιγγα ώστε τό ύγρο πού είναι στό κάτω μέρος τής χοάνης νά έκρεύσει στόν ύποδοχέα ήρεμα, χωρίς νά

- Σ' αύτό πρέπει νά δώσουμε μεγάλη προσοχή γιατί ύπαρχει κίνδυνος νά μπλεχτεί τό χέρι μας στά περιστρεφόμενα τμήματα τής φυγόκεντρης και νά τραυματισθούμε.

διαταραχθεί ή μεταξύ των δύο ύγρων διαχωριστική έπιφάνεια. "Όταν δλο τό ύγρο πού είναι στό κάτω μέρος τρέξει μέσα στό ποτήρι, κλείνομε τή στρόφιγγα και τοποθετούμε κάτω άπό τή χοάνη δλλον ύποδοχέα δπου λαμβάνομε τό δλλο ύγρο.

"Η διεργασία αύτή έφαρμόζεται συνήθως σέ περιπτώσεις έκχυλίσεως. Έκχύλιση είναι ή διάλυση σέ όργανικό διαλύτη, π.χ. αιθέρα, ούσιων πού είναι διαλυμένες σέ ύδατικά διαλύματα, άλλά διαλύονται περισσότερο στόν αιθέρα, ένω ό αιθέρας και τό νερό δέν άναμειγνύονται.

Ρίχνομε τότε μέσα στή διαχωριστική χοάνη τό ύδατικό διαλύμα και κατόπιν αιθέρα πωματίζομε τή διαχωριστική χοάνη και άναταράσσομε τό μίγμα δυνατά, όπότε διαλύεται στόν αιθέρα ή ούσια πού θέλομε. "Όταν κατόπιν άφήσομε τή χοάνη σέ ήρεμία διαχωρίζεται ό αιθέρας άπό τό νερό και τά συλλέγομε υστερα σέ χωριστά δοχεία. Κατόπιν θερμαίνοντας συνήθως τό αιθερικό διαλύμα έλαφρά σέ άτμολουτρο ήλεκτρικό (παράγρ. 7.2) έξατμίζεται ό αιθέρας και άπομένει στό δοχείο έξατμίσεως ή ούσια πού είχε διαλυθεί στόν αιθέρα άπό τό ύδατικό διαλύμα.



Σχ. 10.6.
Διαχωριστική χοάνη.

"Η διαχωριστική χοάνη χρησιμοποιείται έπισης γιά νά ρίξομε ύγρα διαλύματα ή άντιδραστήρια μέσα σέ συσκευές, πού δέν έπιτρέπεται νά άνοιξομε τό πώμα τους. Γιά τό σκοπό αύτό προσαρμόζομε τό στέλεχος έκροής τής διαχωριστικής χοάνης στό πώμα τής συσκευής έχοντας τή στρόφιγγα τής χοάνης κλειστή. "Ετσι, σέ όποιαδήποτε έπιθυμητή στιγμή τής χημικής διεργασίας ρίχνομε στή διαχωριστική χοάνη τό άντιδραστήριο πού θέλομε και άνοιγοντας τή στρόφιγγα τό άφήνομε νά τρέξει μέσα στή συσκευή δπιως στήν περίπτωση τής έργαστριακής παρασκευής τού χλωρίου (σχ. 13.2στ).

10.7 Παραδείγματα γιά δσκηση.

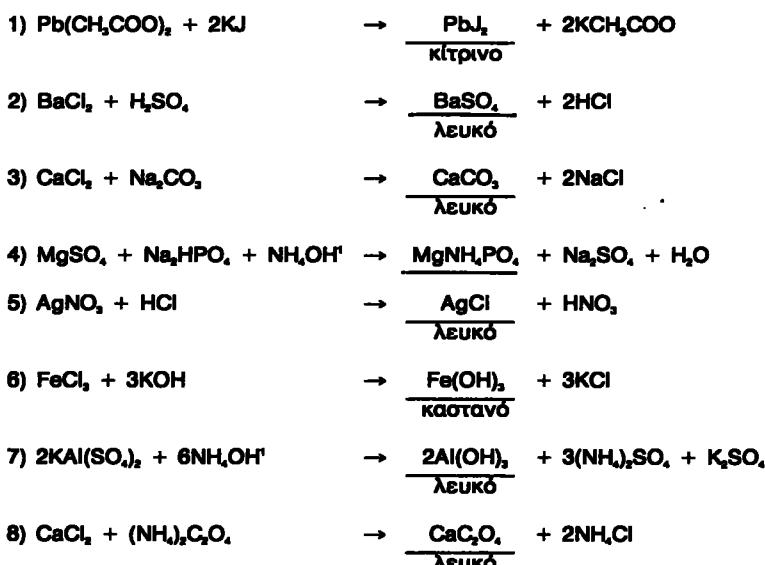
Συνιστάται ή δημιουργία διαφόρων ίζημάτων και ή έξασκηση διαχωρισμοῦ τους μέ καθένα άπό τούς τρόπους πού άναφέραμε και μάλιστα μέ άπόχυση και διήθηση.

Ό ασκούμενος μπορεί νά διαλέξει τόν κατάλληλο κατά τή γνώμη του τρόπο διαχωρισμού μέχρι νά βρει τόν πιό έπιτυχημένο.

15-20 ml κάθε διαλύματος άπ' αύτά πού άναφέρονται παρακάτω μέ περιεκτικότητα αύτή πού άναγράφεται στούς Πίνακες 9.2.1 και 9.2.2, τά άραιώνομε μέ νερό στό διπλάσιο ώς τριπλάσιο και προσθέτομε στό καθένα τό άντιστοιχο άντιδραστήριο λίγο-λίγο, άναδεύοντάς το έφόσον σχηματίζεται Ιζημα.

Διάλυμα	Άντιδραστήριο	Σχηματίζομενο Ιζημα
1) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	KJ	PbJ_2
2) BaCl_2	H_2SO_4	BaSO_4
3) CaCl_2	NaCO_3	CaCO_3
4) MgSO_4	Na_2HPO_4 (+διάλ. NH_3)	MgNH_4PO_4
5) AgNO_3	HCl	AgCl
6) FeCl_3	KOH (ή NaOH)	Fe(OH)_3
7) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	διάλυμα NH_3	Al(OH)_3
8) CaCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	CaC_2O_4

Οι χημικές άντιδράσεις πού γίνονται κατά τό σχηματισμό τών Ιζημάτων αύτών είναι κατά σειρά οι έξης:



-
1. Άντι τής ένώσεως NH_4OH πιό σωστό είναι νά γράψουμε $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ή $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$, γιατί τό διάλυμα τής NH_3 περιέχει λίγα μόνο OH^- .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝДЕΚΑΤΟ

ΑΠΟΣΤΑΞΗ

11.1 Αρχή.

“Οπως γνωρίζομε άπ’ τή Φυσική κάθε ύγρο σώμα πού έχει ένιαία χημική σύσταση βράζει σέ μια θερμοκρασία πού είναι γιά τό καθένα όρισμένη και πάντοτε ή ίδια. Η θερμοκρασία αυτή όνομάζεται σημείο ζέσεως ή βρασμού (σ.ζ.) του ύγρου.

Η θερμοκρασία αυτή διατηρείται σταθερή σέ δλη τή διάρκεια του βρασμού, κατά τόν όποιο λίγο-λίγο έξατμιζεται τό ύγρο τελείως. “Αν ό άτμος, πού προέρχεται από τήν έξατμιση ένός ύγρου πού βράζει περισυλλεγεί και ψυχθεί, ύγροποιείται πάλι και έτσι ξανασχηματίζεται τό άρχικό ύγρο. Η έξατμιση ένός ύγρου και ή έκ νέου ύγροποίησή του μέ ψύξη τών σχηματιζομένων άτμων του όνομάζεται **ἀπόσταξη**.

11.2 Απλή άπόσταξη.

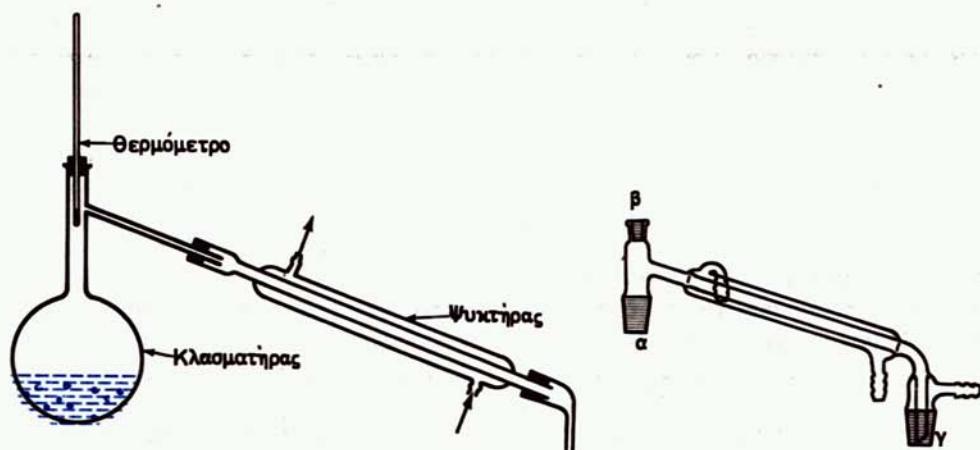
Η άπλη άπόσταξη χρησιμοποιείται για νά καθαρίσουμε ένα ύγρο άπό άλλα σώματα, τά όποια δέν άποστάζουν μαζύ μέ τό ύγρο πού θέλουμε νά καθαρίσουμε.

Η διάταξη τών διαφόρων όργανων τής άποστάξεως είκονίζεται στό σχήμα 11.2α· χρησιμοποιούμε τόν κλασματήρα, πού είναι σφαιρική φιάλη μέ πλευρικό σωλήνα και θερμόμετρο στό πάνω μέρος, και τόν ψυκτήρα, πού είναι σωλήνας μέ διπλά τοιχώματα, πού στό έξωτερικό τους κυκλοφορεί ψυχρό νερό. Ο κλασματήρας συνδέεται μέ τόν ψυκτήρα.

Γιά νά κάνουμε τήν άπόσταξη θερμαίνομε τό ύγρο στόν κλασματήρα και, δταν ή θερμοκρασία φθάσει τό σημείο ζέσεως του ύγρου, άρχιζει νά βράζει. Οι άτμοι άναγκαζονται νά περάσουν άπό τόν ψυκτήρα, δπου ψύχονται και συμπικνώνονται σέ ύγρο τό όποιο έκρει άπό τό δάκρο τού ψυκτήρα και συλλέγεται σέ κατάλληλο ύποδοχέα.

Γιά τήν καλή, άκριβή και όμαλή διεξαγωγή τής άποστάξεως πρέπει πάντοτε νά τηρούνται οι έξης προϋποθέσεις:

— Πρέπει νά ύπαρχει καλή σύνδεση και φραγή μεταξύ θερμομέτρου-κλασματήρα και κλασματήρα-ψυκτήρα. Συνήθως αιύτο τό έπιτυγχάνομε μέ πώματα άπό φελλό. Χρησιμοποιούμε και έλαστικά πώματα, δταν τά ύγρα πού άποστάζομε δέν είναι όργανικά πού διαλύουν όρισμένες ούσιες τών έλαστικών. Γιά νά έλεγχομε τή φραγή φυσάμε άπό τό κάτω μέρος τού ψυκτήρα, όπότε εύκολα διαπιστώνομε, άν και σέ ποιά σύνδεση ύπαρχει διαφυγή.



Σχ. 11.2α.
Διάταξη άπλης άποστάξεως.

Σχ. 11.2β.
Ψυκτήρας άποστάξεως με
συμιριδωμένες προσαρμογές.

Τό iεώδες είναι νά χρησιμοποιούμε δργανα μέ έσμυρισμένες γυάλινες συνδέσεις, όπότε έπιτυχάνται τέλεια φραγή. Σ' αυτή τήν περίπτωση τό γυαλί είναι τό μόνο ύλικό, μέ τό όποιο έρχονται σ' έπαφή τά άντιδραστήρια [(παράγρ. 2.3), δργανα μέ πρότυπες έσμυρισμένες προσαρμογές]. "Ετοι π.χ. στό σχήμα 11.2β στή θέση α προσαρμόζεται σφαιρική φιάλη μέ έσμυρισμένα τά χείλη τοῦ λαιμοῦ, ένω στή θέση β θερμόμετρο καί στή θέση γ ύποδοχέας άνάλογης κατασκευής, όπότε άποφεύγομε τή χρήση φελλοῦ ή έλαστικοῦ κατά τίς συνδέσεις.

— Γιά νά γίνει ό βρασμός όμαλά καί νά μήν τινάζεται τό ύγρο, προσθέτομε πάντοτε στόν κλασματήρα λίγα μικρά κομμάτια κίσσηρη (έλαφρόπετρα) ή καί όποιοδήποτε άλλο άδρανές ύλικό (κατά προτίμηση πορώδες), π.χ. τεμαχίδια πορσελάνης ή άκόμα καί σφαιρίδια γυάλινα. "Ολα αύτά τά σώματα δημιουργούν μέσα στή μάζα τοῦ ύγροῦ κέντρα έκλύσεως τών διαλυμένων άερίων καί τοῦ παραγόμενου άτμοῦ, καί έτοι ό βρασμός γίνεται όμαλός.

— Τό θερμόμετρο πρέπει νά τοποθετηθεῖ έτοι, ώστε ή λεκάνη τοῦ ύδραργύρου νά βρίσκεται κοντά στό σημείο καμπῆς τοῦ πλευρικοῦ σωλήνα τοῦ κλασματήρα¹ καί δχι χαμηλότερα ή ψηλότερα, γιατί τότε ή θερμοκρασία πού δείχνει είναι έσφαλμένη.

— Ή εἰσαγωγή τοῦ ψυχροῦ νεροῦ γίνεται πάντοτε άπό τό κάτω μέρος τοῦ ψυκτήρα καί ή έξαγωγή του άπό τό πάνω μέρος. "Ετοι ό άτμος πού ήδη τό μεγαλύτερο μέρος του έχει ύγροποιηθεῖ μέσα στόν ψυκτήρα, βρίσκει κατά τήν έξοδό του άπό τόν ψυκτήρα τό ψυχρότερο μέρος του καί ύγροποιείται τελείως· έτοι άποφεύγονται οι άπώλειες.

1. Αύτό έχει όρισθει κατά συνθήκη καί τότε μόνο άνταποκρίνονται τά σ.ζ. τών διαφόρων ύγρων, τά όποια άναγράφουν τά βιβλία, πρός τά σ.ζ. τοῦ πειράματος.

‘Η ταχύτητα ροής τοῦ νεροῦ ψύξεως πρέπει νά κανονισθεῖ, ώστε στήν περιοχή τῆς ἔξόδου του ἀπό τὸν ψυκτήρα νά είναι, τὸ πολύ, ἐλάχιστα θερμό. Αὐτό τέ ἐλέγχομε μέ τὸ χέρι. Στήν ἀνάγκη ὁ ψυκτήρας ἀντικαθίσταται μέ δὲλλον μεγαλύτερου μήκους.

Κατά τὴν ἀπόσταξην ἐνός ύγρου τὸ πρῶτο ἀπόσταγμα καλεῖται **κεφαλή**, τὸ τελευταῖο **ούρα** καὶ τὸ ἐνδιάμεσο, πού εἰναι πολύ περισσότερο, καλεῖται **σῶμα**.

“Οταν καθαρίζομε ἔνα ύγρο, μέ ἀπόσταξη, τὴν κεφαλή καὶ τὴν ούρα τῇ χύνομε καὶ κρατᾶμε μόνο τὸ σῶμα, τὸ ὅποιο θεωρεῖται καθαρό, ἐφόσον παρακολουθώντας τὴν θερμοκρασία κατά τὴν ἀπόσταξη διαπιστώσομε δτὶ τὸ ἀπόσταγμα ἔχει ἀκριβῶς τὸ σ.ζ. τοῦ καθαροῦ σώματος¹. Αὐτό συμβαίνει γιατί οἱ διάφορες ἀκαθαρσίες, δταν μὲν εἰναι σώματα ππητικά, ἔχουν μικρότερο ἢ μεγαλύτερο σ.ζ. ἀπό τὸ ύγρο καὶ ἐπομένως ἀποστάζουν εἵτε στὴν ἀρχή μαζύ μέ τὴν «κεφαλή» εἵτε στὸ τέλος τῆς ἀποστάξεως μαζύ μέ τὴν «ούρα». “Οταν ἐξάλλου οἱ ἀκαθαρσίες δέν εἰναι ππητικά σώματα, παραμένουν στὸν κλασματήρα καὶ γιαυτό ἡ ἀπόσταξη διακόπτεται συνήθως λίγο, πρὶν ἔξατμισθεῖ τὸ σύνολο τοῦ ύγρου.

Οἱ προϋποθέσεις αὐτές δέν ἀφοροῦν μόνο τὴν ἀπλή ἀπόσταξη, ἀλλά εἰναι γενικές καὶ πρέπει νά τηροῦνται σέ δλες τίς περιπτώσεις καὶ γιά τίς ὑπόλοιπες κατηγορίες ἀποστάξεως.

— **Φελλοτρυπτήρες καὶ χρήση τους.**

Τὸ τρύπημα τῶν φελλῶν γιά νά περάσουν ἀπό μέσα διάφοροι σωλῆνες, θερμόμετρα ἢ ἄλλα δργανα κυκλικῆς διατομῆς, γίνεται μέ εἰδικά μεταλλικά δργανα, τούς φελλοτρυπτήρες (ἢ ἀπλῶς τρυπτήρες) (σχ. 11.2γ). Ἀποτελοῦνται ἀπό λεπτούς μεταλλικούς σωλῆνες διαφόρων διαμέτρων, οἱ ὅποιοι στὸ πάνω μέρος φέρουν χειρολαβή, ἐνῶ τὸ κάτω ἀκρο τους εἰναι τροχισμένο καὶ κοφτερό. Γιά τὸ τρύπημα ἐνός φελλοῦ ἐκλέγομε πρῶτα τὸν κατάλληλο φελλοτρυπτήρα, τοῦ ὅποιου ἡ διάμετρος πρέπει νά συμπίπτει μέ τὴ διάμετρο τοῦ δργάνου, πού πρόκειται νά περάσει ἀπό τὸ φελλό. Κατόπιν διατρυπᾶμε τὸ φελλό **πέζοντας καὶ συγχρόνως περιστρέφοντας** τὸν τρυπτήρα. Τὸ τρύπημα δμως κάθε φελλοῦ πρέπει **πάντοτε νά γίνεται σέ δύο φάσεις**. Κατά τὴν πρώτη ὁ τρυπτήρας πρέπει νά φθάσει στὸ μέσο περίπου τοῦ φελλοῦ. Κατόπιν τὸν βγάζομε καὶ ἀπομακρύνομε μέ μεταλλικό ἔμβολο τὰ κομμάτια φελλοῦ πού τυχόν ἔμειναν μέσα στὸν τρυπτήρα. Ἀκολουθεῖ μετά ἡ δεύτερη φάση κατά τὴν ὁποία τρυπᾶμε τὸ φελλό κατά τὸν ἴδιο τρόπο ἀλλά ἀπό τὴν ἀντίθετη πλευρά του, μέχρι ὁ τρυπτήρας νά συναντήσει τὴν τρύπα πού ἔγινε μέ τὸ προηγούμενο τρύπημα.

Μέ τὸν τρόπο αὐτό ἐπιτυγχάνομε τά ἔξης:

1) ‘Η τρύπα τοῦ φελλοῦ ἀρχίζει καὶ τελειώνει ἐκεῖ πού θέλομε, ἐνῶ διαφορετικά μπορεῖ νά μήν γίνει κατακόρυφη (παράλληλη πρός τὸ γεωμετρικό ὑψος τοῦ φελλοῦ).

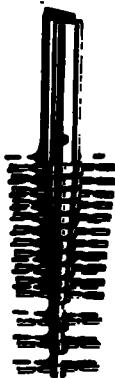
2) Τά χειλη τῆς τρύπας εἰναι καὶ στά δύο ἀνοίγματα, πάνω καὶ κάτω, τελείως δμαλά· αὐτό δέν θά συνέβαινε δν τρυπούσαμε τὸ φελλό μόνο ἀπό τὴ μιά πλευρά, γιατί στὸ σημείο ἔξόδου ὁ φελλός δέν θά·κοβόταν δμαλά. Αὐτό θά ἐμπόδιζε τὴν

1. Πολλές φορές δταν ἐπιζητᾶμε ἔξαιρετική καθαρότητα ἐνός ύγρου, τὸ ὑποβάλλομε καὶ σέ δεύτερη, μερικές φορές καὶ σέ πολλαπλή ἀπόσταξη. Βέβαια ἐπειτα ἀπό κάθε ἀπόσταξη τὸ ύγρο εἰναι πιό καθαρό.

καλή έφαρμογή τοῦ φελλοῦ στό δργανο, πού θά περάσει ἀπ' αὐτόν.

3) Δέν φθείρεται τό κοπτερό ἄκρο τοῦ φελλοτρυπητῆρα, γιατί καὶ κατά τίς δύο φάσεις ἔρχεται σ' ἐπαφή μόνο μέ τό μαλακό φελλό. "Αν δμως ὁ τρυπητήρας διαπεράσει ὀλόκληρο τό φελλό μέ τή μιά καὶ συναντήσει τή σκληρή ἐπιφάνεια, στήν ὅποια στερεώνεται ὁ φελλός κατά τό τρύπημα, παραμορφώνεται καὶ ἀχρηστεύεται.

Γενικότερα γιά τή διευκόλυνση τής εἰσαγωγῆς τῶν γυαλίνων σωλήνων κλπ. στούς τρυπημένους φελλούς συνιστάται ἡ ἐπάλειψη τῶν σωλήνων μέ λίγη βαζελίνη. Ἐπίσης δταν πιέζομε τούς σωλήνες γιά νά περάσουν ἀπό τούς φελλούς πρέπει νά τούς κρατάμε μέ μιά πετσέτα γιά νά μήν τραυματισθούμε ὅτι τυχόν ὁ σωλήνας σπάσει. Τό ἴδιο πρέπει νά γίνεται καὶ μέ δλλα εῦθραυστα δργανα (θερμόμετρα κλπ.).



Σχ. 11.2γ.
Φελλοτρυπητῆρες διαφόρων διαμέτρων.

11.3 Κλασματική ἀπόσταξη.

Ἡ μέθοδος αύτή έφαρμόζεται γιά τό διαχωρισμό μιγμάτων διαφόρων ύγρων, τά ὅποια ἔχουν τό καθένα διαφορετικό σ.ζ.

Γιά νά πραγματοποιήσομε τήν κλασματική ἀπόσταξη πρέπει νά παρακολουθοῦμε τή θερμοκρασία της καὶ νά προσέχομε ὡστε νά συλλέγεται σέ ίδιατερο ὑποδοχέα κάθε ἀπόσταγμα-κλάσμα, τό ὅποιο ἀποστάζει δσο διατηρεῖται ἡ θερμοκρασία σταθερή σέ δρισμένο σ.ζ. καὶ νά ἀλλάζομε τόν ύποδοχέα ἀμέσως μόλις ἡ θερμοκρασία ἀλλάξει κ.ο.κ. Σέ μερικές περιπτώσεις, δπως στό ἀκάθαρτο πετρέλαιο, πού είναι μίγμα κορεσμένων ύδρογονανθράκων, δέν χωρίζομε τό μίγμα στό καθένα συστατικό του, ἀλλά συλλέγομε τά ἀποστάγματα σέ δρισμένες περιοχές θερμοκρασιῶν, π.χ. μεταξύ 40° ως 70° C παίρνομε τόν πετρελαϊκό αιθέρα, ὁ ὅποιος ἀποτελεῖται κυρίως ἀπό πεντάνιο καὶ ἔξανιο, μεταξύ 70° C ως 150° C παίρνομε τή βενζίνα, κυρίως μίγμα ἔξανίου, ἐπτανίου καὶ ὀκτανίου κ.ο.κ.

11.4 Ἀπόσταξη σέ κενό.

Μέ τή μέθοδο αύτή μποροῦμε νά ἀποστάξομε ύγρα σέ θερμοκρασία χαμηλότερη ἀπό τό κανονικό σ.ζ. τους. Τή χρησιμοποιοῦμε δταν ὁ βρασμός τους στήν κανονική θερμοκρασία ἐπιφέρει ἀλλοιώσεις στά συστατικά τοῦ ύγρου.

Γιά νά πραγματοποιήσομε ἀπόσταξη σέ κενό, ἀπλῶς προσαρμόζομε τό ἄκρο,

άπό το διόποιο έκρεει τό απόσταγμα (σχ. 11.2a) σε μιά συσκευή κενού (π.χ. τοῦ σχήματος 10.4β), της όποιας τὸν πλευρικό σωλήνα τὸν συνδέομε μὲ τὴν ἀντλία κενοῦ. Μέ τῇ δημιουργίᾳ τοῦ κενοῦ ύποβιθάζεται, δηπως ἔρομε ἀπό τῇ Φυσικῇ, τῷ σ.ζ. κάθε σώματος καὶ ἔται ἡ απόσταξη γίνεται σε θερμοκρασία μικρότερη καὶ μάλιστα τόσο μικρότερη δοσο μεγαλύτερο είναι τό δημιουργούμενο κενό.

11.5 Ἀπόσταξη ἀζεοτροπικοῦ μίγματος.

Κατά τὴν ἀπόσταξη ὑδροχλωρικοῦ ὁξέος, είτε ἀραιοῦ είτε πυκνοῦ διαλύματός του, παρατηροῦμε διτι τὸ σ.ζ. του δέν είναι σταθερό, ἀλλά ἐμφανίζει ἄνα μέγιστο δριο στοὺς $108,6^{\circ}$ C, ὅποτε πάντοτε ἡ ἀναλογία σε ὑδροχλώριο τόσο τοῦ ὁξέος πού είναι στὸν κλασματήρα δοσο καὶ τοῦ ἀποσταζόμενου είναι σταθερή καὶ ἀνέρχεται σε 20,22% κατ' δγκο. Καὶ ἂν μέν στὴν ἀρχή τὸ δέν πού θά ύποβληθεὶ στὴν ἀπόσταξη είναι ἀραιότερο ἀπό τὴν ἀναλογία αὐτῆ (τοῦ 20,22% κατ' δγκο), τότε ἀποστάξει στὴν ἀρχή μίγμα πού περιέχει περισσότερο νερό καὶ λιγότερο ὑδροχλώριο, ὥστε ἡ ἀναλογία τοῦ δένεος τοῦ κλασματήρα σε ὑδροχλώριο νά αὔξανει, μέχρις δτου γίνει 20,22% κατ' δγκο. "Αν δέ τὸ δέν είναι στὴν ἀρχή πυκνότερο ἀπό 20,22% κατ' δγκο σε ὑδροχλώριο, τὸ δέν πού παίρνομε στὴν ἀρχή τῆς ἀποστάξεως είναι πολύ πυκνότερο σε ὑδροχλώριο, ὥστε ἡ ἀναλογία αὐτοῦ πού ἀπομένει στὸν κλασματήρα νά ἐλαττώνεται συνεχῶς, μέχρις δτου γίνει 20,22% κατ' δγκο. Κατόπιν τόσο τὸ δέν στὸν κλασματήρα, δοσο καὶ τὸ ἀπόσταγμα ἔχουν τὴν ἴδια σταθερή ἀναλογία σε νερό καὶ ὑδροχλώριο καὶ ἀποστάζουν μαζύ ὡς ἔνα ἔνιατο σῶμα μέ τὴν αὐτή σταθερή ἀναλογία καὶ στὴ σταθερή θερμοκρασία τῶν $108,6^{\circ}$ C.

Ἐκτός ἀπό τὸ ὑδροχλωρικό δέν καὶ δρισμένα ἄλλα μίγματα κατά τὴν ἀπόσταξη, ἀντί νά χωρισθοῦν, συναποστάζουν μέ δρισμένη γιά κάθε μίγμα ἀναλογία, καλοῦνται δέ ἀζεοτροπικά μίγματα. Ἀπό τὰ γνωστά ὑγρά σχηματίζουν ἀζεοτροπικό μίγμα τὸ οἰνόπνευμα μέ τὸ νερό σε θερμοκρασία $78,17^{\circ}$ C, ὅποτε ἡ ἀναλογία τοῦ οἰνοπνεύματος στὸ ἀζεοτροπικό αὐτό μίγμα είναι 95,59% κατά βάρος.

11.6 Ἀπόσταξη μέ ὑδρατμούς.

Μερικές φορές χρειάζεται νά ἀπομακρύνομε ἀπό διαλύματα δρισμένες πτητικές οὐσίες, πού ἡ ἀπόσταξη τους διευκολύνεται ἄν διοχετεύσομε ὑδρατμούς σε θερμαινόμενη μάζα τους, δηπως π.χ. δταν θέλομε νά χωρίσομε τὴν πτητική δέξητη (δηλαδή τὸ δέκιο δέν) στοὺς οἴνους.

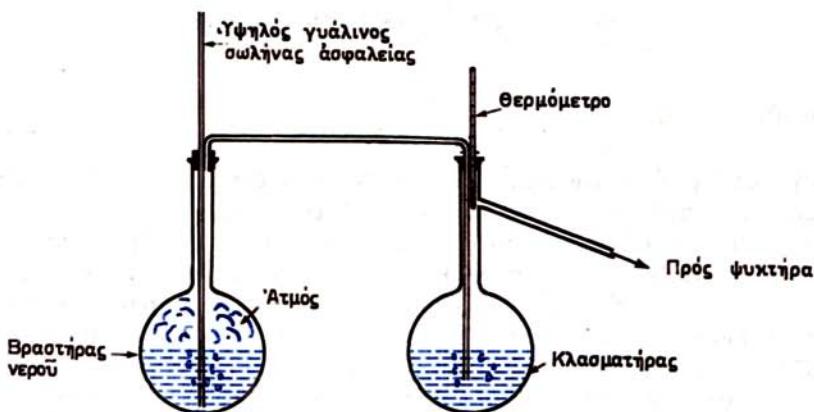
Στίς περιπτώσεις αὐτές χρησιμοποιοῦμε διάταξη ἀποστάξεως μέ ἴδιαίτερο βραστήρα γιά παραγωγή ὑδρατμοῦ, δηπως αὐτή τοῦ σχήματος 11.6.

Τονίζεται διτι ἐκτός ἀπ' τίς προφυλάξεις πού παίρνομε στὴν ἀπλή ἀπόσταξη γιά τὴν καλή συνδεσμολογία (παράγρ. 11.2), στὴν παροῦσα περίπτωση, είναι ἀπαραίτητο νά παρεμβάλομε στὸ βραστήρα γιά λόγους ἀσφάλειας¹ ἐναν ψηλό ἀνοικτό

1. Δίνεται διέξοδος γιά ἐκτόνωση τοῦ νεροῦ πού βράζει, ἀν αὐξηθεῖ ἡ πίεση τοῦ ὑδρατμοῦ στὸ βραστήρα.

σωλήνα, τοῦ ὁποίου τό κάτω ἄκρο πρέπει νά φθάνει σχεδόν μέχρι τόν πυθμενα τοῦ βραστήρα.

Θερμαίνομε ἀρχικά μόνο τό βραστήρα καὶ ὅταν ἀρχίσει ἡ παραγωγὴ ὑδρατμοῦ, πού διοχετεύεται μέ τόν πλευρικό σωλήνα στόν κλασματήρα, θερμαίνομε καὶ τόν κλασματήρα. Ἔτσι ὁ ὑδρατμός παρασύρει ἀπό τόν κλασματήρα τήν πτητική ούσια, πού συναποστάζει μέ τόν ὑδρατμό, ὕγροποιοῦνται στόν ψυκτήρα καὶ συλλέγονται στήν ἔξοδό του.



Σχ. 11.6.
Σχηματική διάταξη ἀποστάξεως μέ ύδρατμούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ - ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

12.1. Άρχη.

Στήν παράγρ. 9.1 άναφέραμε λεπτομερώς γιά τή διαλυτότητα τῶν σωμάτων στά διάφορα ύγρα καθώς και γιά τά κορεσμένα διαλύματα.

Είπαμε μέ παραδείγματα ότι η διαλυτότητα ένός σώματος στό ίδιο ύγρο αύξανεται δταν αύξηθει η θερμοκρασία. "Ετσι, δν ξνα διάλυμα γίνει κορεσμένο σέ μεγαλύτερη θερμοκρασία και τό άφήσομε κατόπιν νά ψυχθεί, τό έπι πλέον διαλυμένο ποσό τοῦ σώματος, έπειδή δέν μπορει νά συγκρατηθεί διαλυμένο κατά τήν ψύξη τοῦ διαλύματος, άποβάλλεται μέσα στό ύγρο μέ μορφή κρυστάλλων. Τό φαινόμενο αύτό καλείται **κρυστάλλωση**. "Η κρυστάλλωση είναι ξνας άπό τούς κυριότερους τρόπους γιά τόν καθαρισμό ένός διαλυτού σώματος. Πρός τούτο ξνα σώμα, τό όποιο δέν είναι τελείως καθαρό, όλλα περιέχει ξένες προσμίξεις¹ διαλύεται σέ ξνα διαλυτικό μέσο και σχηματίζεται τό κορεσμένο διάλυμά του σέ ψηλή θερμοκρασία [παράγρ. 9.2(β)]. "Η θερμοκρασία αύτή δέν μπορει βέβαια νά είναι μεγαλύτερη (πολύ) άπό τό σ.ζ. τοῦ διαλυτικού μέσου, π.χ. δταν χρησιμοποιού-με τό νερό ώς διαλυτικό μέσο πρέπει νά είναι τό πολύ λίγους βαθμούς μεγαλύτερη άπό τούς 100°C (δσο δηλαδή μπορει νά αύξηθει τό σ.ζ. άπό τή διάλυση τοῦ άλατος στό νερό). "Αν κατά τή διάλυση άπομείνει άδιάλυτο σώμα (ζημα), διηθείται τό διάλυμα θερμό. Τό διηθημα πού θά προκύψει ή τό άρχικό διάλυμα, δν δέν μεσολαβήσει διηθηση, τό άφήνομε νά ψυχθεί γιά νά γίνει η κρυστάλλωση. Τό κορεσμένο διάλυμα, μέσα στό όποιο σχηματίζονται οι κρύσταλλοι λέγεται **άλμολοπο** ή **μητρικό διάλυμα**. Οι κρύσταλλοι άποχωρίζονται άπό τό άλμολοπο μέ τήν καταλληλότερη κάθε φορά μέθοδο (παράγρ. 10.3 και 10.4), πλέονται λίγο και ξηραίνονται. Τό στερεό προϊόν, τό όποιο παίρνομε τότε μέ τή μορφή κρυστάλλων, είναι πολύ καθαρότερο άπό τό άρχικό. Αύτό συμβαίνει γιατί δσες μέν προσμίξεις ήταν άδιάλυτες άπομακρύνθηκαν μέ τή διηθηση, ξνώ οι διαλυτές ξμειναν διαλυμένες στό άλμολοπο, τό όποιο γιά τίς προσμίξεις δέν είναι κορεσμένο διάλυμα, γιατί αύτές συνήθως βρίσκονται σέ μικρή άναλογία ξναντι τοῦ κυρίου σώματος. Βεβαιώς τό βάρος τοῦ σώματος, τό όποιο λαμβάνομε μέ τήν κρυστάλλωση, είναι μικρότερο άπό αύτό πού διαλύσαμε άρχικά και είναι τόσο μικρότερο δσο είναι αύτό πού παραμένει διαλυμένο στό άλμολοπο. Πολλές φορές χρησιμοποιείται τό ίδιο

1. Μέ τή λέξη «προσμίξεις» ξννοούμε όποιαδήποτε δλλα σώματα πού περιέχονται σέ ξνα σώμα, τά όποια και ύποβιβάζουν τήν καθαρότητά του (δηλ. οι άκαθαρσίες).

άλμολοιπο γιά έπανειλημμένες κρυσταλλώσεις διαφορετικών δόσεων κρυστάλλων του ίδιου φυσικά σώματος, όπότε οι άπωλειες του σώματος είναι πολύ μικρότερες.

‘Από αύτά προκύπτει δτι, ότι οι κρύσταλλοι, που δημιουργήθηκαν διαλυθοῦν πάλι σε καθαρό διαλυτικό μέσο και έπαναληφθεί ή κρυστάλλωση, θά ληφθοῦν καθαρότεροι κρύσταλλοι με σχετική πάλι άπωλεια του βάρους τους. Ή δεύτερη κρυστάλλωση καλείται **δινακρυστάλλωση** και μπορεί νά έπαναληφθεί περισσότερες φορές και πάντοτε νά παίρνουμε κρύσταλλους καθαρότερους άπό τους προηγούμενους.

Κατά τήν κρυστάλλωση τό μέγεθος τῶν κρυστάλλων έξαρταται άπό τή θερμοκρασία του κορεσμένου διαλύματος, τήν ταχύτητα τῆς ψύξεως και τήν ήρεμία ή δχι κατά τήν άπόψυξή του. “Ετσι, γιά νά πάρομε μεγαλύτερους κρύσταλλους πρέπει τό διάλυμα νά κορεσθεί σε μικρότερη σχετικά θερμοκρασία, ή ψύξη νά γίνει δσο γίνεται πισιγά και τό διάλυμα κατά τή διάρκεια τής ψύξεως νά παραμείνει σε άπολυτη ήρεμία. ‘Αντιθέτα άν ό κορεσμός γίνει στή μεγαλύτερη δυνατή θερμοκρασία και ή ψύξη γίνει άπότομα με συνεχή άνάδευση, τότε θά δημιουργηθεί μικροκρυσταλλικό Ιζημα.

Τά κατάλληλα δργανα, μέσα στά όποια γίνεται ή κρυστάλλωση είναι τά **κρυσταλλωτήρια** (σχ. 7.1a), σε μέγεθος βέβαια άναλογο με τόν δγκο του διαλύματος.

“Αν θέλομε νά γίνει κρυστάλλωση άλάτων που περιέχονται δχι σε κορεσμένα διαλύματα (άραιότερα), τότε μέ τήν έξατμιση άφαιρούμε δνα μέρος του διαλυτικού μέσου (Κεφάλ. 7). “Ετσι τά διαλύματα μέ τή συμπύκνωση γίνονται κορεσμένα, όπότε μπορεί νά γίνει ή κρυστάλλωση.

“Υπενθυμίζομε δτι κατά τήν κρυστάλλωση άπό ύδατικό διάλυμα έννύδρων κρυσταλλικών σωμάτων οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι συγκρατούν και τά όρισμένα, σε κάθε μέριο τους, μόρια κρυσταλλικού νερού (παράγρ. 6.5). Τά μόρια αύτά του κρυσταλλικού νερού συμβάλλουν, γιά τό σχηματισμό στό χώρο, ένδις έκαστου στοιχειώδους κρυστάλλου.

“Άλλος τρόπος σχηματισμού κρυστάλλων, δηλαδή κρυσταλλώσεως ένδις σώματος, χωρίς τή μεσολάβηση διαλυτικού μέσου, είναι νά θερμάνομε τό σώμα μέχρι νά λειώσει και νά τό άφήσομε κατόπιν νά ψυχθεί όπότε τό σώμα στερεοποιείται με τή μορφή κρυστάλλων.

12.2 Κρυστάλλωση διπλῶν άλάτων.

Σέ διαλύματα μιγμάτων δύο άλάτων κρυσταλλώνεται με συμπύκνωση τό δλας, που έχει τή μικρότερη διαλυτότητα, γιατί τό διάλυμα γίνεται κορεσμένο πρώτα ώς πρός τό δλας μέ τή μικρότερη διαλυτότητα. Σέ όρισμένες δικας περιπτώσεις σχηματίζονται κατά τήν κρυστάλλωση κρύσταλλοι που ό καθένας **διπλέται** άπό **Ισο άριθμο μορίων και τῶν δύο άλατων**, συνήθως μάλιστα περιέχουν και μόρια κρυσταλλικού νερού. Τά δλατα αύτά καλούνται **διπλά**. Διπλά δλατα αύτού του είδους είναι οι στυπτηρίες που άποτελούνται άπό θεικά δλατα καλίοψ, νατρίου ή άμμωνίου με θεικά δλατα σιδήρου, άργιλου ή χρωμίου και κρυσταλλώνονται ή καθεμιά με 24 μόρια κρυσταλλικού νερού (π.χ. ή στυπτηρία καλίου-άργιλου, ή κοινή στύψη, έχει τό χημικό τύπο):



Κατά τή διάλυση τῶν διπλῶν ἀλάτων σέ νερό, τό διάλυμα πού προκύπτει περιέχει δλα τά συστατικά καθενός ἀλατος, σάν νά είχαν διαλυθεῖ τό καθένα χωριστά.

12.3 Κρυστάλλωση στυπτηρίας καλίου-ἀργιλίου.

Ἡ στυπτηρία αύτή λαμβάνεται ἀν ἀναμείξομε διαλύματα ίσου ἀριθμοῦ μοριογράμμων θειικοῦ ἀργιλίου καὶ θειικοῦ καλίου καὶ ἀφήσομε τό μίγμα γιά κρυστάλλωση. ቩ ἔξισωση σχηματισμοῦ τῆς στυπτηρίας είναι:



Διαλύσομε μέσα σέ κάψα ἀπό πορσελάνη 15 g ἐνυδρου θειικοῦ ἀργιλίου $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}^1$ σέ 100 ml νερό καὶ προσθέτομε κορεσμένο διάλυμα θειικοῦ καλίου, πού περιέχει τήν ποσότητα θειικοῦ καλίου πού ὑπολογίσαμε θεωρητικά βάσει τῆς προηγούμενης ἔξισώσεως καὶ πού ἀντιστοιχεῖ στά 15 g τοῦ θειικοῦ ἀργιλίου.

Ὁ θεωρητικός αύτός ὑπολογισμός γίνεται ὡς ἔξης:

Γιά ἔνα μοριόγραμμο θειικοῦ ἀργιλίου ἀπαιτεῖται 1 μοριόγραμμο θειικοῦ καλίου, ἐπομένως:

γιά 666 g	θειικοῦ	ἀργιλίου	ἀπαιτοῦνται	174,2g	θειικοῦ καλίου
γιά τά 15 g	θειικοῦ	ἀργιλίου	ἀπαιτοῦνται	X g	

$$X = \frac{174,2}{666} = 3,94 \text{ ή περίπου } 4 \text{ g θειικοῦ καλίου}$$

Γιά νά δημιουργηθεῖ μ' αύτά κορεσμένο διάλυμα πρέπει νά διαλυθοῦν σέ $4 \times 100/25 = 16 \text{ ml}$ νερό, γιατί 100 ml νερό διαλύουν ἐν θερμῷ (σέ 100° C) 25 g θειικοῦ καλίου (αύτό τό βρίσκομε ἀπό εἰδικούς πίνακες διαλυτότητας τῶν σωμάτων σέ διάφορες θερμοκρασίες).

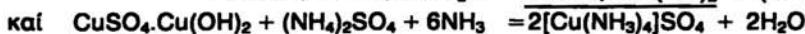
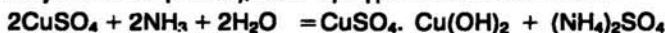
“Υστερα ἀπό λίγο ἀρχίζει ὁ σχηματισμός τῶν κρυστάλλων τῆς στυπτηρίας. Μετά τήν τέλεια ψύξη ἀποχωρίζονται οἱ κρύσταλλοι μέ διήθηση καὶ κρατᾶμε τόν μεγαλύτερο, ἐνῶ οἱ λοιποὶ ξαναδιαλύονται σέ θερμό νερό ὅπότε σχηματίζεται κορεσμένο διάλυμα [παράγρ. 9.2(β)]. Προσθέτομε σ' αὐτό τό μεγάλο κρύσταλλο πού κρατήσαμε καὶ ἀφήνομε τό διάλυμα σέ ήρεμία γιά ἀνακρυστάλλωση. ቩ προσθήκη τοῦ κρυστάλλου ἔχει σκοπό νά δημιουργήσει μέσα στό διάλυμα κέντρο κρυσταλλώσεως. Ἔτσι μεγαλώνει ὁ ίδιος καὶ γενικότερα σχηματίζονται ώραιοι καὶ μεγάλοι κρύσταλλοι. Τούς κρύσταλλους τούς διηθοῦμε μέ χωνί Buchner [παράγρ. 10.4(β)], τούς πλένομε σέ λίγο μόνο νερό καὶ τούς ξηραίνομε πιέζοντάς τους ἐλαφρά ἀνάμεσα σέ φύλλα διηθητικοῦ χαρτιοῦ.

1. ቩ διάλυση ὑποβοηθεῖται δν χρειασθεῖ μέ ἐλαφρή θέρμανση. “Αν τό διάλυμα δέν είναι διαυγές, τό διηθοῦμε καὶ ἀπορρίπτομε τό ίζημα.

12.4 Κρυστάλλωση τοῦ σύμπλοκου ἀλατος θειϊκοῦ τετράμινο-χαλκοῦ.

"Αν σέ διάλυμα θειϊκοῦ χαλκοῦ ἐπιδράσει ύδροξείδιο τοῦ ἀμμωνίου (διάλυμα ἀμμωνίας σέ νερό), σχηματίζεται στὴν ἀρχή ίζημα κυανοπράσινο μέ σύσταση $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Τό σώμα αὐτό μέ τὴν προσθήκη περισσότερης ἀμμωνίας ξαναδιαλύεται, όπότε σχηματίζεται τό ἀλας: θειϊκός τετράμινο-χαλκός, χημικό τύπο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ καὶ είναι **σύμπλοκο ἀλας**. Οἱ ἀντιδράσεις, πού πραγματοποιούνται εἰναι:



Τό διάλυμα χρωματίζεται τότε ἔντονο κυανό.

Στό ἀλας αὐτό δέν παραπτοῦμε πιά τίς ἀντιδράσεις τῶν ἰόντων τοῦ χαλκοῦ, ἀλλά ἀντιδράσεις ἐνός νέου ἰόντος, τοῦ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+}$ τό όποιο ἔχει ἄλλες, διαφορετικές, ιδιότητες, καὶ λέγεται **σύμπλοκο ἰόν**. Κάθε σύμπλοκο ἰόν ἔχει στό κέντρο ἑνα ἀτομο στοιχείου, δπως αὐτό τό σύμπλοκο ἔχει τό χαλκό, καὶ περιβάλλεται στό χώρῳ εἴτε ἀπό ἄλλα ἀτομα στοιχείων, εἴτε ἀπό ρίζες, δπως π.χ. ἀπό ρίζες κυανίου (CN^{-}), εἴτε τέλος καὶ ἀπό όρισμένα μόρια, π.χ. ἀμμωνίας (NH_3) κλπ. Μέταλλα πού σχηματίζουν αὐτοῦ τοῦ είδους σύμπλοκα ἰόντα καὶ ἀντιστοίχως σύμπλοκα ὀλατα είναι ὁ σιδηρος, ὁ ἀργυρος, τό νικέλιο, τό κοβάλτιο, ὁ χαλκός κλπ.

Γιά νά παρασκευάσομε τό σύμπλοκο ἀλας τοῦ χαλκοῦ, διαλύομε μέ θέρμανση 25 g ἐνυδρο κρυσταλλικό θειϊκό χαλκό, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, σέ 25 ml/νερό καὶ στό διάλυμα προσθέτομε λίγο-λίγο πυκνό διάλυμα ἀμμωνίας ε.β. 0.9 (περίπου 25%) ἀναδεύοντάς το μέχρι νά ξαναδιαλυθεῖ τό ίζημα πού σχηματίζεται στὴν ἀρχή. Τό διάλυμα πού προκύπτει ἔχει ἔντονο κυανό χρώμα. "Υστερα τό τοποθετοῦμε σέ μικρό στενό ποτήρι ζέσεως καὶ προσθέτομε μίγμα ίσων δγκων οίνοπνεύματος 90% καὶ νεροῦ προσεκτικά, μέ τή βοήθεια ράβδου, κατά μῆκος τῶν τοιχωμάτων τοῦ ποτηριοῦ, ἔτσι, ώστε νά μήν ἀναμιχθεῖ μέ τό διάλυμα, ἀλλά νά σχηματισθεῖ ίδιαίτερη στιβάδα ὑψους περίπου 1 cm. Κατόπιν προσθέτομε μέ τόν ίδιο τρόπο καὶ πάλι προσεκτικά 25 ml οίνόπνευμα 95%. Τό ποτήρι τό καλύπτομε μέ γυαλί ρολογιοῦ καὶ τό ἀφήνομε μία περίπου βδομάδα σέ ηρεμία, χωρίς νά τό μετακινήσομε. Κρυσταλλώνεται τότε ὁ θειϊκός τετράμινο-χαλκός σέ μεγάλους ὡραίους κρύσταλλους, οἱ όποιοι ἔχουν τό χημικό τύπο:



Οἱ κρύσταλλοι αὐτοί διηθοῦνται καὶ πλένονται μέ οίνόπνευμα καὶ κατόπιν μέ αιθέρα, όπότε εύκολα ξηραίνονται στόν ἀέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ

13.1 Γενικά.

Πολλές φορές στά χημικά έργαστήρια παρουσιάζεται ή άνάγκη νά χρησιμοποιήσουμε όρισμένα άντιδραστήρια, πού δέν είναι δυνατό νά τά βρούμε στό έμπόριο. Αύτό δφείλεται σέ διάφορες αιτίες. "Ετοι ύπάρχουν σώματα πού ή διάθεσή τους άπό τό έμπόριο δέν συμφέρει, είτε γιατί είναι σχετικά άσταθή ώστε άν δέν καταναλωθούν σέ όρισμένο χρόνο άλλοιώνονται και είναι άχρηστα, είτε γιατί χρησιμοποιούνται σπάνια. Σέ άλλες περιπτώσεις, δπως συμβαίνει μέ τά διάφορα άέρια, π.χ. ύδρογόνο, διοξείδιο τοῦ άνθρακα κλπ., είναι άδύνατη ή προμήθειά τους σέ μικρούς δγκους·και συμφέρει αύτή μόνο δταν ή κατανάλωσή τους είναι συχνή και σέ μεγάλους δγκους.

"Άέρια τοῦ είδους αύτοῦ πωλούνται στό έμπόριο σέ μεγάλες φιάλες συνήθως οιδερένιες. "Έτοι εύκολα βρίσκομε τά έξης: διευγόνο, άζωτο, άκετυλένιο, διοξείδιο τοῦ άνθρακα, χλώριο, ύδρογόνο, διοξείδιο τοῦ θείου.

Διυσκολότερα βρίσκομε άμμωνία, ύδροχλώριο, άργο, ήλιο, ύδροφθόριο κλπ.

'Επομένως μερικές φορές είμαστε άναγκασμένοι νά παρασκευάσουμε στά χημικά έργαστήρια όρισμένα σώματα. 'Έδω θά δώσουμε δηγίες παρασκευής, τέτοιων σωμάτων, πού ή άνάγκη χρησιμοποιήσεώς τους έμφανίζεται συνηθέστερα στά έργαστήρια.

Γενικά ώς πρός τίς μεθόδους τής έργαστηριακής παρασκευής τονίζεται ίτι πρέπει νά είναι κατά τό δυνατόν άπλες, εύκολες και δχι έπικινδυνες, και νά μπορούν νά έφαρμοσθούν μέ τά μέσα, πού διαθέτει ένα έργαστήριο. 'Η οίκονομική πλευρά, ή όποια στίς βιομηχανικές μεθόδους παραγωγής έχει τήν πρώτη θέση, στά έργαστήρια σχεδόν δέν ύπολογίζεται γιατί στά έργαστήρια ή κατανάλωση τών πρώτων ύλων (άντιδραστηρίων) είναι πολύ μικρή, πράγμα πού δίνει τή δυνατότητα χρησιμοποιήσεως και πιό άκριβών άντιδραστηρίων γιά ένα εύκολότερο και άπλούστερο τρόπο παρασκευής.

13.2 Παρασκευή άεριών χρησίμων στό έργαστήριο.

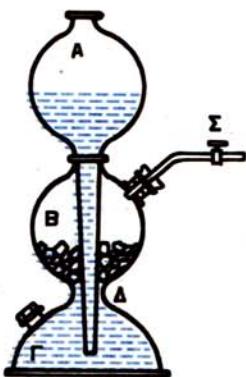
Στήν περίπτωση άεριών έπιδιώκομε στά χημικά έργαστήρια δχι μόνο νά τά παρασκευάσουμε εύκολα και άπλα άλλα και κατόπιν νά τά συλλέξουμε ύπό πίεση λίγο μεγαλύτερη άπό τήν άτμοσφαιρική, ώστε ή χρησιμοποίησή τους νά γίνεται εύκολα.



α) Συσκευή Kipp.

Στήν έπιδίωξη αύτή άνταποκρίνεται πλήρως ή ειδική συσκευή Kipp (Κίπρ) γιά άερια που παράγονται μέ επίδραση ύγρου σε στερεό στή συνηθισμένη θερμοκρασία.

Η συσκευή αύτή (σχ. 13.2α) άποτελείται από τρεῖς γυάλινες σφαίρες, τή μία πάνω από τήν άλλη (Α, Β, Γ). 'Απ' αύτές ή Α συγκοινωνεί μέ κατακόρυφο σωλήνα μόνο πρός τή Γ, χωρίς δμως νά έμποδίζεται ή έπικοινωνία τής Γ μέ τή Β, ή όποια έπιπτυγχάνεται μέ τό στένωμα Δ. Στή σφαίρα Β τοποθετείται τό στερεό, τό όποιο συγκρατείται από τό στένωμα Δ καί δέν πέφτει μέσα στή Γ, ένω στήν Α τοποθετείται τό ύγρο διάντραστήριο. Άνοιγομε τή στρόφιγγα Σ, όπότε τό ύγρο από τήν Α κατέρχεται στή Γ, τή γεμίζει καί από τό στένωμα Δ άνερχεται στή Β. Έκει βρίσκεται τό στερεό σώμα, άντιδρα μαζύ του, όπότε παράγεται τό έπιθυμητό άεριο, τό όποιο έξερχεται από τή στρόφιγγα Σ. "Άν η στρόφιγγα Σ κλεισθεί τό άεριο που παράγεται στή Β δέν έχει δυνατότητα νά διαφύγει καί έτσι αύξανεται ή πίεσή του.



Σχ. 13.2α.
Συσκευή Kipp.

Τότε τό ύγρο τής σφαίρας Ε πιέζεται από τό άεριο καί άναγκάζεται νά υποχωρήσει στή σφαίρα Γ καί από τόν κατακόρυφο σωλήνα νά άνελθει στήν Α, όπότε δμως διακόπτεται ή έπαφή τοῦ ύγρου μέ τό στερεό στή Β καί έτσι σταματά ή παραγωγή τοῦ άεριου. Ή πίεση δμως τοῦ άεριου στή συσκευή είναι λίγο μεγαλύτερη από τήν άτμοσφαιρική, γιατί ίσορροπεί έκτός από αύτή καί στή στήλη τοῦ ύγρου άντιδραστηρίου, ή όποια άντιστοιχεί στή διαφορά στάθμης, αύτοῦ μεταξύ τής Α καί Γ σφαίρας. "Άν τώρα άνοιξομε τή Σ, ύπάρχει ήδη στή συσκευή έτοιμο άεριο, τό όποιο έκφεύγει από τή στρόφιγγα καί μπορεί άμέσως νά χρησιμοποιηθεί. Συγχρόνως δμως έλαττώνεται ή πίεση τοῦ άεριου λόγω τής έξόδου του, είσερχεται πάλι τό ύγρο στή Β καί συνεχίζεται έτσι ή παραγωγή τοῦ άεριου, δσο χρόνο η στρόφιγγα Σ μένει άνοικτή κ.ο.κ.

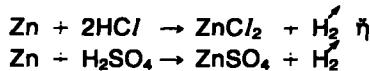
Συνήθως ή συσκευή Kipp συνδέεται μέ τό στόμιο έξόδου τοῦ άεριου μέσω έλαστικού σωλήνα πρός πλυντρίδα άερίων (σχ. 8.4α), ή όποια περιέχει τό κατάλληλο ύγρο πλύσεως γιά κάθε άεριο που παράγεται.

β) Παρασκευή άεριών μέ τή συσκευή τοῦ Kipp.

— **Παρασκευή ύδρογόνου:**

Μποροῦμε νά παρασκευάσομε ύδρογόνο μέ επίδραση άραιού ύδροχλωρικού ή

θειικού όξεος (Πίνακας 9.2.1) σέ μεταλλικό ψευδάργυρο κατά τίς άντιδράσεις:

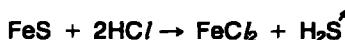


“Ετσι ο ψευδάργυρος μέ μορφή μικρών ράβδων τοποθετείται στή σφαίρα Β (σχ. 13.2a) τής συσκευής καί τό όξυ στήν Α, δημιουργάφομε στήν παράγραφο 13.2(a). ‘Ως ύγρο τής πλυντρίδας χρησιμοποιούμε νερό, πού συγκρατεί τούς άτμους τού ύδροχλωρικού όξεος, οί όποιοι παρασύρονται μέ τό ύδρογόνο.

Σημείωση: Πάντοτε, όταν στή συσκευή Kipp χρησιμοποιούμε ώς όξυ τό ύδροχλωρικό, στήν πλυντρίδα τοποθετούμε ώς ύγρο πλύσεως νερό.

— Παρασκευή ύδροθείου.

‘Η παρασκευή τού ύδροθείου γίνεται μέ έπιδραση ύδροχλωρικού όξεος σέ μονοθειούχο σίδηρο κατά τήν άντιδραση:



‘Ο θειούχος σίδηρος μέ μορφή μικρών κομματιών μήκους 1 ώς 3 cm τοποθετείται στή σφαίρα Β τής Kipp, ένω τό όξυ, κατά τά γνωστά, στήν Α. Στήν περίπτωση τού ύδροθείου, ώς όξυ χρησιμοποιείται πυκνό ύδροχλωρικό όξυ (ε.β. 1,19) άραιωμένο μέ νερό ίσου δγκου καί στήν πλυντρίδα τοποθετούμε καί πάλι ώς ύγρο πλύσεως νερό.

— Παρασκευή διοξειδίου τού άνθρακα.

Αύτό παρασκευάζεται μέ έπιδραση όξεος σέ άνθρακικό άσβέστιο κατά τήν άντιδραση:



‘Ως άνθρακικό άσβέστιο χρησιμοποιούνται στή σφαίρα Β τής συσκευής τής Kipp μικρά κομμάτια μάρμαρο, ένω ώς όξυ, τό ύδροχλωρικό, δημιουργά καί γιά τήν παρασκευή ύδροθείου. ‘Ως ύγρο πλύσεως στήν πλυντρίδα τοποθετούμε νερό.

— Παρασκευή μονοξειδίου τού δικάτου.

Γιά τήν παρασκευή του χρησιμοποιούνται τορνεύματα χαλκοῦ, πού τοποθετούνται στή σφαίρα Β τής συσκευής καί ώς όξυ μέτρια πυκνό νιτρικό όξυ (δηλαδή πυκνό νιτρικό όξυ ε.β. 1,40 άραιωμένο μέ νερό ίσου δγκου), πού προστίθεται στή σφαίρα Α τής συσκευής.

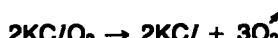
‘Η άντιδραση είναι:



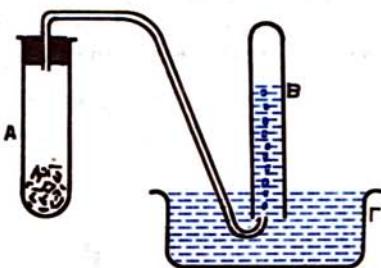
‘Ως ύγρο στήν πλυντρίδα χρησιμοποιείται πάλι τό νερό.

γ) Παρασκευή διευγόνου.

‘Η παρασκευή διευγόνου στά έργαστήρια γίνεται συνήθως μέ θέρμανση χλωρικού καλίου, KCIO_3 , τό όποιο είναι ένωση πλούσια σέ διευγόνο καί διασπάται κατά τήν ξέσωση:



Θερμαίνομε σέ σωλήνα Α (σχ. 13.2β) μίγμα άπό 5 g KC/O_3 και 0.5 g πυρολουσίτη, ό όποιος είναι όρυκτό του μαγγανίου και άποτελείται άπό διοξείδιο του μαγγανίου, MnO_2 . 'Ο πυρολουσίτης προστίθεται, γιατί μέ αύτόν τό KC/O_3 διασπάται και παρέχει τό διεύγόντο σέ θερμοκρασία ($250^\circ C$) μικρότερη άπό έκεινη πού θά χρειαζόταν, ἀν θερμαινόταν μόνο τό χλωρικό κάλιο ($400^\circ C$).



Σχ. 13.2β.

Διάταξη έργαστριακής παρασκευής διεύγοντος.



Σχ. 13.2γ.

Γουδί πορσελάνης.

Τό μίγμα τού χλωρικού καλίου και τού πυρολουσίτη τρίβεται προηγουμένως καλά μέσα σέ γουδί¹ άπό πορσελάνη (σχ. 13.2γ).

'Ο σωλήνας Α συνδέεται μέσω τού πώματος μέ κεκαμμένο σωλήνα, ό όποιος καταλήγει κάτω άπό άλλο σωλήνα Β γεμάτο νερό και άνεστραμμένο μέσα σέ νερό στή λεκάνη Γ.

Θερμαίνομε ήπια τό σωλήνα Α στό κάτω άκρο όπότε άρχιζει νά διασπάται τό χλωρικό κάλιο, και τό διεύγόντο τό όποιο παράγεται συλλέγεται μέ τή μορφή φυσαλίδων μέσα στό σωλήνα Β έκτοπίζοντας ίσο δύκο νεροῦ.

δ) Παρασκευή άμμωνίας.

'Η άμμωνία παρασκευάζεται στό έργαστήριο μέ θέρμανση σβησμένου άσβεστη, δηλαδή ύδροξειδίου τού άσβεστίου, $Ca(OH)_2$ μαζύ μέ χλωριούχο άμμώνιο, NH_4Cl , κατά τήν άντιδραση:



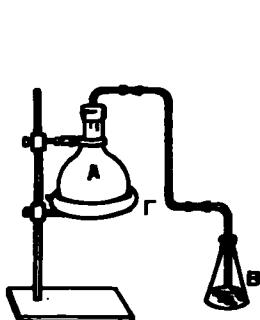
Μέσα σέ σφαιρική φιάλη Α (σχ. 13.2δ) τοποθετούμε μίγμα άπό 30g $Ca(OH)_2$ και 20 g κονιοποιημένο NH_4Cl και κατόπιν προσθέτομε 20 ml νερό. 'Η φιάλη Α πωματίζεται μέ πώμα άπό τό όποιο διέρχεται κεκαμμένος σωλήνας, όπως στό σχήμα 13.2δ. 'Ο σωλήνας αύτός στό άλλο άκρο του βυθίζεται μέσα σέ κωνική φιάλη Β πού περιέχει περίπου 25 έως 50 ml νερό, φθάνει δέ σέ άπόσταση μέχρι 1cm άπό τόν πυθμένα τής.

1. Στά δρυγανα αύτά ή λειστρίβηση δέν γίνεται κτυπώντας τό γουδοχέρι, άλλα περιστρέφοντάς το και πιέζοντάς το σύγρονα μέ τό χέρι. "Ετοι ή λειστρίβηση γίνεται πιό γρήγορα και δέν θραύνονται τά πορσελάνινα σκεύη. Ειδικά στήν περίπτωση τού χλωρικού καλίου πρέπει όπωσδήποτε νά άποφύγομε τό κτύπημα γιατί μπορεί νά έκραγει.

Θερμαίνομε ήπια τη φιάλη Α σέ αμμόλουτρο Γ (παράγρ. 7.5) μέ λύχνο Bunsen όπότε η άμμωνία πού έκλυεται δεσμεύεται καί διαλύεται στό νερό τής κωνικής φιάλης Β, γιατί η άμμωνία διαλύεται εύκολα στό νερό (1 δγκος νερού σέ 15° C διαλύει περίπου 750 δγκους άμμωνίας). "Αν βράσουμε τό διάλυμα στή φιάλη Α γιά λίγο χρόνο έκλυεται τό μεγαλύτερο μέρος τής παραγόμενης άμμωνίας.

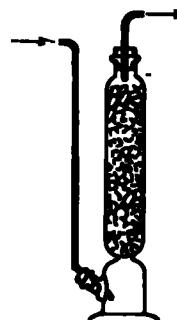
Παρατήρηση. Στό τέλος τής παρασκευής πρέπει πρίν διακόψιμε τή θέρμανση νά άποσυνδέσσουμε τή φιάλη Α άπό τήν κωνική γιατί διαφορετικά λόγω τοῦ κενού, τό όποιο δημιουργείται στή φιάλη Α μέ τή ψύξη της άναρροφάται τό διάλυμα άπό τή φιάλη Β στήν Α.

Τό ε.β. τοῦ διαλύματος πού σχηματίζεται μποροῦμε νά τό προσδιορίσουμε μέ άραιόμετρο καί νά καθορίσουμε τήν περιεκτικότητά του σέ άμμωνία άπό τόν ειδικό πίνακα (V) στό τέλος τοῦ βιβλίου.



Σχ. 13.2δ.

Διάταξη έργαστριακής παρασκευής άμμωνίας.



Σχ. 13.2ε.

Πύργος ξηράνσεως άερίων.

"Αν θέλομε νά παρασκευάσουμε άεριο ξηρής άμμωνίας, τό άεριο πού παράγεται, άπό τή φιάλη Α άντι νά τό διοχετεύσουμε σέ νερό γιά νά διαλυθεί, τό διοχετεύομε στό κάτω μέρος γυάλινου πύργου (σχ. 13.2ε), πού είναι γεμάτος μέ κομμάτια κεκαυμένο άσβεστη, όπότε οι τυχόν παρασυρόμενοι ύδρατμοι συγκρατοῦνται καί άπό πάνω βγαίνει ή άμμωνία ξηρή.

ε) Παρασκευή χλωρίου.

Τό χλώριο παρασκευάζεται στό έργαστήριο μέ έλαφρή θέρμανση πυρολουσίτη παράγρ. [13.2(γ)] μαζύ μέ πυκνό ύδροχλωρικό δένι κατά τήν άντιδραση:

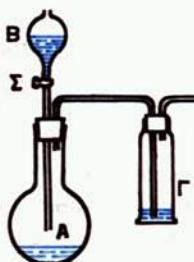


'Η άπαραίτητη συσκευή (σχ. 13.2στ), έπειδή τό χλώριο είναι δηλητηριώδες, τοποθετεῖται σέ άπαγωγό πού λειτουργεί καλά (παράγρ. 1.2).

Μέσα σέ σφαιρική φιάλη Α τοποθετοῦμε λίγη ποσότητα πυρολουσίτη (3 ώς 5 g) πού τόν έχομε τρίψει σέ λεπτή σκόνη μέσα σέ γουδί (σχ. 13.2γ) καί τήν κλείνομε μέ πώμα πού έχει δύο τρύπες. 'Από τή μιά τρύπα διέρχεται τό στέλεχος διαχωριστικής χοάνης Β, στήν οποία, δταν ή στρόφιγγα Σ είναι κλειστή εισάγονται μέ μικρό χωνί περί τά 25 ώς 30 ml πυκνού ύδροχλωρικού δένιος (ε.β. 1.19). 'Από τήν άλλη τρύπα διέρχεται σωλήνας, ό όποιος καταλήγει στήν πλυντρίδα άερίων Γ, ή όποια περιέχει

νερό. Άνοιγομε τή στρόφιγγα Σ και άφήνομε νά έκρευσει τό δέξιο στή φιάλη Α, άλλα πρίν τό δέξιο έκρευσει δλο άπο τή χοάνη Β κλείνομε τή στρόφιγγα Σ, ώστε τό άεριο που ήδη σχηματίζεται στή φιάλη Α νά έμποδισθει νά διαφύγει άπο τή Β.

Κατόπιν ή παραγωγή τοῦ χλωρίου υποβοηθείται μέ ελαφρότατη θέρμανση μέ πολύ μικρή φλόγα Bunsen διά μέσου πλέγματος άμιαντου. Τό άεριο χλώριο που παράγεται διαβιβάζεται άπο τήν πλυντρίδα κάτω άπο άνεστραμμένο σωλήνα ή κύλινδρο γεμάτο νερό, τοῦ όποιου τό στόμιο βρίσκεται σέ λεκάνη μέ νερό, όπως άκριβώς στήν περίπτωση παρασκευής διευγόνου (σχ. 13.2γ). Πρίν διακόψουμε τή θέρμανση τής φιάλης Α, στό τέλος τοῦ πειράματος, πρέπει νά διακόψουμε τήν έπικοινωνία τής φιάλης αύτής μέ τήν πλυντρίδα Γ, γιά νά μήν γίνει άναρρόφηση άπο τήν Γ στήν Α [βλ. και παρατήρηση στήν παράγραφο 13.2(δ)].



Σχ. 13.2στ.

Διάταξη έργαστηριακής παρασκευής χλωρίου.

Τό χλώριο διαλύεται σχετικά λίγο στό νερό (σε 0° C ένας δγκος νερού διαλύει 3 δγκους χλωρίου) τό διάλυμα αύτό χρησιμοποιείται ως άντιδραστήριο μέ τό δνομα χλωριούχο νερό.

13.3 Παρασκευή άλλων άνοργάνων ένώσεων.

Παρακάτω περιγράφομε τήν παρασκευή μερικῶν άκόμη ένώσεων που είναι χρήσιμες στά χημικά έργαστήρια.

α) Παρασκευή δέξιοιο τοῦ δισβεστίου.

Χρησιμοποιούνται ως πρώτη υλη συνήθως μάρμαρο σέ μικρά κομμάτια. Ή παρασκευή τοῦ σώματος αύτοῦ έχει ήδη περιγραφεί ως ασκηση στίς πυρώσεις (παράγρ. 6.6, ασκηση 2η).

Συμπληρωματικά άναφέρεται ότι ή πύρωση πρέπει νά παραταθει περισσότερο, 2 ώς 3 ώρες συνολικά, ἀν η ποσότητα που θά πυρωθει είναι μεγαλύτερη ή ἀν τά κομμάτια τοῦ μαρμάρου είναι μεγαλύτερα.

β) Παρασκευή διαλυμάτων θειούχου και πολυθειούχου άμμωνίου.

Μέσα σέ άπαγωγό που λειτουργεί καλά διαβιβάζομε σέ όρισμένο δγκο (π.χ. 100 ml) διαλύματος άραιης άμμωνίας (πίνακας 9.2.1) άεριο ύδροθειο άπο τή συσκευή Kipp μέ σχετική πλυντρίδα [παράγρ. 13.2(β.2)]. Τό διάλυμα τής άμμωνίας τό τοποθετούμε σέ φιάλη και τό ύδροθειο τό διαβιβάζομε σ' αύτή μέ κεκαμμένο

σωλήνα (σχ. 9.2α), μέχρι τό διάλυμα τής άμμωνίας νά κορεαθεί μέ ύδροθειο [παράγρ. 9.2(γ)]. Κατά τόν κορεσμό σχηματίζεται στό διάλυμα δξινο θειούχο άμμώνιο κατά τήν άντιδραση.



Κατόπιν προσθέτομε στό διάλυμα τού δγκο άραιης άμμωνίας μέ αύτόν πού κορεσθηκε άρχικά μέ ύδροθειο. Έτσι, δν κορεσθηκαν μέ ύδροθειο 100 m/άραιης άμμωνίας, θά προστεθούν στό διάλυμα πού σχηματίσθηκε άλλα 100 m/ τού ίδιου διαλύματος άραιης άμμωνίας. Τότε στό διάλυμα σέ κάθε μόριο δξινου θειούχου άμμωνίου άντιστοιχεί ένα μόριο άμμωνίας, δηλαδή:



Αύτό άποτελεί τό διάλυμα τού θειούχου άμμωνίου, πού έχει τήν ίδιότητα νά διαλύει μέ θέρμανση σέ κάθε μόριο του 1, 2, 3 ή καί περισσότερα άτομα θείου, όπότε σχηματίζεται τό πολυθειούχο άμμώνιο.

Η διάλυση αύτή τού θείου γίνεται κατά τίς άντιδράσεις:



Τό διάλυματού πολυθειούχου άμμωνίου άποτελείται άπό διάλυμα μίγματος τών παραπάνω δι-, τρι-, κλπ. πολυθειούχων ένώσεων τού άμμωνίου, οι δποίες συμβολίζονται μέ τό γενικό τύπο $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, δπού τό ν μπορεί νά είναι άπό 1 μέχρι και 5. Άνάλογες ένώσεις σχηματίζουν καί άλλα θειούχα δλατα, δπως π.χ. τό θειούχο νάτριο, τό θειούχο κάλιο.

Οσο περισσότερο θείο διαλύεται στό διάλυμα τού θειούχου άμμωνίου, τό όποιο είναι άχρωμο, τόσο ζωηρότερο κίτρινο χρώμα παίρνει τό διάλυμα τού σχηματίζόμενου πολυθειούχου άμμωνίου. Γ' αύτό τό άντιδραστήριο αύτό λέγεται καί κίτρινο θειούχο άμμώνιο. Στήν πράξη γιά τήν παρασκευή τού διαλύματος τού πολυθειούχου άμμωνίου θερμαίνομε μέσα σέ ποτήρι ζέσεως 100 ml/ θειούχο άμμώνιο πού παρασκευάσθηκαν μέ τόν τρόπο πού άναφέραμε, άφού προσθέσαμε 5 g θείο καί τό θερμάνομε μέχρι νά διαλυθεί.

Σημείωση: Τά διαλύματα τού θειούχου καί πολυθειούχου άμμωνίου διασπώνται μέ θέρμανση μέχρι ξηρού ή καί μέ δέινηση.

γ) Παρασκευή διαλύματος ύποχλωριώδους νατρίου.

Τό διάλυμα αύτό σχηματίζεται δν διάλυμα ύδροξειδίου τού νατρίου κορεσθεί μέ χλώριο κατά τήν άντιδραση:



Σέ άπαγωγό πού λειτουργεί καλά τοποθετείται ή διάταξη παρασκευής χλωρίου (σχ. 13.2στ). Ό σωλήνας έξαγωγής τού χλωρίου άπό τήν πλυντρίδα Γ συνδέεται μέ κεκαμένο σωλήνα (σχ. 13.3) πού βυθίζεται μέσα σέ κωνική φιάλη Κ, ή όποια περιέχει 150 m/ άραιό διάλυμα ύδροξειδίο τού νατρίου (Πίν. 9.2.2).

Στή φιάλη Α (σχ. 13.2στ) βάζομε 10 περίπου g πυρολουσίτη λίγο χονδροκοκκώ-

δη¹, ένω ἀπό τή διαχωριστική χοάνη Β εἰσάγομε πυκνό ύδροχλωρικό όξυ (ε.β. 1,19), δύκου τόσου, ώστε νά καλυφθει πλήρως ό πυρολουσίτης μέσα στή σφαίρα Α. Τό χλώριο παράγεται μέ έλαφρή θέρμανση τῆς Α [βλ. όδηγίες στήν παράγραφο 13.2(ε)] καί διαβιβάζεται στήν κωνική φιάλη Κ μέχρι νά κορεσθεῖ τό διάλυμα τοῦ ύδροξειδίου. Στήν προκειμένη περίπτωση αύτό θά ἐπιτευχθεῖ ὅταν ό ρυθμός ἐκλύσεως φυσαλίδων στήν πλυντρίδα Γ καί στήν κωνική φιάλη Κ είναι ό ΐδιος, πράγμα πού σημαίνει ότι τό διάλυμα στήν Κ δέν μπορεῖ νά διαλύσει περισσότερο χλώριο. Έάν τό διάλυμα θερμανθεῖ κατά τόν κορεσμό του μέ χλώριο στήν Κ, πρέπει κατόπιν νά ψυχθεῖ· αύτό τό ἐπιτυγχάνομε τοποθετώντας τή φιάλη μέσα σέ μεγαλύτερο δοχεῖο πού περιέχει νερό μέ κομμάτια πάγου, γιατί μέ τή θέρμανση τά ύποχλωριώδη ἀλατα διασπώνται.



Σχ. 13.3.

Κορεσμός διαλύματος, NaOH μέ χλώριο.

1. "Εται ἡ ἔκλυση τοῦ χλωρίου γίνεται σιγά-σιγά, ώστε νά προλαμβάνει νά δεσμεύεται ἀπό τό διάλυμα τοῦ ύδροξειδίου τοῦ νατρίου.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ
ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τό δεύτερο μέρος τοῦ βιβλίου άναφέρεται στήν ἐφαρμογή, στά ἐργαστήρια τῶν χημικῶν διεργασιῶν, πού περιγράψαμε στό πρώτο μέρος.

Ἐτοι ὁ ἀντικειμενικός σκοπός τῶν χημικῶν ἐργαστηρίων ἀσχετα μέ τήν ίδιομορφία τοῦ καθενός, εἰτε δηλαδή είναι καθαρῶς ἀναλυτικά, εἰτε προσαρτημένα σέ βιομηχανίες (παράγρ. 1.1), ἐπιτυγχάνεται σχεδόν ἀποκλειστικά μέ τή χημική ἔξταση διαφόρων ύλικών ἡ, στήν περίπτωση βιομηχανιῶν, τῶν πρώτων ύλῶν, τῶν ἐνδιαμέσων ώς καί τῶν τελικῶν προϊόντων τῆς. Ἀκόμη καί στά ἐρευνητικά ἐργαστήρια (παράγρ. 1.1) ἡ ἐργασία καταλήγει νά είναι περισσότερο ἔλεγχος διαφόρων ούσιῶν μέ τή χημική ἔξτασή τους.

Βασικά ὁ ἔλεγχος αὐτός ἐπιτυγχάνεται μέ τή χημική ἀνάλυση, ἡ ὅποια περιλαμβάνει τούς τρόπους ἔξετάσεως τῶν ύλικῶν γιά νά διαπιστωθεῖ ἡ χημική τους γενικά σύσταση.

Μέ τή χημική ἀνάλυση τῶν διαφόρων σωμάτων ἀσχολεῖται ίδιαίτερος τομέας τῆς χημείας, ἡ Ἀναλυτική Χημεία, ἡ ὅποια ἀνταποκρίνεται σέ δύο βασικούς κλάδους τῆς: τήν ποιοτική καί τήν ποσοτική ἀνάλυση. Ἀπ' αὐτές ἡ μέν ποιοτική ἀνάλυση περιλαμβάνει τίς μεθόδους, μέ τίς ὅποιες διαπιστώνεται ἡ ποιοτική σύσταση ἐνός ύλικοῦ, δηλαδή ἀπό ποιά στοιχεία ἀποτελεῖται τό ύλικό αὐτό, ἐνῶ ἡ δεύτερη, ἡ ποσοτική ἀνάλυση, περιλαμβάνει τίς μεθόδους, μέ τίς ὅποιες καθορίζεται ἐπακριβῶς ἡ ἀναλογία κάθε συστατικοῦ, πού περιέχεται σέ ἕνα ύλικο.

Ἐπειδή τά διαφορετικά ύλικά πού ὑπάρχουν είναι πάρα πολλά, τόσο στήν ποιοτική δσο καί ίδιως στήν ποσοτική ἀνάλυση, ἐφαρμόζονται πολλές μέθοδοι, διαφορετικές. Κάθε φορά ἐκλέγομε τήν κατάλληλη ἀνάλογα καί μέ τό ύλικό πού θά ἔξετάσομε καί μέ διάφορους δλους παράγοντες, τούς ὅποιους θά περιγράψομε στά ἐπόμενα κεφάλαια. Ἐπομένως είναι ἀδύνατο σέ ἕνα βιβλίο νά περιληφθοῦν δλες ἀνεξαιρέτως οί περιπτώσεις, πού είναι δυνατό νά ἐμφανισθοῦν.

Γιαυτό, θά περιγράψομε τίς μεθόδους πού χρησιμοποιούνται γιά τά πιό συνηθισμένα ύλικά μέ σχετικά παραδείγματα, ἐτοι δμως, ὥστε νά καλύπτεται καί δλο τό πεδίο τῶν περιπτώσεων δσον ἀφορᾶ μεθόδους πού διαφέρουν μεταξύ τους κατά τήν ἐκτέλεση. Παρέχεται ἐτοι ἡ δυνατότητα σέ κάθε ἀσκούμενο νά ἐνημερωθεῖ καί νά ἐκτελέσει μια τουλάχιστον ἀσκηση μέ κάθε μέθοδο, ὥστε νά μπορεῖ νά τήν ἐφαρμόσει σέ κάθε περίπτωση, ἡ ὅποια ἐνδεχομένως θά τοῦ παρουσιαζόταν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

15.1 Ποιοτική άναλυση.

"Όπως είπαμε στό προηγούμενο κεφάλαιο, μέ τήν ποιοτική άναλυση έπιζητάμε νά βροῦμε τά στοιχεία, τά όποια άποτελούν ένα σώμα.

Οι μέθοδοι, τίς όποιες άκολουθεΐ ή ποιοτική άναλυση, έπιδιώκουν νά δώσουμε στό σώμα πού έξετάζομε διάφορες μορφές πού οι ίδιότητές τους θά μάς έπιτρέψουν νά διαπιστώσουμε τήν παρουσία διαφόρων στοιχείων τά όποια έχουν τίς ίδιότητες αύτές. 'Η διαπίστωση τής παρουσίας ένός στοιχείου σέ έξεταζόμενο ύλικό όνομάζεται **άνιχνευση**'. 'Η όνομασία είναι γενική, και άφορά άκομη και στοιχεία, τά όποια περιέχονται στά έξεταζόμενα ύλικά σέ ποσότητες μεγαλύτερες άπό Ιχνη.

'Άπο δοα έχομε άναφέρει (παράγρ. 1.4) είναι φανερό δτι ή άνιχνευση τών διαφόρων στοιχείων διευκολύνεται, δταν τό έξεταζόμενο ύλικό είναι ύγρο. 'Εάν είναι στερεό, τότε πρέπει ή νά τό διαλύσουμε σέ νερό, έάν φυσικά διαλύεται στό νερό (ύδατοδιαλυτό σώμα παράγρ. 9.1), είτε σέ όξεα, άν είναι όξυδιαλυτό, ή διαφορετικά νά τό μετατρέψουμε σέ ένώσεις ύδατοδιαλυτές ή όξυδιαλυτές. 'Η μετατροπή γενικώς ένός σώματος, πού δέν διαλύεται στό νερό σέ ένώσεις διαλυτές καλείται **διαλυτοποίηση** τού σώματος.

Λόγω τής εύκολίας τών χειρισμῶν θά περιγράψουμε στήν άρχη τόν τρόπο τής ποιοτικής άναλυσεως τών διαλυμάτων και κατόπιν θά άναπτύξουμε τόν τρόπο τής διαλυτοποίησεως στίς περιπτώσεις στερεών σωμάτων.

15.2 Περί άντιδράσεων.

"Όπως άναφέραμε προηγουμένως, ή άνιχνευση τών διαφόρων στοιχείων στήν ποιοτική άναλυση γίνεται μέ τή **μετατροπή** τους σέ γνωστές **μορφές**. Αύτό έπιτυγχάνεται έάν στήν γνωστή ούσια πού έξετάζομε έπιδράσει μιά άλλη γνωστή ούσια πού όνομάζεται **άντιδραστήριο**. Τό χημικό φαινόμενο, κατά τό όποιο μέ τήν έπιδραση τού άντιδραστηρίου σχηματίζεται νέα ούσια πού άναγνωρίζεται άπό τίς ίδιότητές της, καλείται **άντιδραση**.

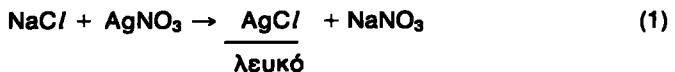
Οι διάφορες άντιδράσεις, πού πραγματοποιούνται μέ τήν προσθήκη τών άντιδραστηρίων είναι χαρακτηριστικές τού καθενός ίδντος, πού βρίσκεται στό διάλυμα.



'Υπενθυμίζομε άπό τή Χημεία ότι ιόντα είναι ατομά στοιχείων ή ρίζες μέ θετικό (τά κατιόντα) ή άρνητικό (τά άνιόντα) ήλεκτρικό φορτίο. Τά ιόντα άποτελούν συστατικά τῶν ήλεκτρολυτῶν. στά διαλύματα τῶν όποιων βρίσκονται έλευθερα καί σέ διαρκή κίνηση. 'Υπενθυμίζομε άκόμη ότι ή τιμή τοῦ θετικοῦ ή άρνητικοῦ φορτίου κάθε ιόντος είναι άναλογη πρός τό οθένος του καί κάθε θετικό φορτίο συμβολίζεται γραφικῶς μέ τό + κάθε άρνητικό δέ μέ τό -. τά όποια τοποθετούνται έπάνω δεξιά άπό τό σύμβολο κάθε ιόντος. π.χ. κατιόν άργυρου: Ag^+ , κατιόν άσβεστου: Ca^{++} ή Ca^{2+} , κατιόν άμμανίου: NH_4^+ , άνιόν χλωρίου: Cl^- άνιόν θείου: S^- ή S^{2-} , άνιόν θειικοῦ άξεος: SO_4^{2-} ή SO_4^{2-} κ.ο.κ.

Πολλές φορές ή παράσταση τοῦ σθένους (ή πιο σωστά τής **δξειδωτικῆς βαθμίδας**) ένός στοιχείου σέ ένωση καί ίδιας όταν αύτή άναγράφεται όχι μέ τό χημικό της τύπο, άλλα όλογράφως, γίνεται μέ λατινικό άριθμό δίπλα στό στοιχείο μέσα σέ παρένθεση π.χ. χλωριούχος σιδήρος (II), άντι διχλωριούχου σιδήρου καί χλωριούχος κασσίτερος (IV), άντι τετραχλωριούχου κασσιτέρου κ.ο.κ.

Κάθε ίόν παρουσιάζει ιδιαίτερες άντιδράσεις. Αύτό γίνεται σαφέστερο μέ ένα παράδειγμα. "Ετσι κατά τήν έπιδραση διαλύματος νιτρικοῦ άργυρου σέ διάλυμα χλωριούχου νατρίου πραγματοποιεῖται ή άντιδραση:



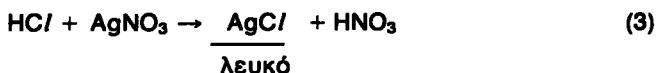
Κατά τήν άντιδραση αύτή σχηματίζεται λευκό άδιάλυτο σῶμα', ό χλωριούχος άργυρος, AgCl , ένω τά κατιόντα νατρίου, Na^+ καί τά νιτρικά άνιόντα, NO_3^- , παραμένουν στό διάλυμα.

'Επομένων ούσιαστικά έγινε ή άντιδραση:



'Η άντιδραση αύτή μεταξύ άνιόντων χλωρίου καί κατιόντων άργυρου πραγματοποιείται πάντοτε άσχετα μέ τό είδος τής ένώσεως, στήν όποια περιέχονται τά ιόντα αύτά'.

"Ετσι μέ έπιδραση διαλύματος νιτρικοῦ άργυρου σέ ύδροχλωρικό όξυ γίνεται ή άντιδραση:



1. Ό συμβολισμός τῶν ίζημάτων γίνεται γραφικῶς μέ τούς έξῆς τρόπους: α) μέ ύπογράμμιση, δημοσιεύοντας ήδη άναφέρει (παράγρ. 10.2) καί δημοσιεύοντας στήν προηγούμενη άντιδραση (1). β) μέ ψηφία παχύτερα άπό τά άλλα: ή προηγούμενη άντιδραση θά γραφεῖ:



- καί γ) μέ βέλος πού έχει κατεύθυνση πρός τά κάτω, καί ύποδηλώνει τήν καθίζηση τοῦ ίζηματος π.χ. AgCl/I .
2. Κατά τή γραφική παράσταση τῶν χημικῶν άντιδράσεων ό συμβολισμός τῶν ιόντων μαζύ μέ τά ήλεκτρικά τους φορτία γίνεται μόνο, όταν οι άντιδράσεις παριστάνονται ότι γίνονται μεταξύ τῶν ιόντων, δημοσιεύοντας (2) καί δημοσιεύοντας μέ πλήρεις ένώσεις, δημοσιεύοντας (3), όπότε σημειώνονται τά ίζηματα, καί παραλείπεται ό συμβολισμός τοῦ φορτίου τῶν ιόντων.

Κατ' αύτή σχηματίζεται πάλι χλωριούχος άργυρος, τό ίδιο δέ θά συμβεί, αν ὁ νιτρικός άργυρος έπιδράσει σέ τριχλωριούχο σιδηρο, $FeCl_3$ ή και σέ όποιαδήποτε άλλη χλωριούχο ένωση ή όποια περιέχει άνιόντα χλωρίου, Cl^- . Δέν θά γίνει όμως άντιδραση, αν ὁ νιτρικός άργυρος προστεθεί σέ διάλυμα άεριου χλωρίου Cl_2 , ή σέ χλωροφόρμιο $CHCl_3$, γιατί τό χλώριο και στά δύο αύτά σώματα δέν βρίσκεται μέ τή μορφή άνιόντος χλωρίου Cl^- . Ακόμη, αν ὁ νιτρικός άργυρος προστεθεί σέ διάλυμα χλωρικοῦ καλίου, $KClO_3$, πάλι δέν θά σχηματισθεί ζῆμα χλωριούχου άργυρου, γιατί τό χλωρικό κάλιο δέν περιέχει άνιόντα χλωρίου, Cl^- , άλλα άνιόντα τής ρίζας τοῦ χλωρικοῦ δξέος, ClO_3^- τά όποια έχουν τίς δικές τους άντιδράσεις, διαφορετικές ἀπό τά χλωριόντα.

Ακόμη η άντιδραση (2) θά συμβεί αν σέ διάλυμα χλωριόντων προστεθεί ώς άντιδραστήριο άντι τοῦ νιτρικοῦ άργυρου, όξικός άργυρος, $AgCH_3COO$, πού περιέχει κατιόντα άργυρου Ag^+ , ἐνῶ άντιθετα δέν θά γίνει, αν στά χλωριόντα προστεθεί μεταλλικός άργυρος πού δέν περιέχει κατιόντα άργυρου, άλλα ούδέτερα ἀτομά του, χωρίς ήλεκτρικό φορτίο, δηλαδή: Ag^0 .

Συμπέρασμα ἀπ' αύτά είναι ότι κάθε ίὸν ἔχει τίς δικές του άντιδράσεις, οι όποιες πραγματοποιούνται δσχετα μέ τήν ένωση στήν όποια περιέχονται.

15.3 Κατηγορίες άντιδράσεων.

Οι άντιδράσεις διαιροῦνται σ' αύτές πού γίνονται μεταξύ διαλυμάτων, δηλαδή τίς δι' ύγρας όδοι ή ύγροχημικές και σ' αύτές πού πραγματοποιούνται μεταξύ στερεών σωμάτων σέ ψηλή θερμοκρασία, δηλαδή τίς διά ξηρᾶς όδοι ή πυροχημικές [παράγρ. 1.4(α) και 1.4(β) και ἐπόμενα κεφάλαια 16ο και 17ο].

1. Τά άνιόντα χλωρίου λέγονται και χλωριόντα, τά άνιόντα τοῦ θείου λέγονται και θειοίόντα
Κ.Ο.Κ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΓΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

16.1 Είδη ύγροχημικών άντιδράσεων.

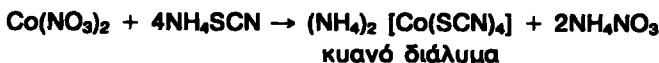
Οι ύγροχημικές άντιδράσεις διακρίνονται σε τρία είδη:

α) Άντιδράσεις, κατά τίς όποιες σχηματίζεται ίζημα.

Παραδείγματα άντιδράσεων του είδους αύτού είναι δλες οι άντιδράσεις που άναφέρονται στήν παράγρ. 10.6.

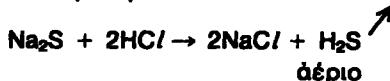
β) Άντιδράσεις κατά τίς όποιες έπερχεται άλλαγή χρώματος.

* Ετσι π.χ. κατά τήν έπιδραση πυκνού διαλύματος θειοκυανιούχου άμμωνίου, NH_4SCN , σε διάλυμα νιτρικού κοβαλτίου, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, σχηματίζεται κυανό χρῶμα που δοφείλεται στό σύμπλοκο' ίόν: $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, τό όποιο παράγεται κατά τήν άντιδραση:



γ) Άντιδράσεις, κατά τίς όποιες δημιουργείται άέριο.

* Ετσι, δταν έπιδράσει ύδροχλωρικό όξυ σε διάλυμα θειούχου νατρίου, έκλυεται άέριο ύδροθειο κατά τήν άντιδραση:



16.2 Άνιχνευση ίόντων.

* Η άνιχνευση τών ίόντων, που υπάρχουν σε ένα διάλυμα, γίνεται χωρίζοντάς το σε 2 μέρη, άπό τά όποια τό ένα χρησιμοποιείται γιά τήν άνιχνευση τών κατιόντων, και τό άλλο γιά τήν άνιχνευση τών άνιόντων.

16.3 Διαχωρισμός και άνιχνευση κατιόντων.

Γιά τήν άνιχνευσή τους χωρίζονται τά κατιόντα σε πέντε όμάδες οι όποιες δονομάζονται **άναλυτικές όμάδες** (1η, 2η, κλπ.), δηως φαίνεται στόν Πίνακα 16.3.1.

1 Γιά σύμπλοκα ίόντα βλέπε στήν παράγραφο 12.4.

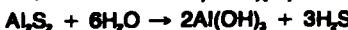
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.3.1.
Διαχωρισμός τῶν μεταλλοκαπόντων σὲ ἀναλυτικές ὅμαδες

Ἀναλυτικές ὅμαδες	Μεταλλοκατίόντα	Γενικό ἀντιδραστήριο ὅμαδας	Σχηματιζόμενα ἀντίστοιχα ίζηματα
1η	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	<u>AgCl</u> , <u>PbCl_2</u> , <u>Hg_2Cl_2</u>
2η	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , AsO_4^{3-}	H_2S (σὲ δεινό περιβάλλον)	<u>HgS</u> , <u>CuS</u> , <u>Bi_2S_3</u> , <u>CdS</u> , <u>SnS</u> , <u>SnS_2</u> , <u>Sb_2S_3</u> , <u>Sb_2S_5</u> , <u>As_2S_3</u>
3η	Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}	$\text{NH}_4\text{HS} + \text{NH}_3$	<u>Fe_2S_3</u> , <u>Al(OH)_3</u> , <u>MnS</u> , <u>CoS</u> , <u>NiS</u> , <u>Cr(OH)_3</u> , <u>ZnS</u>
4η	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	<u>CaCO_3</u> , <u>BaCO_3</u> , <u>SrCO_3</u>
5η	Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+	3	

Ο χωρισμός αύτός βασίζεται στήν καταβύθιση μέ μορφή ίζημάτων τῶν κατιόντων κάθε ὁμάδας μέ ένα κοινό ἀντιδραστήριο κατά τρόπο, ώστε μέ διήθηση νά χωρίζονται ἀπό τά ύπόλοιπα μεταλλοκαπόντα⁵. Στό διήθημα πού ἀπομένει καταβυθίζεται μέ δμοιο τρόπο μέ ἄλλο κοινό πάλι ἀντιδραστήριο ἡ ἐπόμενη ὁμάδα μεταλλοκαπίοντων κ.ο.κ. Τά ίζηματα πού καταβυθίζονται, τά διαλύομε χωριστά καί στά νέα διαλύματα πού δημιουργούνται (πού περιέχουν πολύ λιγότερα μεταλλοκαπίοντα ἀπό τό ἀρχικό) ἐπαναλαμβάνεται διαδοχικά ή καταβύθιση κάθε κατιόντος μέ τό ειδικό ἀντιδραστήριο του. Τά νέα ίζηματα τά ξαναδιαλύομε χωριστά καί ἔται δημιουργούνται διαλύματα πού περιέχουν τώρα διαλυμένο ένα μόνο μεταλλοκαπίον. "Ολη αύτή ἡ τεχνική ἀποτελεῖ τό λεγόμενο **διαχωρισμός τῶν μεταλλοκαπόντων**.

Σέ καθένα ἀπό τά τελευταία διαλύματα, πού δημιουργούνται μέ τόν τρόπο πού περιγράψαμε γίνεται πιά ἡ **ἀνίχνευση** τοῦ μεταλλοκαπίοντος, πού πιθανῶς περιέχε-

1. Στήν περίπτωση αύτή ἀνήκουν ίόντα διμοριακῶν ἐνώσεων ύδραργύρου, τά ὅποια περιέχουν τήν ὁμάδα: -Hg-Hg- καί δπου τό ίόν ύδραργύρου ύπάρχει μέ ένα θετικό ήλεκτρικό φορτίο σέ κάθε ἀτομό του.
2. Ίόντα As^{3+} ύπάρχουν στά διαλύματα μόνο μέ ειδικές συνθῆκες, ἐνώ μέ τίς συνθῆκες πού συνήθως ἐργαζόμεθα, είναι σταθερά στή θέση τους τά ἀρσενικικά ἀνιόντα AsO_4^{3-} , τά ὅποια ἀνάγονται στήν ἀρχή ἀπό τό ύδροθειο καί τελικά σχηματίζουν μέ αύτό τριθειούχο ἀρσενικό: As_3S_2 , καί μέ ειδικές μόνο συνθῆκες πενταθειούχο ἀρσενικό: As_5S_4 .
3. Δέν ἀπαιτεῖται γενικό ἀντιδραστήριο γιά τήν ὁμάδα αύτή, γιατί δέν ύπάρχουν ἀλλα μεταλλοκαπίοντα, ἀπό τά ὅποια καί πρέπει νά διαχωρισθοῦν.
4. Ἀντί τῶν θειούχων ἐνώσεων Al_2S_3 , καί Cr_2S_3 , οι ὅποιες είναι ἀσταθεῖς, σχηματίζονται ὑδροξειδία τους ἐπειδή διασπώνται ἀπό τό νερό π.χ. γιά τό Al_2S_3 :



* Τά ίόντα (κατιόντα) τῶν μετάλλων λέγονται καί μεταλλοκαπίοντα.

ται. 'Η άνιχνευση γίνεται μέ μιά άπό τίς χαρακτηριστικές άντιδράσεις του, ή όποια καλείται **άντιδραση ταυτότητας**.

Mία άντιδραση άνιχνεύσεως ίόντος λέγεται **θετική**, όταν με τήν προσθήκη του άντιδραστηρίου σέ διάλυμα, δπου δέν είναι γνωστό αν ύπαρχει ή όχι τό ίόν πού θέλομε ν' άνιχνεύσομε, γίνεται ή άντιδραση πού άναμένομε λόγω τής παρουσίας του ίόντος στό διάλυμα· διαφορετικά δηλαδή αν δέν σχηματίζονται τά προϊόντα πού περιμένομε, ή άντιδραση λέγεται **άρνητική**, καί άποδεικνύει ότι τό ίόν δέν ύπαρχει στό διάλυμα. Έπομένως: οι άντιδράσεις ταυτότητας, όταν άποβαίνουν θετικές, άποδεικνύουν τήν παρουσία του άνιχνευόμενου μεταλλοκατιόντος στό άρχικό διάλυμα, ένω άντιθετα, όταν είναι άρνητικές, πιστοποιούν τήν άπουσία του άπό τό άρχικό διάλυμα.

16.4 Γενικές όδηγίες.

Κατά τήν άνάλυση διαφόρων διαλυμάτων είναι συνήθως δυνατόν άπό τή φύση του έξεταζόμενου ύλικου νά άποκλεισθεί έξ αρχής ή παρουσία στό διάλυμα πολλών μεταλλοκατιόντων. Στίς περιπτώσεις αύτές ή άνάλυση άπλοποιείται πολύ, γιατί άποφεύγεται ή έργασία διαχωρισμού καί άνιχνεύσεως όλοκλήρων άναλυτικών όμάδων. Γιαυτό άλλωστε κατά τή γενική άνάλυση γίνεται πάντοτε στό έξεταζόμενο διάλυμα **προδοκιμασία άνιχνεύσεως** τής παρουσίας κάθε όμάδας μεταλλοκατιόντων. "Ετσι άποφεύγεται ή **άσκοπη έργασία** σέ περίπτωση άπουσίας μᾶς ή καί περισσοτέρων όμάδων μεταλλοκατιόντων.

'Η προδοκιμασία αύτή γίνεται μέ τήν έπιδραση του γενικού άντιδραστηρίου σέ μικρος του διαλύματος. Γίνεται δέ πριν άπό τήν καταβύθιση κάθε άναλυτικής όμάδας, δύότε ή άπουσία σχηματισμού ίζηματος σημαίνει ότι άπουσιάζουν άπό τό διάλυμα δλα τά μεταλλοκατιόντα τής όμάδας αύτής.

Πρέπει νά σημειωθεί ότι κάθε γενικό άντιδραστήριο όμάδας καταβυθίζει καί τά μεταλλοκατιόντα τών προηγουμένων όμάδων. Γιαυτό τόσο ή προδοκιμασία δσο καί ή **καταβύθιση μιᾶς όμάδας** στό σύνολο του διαλύματος **πρέπει νά γίνεται σέ διάλυμα πού δέν έχει μεταλλοκατιόντα προηγουμένων άναλυτικών όμάδων**, γιατί διαφορετικά θά καταβυθίσθούν δλα μαζύ.

"Οπως έχομε ήδη τονίσει (παράγρ. 10.1), μετά άπό κάθε διήθηση πλένομε πάντοτε τό ίζημα μέ τό κατάλληλο κάθε φορά ύγρο, τό όποιο, αν δέν καθορίζεται έπακριβώς, άποτελείται άπό άπεσταγμένο νερό πού περιέχει καί 1 έως 2% άπό τά άντιδραστήρια καταβυθίσεως.

Οι χειρισμοί καί διεργασίες πού άπαιτούνται κατά τήν πορεία τής άναλυσεως, ζπως είναι καταβυθίσεις ίζημάτων, διηθήσεις, διαλύσεις κλπ., γίνονται ζπως άκριβώς έχουν λεπτομερώς περιγραφεί στά άντιστοιχα κεφάλαια του πρώτου μέρους του βιβλίου.

Συμπληρωματικά όμως άναφέρονται έδω όρισμένοι ίδιαίτεροι χειρισμοί, ζπως: 'Ο τρόπος μεταφορᾶς ίζηματος (κατά τήν ποιοτική άνάλυση) άπό τόν ήθμό μετά τή διήθηση μέσα σέ κάψα πορσελάνης, ό όποιος είναι άπό τούς συνηθέστερους χειρισμούς: Βγάζομε άπό τό χωνί τόν ήθμό μέ τό ίζημα τόν ξεδιπλώνομε καί τόν τοποθετούμε άναποδογυρισμένο μέσα σέ στεγνή κάψα έτσι, ώστε τό ίζημα νά έφαπτεται στήν έσωτερική έπιφάνειά τής. Κατόπιν μέ ένα κομμάτι διηθητικού χαρτιού πιέζομε έλαφρά τήν έσωτερική έπιφάνεια τού ήθμού, ώστε νά άναρροφηθεί τό νερό πού είναι μεταξύ τού ίζηματος καί τού ήθμού. Τότε εύκολα άφαιρούμε τόν

ήθμό, δηνώς άκριβως μιά χαλκομανία, ένω τό μεγαλύτερο μέρος του ίζηματος παραμένει μέσα στήν κάψα.

Άλλος χειρισμός είναι ό ελεγχος τῆς άντιδράσεως, δηνης ή άλκαλικής (βασικής), τήν όποια παρουσιάζει ένα διάλυμα, δηλαδή άν στό διάλυμα περισσεύει οξύ ή βάση. Γιά τό σκοπό αύτό χρησιμοποιούμε συνηθισμένο χαρτί ήλιοτροπίου, δηλαδή λωρίδες διηθητικού χαρτιού ποτισμένες μέ διάλυμα βάμματος του ήλιοτροπίου, τό όποιο, δηνώς γνωρίζομε άπό τή Χημεία, χρωματίζεται κόκκινο άπό τά οξέα και κυανό άπό τίς βάσεις. Βάζομε μέ μιά γιαλίνη ράβδο μιά σταγόνα του διαλύματος πάνω στό χαρτί ήλιοτροπίου και παρατηρούμε τό χρώμα του χαρτιού· άν γίνει κόκκινο, τό διάλυμα είναι δηνο, άν γίνει κυανό τό διάλυμα είναι βασικό. Στά ούδετερα διαλύματα τό χρώμα του χαρτιού ήλιοτροπίου δέν άλλάζει.

“Υπάρχουν τριῶν ειδῶν χαρτιά ήλιοτροπίου: Κόκκινα - ούδετερα - κυανά, και δλα χρησιμοποιούνται γιά τόν ίδιο σκοπό πού άναφέραμε. Ή διαφορά είναι μόνο δτί άν τό διάλυμα είναι δηνο, τό κοκκίνισμα του χαρτιού φαίνεται πιό πολύ θταν χρησιμοποιήσομε κυανό χαρτί. Έπισης ή κυάνωση είναι πιό σαφής στά βασικά διαλύματα θταν χρησιμοποιήσομε κόκκινο χαρτί.

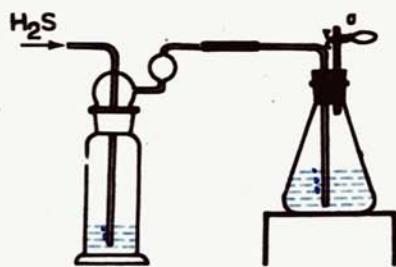
Πολύ συχνά παρίσταται άνάγκη νά άλλάξομε τό δηνο, ούδετερο ή και άλκαλικό (βασικό) περιβάλλον ένός διαλύματος. “Οξινα διαλύματα γίνονται ούδετερα και κατόπιν άλκαλικά (βασικά) άν προσθέσσομε λίγο-λίγο άναδεύοντας συγχρόνως, διάλυμα άμμωνίας ή άλλης κατάλληλης βάσεως. Ετσι κατά τή διεργασία αύτή ή πρώτη ποσότητα τῆς προστιθέμενης βάσεως έξουδετερώνει τήν περίσσεια του οξέος (ούδετερη άντιδραση του διαλύματος); ή ποσότητα πού προστίθεται στή συνέχεια (σέ μικρή περίσσεια), προσδίδει τήν άλκαλική (βασική) άντιδραση στό διάλυμα.

Μέ άνάλογο τρόπο βασικά διαλύματα γίνονται στήν άρχή ούδετερα μέ τήν προσθήκη οξέος, συνήθως ύδροχλωρικού και στή συνέχεια μέ τήν προσθήκη περισσότερου οξέος σέ μικρή περίσσεια γίνονται δηνα. Ή έργασία αύτή άποκαλεῖται μονολεκτικά **φέρνιση** του διαλύματος και έλέγχεται μέ χαρτί του ήλιοτροπίου, άφου πρώτα τό άναδεύσσομε γιά νά γίνει όμοιογενές.

‘Ως πρός τόν δγκο διαλύματος πού άπαιτείται γιά κάθε άνάλυση (γενική) χρησιμοποιούνται συνήθως περίπου 75 έως 100 m/ διαλύματος, τό όποιο περιέχει 0,5 έως 1 g τό πολύ, διαλυμένα σώματα.

Άλλη διεργασία, ή όποια άπαιτεί προσοχή, είναι ή διαβίβαση ύδροθείου σέ διάλυμα μέ σκοπό τήν καταβύθιση τών μεταλλοκατιόντων τῆς 2ης άναλυτικής ομάδας. Ή διεργασία αύτή γίνεται μέσα σέ άπαγωγή πού λειτουργεί καλά ώς έξης: Σέ κωνική φιάλη (500 ή 750 ml) θερμαίνομε τό δηνο διάλυμα¹ άπό ύδροχλωρικό οξύ, σέ 70° C περίπου και διαβιβάζομε ύδροθειο άπό συσκευή Kipp μέσω τῆς σχετικής

1. Στό διάλυμα προσθέτομε δταν δέν ύπάρχει ύδροχλωρικό οξύ, περίπου 5 m/ πυκνοῦ ύδροχλωρικού οξέος (ε.β. 1,19) σέ κάθε 100 m/ διαλύματος. “Αν τό διάλυμα προέρχεται άπό τήν καταβύθιση τῆς 1ης ομάδας κατιόντων, περιέχει τήν περίσσεια του ύδροχλωρικού οξέος πού είχε προστεθεί ώς γενικό άντιδραστήριο καταβύθισεως μεταλλοκατιόντων τῆς πρώτης ομάδας, κι έτοι δέν χρειάζεται νά προστεθεί κι άλλο.



Σχ. 16.4.
Διαβίβαση ύδροθείου σε διάλυμα.

πλυντρίδας [παράγρ. 13.2(β)]. Πρός τούτο συνδέομε τήν πλυντρίδα μέ τήν κωνική φιάλη, δηση βρίσκεται τό διάλυμα, μέσω κεκαμμένου γιάλινου σωλήνα πού διέρχεται άπό πώμα πού έφαρμόζει καλά στήν κωνική φιάλη (σχ. 16.4).

'Από τό ίδιο πώμα διέρχεται μικρός γυάλινος σωλήνας, ό όποιος καταλήγει σε άλλο έλαστικό σωλήνα πού κλείνει είτε μέ σφιγκτήρα σ (σχ. 16.4) είτε μέ κομμάτι γιάλινης ράβδου πού μπαίνει στόν έλαστικό σωλήνα σάν πώμα.

Στήν άρχη διαβιβάζομε άπό τή συσκευή Kipp ύδροθείο, άνοιγοντας τό σφιγκτήρα σ γιά λίγο, ώστε τό ύδροθείο πού είσερχεται στήν κωνική φιάλη νά έκτοπίσει τόν άέρα πού είναι έλαφρότερος καί έτσι ή φιάλη νά γεμίσει ύδροθείο. Κατόπιν κλείνομε τό σφιγκτήρα σ καί άναδεύομε συνεχώς τή φιάλη, ένω συνεχίζεται ή διαβιβάση τοῦ ύδροθείου άπό τήν Kipp μέχρι τό διάλυμα νά κορεσθεί. "Όταν τό διάλυμα κορεσθεί μέ ύδροθείο σταματά ή άπορρόφηση τοῦ άερίου, κι έτσι δέν διέρχονται οι φυσαλίδες του άπό τήν πλυντρίδα. Τότε κλείνομε τή συσκευή ύδροθείου, άνοιγομε τήν κωνική φιάλη, άραιώνομε μέ ίσο δγκο νερού τό περιεχόμενό της καί διαβιβάζομε πάλι ύδροθείο μέ τήν ίδια διαδικασία πάλι μέχρι τό διάλυμα νά κορεσθεί.

Γιά τήν καταβύθιση τῶν θειούχων ίζημάτων ἔχουν γίνει προσπάθειες ώστε νά μή χρειάζεται ή συσκευή Kipp γιά τήν παραγωγή τοῦ ύδροθείου. "Ενας τέτοιος τρόπος είναι π.χ. ή χρησιμοποίηση θειοακεταμίδης, ή όποια δταν προστεθεί σέ ένα διάλυμα, διασπάται καί έκλυει ύδροθείο. Πλήν δμως ή χρήση της είναι πολύ περιορισμένη, γιατί παρουσιάζει σημαντικές άλλες δυσκολίες, δπως είναι ή έπακριβής ρύθμιση τῆς ισχύος τῶν όξεων στό διάλυμα, ή όποια είναι άπαραίτητη γιά τήν καλή καταβύθιση τῶν θειούχων ίζημάτων, κ.ά.

"Η καταβύθιση πρέπει νά γίνει σέ διάλυμα πού δέν ἔχει όξειδωτικά σώματα. "Ετσι, δην ένα διάλυμα ἔχει προέλθει άπό τή διάλυση στερεής ούσιας σέ νιτρικό όξυν, (τό όποιο όξειδώνει τό ύδροθείο καί προκαλεῖ άποβολή θείου σέ σκόνη καί έτσι έμποδίζει τήν καταβύθιση τῶν θειούχων ίζημάτων) πρέπει, πρώτα νά ύποβληθεί τό διάλυμα αύτό σέ έξατμιση μέχρι ξηρού μέσα σέ κάψα μέ άτμολουτρο (παράγρ. 7.2). "Ετσι ή περίσσεια τοῦ νιτρικοῦ όξεος άπομακρύνεται μέ τήν έξατμιση. Κατόπιν διαβρέχεται τό ύπολειμμα τῆς έξατμίσεως μέ πυκνό ύδροχλωρικό όξυ (5 έως 8 ml), άραιώνεται μέ 100 έως 150 ml νερό καί στό νέο διάλυμα γίνεται ή καταβύθιση κανονικά μέ ύδροθείο.

1. Κατά τή διάλυση τό άντιδραστήριο προστίθεται πάντοτε σέ μικρή περίσσεια.

16.5 Συστηματικός διαχωρισμός και άνιχνευση κατιόντων.

Παρακάτω παρουσιάζεται σε πίνακες ό συστηματικός τρόπος διαχωρισμού τῶν μεταλλοκατιόντων γιά κάθε δύμαδα μέ τίς άντιδράσεις ταυτότητας τοῦ καθενός.

α) Διαχωρισμός και άνιχνευση μεταλλοκαπίόντων 1ης δύμαδας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.1.

Διεργασία κατά τήν πορεία τῆς άναλύσεως	Μορφή τῶν ιόντων μετά ἀπό κάθε διεργασία
'Ιόντα 1ης δύμαδας στό άρχικό διάλυμα	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
Καταβύθιση αὐτῶν μέ <u>άραιο HC_l</u> (2 N)	<u>AgCl</u> , <u>Hg_2Cl_2</u> , <u>PbCl_2</u>
Διήθηση ¹ . Βρασμός τοῦ Ιζήματος μέ νερό ² ἐπί 3' καὶ διήθηση θερμοῦ τοῦ ύγρου ³	<u>AgCl</u> , <u>Hg_2Cl_2</u> , Pb^{2+}
Τό Ιζημα θερμαίνεται ἐλαφρά σέ δοκιμ. σωλήνα μέ 2 πι/πικνό νιτρικό δέξ. 'Αραιώση μέ νερό καὶ διήθηση	<u>AgCl</u> , Hg^{2+}
Τό Ιζημα διαλύεται σέ λίγη πικνή ἀμ- μωνία (πάνω στόν ήθμό)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

'Αντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων μεταλλοκατιόντων.

Μορφή ιόντος στό τελικό διάλυμα	'Αντιδραστήριο ταυτότητας	Σῶμα σχηματιζόμενο ἀπό τήν παρουσία τοῦ άνιχνευόμενου ιόντος ⁴
Pb^{2+} Hg^{2+} $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ διάλυμα SnCl_2 δέξινιση γιά HNO_3 ⁵	κίτρινος <u>PbCrO_4</u> λευκός <u>Hg_2Cl_2</u> ἢ τεφρός <u>Hg</u> λευκός <u>AgCl</u>

- Τό διήθημα αὐτό φυλάσσεται γιά τήν άνάλυση τῶν έπομένων μεταλλοκατιόντων.
- Ο βρασμός τοῦ Ιζήματος μέ νερό γίνεται ἀφοῦ τό μεταφέρομε ἀπό τόν ήθμό μέσα σέ κάψα.
- Η διήθηση θά γίνει, ἔάν μετά τό βρασμό ἀπομείνει Ιζημα καὶ ὀπωδήποτε ἐνώ τό ύγρο είναι ἀκόμη θερμό.
- Ἐάν μία ἢ περισσότερες ἀντιδράσεις ταυτότητας ἀποβοῦν ἀρνητικές διαπιστώνεται ἡ ἀπουσία τῶν ἀντιστοίχων μεταλλοκατιόντων στό άρχικό διάλυμα.
- Η δέξινιση πρέπει νά ἐλεγχθεί μέ χαρτί ήλιοτροπίου.

β) Διαχωρισμός και άνιχνευση μεταλλοκατιόντων 2ης όμάδας.

Τά κατιόντα τής όμάδας αύτής άναλογα μέ τό δν διαλύονται ή δχι μέ τά άντιστοιχα θειούχα ίζήματά τους στό πολυθειούχο άμμωνιο [παράγρ. 13.3(β)] χωρίζονται σέ δύο, Αο και Βο μέρος, πού τό καθένα έξετάζεται ίδιαίτερα. Παρακάτω άναγράφεται ό διαχωρισμός τών μεταλλοκατιόντων στά δύο μέρη και μετά ή άναλυση τοῦ καθενός.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.2.
Καταβύθιση μεταλλοκατιόντων 2ης όμάδας
και διαχωρισμός τους σέ Αο και Βο μέρος

Διεργασία κατά τήν πορεία τοῦ διαχωρισμού	Μορφή τών ιόντων μετά άπο κάθε διεργασία	
'Ιόντα 2ης όμάδας ¹ στό διήθημα άπο τήν 1η (Πίνακας 16.5.1)	<u>Hg²⁺</u> , <u>Pb²⁺</u> , <u>Bi³⁺</u> , <u>Cu²⁺</u> , <u>Cd²⁺</u> ,	<u>Sn²⁺</u> , <u>Sn⁴⁺</u> , <u>Sb³⁺</u> , <u>Sb⁵⁺</u> , <u>As³⁺</u> , <u>AsO₄³⁻</u>
Καταβύθιση μέ ύδροθειο (παράγρ. 16.4) Διήθηση (τό διήθημα φυλάσσεται γιά τήν άναλυση τών ιόντων 3ης 4ης και 5ης όμάδας)	<u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi₂S₃</u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>	<u>SnS</u> , <u>SnS₂</u> , <u>Sb₂S₃</u> , <u>Sb₂S₅</u> , <u>As₂S₃</u>
Βρασμός τοῦ ίζήματος μέ πολυθειούχο άμμωνιο. Διήθηση	Αο μέρος 2ης ό- μάδας—άδιαλυτά ίζήματα <u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi₂S₃</u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>	Βο μέρος 2ης ό- μάδας—διαλυτά θειούλατα ³ <u>SnS₃</u> , <u>SbS₄</u> , <u>As₂S₃</u>

γ) Διαχωρισμός και άνιχνευση μεταλλοκατιόντων 3ης όμάδας.

Τό διήθημα πού παραμένει άπο τήν καταβύθιση τής 2ης όμάδας μέ τό ύδροθειο (Πίνακας 16.5.2), τό βράζομε γιά νά φύγει τό ύδροθειο, τό όποιο είναι διαλυμένο και προσθέτομε 1 έως 2 m³/πυκνό νιτρικό όξυ. Κατόπιν τό βράζομε πάλι γιά λίγα λεπτά και σέ μικρό μέρος του άνιχνεύονται, δν ύπάρχουν, δξαλικά άνιόντα [παράγρ. 16.7(ζ)], σέ δλλο δέ μικρό μέρος του άνιχνεύονται τά φωσφορικά άνιόντα [παράγρ. 16.7(δ)]. "Αν οι άντιδράσεις αύτές άποβούν θετικές, πρέπει τά άνιόντα αύτά νά άπομακρυνθούν, γιατί στό άλκαλικό περιβάλλον, στό όποιο θά γίνει ή καταβύθιση τής 3ης όμάδας σχηματίζονται μαζύ μέ τά περισσότερα κατιόντα άδιαλυτά δξαλικά

-
1. Τό διάλυμα είναι δυνατόν νά περιέχει και τά ιόντα τών έπομένων όμάδων.
 2. Τά ιόντα τοῦ μολύβδου άνευρίσκονται και στή 2η όμάδα, γιατί ό χλωριούχος μάλυβδος δέν είναι ίζημα τελείως άδιαλυτο και έτοι μικρό ποσοστό αύτοῦ άνευρίσκεται μαζύ μέ τά ιόντα τής 2ης όμάδας στό διήθημα άπο τήν 1η όμάδα.
 3. Οι διαλυτές ένώσει, οι όποιες σχηματίζονται είναι τό θειοκασσιτερικό άμμωνιο, (NH₄)₂SnS₃, θειοαντιμονικό άμμωνιο, (NH₄)₃SbS₄, και θειοαρσενικικό άμμωνιο, (NH₄)₃AsS₄.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.3
Διαχωρισμός και άνιχνευση μεταλλοκαπίστων
Αου μέρους 2ης όμάδας

Διεργασία κατά τήν πορεία της άναλύσεως	Μορφή τῶν ιόντων μετά από κάθε διεργασία	
'Ιζήματα Αου μέρους 2ης άναλυτικής όμάδας (βλ. Πίν. 16.5.2)	<u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi₂S₃</u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>	
Βρασμός ίζήματος μέσα σε κάψα μέδ άραιό νιτρικό όξυ. Διήθηση	<u>HgS</u>	<u>Pb²⁺</u> , <u>Bi³⁺</u> , <u>Cu²⁺</u> , <u>Cd²⁺</u>
Προσθήκη άραιού θειικού όξεος στό διάλυμα, έξατμιση μέχρι νά έκλυθούν καπνοί SO ₃ . Άραιωση - διήθηση Προσθήκη στό διήθημα άμμωνίας μέχρι νά γίνει άλκαλική άντιστραση και διήθηση	<u>PbSO₄</u>	<u>Bi³⁺</u> , <u>Cu²⁺</u> , <u>Cd²⁺</u>
Προσθήκη στό διήθημα διαλύματος κυανιούχου καλίου, KCN. ¹	<u>Bi(OH)SO₄</u>	<u>[Cu(NH₃)₄]²⁺</u> , <u>[Cd(NH₃)₄]²⁺</u> (A)
		<u>[Cu(CN)₄]²⁻</u> , <u>[Cd(CN)₄]²⁻</u> (B)

'Αντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων ιόντων

Μορφή ένώσεως πού διαχωρίσθηκε	Διεργασία και άντιδραστήριο ταυτότητας	Σχηματιζόμενο σώμα από τήν παρουσία τού άνιχνευόμενου ιόντος
<u>HgS</u>	Διάλυση σε λίγο βασιλικό νερό ² , έξατμιση σχεδόν μέχρι έπιρου, άραιωση μέδ λίγο νερό και προσθήκη διαλύματος SnCl ₂	λευκός <u>Hg₂Cl₂</u> ή τεφρόχρονος <u>Hg</u>
<u>PbSO₄</u>	Διάλυση μέδ βρασμό μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα μέδ λίγο άραιό NaOH, δέξινση μέδ όξικό όξυ και προσθήκη διαλύματος K ₂ Cr ₂ O ₇	κίτρινος <u>PbCrO₄</u>

συνεχίζεται

- Τόσο μέδ τήν προσθήκη τής άμμωνίας στήν άμεσως προηγούμενη διεργασία δσο και μέ τήν προσθήκη τού διαλύματος τού κυανιούχου καλίου, τά ιόντα τού χαλκού και τού καδμίου σχηματίζουν τά άναγραφόμενα άντιστοιχως σύμπλοκα (παράγρ. 12.4) ιόντα τους.
- Αύτό είναι μίγμα 1 δγκου πυκνού HNO₃ και 3 δγκων πυκνού HCl

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.3)

<u>Bi(OH)SO₄</u>	Διάλυση Ιζήματος σε λίγο άραιό ύδροχλωρικό όξεύ εν ψυχρῷ καὶ προσθήκη διαλύματος $K_2SnO_2^1$	<u>Bi</u>
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cd(CN)_4]^{2-}$	Παραπτρεῖται τό χρώμα τοῦ διηθήματος Α (Πίν. 16.5.3). Στό διάλυμα Β (Πίν. 16.5.3) διαβιβάζεται ύδροθειο	πολύ κυανό άπο $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ κίτρινο <u>CdS</u>

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.4.
Διαχωρισμός καὶ ἀνίχνευση μεταλλοκαπιόντων
Βου μέρους 2ῆς ὅμαδος

Διεργασία κατά τήν πορεία τῆς ἀναλύσεως	Μορφή τῶν ιόντων μετά ἀπό κάθε διεργασία		
Διήθημα πού περιέχει τό Βο μέρος τῆς 2ῆς ὅμαδας (βλ. Πίν. 16.5.2)	<u>SnS₃</u> ,	<u>SbS₄</u>	<u>AsS₄</u>
'Οξίνιση διαλύματος μὲν ἀραιό HCl- Διήθηση. Τό διήθημα ἀπορρίπτεται	<u>SnS₂</u> ,	<u>Sb₂S₅</u> ,	<u>As₂S₅</u>
Μεταφορά τοῦ Ιζήματος σε κάψα καὶ βρασμός μὲν HCl (1:1) ² Διήθηση	<u>Sn⁴⁺</u> ,	<u>Sb⁵⁺</u> (Γ)	<u>As₂S₅</u>

'Αντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων ιόντων

Διαχωρισθείσα ἔνωση ἢ ίόν	Διεργασία καὶ ἀντιδραστήρια ταυτότητας	Σχηματιζόμενο σῶμα ἀπό τήν παρουσία τοῦ ἀνίχνευσμένου ιόντος
Sb^{5+}	Τό διάλυμα Γ (Πίν. 16.5.4) τοῦ μίγματος Sb^{5+} καὶ Sn^{4+} ἐξατιμίζεται, μέχρι νά μείνει μικρὸς δύκος, σταγόνα δε τοῦ διαλύματος πού ἀπομένει τοποθετεῖται σε φύλλα κασσιτέρου ³	μελανὴ κηλίδα ἀπό <u>Sb</u>

(συνεχίζεται)

Αύτό παρασκευάζεται μὲν προσθήκη σε διάλυμα $SnCl_2$ διαλύματος KOH σε μικρές δόσεις. Στήν ἀρχή σχηματίζεται Ιζήματα ἀπό $Sn(OH)_2$, τό ὁποίο μέ τήν προσθήκη περισσότερου KOH ἔναδιαλύεται καὶ σχηματίζεται κασσιτερώδες κάλιο K_2SnO_2 .

2. Δηλαδή 1 δύκος πυκνοῦ HCl ἀραιωμένος μέ το σύγκρισην.
3. 'Εάν ἡ ἀντιδραση αὐτή ταυτότητας ἀποβεῖ ἀσαφής, τοποθετοῦμε σταγόνα τοῦ διαλύματος σε ἔλασμα πλατίνας (λευκόχρυσου), καὶ βυθίζομε μέσα στή σταγόνα, σε ἐπαφή μέ τό ἔλασμα τῆς πλατίνας, ράβδο ψευδαργύρου, Zn, ὃπότε παρουσιά Sb^{5+} σχηματίζεται μελανὴ κηλίδα πάνω στό ἔλασμα.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.4)

Sn^{4+}	Τό ύπόλοιπο άπό τήν άνίχνευση τοῦ Sb διάλυμα άραιώνεται μέ νερό, βράζεται δέ γιά λίγο μέ ακόντη σιδήρου, διηθείται καί στό διήθημα προστίθεται HgCl_2	λευκός Hg_2Cl_2 ή τεφρός <u>Hg</u>
<u>As_2S_5</u>	Τό ίζημα διαλύεται μέσα σέ κάψα μέ θέρμανση μαζύ μέ πυκνό νιτρικό δέξι, έξατμίζεται σχεδόν μέχρι ξηρού, διηθείται άπό τυχόν θείο πού άποβλήθηκε, καθίσταται άλκαλικό τό διήθημα μέ άμμωνία καί προστίθεται μαγνησιακό μίγμα ¹	λευκό κρυσταλλικό $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$

καί φωσφορικά όλατα. "Αν δέν ύπάρχουν όξαλικά ή φωσφορικά όλατα, τό διάλυμα είναι έτοιμο γιά τήν καταβύθιση τῶν κατιόντων τῆς 3ης όμάδας (Πίνακας 16.5.5).

'Απομάκρυνση όξαλικών όντων. Έξατμίζομε τό διάλυμα μέσα σέ κάψα πορσελάνης μέχρι ξηρού καί κατόπιν πυρώνομε τήν κάψα σιγανά μέ γυμνή φλόγα, περιστρέφοντας συνεχῶς τό λύχνο κάτω άπό τήν κάψα μέ τό χέρι έτσι, ώστε νά μήν πυρωθεῖ πολύ καί σχηματισθοῦν όξειδια άδιάλυτα σέ δέξια. Κατά τήν πύρωση αύτή τά όξαλικά όλατα διασπώνται συνεχίζομε δέ τήν πύρωση, δσο έκλυονται άερια προιόντα άπό τή διάσπαση τῶν όξαλικών όλατων μέ τή μορφή καπνῶν. Άφήνομε κατόπιν τήν κάψα νά ψυχθεῖ, διαβρέχομε τό ύπόλειμμα πού έχει μείνει μέσα, σέ πυκνό ύδροχλωρικό δέξι, θερμαίνομε έλαφρά γιά νά διαλυθεῖ τό ύπόλειμμα, τό άραιώνομε μέ νερό καί έάν δέν είναι διαυγές, λόγω άποβολής άνθρακα άπό τή διάσπαση τῶν όξαλικών όντων, τό διηθοῦμε γιά νά άπομακρυνθεῖ ό άνθρακας.

'Απομάκρυνση φωσφορικῶν όντων. Έξατμίζομε τό διάλυμα σέ άτμολουτρό μέσα σέ κάψα μέχρι ξηρού 3 φορές διαβρέχοντάς το κάθε φορά μέ 10 ml πυκνό νιτρικό δέξι. Τέλος προσθέτομε πάλι 10 ml άπό τό ίδιο δέξι καί 1g φύλλων κασσιτέρου καθαροῦ, βράζομε τό σύνολο γιά λίγα λεπτά, άραιώνομε μέ 100 ml νερό καί τό μεταφέρομε σέ ψηλό κύλινδρο, δημοσιεύομε γιά μερικές ώρες. Μέ τίς συνθήκες αύτές σχηματίζεται μετακασσιτερικό δέξι H_2SnO_3 πού προσλαμβάνει καί συγκρατεῖ διά προσροφήσεως τά φωσφορικά άνιόντα. Τό σύνολο κατόπιν τό διηθοῦμε, τό ίζημα τό άπορρίπτομε, καί τό διάλυμα είναι πιά έτοιμο γιά καταβύθιση τῶν κατιόντων τῆς 3ης άναλυτικής όμάδας, ή όποια γίνεται κατά τόν Πίνακα 16.5.5.

δ) Διαχωρισμός καί άνίχνευση μεταλλοκαπιόντων 4ης όμάδας.

Τό διήθημα, τό όποιο λαμβάνεται άπό τήν καταβύθιση τῶν κατιόντων τῆς 3ης όμάδας (Πίνακας 16.5.5), έξατμίζεται μέχρι περίου 20 ml, δεινίζεται έλαφρά μέ ύδροχλωρικό δέξι (έλεγχος μέ χαρτί ήλιοτροπίου), βράζεται καί έάν μέ τή διεργασία

1. Τό μαγνησιακό μίγμα, είναι διάλυμα σχηματιζόμενο μέ άνάμειξη διαλυμάτων χλωριούχου μαγνητίου, MgCl_2 , χλωριούχου άμμωνίου, NH_4Cl καί άμμωνίας. Τό διάλυμα αύτό πρέπει νά παραμένει διαυγές μετά τήν προσθήκη τῆς άμμωνίας, διαφορετικά προστίθεται νέο ποσό NH_4Cl .

ΠΙΝΑΚΑΣ 18.5.5.**Διαχωρισμός και άνίχνευση μεταλλοκαπιόνων 3ης άναλυτικής όμάδας**

Διεργασία κατά τήν πορεία τής άναλύσεως	Μορφή τῶν ιόντων μετά ἀπό κάθε διεργασία			
'Ιόντα 3ης όμάδας στό διήθημα ἀπό τή 2η (Πίν. 18.5.2).	Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}			
Προσθήκη στό διάλυμα λίγου NH_4Cl , θέρμανση μέχρι βρασμοῦ, κατόπιν προσθήκη άμμωνίας μέχρι νά γίνει άλκαλική άντιδραση καί τέλος θειούχου άμμωνίου: $(\text{NH}_4\text{HS} + \text{NH}_3)$ Διήθηση'	<u>CoS</u> , <u>NiS</u> , <u>Fe₂S₃</u> , <u>Cr(OH)₃</u> , <u>MnS</u> , <u>Al(OH)₃</u> , <u>ZnS</u>			
Τό Ιζημα άναδεύεται ἐπί 10' ώς 15' μαζύ μέ 20-25 m/άραιό HCl . Διήθηση.	<u>CoS</u> , <u>NiS</u> Δ	Fe^{3+} καί Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}		
'Εξάτμιση διηθήματος σέ μικρό δύγκο, προσθήκη 1 έως 2 m/πυκνού HNO_3 , βρασμός ἐπί 1', προσθήκη KOH μέχρι νά γίνει ισχυρή άλκαλική άντιδραση, άραιωση μέ διθειρονερό, βρασμός καί διήθηση'	E	<u>Fe(OH)₃</u> , <u>Cr(OH)₃</u> , <u>Mn(OH)₂</u>	Z	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ή AlO_3^{3-} , ZnO_2^{2-}
"Ιζημα E: διάλυση σέ HCl , θέρμανση μέχρι βρασμοῦ, προσθήκη NH_4C /καί άμμωνίας καί πολύ γρήγορη διήθηση.	H	<u>Fe(OH)₃</u> , <u>Cr(OH)₃</u>	Mn ²⁺	Θ
Διήθηση Z: δέξινση μέ HCl , θέρμανση μέχρι βρασμοῦ, προσθήκη NH_4C /καί άμμωνίας σέ μικρή περίσσεια. Διήθηση			I	<u>Al(OH)₃</u> K $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ή $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

συνεχίζεται

- Τό διήθημα αύτό φυλάσσεται μέ τό διαχωρισμό καί άνίχνευση τῶν ἐπομένων όμάδων κατιόντων (4ης καί 5ης).
- Τό διάλυμα τῶν ἐνώσεων αύτῶν προκύπτει, γιατί τά ύδροξειδια ἀργιλίου καί ψευδαργύρου, $\text{Al}(\text{OH})_3$ καί $\text{Zn}(\text{OH})_2$, διαλύονται σέ περίσσεια KOH καί σχηματίζουν τά άναγραφόμενα στή θέση (Z) ιόντα.
- Τά ιόντα τά όποια σχηματίζονται είναι σύμπλοκα (παράγρ. 12.4).

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

'Αντιδράσεις ταυτόπιτης διαχωρισθέντων ιόντων

Μορφή ένώσεως πού διαχωρίστηκε	Διεργασία και άντιδραστήριο ταυτόπιτας	Σχηματιζόμενο σώμα άπό την παρουσία τού άνιχνευομένου ιόντος
<u>NiS</u> , <u>CoS</u>	Τό Ιζημα Δ διαλύεται σέ λίγο βασιλικό νερό, έξατημίζεται τό διάλυμα μέ ότιμόλουστρο μέχρι ξηροῦ, διαλύεται τό ύπολειψμα σέ λίγο νερό και χωρίζεται τό διάλυμα σέ 2 μέρη, στό ένα άπό τά όποια άνιχνεύεται τό Co^{2+} , ένω στό άλλο τό Ni^{2+}	
	'Ανίχνευση Co^{2+} : Προσθήκη πυκνού διαλύματος NH_4SCN , άμυλικού πνεύματος και άνατάραξη	Κυανό χρώμα ¹ τού άμυλικού πνεύματος άπό $[Co(SCN)_4]^{2-}$
	'Ανίχνευση Ni^{2+} : Στό άλλο μέρος τού διαλύματος προσθήκη άμμωνίας και διμεθυλογλυοξίμης ²	έρυθρο Ιζημα άπό $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$
<u>Fe(OH)₃</u> , <u>Cr(OH)₃</u>	Τό Ιζημα Η χωρίζεται σέ δύο μέρη, στό ένα άνιχνεύεται δ Fe^{3+} και τό άλλο τό Cr^{3+}	
	'Ανίχνευση Fe : διάλυση μέρους τού Ιζήματος σέ λίγο HCl και προσθήκη διαλύματος ³ $K_4[Fe(CN)_6]$	κυανό Ιζημα ³ άπό $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
	'Ανίχνευση Cr^{3+} : Αύτή γίνεται στό άλλο μέρος τού Ιζήματος πυροχημικῶς [παράγρ. 17.4.(β)]	κυανό διάλυμα άπό CrO_5
Mn^{2+}	Προσθήκη στό διάλυμα Θ θειούχου άμμωνίου, διήθηση, διάλυση Ιζήματος σέ άραιό θειικό όξυ, προσθήκη λίγου πυκνού νιτρικού όξεος και διοξεδίου τού μολύβδου, PbO_2 , βρασμός και άραιωση	έρυθροιώδες διάλυμα άπό MnO_4^-

(συνεχίζεται)

1. Τήν άντιδραση αύτή βλ. και στήν παράγραφο 16.1.
2. Είναι ένωση όργανική και σχηματίζει μέ τά Ni^{2+} χαρακτηριστικό έρυθρό όγκωδες Ιζημα, τό όποιο άποτελεί μεταλλοοργανική ένωση.
3. Τό Ιζημα αύτό λέγεται και **κυανό τού Βερολίνου**.
4. Τό σιδηροκυανιούχο κάλιο, $K_4[Fe(CN)_6]$, είναι σύμπλοκο άλας τού σιδήρου και άποτελεί σπουδαίο άντιδραστήριο.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

<u>Al(OH)_3</u>	Τό Ιζημα I διαποτίζεται πάνω στόν ήθμο με λίγες σταγόνες διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου, $\text{Co(NO}_3)_2$, και κατόπιν ό τημός μαζύ με τό Ιζημα φέρεται μέ λαβίδα σέ φλόγα, δησού έκτεφρώνεται, παραπτηρείται δέ τό χρώμα τής τέφρας	Κυανή ένωση ¹ CoAlO_4
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ή $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Τό διάλυμα αύτό δεινίζεται μέ δεικό δεύ, CH_3COOH , και προστίθεται σ' αύτό διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Λευκό Ιζημα από $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

αύτή άποβληθεί Ιζημα, τό όποιο δφείλεται σέ θειού πού προέρχεται από τό θειούχο άμμωνιο, διηθείται. Στό διάλυμα πού δημιουργείται καταβυθίζεται ή 4η θέμαδα μεταλλοκατιόντων, δησος περιγράφεται στόν Πίνακα 16.5.6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.6.
Διαχυρισμός και άνιχνευση μεταλλοκατιόντων 4ης θέμαδας

Διεργασία κατά τήν πορεία τής άναλυσης	Μετά από κάθε διεργασία σχηματίζονται
'ίόντα 4ης θέμαδας στό διήθημα από τήν 3η (Πίν. 16.5.5)	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
A. Προστίθεται στό διάλυμα άμμωνια μέχρι νά γίνει δάσθενής δλκαλική άντιδραση. Θερμαίνεται μέχρι βρασμού και προστίθεται κατόπιν άνθρακικό άμμωνιο, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, σέ έλαφρή περίσσεια. Μετά 10' διήθηση	<u>BaCO_3</u> , <u>SrCO_3</u> , <u>CaCO_3</u>
M. Διάλυση τού Ιζηματος πάνω στόν ήθμο μέ 5 - 10 ml θερμού άραιού δεικού δέξος, CH_3COOH	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}
N. Προσθήκη στό διάλυμα περίσσειας $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Διήθηση	<u>BaCrO_4</u> , <u>Sr^{2+}</u> , <u>Ca^{2+}</u>
E. Στό διήθημα προστίθεται περίσσεια άνθρακικού άμμωνιο, θερμαίνεται μέχρι βρασμού και διηθείται	
	<u>SrCO_3</u> , <u>CaCO_3</u>

(συνεχίζεται)

1. Η ένωση αύτή λέγεται και κυανό τού Τενάρ (Thénard).

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

O. Διάλυση τοῦ Ιζήματος πάνω στὸν ήθμό μέ 5-10 ml θερμοῦ ἀραιοῦ δεξικοῦ δέξος		Sr ²⁺ , Ca ²⁺
Π. Ἀραίωση τοῦ διαλύματος μέ 1σο δγκο νεροῦ, προσθήκη περισσειας ἀραιοῦ θεικοῦ δέξος καὶ βρασμός γιά 10' - 15'. Διήθηση		<u>SrSO₄</u> Ca ²⁺ P

'Αντιδράσεις ταυτότητας Ιόντων 4ης όμάδας

Ίον	Διεργασία καὶ ἀντιδραστήριο ἀνίχνευσεως	Σχηματιζόμενη ένωση
Ba ²⁺	'Η ἀνίχνευση τοῦ Ba ²⁺ γίνεται μέ διάλυμα K ₂ Cr ₂ O ₇ , παρουσία Sr ²⁺ καὶ Ca ²⁺ σέ ἔνα μέρος τοῦ διαλύματος τῆς προηγούμενης διεργασίας M. 'Εάν ή ἀνίχνευση τοῦ Ba ²⁺ ἀποβεῖ ἀρνητική, παραλείπονται αἱ διεργασίες N, Ξ καὶ Ο.	Κίτρινο Ιζημα ἀπό BaCrO ₄
Sr ²⁺	'Η ἀνίχνευση τοῦ Sr ²⁺ γίνεται μέ βρασμό μαζύ μέ διάλυμα γύψου, CaSO ₄ , σέ ἔνα μέρος τοῦ διαλύματος τῆς διεργασίας Ο. 'Εάν ή ἀνίχνευση τοῦ Sr ²⁺ ἀποβεῖ ἀρνητική, παραλείπεται ἡ διεργασία Π.	Λευκό θόλωμα (Ιζημα) ἀπό SrSO ₄
Ca ²⁺	'Η ἀνίχνευση τοῦ ἀσβεστίου γίνεται μέ προσθήκη ἀμμωνίας καὶ δεξαλικοῦ ἀμμωνίου στό διάλυμα Ρ.	Λευκό Ιζημα ἀπό CaC ₂ O ₄

Σημείωση 1. 'Εάν στό διάλυμα γιά καταβύθιση τῆς 4ης όμάδας ύπάρχουν πολλά ἀμμωνιακά δλατα μπορεῖ νά παρεμποδίσουν τελείως αὐτή τὴν καταβύθιση. 'Ελέγχομε τότε ἔνα μέρος τοῦ διαλύματος, ἀν περιέχει Ba²⁺, Sr²⁺ ή Ca²⁺ μέ τίς ἀντιδράσεις ταυτότητας πού ἀναφέραμε καὶ ἀν ἔστω καὶ μία ἀπ' αὐτές ἀποβεῖ θετική, ἐκδιώκονται τά ἀμμωνιακά δλατα ἀπό τό ύπολοιπο διάλυμα. Αύτό ἐπιτυγχάνεται μέ ἔξατμιση τοῦ διαλύματος μέσα σέ κάψα μέχρι ξηροῦ καὶ κατόπιν μέ σιγανή πύρωση μέ φλόγα, δπως στήν ἀπομάκρυνση τῶν δεξαλικῶν ἀνίστων [παράγ. 16.5(γ)]. Τότε δλλα μέν ἀμμωνιακά δλατα ἐξαχνώνονται δλλα δέ διασπώνται. Τό ύπόλειμπα τῆς πυρώσεως στήν κάψα παραλαμβάνεται μέ ἀραιό υδροχλωρικό δέξι, διηθεῖται, ἀν δέν είναι διαιγές, καὶ στό διήθημα καταβυθίζονται, δπως περιγράψαμε παραπάνω, τά κατιόντα τῆς 4ης όμάδας.

Σημείωση 2. Τό διήθημα ἀπό τή διεργασία φυλάσσεται γιά τήν ἀνίχνευση τῶν κατιόντων τῆς 5ης ἀναλυτικῆς όμάδας.

Σημείωση 3. 'Εκτός ἀπό τή μέθοδο πού περιγράψαμε γιά τό διαχωρισμό καὶ ἀνίχνευση τῆς 4ης όμάδας κατιόντων ύπάρχει καὶ δλλη πού βασίζεται στή διαφορά διαλυτότητας τῶν νιτρικῶν καὶ χλωριούχων ἀλάτων τῶν κατιόντων τῆς όμάδας αὐτῆς σέ νερό καὶ ἀπόλυτο οινόπνευμα.

ε) Άνιχνευση μεταλλοκατιόντων 5ης όμάδας.

Από τά ίόντα τής όμάδας αύτής τό άμμώνιο NH_4^+ , άνιχνεύεται πρώτο άπό δλα τά κατιόντα δλων τῶν όμάδων σέ μικρό μέρος τοῦ άρχικοῦ διαλύματος, γιατί ἐν τῷ μεταξύ προστίθενται στό έξεταζόμενο διάλυμα διάφορα άμμωνιακά δλατα κατά τίς διάφορες διεργασίες (π.χ. θειούχο άμμώνιο). Από τά ύπόλοιπα κατιόντα τῆς όμάδας άνιχνεύεται στήν άρχῃ τό μαγνήσιο Mg^{2+} , σέ μικρό μέρος τοῦ διαλύματος καί, ἐφ' δσον ἀνευρεθεῖ, ἀπομακρύνεται άπό τό ύπόλοιπο διάλυμα, στό όποιο τελικά άνιχνεύονται τό νάτριο, Na^+ , καί τό κάλιο K^+ (Πίνακας 16.5.7).

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.7.

Άνιχνευση κατιόντων 5ης άναλυτικής όμάδας

Ίόν	Διεργασία άνιχνεύσεως
NH_4^+	Σέ ένα μέρος τοῦ άρχικοῦ διαλύματος προσθέτομε περίσσεια διαλύματος KOH καί θερμαίνομε έλαφρά. Έάν ύπάρχει NH_4^+ έκλύεται άμμωνία, NH_3 , πού τήν άναγνωρίζομε άπό τήν όσμη καί τήν κυάνωση τοῦ χάρτου τοῦ ήλιοτροπίου
Mg^{2+}	Σέ μικρό μέρος τοῦ διαλύματος προσθέτομε δείνο φωσφορικό νάτριο, Na_2HPO_4 , καί άμμωνία. Άναδεύομε δυνατά τό μίγμα αύτό άπότε δν ύπάρχει Mg^{2+} σχηματίζεται λευκό Ιζημα άπό MgNH_4PO_4
K^+, Na^+	Έάν η άνιχνευση αύτή Mg^{2+} άποβει άρνητική, τό ύπόλοιπο διάλυμα τό έξατμιζομε μέσα σέ κάψα μέχρι ξηροῦ, τό πυρώνομε σιγανά γιά νά άπομακρυνθοῦν τά άμμωνιακά δλατα, δπως στόν Πίνακα 16.5.6. (Σημ. 1) Στό ύπόλειμμα πού άπομένει άνιχνεύονται τά K^+ καί Na^+ μέ τό χρωμάτισμα τῆς φλόγας (παράγρ. 17.2). Έάν δμως τό διάλυμα περιέχει Mg^{2+} , έκδιώκομε πάλι άπό τό ύπόλοιπο διάλυμα τά άμμωνιακά δλατα, δπως πριν, διαλύομε τό ύπόλειμμα σέ λιγο νερό, προσθέτομε περίσσεια διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ βαρίου, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, βράζομε τό σύνολο καί διηθούμε τό σχηματιζόμενο Ιζημα άπό $\text{Mg}(\text{OH})_2$, τό όποιο άπορρίπτομε. Άπό το διήθημα άπομακρύνεται η περίσσεια τοῦ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ βράζοντάς το μέ περίσσεια $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ καί διηθώντας το, τέλος δέ άνιχνεύομε τά K^+ καί Na^+ στό διήθημα άφού άπομακρύνομε τήν περίσσεια τοῦ θειικοῦ άμμωνίου μέ έξατμιση μέχρι ξηροῦ καί πύρωσή του, δπως περιγράψαμε παραπάνω

16.6 Μεμονωμένη άνιχνευση όρισμένων κατιόντων.

Πολύ σπάνια χρειάζεται νά κάνομε ποιοτική άναλυση ύλικων τελείως δγνωστῆς συστάσεως. Άντιθέτως συνηθέστερα παρουσιάζονται γνωστά κατά βάση ύλικά, πού πρέπει νά έλέγχομε δν ύπάρχουν σ' αύτά ή περισσότερα συγκεκριμένα ίόντα. Καί στίς περιπτώσεις αύτές έφαρμόζεται ό συστηματικός τρόπος ποιοτικής άναλυσεως πού περιγράψαμε (παράγρ. 16.5). Πολλές φορές δμως είναι δυνατό γιά τήν άνιχνευση όρισμένων μεταλλοκατιόντων νά άκολουθησομε πορεία άναλυσεως πού έπιταχύνει τήν δλη διεργαία. Τά πρός έξέταση ύλικά, έάν είναι στερεά, διαλυτοποιούνται στήν άρχῃ δπως θά περιγράψομε στήν παράγραφο 18.1, χρησιμοποιούνται δέ συνήθως διαλύματα έλαφρά δξινα άπό ύδροχλωρικό δξύ (πού περιέχουν δηλαδή μικρή περίσσεια ύδροχλωρικοῦ δξέος).

Παρακάτω άναφέρομε παραδείγματα μεμονωμένης άνιχνεύσεως όρισμένων κατιόντων, άπό τά συνηθέστερα.

α) Άνιχνευση κατιόντων σιδήρου.

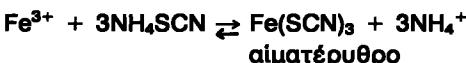
Σέ 50 περίου m/l άπό το διάλυμα πού θέλομε νά έξετάσομε (ή συνηθισμένη περιεκτικότητα σέ διαλυμένα σώματα τών διαλυμάτων κυμαίνεται άπό 1 ώς 2%) προσθέτομε 0,5 έως 1 m/l νιτρικό όξυ (ε.β. 1,40), βράζομε τό διάλυμα λίγα λεπτά (3 έως 4) καί προσθέτομε άναδεύοντας συγχρόνως διάλυμα άμμωνίας 2 N μέχρι νά γίνει άλκαλική άντιδραση (δηλαδή σέ μικρή περίσσεια πού τήν έλεγχομε μέ χαρτί ήλιοτροπίου). Ή δηλη διεργασία γίνεται σέ ποτήρι ζέσεως 250 m/l . Τό περιεχόμενο τού ποτηρίου τό θερμαίνομε πάλι μέχρι βρασμοῦ καί διηθούμε τό ίζημα πού θά σχηματισθεί. "Αν δέν σχηματισθεί ίζημα, τό διάλυμα δέν περιέχει κατιόντα σιδήρου.

Τό ίζημα, ἀν βεβαίως σχηματισθεί, διαλύεται στόν ήθυμό μέ θερμό άραιό ύδροχλωρικό όξυ ($2N$) καί τά κατιόντα τού σιδήρου άνιχνεύονται στό διάλυμα πού δημιουργείται. "Υπάρχουν δύο τρόποι γιά τήν άνιχνευση αύτή, πού ό καθένας είναι κατάλληλος άνάλογα μέ τήν ποσότητα τών κατιόντων σιδήρου, τά όποια βρίσκονται στό διάλυμα.

"Ενδειξη δτι τά κατιόντα σιδήρου είναι πολλά άποτελεί άφ' ένός μέν τό έντονο καστανό χρώμα καί ή ποσότητα τού διηθημένου ίζηματος [λόγω τού ύδροξειδίου τού σιδήρου $Fe(OH)_3$], άφ' έτέρου δέ τό κίτρινο χρώμα πού παίρνει τό τελικό διάλυμα σέ ύδροχλωρικό όξυ. Στήν περίπτωση αύτή ή άνιχνευση γίνεται προσθέτοντας σέ ένα μέρος του διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου· τότε, ἀν ύπάρχουν κατιόντα σιδήρου, σχηματίζεται έντονα κυανό ίζημα άπό σιδηροκυανιούχο σίδηρο. Τό ίζημα αύτό, πού λέγεται κυανό τού Βερολίνου, σχηματίζεται κατά τήν άντιδραση:



"Εάν ή περιεκτικότητα σέ κατιόντα σιδήρου είναι πολύ μικρή, τό τελικό διάλυμα είναι άχρωμο (ή σχεδόν άχρωμο). Στήν περίπτωση αύτή ή άνιχνευση γίνεται ἀν προσθέσιμε διάλυμα θειοκυανιούχου άμμωνίου, όπότε, ἀν ύπάρχουν καί ίχνη άκομη κατιόντων σιδήρου, τό διάλυμα χρωματίζεται έντονα αίματέρυθρο άπό τόν σχηματίζόμενο θειοκυανιούχο σίδηρο, ό όποιος σχηματίζεται κατά τήν άντιδραση:



"Η άντιδραση αύτή είναι πολύ εύαίσθητη.

Σημείωση 1. Πιό σωστά σχηματίζεται σύμπλοκο ιόν τού τύπου $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

Σημείωση 2. "Η διεργασία κατά τήν άνιχνευση αύτή άκολουθεί τό έξης σχήμα:

Fe^{3+} ή Fe^{2+} άξειδωση μέ $HNO_3 \rightarrow Fe^{3+}$, καταβύθιση μέ $NH_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$,

Ξαναδιάλυση σέ $HCl \rightarrow Fe^{3+}$, α) προσθήκη $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

ή β) προσθήκη $NH_4SCN \rightarrow Fe(SCN)_3$

β) Άνιχνευση κατιόντων νικελίου.

Σέ 50 περίου m/l άπό το διάλυμα πού θέλομε νά έξετάσομε προσθέτομε διάλυμα άμμωνίας σέ περίσσεια, τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει τό διηθούμε καί παρατηρούμε τό χρώμα τού διαλύματος¹. "Αν ύπάρχουν έστω καί μικρά ποσοστά

1 "Όταν τό χρώμα τού διαλύματος δέν είναι τόσο έντονο, ώστε νά φαίνεται άπό μακριά, ό ελεγχος τού χρώματος γίνεται ώς έξης: γεμίζομε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες τού ίδιου

νικελίου, τό διάλυμα χρωματίζεται κυανό άπό τό σχηματιζόμενο σύμπλοκο ίδιν [Ni(NH₃)₆]²⁺. Πρέπει νά σημειωθεί δτι και τά κατιόντα τού χαλκού μέτις τίς ίδιες συνθήκες σχηματίζουν και αύτά κυανό διάλυμα. Γιά νά μή γίνεται λοιπόν σύγχυση, άλλα και γιά νά έπιβεβαιωθεί ή παρουσία έλαχιστων ποσοστών κατιόντων νικελίου, όπότε τό χρωμάτισμα τού διαλύματος είναι άνεπαίσθητο, προσθέτομε στό διάλυμα 15 έως 20 ml/διαλύματος διμεθυλογλυοξίμης¹ όπότε σχηματίζεται Ιζημα έρυθρό άπό τή νικελοδιμεθυλογλυοξίμη κατά τήν άντιδραση:



Σημείωση 1. Τά κατιόντα χαλκοῦ, Cu²⁺, και μαγγανίου, Mn²⁺, δίνουν μέτη διμεθυλογλυοξίμη καστανό χρώμα. "Άν μετά τήν προσθήκη τού άντιδραστηρίου τό διάλυμα πάρει σκοτεινό καστανό χρώμα (άπό τή μεγάλη ποσότητα π.χ. χαλκοῦ) και δέν γίνεται καταφανές τό έρυθρό Ιζημα τού νικελίου, τό ύγρο διηθείται και ο ήθμας πλένεται μέ νερό, όπότε και ίχνη έρυθρού Ιζήματος γίνονται καταφανή στόν ήθμο.

Σημείωση 2. Ή διεργασία στήν προηγούμενη άνιχνευση άκολουθεί τό έξης σχήμα:



Σημείωση 3. Έάν ύπάρχει μεγάλη ποσότητα σιδήρου, δπως στήν άνιχνευση νικελίου σέ χάλυβες, άποφεύγεται ή καταβύθιση τού σιδήρου μέτην άμμωνία και άκολουθείται ο έξης τρόπος άνιχνευσεως τού νικελίου: στό διάλυμα προσθέτομε τρυγικό ήθη (1g τρυγικό ήθη σέ κάθε 0,8g διαλυμένου σιδήρου), θερμαίνομε τό διάλυμα μέχρι βρασμού, προσθέτομε 25 έως 30 ml/διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης, και κατόπιν άμμωνία γιά νά γίνει τό διάλυμα σαφώς άλκαλικό και τό άφήνομε σέ ήρεμία 1 ώρα περίπου. Κατόπιν τό διηθούμε και πλένομε τόν ήθμο μέ θερμό νερό, όπότε άν ύπάρχει νικέλιο και σέ έλαχιστοτάτα ποσά, διαπιστώνομε στόν ήθμο τό έρυθρό Ιζημα.

Σημείωση 4. Ή άνιχνευση τού νικελίου (και τού κοβαλτίου) μπορεί νά γίνει και μέ άλλο τρόπο: προσθέτομε στό διάλυμα άμμωνία και θειούχο άμμωνιο, διηθούμε τό Ιζημα πού σχηματίζεται και τό διαλύομε σέ ύδροχλωρικό ήθη πυκνό άραιωμένο μέ νερό Ισου δγκου (1:1). Κατόπιν διηθούμε τό άδιάλυτο Ιζημα πού άπομεινε (άπό θειούχους ένώσεις νικελίου και κοβαλτίου) και, είτε τό πυρώνομε, όπότε τά δύο μεταλλοκατιόντα άνιχνεύονται πυροχημικώς (παράγρ. 17.5) στό ύπόλειμμα τής πυρώσεως, είτε τά διαλύομε σέ λιγό βασιλικό νερό [παράγρ. 16.5(3)], τά έξατμιζομε σχεδόν μέχρι ξηρού, άραιώνομε τό ύπόλειμμα μέ νερό και χωρίζομε τό διάλυμα πού προκύπτει σέ δύο μέρη. Στό ένα άνιχνεύονται τά κατιόντα νικελίου μέ άμμωνία και διμεθυλογλυοξίμη, δπως πρίν και στό άλλο μέρος τά κατιόντα κοβαλτίου μέ θειοκυανιούχο άμμωνιο και άμυλικό πνεύμα (Πίνακας 16.5.5).

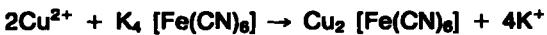
γ) Άνιχνευση κατιόντων χαλκοῦ.

Σέ 50 περίπου ml/ τού διαλύματος πού θέλομε νά έξετάσομε προσθέτομε διάλυμα άμμωνίας σέ περίσσεια, τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει, τό διηθούμε και

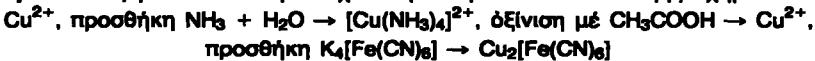
μεγέθους και άπό τήν ίδια ποιότητα γυαλιοῦ, τόν ένα μέ τό διάλυμα πού θέλομε νά έξετάσομε και τόν άλλο μέ νερό. Παρατηρούμε και τούς δύο τόν ένα δίπλα στόν άλλο άπό τά πάνω, ώστε νά γίνει ή παρατήρηση κατά τό μεγαλύτερο πάχος τού ύγρού, ένω άπό κάτω τοποθετούμε ένα κομμάτι λευκό χαρτί. Τότε και ή παραμικρότερη διαφορά χρώματος τού διαλύματος, άπό τό νερό γίνεται φανερή. Στήν περίπτωση τού νικελίου, δπως και τού χαλκοῦ, μέ τίς ίδιες συνθήκες τό διάλυμα χρωματίζεται κυανό.

1 Τό διάλυμα αύτό παρασκευάζεται μέ διάλυση 1g στερεής διμεθυλογλυοξίμης σέ 100 ml οινοπνεύματος καθαροῦ, 95 έως 96 βαθμῶν.

παρατηροῦμε τό χρῶμα τοῦ διαλύματος. "Αν ύπάρχουν έστω καὶ ἐλάχιστα ποσοστά κατιόντων χαλκοῦ, τό διάλυμα χρωματίζεται κυανό ἀπό τό σχηματιζόμενο σύμπλοκο ίόν τοῦ τετραμινοχαλκοῦ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (παράγρ. 12.4). Γιά νά τό διαπιστώσουμε δεινίζομε τό διάλυμα αύτό μέ δέικό δέιν καὶ προσθέτομε διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου, όπότε ἀπό τά ύπαρχοντα κατιόντα χαλκοῦ σχηματίζεται καστανόχρωμο ίζημα ἀπό σιδηροκυανιούχο χαλκό κατά τήν ἀντίδραση:



Σημείωση 1. Ή διεργασία κατά τήν ἀνίχνευση αύτή ἀκολουθεῖ τό ἔξης σχῆμα:

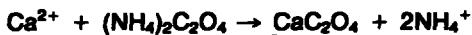


Σημείωση 2. Εάν τό διάλυμα, στό ὅποιο θά ἀνίχνευθοῦν κατιόντα χαλκοῦ, περιέχει καπιόντα νικελίου ἢ πολλά κατιόντα σιδήρου, είναι ἀπαραίτητο, πρίν προσθέσουμε τήν ἀμμωνία στό διάλυμα, νά διαβιβάσουμε σ' αύτό ύδροθειο κατά τίς γενικές δόηγίες (παράγρ. 16.4), νά διηθήσουμε τό ίζημα πού θά σχηματισθεῖ, νά τό διάλυσουμε σέ θερμό νιτρικό δέιν (2N) καὶ κατόπιν νά συνεχίσουμε τήν ἀνίχνευση διώς ἀκριβῶς περιγράψαμε πρίν [παράγρ. 16.6.(γ)].

Σημείωση 3. Μέ δλλο τρόπο ἡ ἀνίχνευση χαλκοῦ αέ δρυκτά καὶ μεταλλεύματα σιδήρου μπορεῖ νά γίνει καὶ ώς ἔξης: Μικρή ποσότητα δείγματος (1 ἔως 2g) τήν ἀναδεύομε μέ 5 ἔως 10 ml ύδροχλωρικό δέιν (ε.β. 1.19) καὶ τό μίγμα τό ἔξατμίζομε σέ κάψα μέχρι νά σχηματισθεῖ πολτός. Μέρος τοῦ πολτοῦ τό προσαρμόζομε σέ περιεστραμμένο ἀκρο σύρματος πλατίνας καὶ τό βάζομε σέ δχρωμη φλόγα φωταερίου [πυροχημικές ἀντιδράσεις, παράγρ. 17.2(a)]. "Αν τό δείγμα περιέχει χαλκό, ἡ φλόγα χρωματίζεται ἐντονα πράσινη.

δ) Ἀνίχνευση κατιόντων ἀσβεστίου.

Στό διάλυμα (περίπου 50 ml) προσθέτομε 0,5 πι/ πικνό νιτρικό δέιν καὶ τό βράζομε 1' ἔως 2'. Προσθέτομε ἀμμωνία σέ περίσσεια καὶ θειούχο ἀμμώνιο, τό διηθοῦμε καὶ τό ίζημα πού τυχόν σχηματίζεται τό ἀπορρίπτομε. Βράζομε λίγο τό διήθημα, τό δεινίζομε ἐλαφρά μέ ύδροχλωρικό δέιν, τό διηθοῦμε (ἄν σχηματισθεῖ λευκό ίζημα ἀπό θείο) καὶ τό χωρίζομε σέ δύο μέρη. Στό ἑνα μέρος ἀνίχνεύονται τά κατιόντα μαγνησίου, ἀν χρειάζεται, διώς περιγράψαμε παρακάτω [παράγρ. 16.6 (στ.)] στό ἀλλό μέρος προσθέτομε ἀμμωνία σέ περίσσεια καὶ διάλυμα δέαλικοῦ ἀμμωνίου $(NH_4)_2C_2O_4$, όπότε, ἀν ύπάρχουν κατιόντα ἀσβεστίου σχηματίζεται λευκό ίζημα ἀπό δέαλικό ἀσβέστιο κατά τήν ἀντίδραση:

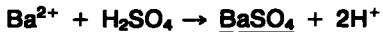


"Η ἀνίχνευση τῶν κατιόντων τοῦ ἀσβεστίου μέ τόν τρόπο αύτό είναι σωστή, δταν τό διάλυμα δέν περιέχει κατιόντα βαρίου καὶ στροντίου, τά ὅποια σπανίως (Ιδίως τοῦ στροντίου) ἐμφανίζονται ώς συστατικά ὡλικῶν. "Αν ύπάρχουν τέτοια κατιόντα στό διάλυμα, τότε ἡ ἀνίχνευση τῶν κατιόντων ἀσβεστίου (ἀλλά καὶ τοῦ βαρίου καὶ στροντίου) γίνεται μέ τή συστηματική ἀνάλυση τῶν κατιόντων τῆς 4ης δμάδας (Πίνακας 16.5.6).

ε) Ἀνίχνευση κατιόντων βαρίου.

"Η ἀνίχνευση τῶν κατιόντων τοῦ βαρίου μπορεῖ νά γίνει σέ ἑνα μέρος τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος βράζοντάς το μέ διάλυμα θειικοῦ δέασος (2N), όπότε, ἀν ύπάρχουν κατιόντα τοῦ βαρίου σχηματίζεται λευκό ίζημα ἀπό θειικό βάριο κατά τήν

άντιδραση:

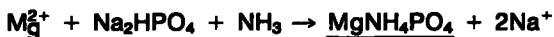


Όμοιώς καί τά κατιόντα μολύβδου καί στροντίου μαζύ μέθεικά άνιόντα άπό άντιστοιχα θειικά άλατα παρέχουν λευκά ίζήματα. Έπομένως ή παρουσία τῶν κατιόντων μολύβδου καί στροντίου στό έξεταζόμενο διάλυμα έπιβάλλει, γιά τήν άνιχνευση τῶν κατιόντων τοῦ βαρίου, τήν κανονική πορεία τῆς συστηματικῆς άναλύσεως.

στ) Άνιχνευση κατιόντων μαγνησίου.

Γιά τήν άνιχνευση τῶν κατιόντων τοῦ μαγνησίου χρησιμοποιεῖται τό ένα άπό τά δύο μέρη τοῦ διαλύματος πού προέκυψε τελικά κατά τήν άνιχνευση τῶν κατιόντων τοῦ άσβεστου [παράγρ. 16.6(δ)]: τό διάλυμα αύτό ύποβάλλεται σέ διαφορετικό τρόπο άναλύσεως, άνάλογα μέ τό ἄν περιέχει ή δχι κατιόντα άσβεστου.

— Τό διάλυμα δέν περιέχει κατιόντα άσβεστου: Τότε προσθέτομε σ' αύτό διαλύματα δξινου φωσφορικοῦ νατρίου καί άμμωνίας μέχρι νά γίνει άλκαλική άντιδραση καί τό άναδεύομε δυνατά, όπότε ἄν υπάρχουν κατιόντα μαγνησίου σχηματίζεται λευκό κρυσταλλικό ίζημα άπό φωσφορικό άμμωνιο-μαγνήσιο κατά τήν άντιδραση:



— Τό διάλυμα περιέχει κατιόντα άσβεστου: Τότε θερμαίνομε τό διάλυμα μέχρι νά βράσει, τό κάνομε άλκαλικό μέ άμμωνία καί προσθέτομε άνθρακικό άμμώνιο, όπότε τά κατιόντα άσβεστου καταβυθίζονται μέ τή μορφή άνθρακικοῦ άσβεστου, CaCO_3 . Αφού τό άφήσομε 5' έως 10' διηθοῦμε τό ίζημα καί τό άπορρίπτομε ένω τό διήθημα τό δξινίζομε έλαφρά (μέ άραιό ύδροχλωρικό δξύ) όπότε διασπᾶται ή περίσσεια τοῦ άνθρακικοῦ άμμωνίου. Κατόπιν στό διάλυμα πού προκύπτει άνιχνεύονται τά κατιόντα μαγνησίου, όπως περιγράψαμε παραπάνω.

ζ) Άνιχνευση κατιόντων μαγγανίου καί χρωμίου.

Η άνιχνευση αύτή γίνεται πυροχημικῶς μέ σύντηξη στερεῶν ένώσεων τῶν κατιόντων αύτῶν μαζύ μέ σόδα καί νίτρο [παράγρ. 17.4(a) καί 17.4(b)].

η) Άνιχνευση κατιόντων καλίου καί νατρίου.

Η άνιχνευση κατιόντων καλίου καί νατρίου γίνεται κυρίως πυροχημικῶς μέ τό χρωμάτισμα τῆς φλόγας [παράγρ. 17.2(β)].

θ) Άνιχνευση κατιόντων άμμωνίου.

Αύτή γίνεται πάντοτε σέ **ένα μέρος τοῦ άρχικοῦ διαλύματος**, δηλαδή πρίν νά άνιχνευθεῖ όποιοδήποτε άλλο ιόν, θερμαίνοντάς το μέ περίσσεια διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ καλίου, KOH , όπότε έκλυεται άερια άμμωνία κατά τήν άντιδραση:



Η έκλυόμενη άερια άμμωνία άναγνωρίζεται είτε άπό τήν δσμή, είτε άπό τήν κυάνωση χαρτιοῦ ήλιοτροπίου. Τό χαρτί τό βρέχομε πρώτα μέ νερό καί τό βάζομε μέσα στό δργανο τοῦ πειράματος πάνω άπό τό ύγρο καί χωρίς νά έγγίσει τίς παρειές τοῦ δργάνου.

Σημείωση 1. Ελάχιστα ίχνη κατιόντων άμμων ή ανιχνεύονται μέ το προσθήκη σέ 5 έως 6 m/τού έξεταζόμενου διαλύματος (π.χ. πόσιμου νερού) 5 έως 6 σταγόνων διαλύματος ή αντιδραστηρίου Nessler. "Αν ύπάρχουν ίχνη κατιόντων άμμων ο σχηματίζεται καστανοκίτρινο χρώμα ή και ίζημα άναλογα μέ τήν ποσότητα τῶν κατιόντων τού άμμων. Τό αντιδραστήριο Nessler είναι άλκαλικό διάλυμα τού συμπλόκου άλατος: K₂[HgJ₄].

16.7 'Ανιχνευση άνιόντων.

a) Γενικά.

Γιά τά άνιόντα δέν ύπάρχουν γενικά αντιδραστήρια, μέ τά όποια νά μποροῦμε νά τά διαχωρίσομε **διαδοχικά** σέ όμάδες, δπως γίνεται στά κατιόντα. Κατατάσσονται δμως και αύτά σέ όμάδες άναλογα μέ τό ἄν σχηματίζουν ή δχι ίζηματα μέ διαλύματα χλωριούχου βαρίου, BaCl₂, νιτρικού άργυρου AgNO₃ και δξικού μολύβδου, Pb(CH₃COO)₂ και μέ τό ἄν διαλύονται τά ίζηματα αύτά σέ δέξα (Πίνακας 16.7.1). Στή γενικότερη περίπτωση άνιχνεύσεως άνιόντων, άφου μέ τά γενικά αντιδραστήρια καθορισθεί ποιάς όμάδας (ένα ή περισσότερα) άνιόντα περιέχονται στό διάλυμα, καθορίζεται κατόπιν μέ τήν ίδιαίτερη αντιδραση ταυτότητας ποιό άκριβως άνιόν περιέχεται. Οι αντιδράσεις ταυτότητας τῶν άνιόντων γίνονται συνήθως δπως και τῶν κατιόντων, μέσα σέ δοκιμαστικούς σωλήνες και καθεμιά σέ **ιδιαίτερο μέρος άρχικού διαλύματος**, μετά άπό κατάλληλη προετοιμασία, δπως περιγράφεται παρακάτω.

Τό διάλυμα γιά άνιχνευση τῶν άνιόντων πρέπει νά έκπληρώνει τίς έξης δύο συνθήκες:

- 1) Νά έχει ούδετερη αντιδραση και
- 2) νά μήν περιέχει μεταλλοκατιόντα έκτος άπό κάλιο και νάτριο¹.

"Επομένως πρώτα έλέγχομε τήν αντιδραση τού διαλύματος μέ χαρτί ήλιοτροπίου. "Αν τό διάλυμα είναι δξινο, τό έξουδετερώνομε μέ διάλυμα ύδροξειδίου τού καλίου, τό όποιο προσθέτομε σταγόνα-σταγόνα και άναδεύοντάς το μέχρις δτου, σταγόνα τού διαλύματος πάνω στό χαρτί τού ήλιοτροπίου, δώσει αντιδραση ούδετερη. "Αν δμως τό διάλυμα είναι άλκαλικό (βασικό), τότε τό έξουδετερώνομε (έκτος ένός μικρού μέρους του) μέ άραιο νιτρικό δέξ μέ τόν ίδιο τρόπο. Τό μικρό μέρος τού διαλύματος πού άφησαμε τό έξουδετερώνομε μέ άραιό δξικό δέξ και άνιχνεύομε σ' αύτό τά νιτρικά άνιόντα.

Τά μεταλλοκατιόντα (πλήν καλίου και νατρίου, τά όποια δέν έμποδίζουν τήν άνιχνευση τῶν άνιόντων), πού τυχόν περιέχονται σέ διαλύματα πρέπει νά τά άπομακρύνομε. Γιά τό σκοπό αύτό βράζομε τά διαλύματα αύτά μέ μικρή περίσσεια διαλύματος σόδας, Na₂CO₃, όπότε τά άνεπιθύμητα μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν άδιάλυτα ίζηματα άπό άνθρακικά ή βασικά άνθρακικά άλατα και άπομακρύνονται μέ διήθηση. Τό διήθημα, τό όποιο είναι άλκαλικό, λόγω τής μικρής περίσσειας τής σόδας, τό έξουδετερώνομε, δπως περιγράψαμε πρίν, όπότε μποροῦμε πιά νά άνιχνεύσομε τά άνιόντα.

1 Άπό τά άνιόντα τά θειικά, χλωριόντα και φωσφορικά, άνιχνεύονται κατ' έξαιρεση και ἄν άκομη ύπάρχουν και μεταλλοκατιόντα, γιατί ή άνιχνευσή τους γίνεται σέ δξινο περιβάλλον, όπότε παρεμποδίζεται ό σχηματισμός άνεπιθυμήτων ίζημάτων τῶν άνιχνευομένων άνιόντων μέ τά μεταλλοκατιόντα.

Παρακάτω περιγράφομε τόν τρόπο άνιχνεύσεως τῶν πιό συνηθισμένων άνιόντων.

β) Άνιχνευση χλωριόντων.

Τό διάλυμα (2 έως 3 ml/σέ δοκιμαστικό σωλήνα) τό **δξινίζομε** μέ αραιό νιτρικό δέν και προσθέτομε 1 έως 2 ml διάλυμα νιτρικού δρυγυρου, όπότε άν υπάρχουν χλωριόντα σχηματίζεται κατά τή γνωστή άντιδραση (παράγρ. 15.2) λευκό ίζημα (ή θόλωμα άναλογα μέ τήν ποσότητα τῶν χλωριόντων) άπό χλωριούχο δρυγυρο.

Σημείωση 1. Ή άνιχνευση τῶν χλωριόντων μπορεί νά γίνει και άν υπάρχουν μεταλλοκατιόντα. Ό ίδιος τρόπος έπομένων έφαρμόζεται γιά τήν άνιχνευση αύτῶν και σέ πόσιμα νερά.

Σημείωση 2. Ανάλογη άντιδραση σχηματίζουν και άλλα άνιόντα τής 4ης διάλυμα (Πίνακας 16.7.1), δηως τά βρωμιόντα, ιωδιόντα, κυανιόντα και θειοκυανιόντα. Έπομένως ή προηγουμένη άνιχνευση είναι άσφαλής, δταν λείπουν τά άνιόντα αύτά άπό τό διάλυμα. Διαφορετικά τό ίζημα πού σχηματίζεται μέ τό νιτρικό δρυγυρο τό διηθούμε, τό κατεργαζόμαστε πάνω στόν ήθμο μέ λίγη άραιή άμμωνια και τό διήθημα πού σχηματίζεται τό δξινίζομε μέ νιτρικό δέν, όπότε άν σχηματισθεί λευκό ίζημα ή θόλωμα άπό χλωριούχο δρυγυρο σημαίνει δτι στό άρχικό διάλυμα ύπαρχουν χλωριόντα. Ή άνιχνευση τῶν χλωριόντων μέ τόν τρόπο αύτό άκολουθεί τό έξης σχήμα:

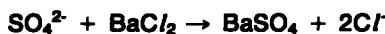
C7, προσθήκη $\text{AgNO}_3 \rightarrow \underline{\text{AgCl}}$, κατεργασία ίζήματος μέ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, δξινίση μέ $\text{HNO}_3 \rightarrow \underline{\text{AgCl}}$

Σημείωση 3. Από τά χλωριούχα άλατα, άδιάλυτα στό νερό είναι ό χλωριούχος δρυγυρος, AgCl , ο χλωριούχος ύδραργυρος (I), Hg_2Cl_2 , και ό χλωριούχος μόλυβδος, PbCl_2 (δυσδιάλυμτος).

Σημείωση 4. Τό λευκό ίζημα (AgCl) μέ τήν έπιδραση τού φωτός γίνεται μαύρο.

γ) Άνιχνευση θειικών άνιόντων.

Τό διάλυμα (5 έως 6 ml/ μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα) τό **δξινίζομε** μέ άραιό ύδροχλωρικό δέν και προσθέτομε 2 έως 3 ml διάλυμα χλωριούχου βαρίου BaCl_2 , 10%, όπότε άν υπάρχουν θειικά άνιόντα σχηματίζεται λευκό μικροκρυσταλλικό ίζημα άπό θειικό βάριο κατά τήν άντιδραση:



Σημείωση 1. Ή άνιχνευση τῶν θειικών άνιόντων μέ τόν τρόπο αύτό μπορεί νά γίνει και άν υπάρχουν και μεταλλοκατιόντα.

Σημείωση 2. Από τά ύπόλοιπα άνιόντα μόνο τά φθοριοπυριτικά SiF_6^{2-} , παρέχουν μέ τίς παραπάνω συνθήκες λευκό ίζημα, άλλ' έπειδή σπανιότατα άπαντωνται, η άντιδραση, δταν είναι θειική, άποδιδεται στά θειικά άνιόντα.

Σημείωση 3. Εκτός τού θειικού βαρίου άδιάλυτα θειικά άλατα είναι ό θειικός μόλυβδος, PbSO_4 , και τό θειικό στρόντιο SrSO_4 , έν μέρει δέ τό θειικό άσβεστο, CaSO_4 (δυσδιάλυμτο).

δ) Άνιχνευση φωσφορικών άνιόντων.

Σέ 1 έως 2 ml/διαλύματος μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτομε 2 έως 3 ml πυκνό νιτρικό δέν και 5 έως 6 ml/διαλύματος μολυβδαινικού άμμωνίου, περίπου 5%.

Ο δοκιμαστικός σωλήνας θερμαίνεται έλαφρά¹ (προσοχή νά μή βράσει) μερικά λεπτά όπότε, άν ύπαρχουν φωσφορικά άνιόντα σχηματίζεται κίτρινο ίζημα άπό φωσφορομολυβδαινικό άμμωνιο κατά τήν άντιδραση:



ΠΙΝΑΚΑΣ 18.7.1.
Κατάταξη άνιόντων σε άμματα

'Όμαδες	Γενικά άντιδραστήρια			'Άνιόντα
	BaCl ₂	Pb(CH ₃ COO) ₂	AgNO ₃	
1η	'Ιζηματα άδιάλυτα σε HNO ₃	κανένα		Θειικά, SO ₄ ²⁻ Φθοριοπυριτικά, SiF ₆ ²⁻
2η	'Ιζηματα διαλυτά σε άραιό HNO ₃ ήλλα δυσδιάλυτα σε διεικό όξυ, CH ₃ COOH			'Οξαλικά, C ₂ O ₄ ²⁻ Φθοριόντα, F ⁻ Χρωμικά, CrO ₄ ²⁻ Διχρωμικά, Cr ₂ O ₇ ²⁻ Θειώδη, SO ₃ ²⁻ Θειοθειικά, S ₂ O ₃ ²⁻
3η	'Ιζηματα εύκολοδιάλυτα, σε άραιό HNO ₃ ήλλα και σε διεικό όξυ			Φωσφορικά, PO ₄ ³⁻ 'Αρσενικά, AsO ₄ ³⁻ 'Αρσενικώδη AsO ₃ ³⁻ Πυριτικά, SiO ₃ ²⁻ Βορικά, BO ₃ ³⁻ και BO ₂ ⁻ 'Ανθρακικά, CO ₃ ²⁻ Τρυγικά, C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻
4η	κανένα	'Ιζηματα δια- λυτά (κατά τό πλείστο) σε HNO ₃	'Ιζηματα άδιάλυτα σε HNO ₃	Xλωριόντα, Cl ⁻ Βρωμιόντα, Br ⁻ 'Ιωδιόντα, I ⁻ Κυανιόντα, CN ⁻ Θειοκυανιόντα, SCN ⁻ Θειοιόντα, S ²⁻ 'Υποχλωριώδη, ClO ⁻
όη		κανένα ίζημα		Nιτρικά, NO ₃ ⁻ Nιτρώδη, NO ₂ ⁻ 'Οξικά, CH ₃ COO ⁻ Xλωρικά, ClO ₃ ⁻

1 Η ήπια θέρμανση έπιπτυγχάνεται άσφαλέστερα, άν άφήσομε τό δοκιμαστικό σωλήνα έπι 5' έως 10' μέσα αενερό, τό όποιο προηγουμένως έχει θερμανθεί μέχρι βρασμού. Η ήπια θέρμανση είναι άναγκαιά, γιατί με τό βρασμό διασπάται τό άντιδραστήριο και άποβάλλεται ίζημα ύπόλευκο άπό διειδίο τού μολυβδαινίου.

Σημείωση 1. Ή άνιχνευση τῶν φωσφορικῶν ἀνιόντων μέ τὸν τρόπο αὐτό μπορεῖ νά γίνει καὶ ἄν ύπάρχουν καὶ μεταλλοκατίόντα.

Σημείωση 2. Ἀπό τά ύπόλοιπα ἀνιόντα ἀντίδραση ἀνάλογη μέ τὴν ἀντίδραση τῶν φωσφορικῶν ἀνιόντων παρουσιάζουν τά ἀρσενικά. AsO_4^{3-} . Η άνιχνευση τῶν φωσφορικῶν ἀνιόντων γίνεται τότε μέ τὸν παραπάνω τρόπο σέ διάλυμα, ἀπό τό όποιο ἔχουν προηγουμένως ἀπομακρυνθεῖ τά ἀρσενικά ἀνιόντα. Η ἀπομάκρυνσή τους, γίνεται μέ καταβύθισή τους μέ τή μορφή τριθειούχου ἀρσενικοῦ As_2S_3 , σέ δεινο ἀπό ύδροχλωρικό ὁξύ διάλυμα ὅπως περιγράψαμε στὴν καταβύθιση τῆς 2ης ὁμάδας κατιόντων (Πίνακας 16.5.2) καὶ διηθησή τους.

Σημείωση 3. Ἀπό τά φωσφορικά οὐδέτερα ἄλατα διαλυτά στὸν νερό είναι τοῦ ἀμμωνίου, καλίου καὶ νατρίου. Τά λοιπά είναι ἀδιάλυτα.

ε) Ἀνίχνευση ἀνθρακικῶν ἀνιόντων.

Τά ἀνιόντα αὐτά μπορεῖ νά περιέχονται σέ διάλυμα μέ τή μορφή ἀνθρακικῶν ἄλατων καλίου, νατρίου καὶ ἀμμωνίου. Τά ύπόλοιπα ἀνθρακικά ἄλατα είναι ἀδιάλυτα στὸν νερό. Διαλυτά ἐπίσης στὸν νερό είναι καὶ τά δεινα ἀνθρακικά ἄλατα ἀσβεστίου, βαρίου, στροντίου καὶ μαγνησίου καὶ βεβαίως καὶ τά δεινα ἀνθρακικά ἄλατα καλίου, νατρίου καὶ ἀμμωνίου¹. “Ολα δημως, καὶ τά διαλυτά καὶ τά ἀδιάλυτα, ἀνθρακικά ἄλατα διασπῶνται ἀπό τά ὁξέα μέ σύγχρονη ἔκλυση διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα δπως π.χ. τό μάρμαρο, τό όποιο είναι ἀνθρακικό ἀσβέστιο, CaCO_3 καὶ διασπᾶται ἀπό τό ύδροχλωρικό ὁξύ κατά τὴν ἀντίδραση:



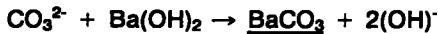
‘Η ἔκλυση αὐτή τοῦ ἀερίου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα, κατά τίν ἐπίδραση ἐνός ὁξέος σέ όποιαδήποτε ἀνθρακική ἔνωση, είναι χαρακτηριστική τῶν ἀνθρακικῶν ἀνιόντων. Ἐπομένως ή ἀνίχνευση τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα, τό όποιο προέρχεται ἀπό τὴν ἐπίδραση ὁξέος στό ἐξεταζόμενο δείγμα ἀποδεικνύει τὴν παρουσία σ’ αὐτό τῶν ἀνθρακικῶν ἀνιόντων.

‘Η ἀνίχνευση τοῦ ἔκλυσμον διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα γίνεται ώς ἔξῆς: Μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετοῦμε μερικά m / ἀπό τό διάλυμα πού θέλομε νά ἔξετασομε, είτε καὶ 0,1 ἔως 0,2g, ἀν πρόκειται νά ἔξετασομε στερεό σῶμα. Προσθέτομε 5 ἔως 10 m / ύδροχλωρικό ὁξύ ἀραιό, ὅπότε ἀν ύπάρχουν ἀνθρακικά ἀνιόντα προκαλεῖται ἀναβρασμός² ἀπό τό ἔκλυσμενο διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα. ‘Ο ἀναβρασμός δημως δέν ἀποτελεῖ ἀπόδειξη, γιατί καὶ δλλα ἀνιόντα καθώς καὶ μέταλλα μέ τὴν ἐπίδραση ὁξέων ἔκλυσην διάφορα ἀερία. Πρέπει λοιπόν νά διαπιστωθεῖ ὅτι τό ἔκλυσμενο ἀερίο είναι διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα. Γιά τό σκοπό αὐτό φέρομε μιά γυάλινη ράβδο μέ μια σταγόνα διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ βαρίου, Ba(OH)_2 , μέσα στό δοκιμαστικό σωλήνα πάνω ἀπό τή στάθμη τοῦ ύγρου. ‘Εάν ύπάρχει διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα, τό όποιο ώς βαρύτερο ἀπό τόν ἀέρα συγκρατεῖται μέσα στό δοκιμαστικό σωλήνα, ή σταγόνα τοῦ διαλύματος τοῦ ύδροξειδίου τοῦ βαρίου πάνω στή ράβδο

1 “Ετοι στά πόσιμα νερά τό ἀσβέστιο καὶ τό μαγνήσιο βρίσκονται μέ τή μορφή ὁξίνων ἀνθρακικῶν ἄλατων: $\text{Ca(HCO}_3)_2$ καὶ $\text{Mg(HCO}_3)_2$.

2 “Οταν ἡ περιεκτικότητα τῶν ἀνθρακικῶν ἀνιόντων είναι μικρή τό λίγο διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα πού ἔκλυεται ἀπό τή διάσπαση τοῦ ὁξέος διατηρεῖται διαλυμένο στό ύγρο καὶ δέν καταλαβαίνομε τὴν ἔκλυσή του. Τότε θερμαίνομε ἐλαφρά τό δοκιμαστικό σωλήνα χωρίς νά βράσει τό διάλυμα καὶ τόν ἀναταράσσομε, ὅπότε, ἀν ύπάρχει διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα διαλυμένο, ἔκλυεται καὶ ἀνίχνεύεται μέ τόν παραπάνω τρόπο.

θολώνει **άμεσως** από τό σχηματιζόμενο λευκό ίζημα άνθρακικού βαρίου, κατά τήν άντιδραση:



Σημείωση 1. Ή ράβδος μέ τή σταγόνα τοῦ διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ βαρίου δέν πρέπει νά έλθει σ' έπαφή μέ τά έσωτερικά τοιχώματα τοῦ δοκιμαστικού σωλήνα, γιατί ή περίσσεια τοῦ ύδροχλωρικού δέξιος μέσα στό σωλήνα διαλύει τό σχηματιζόμενο ίζημα άνθρακικού βαρίου καί έτσι δέν μπορούμε νά άνιχνεύσουμε τά άνθρακικά άνιόντα.

Σημείωση 2. Πρέπει έπίσης νά λαμβάνεται ύπ' δψη, δτι στόν άέρα ύπάρχει μικρό ποσοστό διοξειδίου τοῦ άνθρακα, τό όποιο μπορεί σιγά-σιγά νά θολώσει τή σταγόνα τοῦ διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ βαρίου. Πρέπει έπομένως γιά τήν άσφαλή άνιχνευση τών άνθρακικών άνιόντων νά βάλομε γρήγορα τή ράβδο μέ τή σταγόνα μέσα στό δοκιμαστικό σωλήνα καί νά παρατηρήσουμε ἀνήθικη στάση τής σταγόνας γίνει άμεσως μετά τήν είσαγωγή της καί δχι μετά παρέλευση άρκετού χρόνου.

στ) Άνιχνευση θειοϊόντων.

Τά θειούχα άλατα πού διαλύονται στό νερό είναι τοῦ καλίου, νατρίου καί άμμωνίου. Τά ύπόλοιπα είναι άδιάλυτα. Τόσο τά διαλυτά δσο καί τά περισσότερα άπό τά άδιάλυτα μέ τήν έπιδραση δέξιων έκλυσιν ύδροδθειού άέριο [παράγρ. 16.1(γ)]. ή διαπίστωση τής παρουσίας τοῦ όποιου χρησιμεύει στήν άνιχνευση τών θειοϊόντων.

"Ετοι γιά νά άνιχνεύσουμε τά θειοϊόντα τοποθετοῦμε σέ δοκιμαστικό σωλήνα λίγα m/ από τό έξεταζόμενο διάλυμα είτε καί 0,1 έως 0,2g ἀν πρόκειται γιά στερεό ύλικό καί προσθέτομε 5 έως 8 m/ ύδροχλωρικό δέξιο άραιο. Κατόπιν τό θερμαίνομε ἐν άναγκη έλαφρά καί έξεταζόμε, ἀν έκλυεται ή δχι άέριο ύδροδθειο. Αύτό τό άναγνωρίζομε είτε άπό τή χαρακτηριστική δσμή του σάν σάπια αύγα, είτε πιό θετικά, γιά μικρά ποσά ύδροδθείου, άπό τό μαύρισμα λουρίδας διηθητικού χαρτιού διαποτισμένου μέ διάλυμα δέξιο μόλυβδου, Pb(CH₃COO)₂, τό μαύρισμα δφείλεται στό σχηματιζόμενο πάνω στό χαρτί μαύρο ίζημα θειούχου μόλυβδου PbS. Ή λουρίδα τοῦ «χαρτιού δέξιο μόλυβδου», όπως λέγεται, τοποθετεῖται μέσα στό δοκιμαστικό σωλήνα πάνω άπό τή στάθμη τοῦ ύγρου μέ σχετική προφύλαξη, ώστε τό χαρτί νά μήν έγγίσει τά τοιχώματα τοῦ δοκιμαστικού σωλήνα. "Αν ύπάρχει ύδροδθειο στόν χωρο πάνω άπό τό διάλυμα, άμεσως τό χαρτί δέξιο μόλυβδου μαυρίζει.

Σημείωση 1. Μερικές φυσικές θειούχες ένώσεις, όπως όρισμένα θειούχα όρυκτά, είναι άδιάλυτες στό ύδροχλωρικό δέξιο καί έπομένως δέν έκλυσιν, μέ τήν έπιδρασή του, ύδροδθειο. Τότε ή άνιχνευση τών θειοϊόντων γίνεται άς έξῆς: Μέσα στό δοκιμαστικό σωλήνα βάζομε λίγα κομματάκια μεταλλικό ψευδάργυρο, Zn, προσθέτομε 0,1 έως 0,2g άπό τό άδιάλυτο ύλικό πού θά έξετάσουμε καί 3 περίπου m/ πυκνό ύδροχλωρικό δέξιο. 'Ο δοκιμαστικός σωλήνας θερμαίνεται, όπότε ἀν ύπάρχουν θειοϊόντα σχηματίζεται ύδροδθειο, τό όποιο άνιχνεύεται δπως παραπάνω μέ χαρτί δέξιο μόλυβδου.

ζ) Άνιχνευση δέκαλικων άνιόντων.

"Η άνιχνευση τών άνιόντων άνιοντων αύτῶν πρέπει νά γίνει σέ διάλυμα πού δέν περιέχει μεταλλοκατιόντα βαρέων μετάλλων. Γι' αύτό ἀν περιέχονται στό διάλυμα, πρέπει

προηγουμένως νά άπομακρυνθοῦν βράζοντάς το μέ διάλυμα σόδας, Na_2CO_3 , δημιώντας άκριβῶς περιγράφεται στήν παράγραφο 16.7(a). Τό διήθημα τῆς σόδας τό δίξινίζομε μέ δέκιό δέκιο και προσθέτομε σ' αύτό διάλυμα χλωριούχου άσβεστου, όπότε δν ύπάρχουν δέκαλικά άνιόντα σχηματίζεται λευκό ίζημα άπό δέκαλικό άσβεστο κατά τήν άντιδραση:



Σημείωση 1. Άντι τοῦ χλωριούχου άσβεστου μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ ώς άντιδραστήριο και διάλυμα γύψου, (CaSO_4) , (Πίνακας 9.2.3), όπότε πάλι σχηματίζεται τό ίδιο ίζημα άπό δέκαλικό άσβεστο.

Σημείωση 2. Μέ τόν τρόπο πού περιγράψαμε πρίν, μόνο τά φθοριόντα, F^- , παρέχουν μέ τίς ίδιες συνθήκες λευκό ίζημα άπό φθοριούχο άσβεστο CaF_2 . "Αν ύπάρχει ύπόνοια δτι ύπάρχουν και φθοριόντα στό άρχικό διάλυμα, τότε τό ίζημα πού δημιουργεῖται μέ τό διάλυμα γύψου διηθεῖται, διαλύεται μέ θέρμανση σέ λιγό άραιο θειικό δέκιο και στό θερμό αύτό διάλυμα προστίθενται 3 έως 4 σταγόνες διαλύματος ύπερμαγγανικού καλίου, KMnO_4 . "Αν ύπάρχουν δέκαλικά άνιόντα τό ύπερμαγγανικό κάλιο άποχρωματίζεται, διαφορετικά διατηρεῖται τό βυσσινί χρώμα τοῦ άντιδραστηρίου.

η) Άνιχνευση δλλων άνιόντων.

"Οπως άναφέραμε [παράγρ. 16.7(a)], άφου διαπιστώσουμε βάσει τοῦ Πίνακα 16.7.1 ποιάς όμάδας άνιόντα περιέχονται σέ ένα διάλυμα, μπορούμε νά καθορίσουμε ποιά συγκεκριμένα άνιόντα τῆς όμάδας περιέχονται μέ τίς άντιδράσεις ταυτότητας τοῦ καθενός. Αύτές γίνονται κάθε μία σέ **ιδιαίτερο μέρος τοῦ άρχικού διαλύματος** πού έχει προετοιμασθεῖ κατά τίς δόηγίες [παράγρ. 16.7(a)], δηλαδή σέ διάλυμα **ούδετερο** και πού δέν περιέχει **μεταλλοκαπίόντα πλήν καλίου και νατρίου**. Οι άντιδράσεις ταυτότητας δρισμένων άπό τά δλλα άνιόντα πού δέν έχουν άναφερθεῖ άναγράφονται στόν Πίνακα 16.7.2.

Σημείωση 1. Τό στοιχείο ίωδιο J_2 , έχει μικρή διαλυτότητα στό νερό. "Οταν λοιπόν άποβάλλεται άπό δεξίωση ίωδιούχων ένώσεων (ίωδιόντων) και τά διαλύματά του είναι πικνά, έχει μορφή καστανόμαυρου ίζηματος. Διαφορετικά τό διάλυμα χρωματίζεται καστανό. Τό ίωδιο διαλυόμενο σέ όργανικούς διαλύτες, οι άποιοι δέν περιέχουν δευγόντο στό μόριό τους (δημιώντας τό χλωροφόριο, CHCl_3 και διθιειάνθρακας CS_2) χρωματίζει τά διαλύματα ίωδη, στό οινόπνευμα δημιώντας τό όποιο έχει στό μόριό του δευγόντο ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), τό χρωματίζει καστανό (δημιώντας τό βάμμα τοῦ ίωδίου).

Πολύ ένδιαφέρουσα άντιδραση τοῦ ίωδίου γιά τήν Άναλυτική Χημεία είναι δτι τό **στοιχείο** αύτό και σέ έλλαχιστα ίχνη χρωματίζει τό διάλυμα τοῦ άμυλου έντονα κυανό. "Η άντιδραση, ή όποια είναι άπολύτως άσφαλής και χαρακτηριστική γιά τό ίωδιο (και δχι γιά τά ίωδιόντα) έπιτυγχάνεται, ίταν τό ίωδιο είναι σέ μικρά ποσά. "Εφαρμογή τῆς ίδιότητας αύτῆς γίνεται στήν άγκομετρία (ίωδιομετρία), μπορεῖ δέ νά χρησιμοποιηθεῖ και γιά τήν άνιχνευση τών ίωδιόντων. ίταν βρίσκονται σέ πολύ μικρά ποσά. Πρός τούτο προστίθεται στό έξεταζόμενο διάλυμα χλωριούχο νερό και κατόπιν τό διάλυμα άμυλου, όπότε δν ύπάρχουν ίωδιόντα στό άρχικό διάλυμα, χρωματίζεται τό σύνολο έντονα κυανό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.7.2.
'Αντιδράσεις ταυτότητας μερικών άνιόντων

'Ανιόντα	'Αντιδράσεις ταυτότητας
Χρωμικά, CrO_4^{2-} Διχρωμικά, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Στό διάλυμα μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτομε άραιό θειικό όξυ, διάλυμα υπεροξειδίου τού ύδρογόνου (όξυζενέ) και 1 έως 2 ml αιθέρα. 'Αναταράσσουμε άμεσως, όπότε δν ύπαρχουν τά άνιόντα ή στιβάδα τού αιθέρα χρωματίζεται κυανή άπό τό σχηματιζόμενο υπεροξειδίο τού χρωμίου, CrO_5 .
Θειώδη, SO_3^{2-}	Μέ έλαφρή θέρμανση μαζύ μέ τό άραιό ύδροχλωρικό όξυ έκλιύεται άεριο διοξείδιο τού θείου χαρακτηριστικής δσμής, χωρίς νά άποβληθει θείο (διαφορά άπό θειοθειικά). 'Επίσης, μέ διάλυμα νιτροπιρωσικού νατρίου, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, σχηματίζεται έρυθρό χρώμα.
Θειοθειικά, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Μέ έλαφρή θέρμανση και μέ άραιό ύδροχλωρικό όξυ έκλιύεται άεριο διοξείδιο τού θείου χαρακτηριστικής δσμής, ένω συγχρόνως άποβάλλεται και θείο μέ μορφή λευκού ίζήματος.
Βορικά, BO_3^{3-} και BO_2^-	Διαβρέχομε χαρτί κροκόριζας (circuitra) μέ τό έξεταζόμενο διάλυμα, πού τό έχομε δεινίσει προηγουμένως και τά ξηραίνομε, όπότε δν ύπαρχουν βορικά άνιόντα τό χαρτί χρωματίζεται καστανέρυθρο και δν τό βρέχομε κατόπιν μέ διάλυμα ύδροξειδίου τού καλίου γίνεται μελανονπράσινο.
Ίωδιόντα, J^-	Μέ προσθήκη στό έξεταζόμενο διάλυμα 2 έως 3 ml χλωριούχου νερού (παράγρ. 13.2e) άποβάλλεται ίώδιο. ¹ "Αν άναταράξουμε τό μίγμα μέ 1 έως 2 ml διθειάνθρακα ή χλωροφόρμιο, ή στιβάδα τους χρωματίζεται ίώδης.
Νιτρικά, NO_3^-	Σέ δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούμε 2 έως 3 ml διάλυμα βρυκίνης σέ πυκνό θειικό όξυ (ε.β. 1,84) και κατόπιν προσθέτομε 8 έως 10 σταγόνες τού έξεταζομένου διαλύματος. 'Ο σωλήνας πρέπει νά είναι έλαφρά κεκλιμένας και ή προσθήκη τού έξεταζομένου διαλύματος νά γίνεται ήρεμα άπό τίς παρειές τού σωλήνα, ώστε τά δύο υγρά νά μήν άναμιχθούν, άλλα νά σχηματισθεί μία στιβάδα έπαφης, ή όποια δν ύπαρχουν νιτρικά άνιόντα χρωματίζεται κόκκινη.
Νιτρώδη, NO_2^-	Στό έξεταζόμενο διάλυμα προσθέτομε διάλυμα ίωδιούχου καλίου και άμυλου, κατόπιν δέ τά δεινίζομε μέ δεικό όξυ. "Αν ύπαρχουν νιτρώδη άνιόντα, τό διάλυμα χρωματίζεται κυανό.

1. Πρέπει νά προσέξουμε ώστε νά μήν προσθέσουμε περίσσεια χλωριούχου νερού γιατί τότε τό ίώδιο πού άποβάλλεται δεικείται πρός δχροο ίωδικό όξυ, HJO_3 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

17.1 Είδη πυροχημικών άντιδράσεων.

Στίς άντιδράσεις αύτές (παράγρ. 15.3) ύπαγονται τρία κυρίως είδη: τό χρωμάτισμα τής φλόγας, ή πύρωση σέ ανθρακα καί τό χρωμάτισμα τών μαργαριτών. Έπισης ή πύρωση σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα καί οι συντήξεις στερεών μιγμάτων άποτελούν πυρομαχικές άντιδράσεις.

Στίς έπομενες παράγραφους άναπτύσσεται καθεμιά άπ' αύτές τίς πυροχημικές άντιδράσεις μέ χαρακτηριστικά παραδείγματα έφαρμογής τους στήν ποιοτική άνάλυση.

17.2 Χρωμάτισμα τής φλόγας.

Οι ένώσεις όρισμένων μετάλλων δταν τίς βάλομε σέ δχρωμη φλόγα (παράγρ. 6.2) προσδίδουν σ' αύτή όρισμένο ή καθεμιά χρώμα. "Ετσι π.χ. οι ένώσεις του νατρίου χρωματίζουν τή φλόγα έντονα κίτρινη.

Διαπιστώθηκε ότι τό χρώμα, πού παίρνει μιά δχρωμη φλόγα, δταν έλθει σ' έπαφή μέ μιάν ένωση, είναι χαρακτηριστικό τοῦ μεταλλοκατιόντος τής ένώσεως, δφείλεται δέ άποκλειστικά σ' αύτό καί δχι στό άνιόν της. "Ετσι δχρωμες φλόγες άπο τήν καύση φωταερίου, βενζίνας, βουτανίου κλπ. χρωματίζονται κίτρινες άπο δποιαδήποτε ένωση νατρίου, π.χ. χλωριούχου, βρωμιούχου ή νιτρικού νατρίου κλπ.

Στόν πίνακα 17.2.1 άναγράφονται τά μέταλλα, τών όποιών ένώσεις χρωματίζουν τήν δχρωμη φλόγα καυστήρα καθώς καί τό χρώμα πού τής δίνουν.

Τό φαινόμενο έχηγείται σέ πολύ γενικές γραμμές ώς έξης:

Ποσοστό τών είσαγομένων στή φλόγα ένώσεων διασπάται στή θερμοκρασία αύτής σέ δτομα τών συνιστώντων τήν ένωση μετάλλων καί αμετάλλων, π.χ. στήν περίπτωση του χλωριούχου νατρίου γίνονται στή φλόγα οι άντιδράσεις:



Στή θερμοκρασία τής φλόγας τά δτομα τών μετάλλων, τά όποια σχηματίζονται, βρίσκονται ύπό μορφή άτμων, καί στή μορφή αύτή προσλαμβάνουν ένέργεια άπό τή θερμική ένέργεια τής φλόγας (ώς θερμότητα), τήν όποια δμως σχεδόν άμεσως άποδίδουν μέ μορφή φωτεινής άκτινοβολίας. 'Η έκπεμπόμενη τότε φωτεινή άκτινοβολία έχει όρισμένο μήκος κύματος (δηλ. χρώμα) γιά κάθε μέταλλο, δεδομένου δτι έξαρτάται κυρίως άπό τή θέση καί τόν άριθμό τών ήλεκτρονίων τής έξωτερικής στιβάδας κάθε άτόμου, τά όποια διαφέρουν σέ κάθε άπό τά

μέταλλα. Άκρη ή ένταση τού φωτός στή φλόγα είναι άνάλογη πρός τόν άριθμό τών άτόμων τού μετάλλου, ό όποιος υφίσταται τή διέγερση πρός έκπομπή τού φωτός κατά τόν παραπάνω τρόπο. Αύτός δέ ό άριθμός τών άτόμων είναι μέ τή σειρά του άνάλογος πρός τήν περιεκτικότητα σέ μέταλλο τής εισαγόμενης στή φλόγα ούσιας, π.χ. διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10% εισαγόμενο στή φλόγα τήν χρωματίζει πολύ έντονότερα παρά διάλυμα 4% τής ίδιας ένώσεως.

Συμπέρασμα τών παραπάνω είναι δτι μέ εισαγωγή σέ φλόγα μίγματος μεταλλοκατιόνων δημιουργείται φῶς όφειλόμενο στή διέγερση σωματιδίων δλων τών μεταλλοκατιόνων τού εισαχθέντος στή φλόγα διαλύματος.

Πρέπει νά σημειωθεί δτι οι άντιδράσεις χρωματίσματος τής φλόγας είναι πολύ εύαίσθητες, δηλαδή άρκει έλάχιστο ποσοστό ένώσεως ένός άπό τά μέταλλα γιά νά χρωματισθεί ή φλόγα. "Ετσι π.χ. γιά τό νάτριο άρκει ποσότητα μικρότερη άπό 1 p.p.m.¹, γιά νά χρωματίσει τή φλόγα κίτρινη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.2.1. **Χρωμάτισμα τής φλόγας μέ ένώσεις μετάλλων**

Ένώσεις μετάλλων	Χρώμα τής φλόγας
Νατρίου	Κίτρινη
Καλίου	'Ιώδης
Λιθίου-στροντίου	Κόκκινη
'Ασβεστίου	Κεραμέρυθρη
Βαρίου	Κιτρινοπράσινη
Χαλκού	Σμαραγδοπράσινη
Μολύβδου, άρσενικού, άντιμονίου	'Υποκύανη

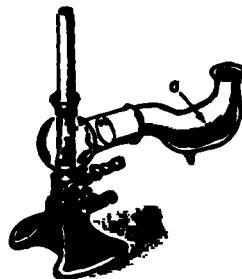
Τό χρώμα πού παίρνει ή φλόγα δταν έλθει σ' έπαφή μέ ένώσεις διαφόρων μετάλλων όφειλεται στή συνισταμένη τού χρώματος πού έκπεμπεται άπό κάθε συστατικό τού μίγματος και μέ ένταση άνάλογη πρός τήν περιεκτικότητα τού καθενός συστατικού στό μίγμα. "Ετσι στήν περίπτωση τού μίγματος είναι άδύνατο νά διακρίνει ό όφθαλμός κάθε μέταλλο, στό όποιο όφειλεται τό έμφανιζόμενο χρώμα τής φλόγας. Άπαιτείται λοιπόν στήν περίπτωση αύτή νά διαχωρίσουμε προηγουμένως κάθε ένωση τού μίγματος και νά τή βάλομε χωριστά στή φλόγα.

α) Τεχνική τού χρωματίσματος τής φλόγας.

"Οταν πρόκειται περί διαλύματος τό χρωμάτισμα τής φλόγας γίνεται ώς έξῆς: 'Εμβαπτίζομε στό διάλυμα περιεστραμμένο τό άκρο ένός σύρματος πλατίνας (λευκόχρυσου, σχ. 17.5), όπότε στό άκρο τού σύρματος συγκρατείται σταγόνα τού διαλύματος. Φέρομε τό σύρμα κοντά στή φλόγα μέχρι νά έξατμισθεί ό ύγρος διαλύτης και κατόπιν τό στερεό ύπόλειμμα πού έχει μείνει στό άκρο τού σύρματος τό βάζομε μέσα στή φλόγα.

1. Σέ περιπτώσεις πολύ μικρών περιεκτικοτήτων χρησιμοποιούνται ειδικές μονάδες δπως τά p.p.m. τά όποια σημαίνουν μέρη άνα έκατομμύριο. Γιά τά διαλύματα τά p.p.m. έκφραζονται μέ τούς ίδιους άριθμούς δπως τά mg άνα λίτρο.

"Αν έχομε στερεό σώμα διαπυρώνομε προηγουμένως τό ακρο τοῦ σύρματος τῆς πλατίνας καὶ κατόπιν τό βιθίζομε στό στερεό ύλικό, ὅπότε ἔνα μέρος του προσκολλάται στό σύρμα καὶ τό βάζομε ἔτσι στή φλόγα. Ἡ φλόγα χρωματίζεται μονιμότερα μὲ τήν ειδική συσκευή Beckman, ἡ ὁποία προσαρμόζεται στούς καυστήρες Bunsen (σχ. 17.2).



Σχ. 17.2.
Συσκευή χρωματισμοῦ φλόγας σέ λύχνο Bunsen.

Στόν πλάγιο γυάλινο σωλήνα τοποθετοῦνται μικρά κομμάτια ψευδαργύρου καὶ ἀραιό ύδροχλωρικό δέξι καὶ κατόπιν τό πρός ἔξεταση διάλυμα. Ὁ ἀέρας πού χρειάζεται γιά νά καεὶ τελείως τό καύσιμο ἀέριο στόν καυστήρα ἀναγκάζεται νά ἀναρροφηθεῖ μέσω τοῦ σωλήνα σ. Ἔτσι παρασύρει καὶ σταγονίδια ἀπό τό διάλυμα, τά ὁποία ἐκτοξεύονται στό σωλήνα λόγω τοῦ ἀναβρασμοῦ τοῦ ύγροῦ πού ὀφείλεται στό ύδρογόνο πού παράγεται ἀπό τόν ψευδάργυρο καὶ τό δέξι [άντιδραση στήν παράγραφο 13.2(β)]. Τά σταγονίδια αύτά καταλήγουν στή φλόγα, στήν ὁποία προσδίδουν τό σχετικό μόνιμο χρωματισμό.

β) Ἀνίχνευση ἐνώσεων καλίου μέ τό χρωμάτισμα τής φλόγας δταν περιέχονται καὶ ἐνώσεις νατρίου.

"Οπως ἀναφέραμε ἡ φλόγα χρωματίζεται ἐντονα κίτρινη δν ύπάρχουν ἐνώσεις νατρίου. Τό ἐντονο αύτό χρῶμα, δταν ύπάρχουν ταυτόχρονα καὶ ἐνώσεις καλίου, καλύπτει τό ίώδες χρῶμα πού δημιουργεῖται ἀπό τίς ἐνώσεις αύτές. Είναι δμως, στήν περίπτωση αύτή δηνατό νά διαπιστώσομε δν ύπάρχει καὶ ὁ ίώδης χρωματισμός τής φλόγας. Αύτό τό ἐπιτυγχάνομε δν παρατηρήσομε τό χρῶμα της μέσα ἀπό κομμάτι γυαλιοῦ, τό όποιο ἔχει κυανό χρῶμα καὶ λέγεται γυαλί κοβαλτίου¹. Τότε τό κίτρινο χρῶμα τής φλόγας, τό όποιο προέρχεται ἀπό τίς ἐνώσεις τοῦ νατρίου ἀπορροφᾶται ἀπό τό συμπληρωματικό χρῶμα του, τό κυανό τοῦ γυαλιοῦ κοβαλτίου² καὶ ἀπομένει γιά τόν παρατηρητή μόνο τό ίώδες χρῶμα τῶν ἐνώσεων τοῦ καλίου, δν βεβαίως ύπάρχουν ἐνώσεις καλίου στό ἔξεταζόμενο διάλυμα.

1. Λέγεται γυαλί κοβαλτίου, γιατί ὁ χρωματισμός του ἐπιτυγχάνεται κατά τήν παρασκευή του μέ προσθήκη ἐνώσεων κοβαλτίου στό μίγμα τῶν πρώτων ύλων.
2. Τέτοια ἔγχρωμα διαφανή ύλικά (ἀκόμα καὶ διαλύματα), τά όποια χρησιμοποιούνται γιά τήν ἀπορρόφηση δρισμένων ἀκτινοβολιών, ὥστε νά ἀπομονωθοῦν ἄλλες, οἱ όποιες ἐνδιαφέρουν, καλοῦνται φωτοηθμοί καὶ χρησιμοποιούνται εύρυτατα στά ὀπτικά δργανα.

17.3 Πύρωση μέσα σόδα πάνω σε άνθρακα.

Η διεργασία αύτή έκτελείται ώς έξης: 'Αναμιγνύομε καλά τήν ούσια πού θέλομε νά έχετασσομε μέσα σόδα άνθρακικό νάτριο (σόδα) διπλάσιου βάρους, τοποθετούμε τό μίγμα σε μικρή κοιλότητα, ή όποια δημιουργείται σε ένα κομμάτι ξυλάνθρακα καί τό πυρώνομε μέσειδικό δργανο, τόν αύλστο καμινευτήρα (σχ. 17.3). Μέ τό δργανο αύτό, προσφυσάμε άέρα μέ τό στόμα άπο τό ειδικό στόμιο α, ένω τό άκρο σ τού δργάνου τοποθετείται πολύ κοντά στή μικρή αιθαλίζουσα φλόγα λύχνου Bunsen. Τότε μέ τό φύσημα άναγκάζεται ή άναγωγική φλόγα τού καυστήρα, νά καμφθεί καί νά πυρώσει τό μίγμα πού είναι πάνω στόν άνθρακα. Οι ένωσεις πού πυρώνονται μ' αύτόν τόν τρόπο μετατρέπονται πρώτα σε άνθρακικές, οι όποιες κατόπιν διασπώνται σε δέξιδια καί τέλος αύτά άνάγονται άπο τόν άνθρακα καί τήν άναγωγική φλόγα πρός μέταλλα κατά τό σχήμα:



δπου μέ Me παριστάνεται άτομο δισθενούς μετάλλου.

'Ανάλογα μέ τίς ίδιότητες τών μεταλλικών αύτών τελικών προϊόντων, τά όποια άναφέρονται στόν πίνακα 17.3.1, μπορεί κανείς νά κατατοπισθεί γιά τή βασική σύσταση τού έχετασθέντος στερεού ύλικού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.3.1.

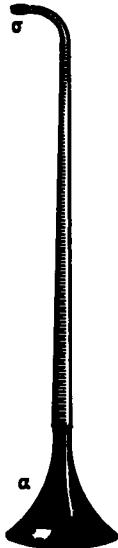
'Αποτελέσματα πυρώσεως ύλικών μέ σόδα πάνω σε άνθρακα

'Εξεταζόμενα πάνω στόν άνθρακα προϊόντα					Mέταλλα σε ένωσεις τών όποιων δφείλονται
Μέταλλο χωρίς έπανθισμα					Ag, (Au) Fe, Co, Ni, (Pt) Cu
Μέταλλο μέ έπανθισμα	'Ελατό Σκληρό	•	•	•	Si Sb
	•	•	•	κίτρινο	Bi Pb
	'Ελατό	•	•	•	
Έπανθισμα χωρίς μεταλλικό σφαιρίδιο					As
	Λευκό (μέ δσμή σκόρδου)				Zn
	Λευκό σε ψυχρό άλλα κίτρινο σε θερμό καστανό				Cd

Σημείωση 1. Η πυροχημική αύτή άντιδραση, έκτελείται σε ύλικά δγνωστης συστάσεως πού δέν διαλύονται ύγροχημικώς (σε δέξα), όπότε άφού δπως είπαμε κατατοπισθούμε γιά τή βασική σύσταση τού δγνωστου ύλικού, έκλεγομε τό άντιστοιχο κατάλληλο άντιδραστήριο συντήξεως.

μέ τό όποιο έπιτυγχάνομε τελικά τή διαλυτοποίηση (παράγρ. 15.1) τοῦ ἀδιάλυτου ύλικού (παράγρ. 18.3).

Σημείωση 2. Ένώσεις πού περιέχουν καὶ θεῖο (δπως θεικές κλπ.) κατά τήν πύρωση μέ σόδα πάνω σέ ἀνθρακα ἀνάγονται καὶ σχηματίζουν θειούχο νάτριο, Na_2S , τό όποιο περιέχεται στόν πλακούντα πού σχηματίζεται πάνω στόν ἀνθρακα. Τόν πλακούντα αὐτόν, τόν ἀποχωρίζομε μέ μαχαιρίδιο, τόν τοποθετοῦμε σέ έλασμα ἀργύρου καὶ προσθέτομε μιά σταγόνα νερό. Σχηματίζεται στόν ἀργυρο μελανή κηλίδα ἀπό θειούχο ἀργυρο, Ag_2S . Ή ἀντίδραση αὐτή λέγεται **ἀντίδραση ἡπατος**.



Σχ. 17.3.

17.4 Πύρωση μέ σόδα καὶ νίτρο.

Ή διεργασία αὐτή χρησιμεύει γιά νά ἀνιχνεύσομε στοιχεῖα, δπως τό μαγγάνιο καὶ τό χρώμιο, τά όποια μέ τήν ὁξειδωτική, λόγω τοῦ νίτρου (KNO_3) σύντηξη σχηματίζουν ἐνώσεις μέ χαρακτηριστικό χρῶμα γιά τό κάθε στοιχεῖο.

Γιά τήν ἔκτέλεση τής ἀντιδράσεως αὐτῆς μικρό βάρος τής ούσιας πού ἔξετάζομε μέ μορφή σκόνης τό ἀναμιγνύσομε μέ μίγμα ίσων μερών σκόνης ἀνυδρης σόδας (Na_2CO_3) καὶ νίτρου. Τό μίγμα συντήκεται¹ σέ έλασμα πλατίνας, ἢ μέσα σέ χωνευτήριο ἀπό τό ίδιο ύλικό ἢ καὶ ἀπό πορσελάνη, παρατηροῦμε δέ τό σχηματιζόμενο χρῶμα τοῦ τήγματος μετά τήν ψύξη του.

α) Πυροχημική ἀνίχνευση μαγγανίου.

Ἄπό τήν ἔξεταζόμενη ούσια συντήκεται 0,02 g, δπως παραπάνω μέ τριπλάσιο ὡς τετραπλάσιο βάρος μίγματος σόδας καὶ νίτρου, ὅπότε, δῆν ὑπάρχουν ἐνώσεις μαγγανίου σχηματίζεται πράσινο τήγμα ἀπό μαγγανικό νάτριο, Na_2MnO_4 , κατά τήν

1. Ή ἀντίδραση θεωρείται δτι τελείωσε δταν παύσει ἡ ἐκλυση φυσαλίδων (διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα, CO_2) καὶ ἡρεμήσει τό τήγμα, ὅπότε διακόπτομε τήν πύρωση καὶ ἀφήνομε τό τήγμα νά ψυχθεῖ καὶ νά στερεοποιηθεῖ.

άντιδραση:



Σημείωση 1. Τό πράσινο αύτό τήγμα δταν διαλυθεί σε νερό παρέχει πράσινο διάλυμα, τό όποιο σιγά-σιγά διασπάται πρός βυσσινί διάλυμα άπό ύπερμαγγανικό νάτριο, NaMnO_4 , καί καστανόμαυρο H_2MnO_3 .

Σημείωση 2. Ή σύντηξη μπορεί νά γίνει και σέ σύρμα πλατίνας, δπως στήν άνιχνευση μέχρωμάτισμα τής φλόγας (παράγρ. 17.2(a)).

β) Πυροχημική άνιχνευση χρωμίου.

'Από τή σκόνη τής πρός έξέταση ούσιας συντήκεται 0.1 g, δπως παραπάνω (παράγρ. 17.4) μέ έξαπλάσιο βάρος μίγματος σόδας καί νίτρου, όπότε σχηματίζεται κίτρινο τήγμα άπό χρωμικό νάτριο, Na_2CrO_4 , κατά τήν άντιδραση:



Σημείωση 1. Τό τήγμα μπορεί νά πάρει ύποκίτρινο χρώμα καί μέ τήν παρουσία ένώσεων μερικών άλλων στοιχείων. Γιαυτό γιά νά έπιβεβαιώσουμε τήν παρουσία ένώσεων χρωμίου στήν έξεταζόμενη ούσια, άνιχνεύομε τήν παρουσία τῶν χρωμικών άνιόντων στό τήγμα ώς έξης: Τό διαλύουμε σέ νερό, τό δξινίζομε σέ δοκιμαστικό σωλήνα μέ άραιό θειικό δξύ, προσθέτομε αιθέρα, ύπεροξείδιο τοῦ ίδρογόνου καί τό άναταράζομε. Τότε, άν ύπάρχουν χρωμικά άνιόντα ή στιβάδα τοῦ αιθέρα χρωματίζεται κυανή άπό τό σχηματιζόμενο ύπεροξείδιο τοῦ χρωμίου (πίνακας 16.7.2).

17.5 Χρωμάτισμα τῶν μαργαριτῶν.

Κάμπτομε τό άκρο σύρματος πλατίνας σέ σχήμα κύκλου (σχ. 17.5) (ή χρησιμοποιούμε ραβδίο μαγνησίας), τό πυρώνομε καί τό βυθίζομε σέ βόρακα (βορικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ή σέ φωσφορικό άλας (δξινο φωσφορικό άμμωνιονάτριο, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), όπότε πάνω στό σύρμα προσκολλάται ένα μέρος άπό τά άλατα αύτά. Πρώτα τά θερμαίνομε σιγανά στή φλόγα μέχρις δτου άποβάλλουν τό κρυσταλλικό νερό τους: κατόπιν τά πυρώνομε σέ δξειδωτική φλόγα, όπότε λειώνουν καί σχηματίζουν άχρωμα γυαλιά άπό ίδνυδρο βορικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ή άπό μεταφωσφορικό νάτριο, NaPO_3 . Τά γυαλιά αύτά έχουν τή μορφή μικρών διαφανῶν σφαιριδίων, τά όποια συγκρατούνται στό κυκλικό άκρο τοῦ σύρματος (ή τοῦ ραβδίου μαγνησίας) καί δνομάζονται **μαργαρίτες**. Οί άντιδράσεις τοῦ σχηματισμοῦ τους είναι:



Κάθε μαργαρίτης δταν ξαναπιρωθεί μέ έλάχιστη ποσότητα σκόνης ένώσεων μερικών μετάλλων παίρνει ένα χρώμα όρισμένο γιά κάθε μέταλλο: τό χρώμα αύτό χρησιμοποιείται γιά τήν άνιχνευση τοῦ άντιστοιχου μετάλλου. Αύτό δφείλεται στό σχηματισμό μέ τά μέταλλα άντιστοιχων βορικών ή φωσφορικών άλάτων, π.χ. μέ ένώσεις κοβαλτίου στό $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$, ένω στό μαργαρίτη τοῦ φωσφορικού άλατος φωσφορικό νατριοκοβάλτιο, CoNaPO_4 , καί τά δύο κυανού χρώματος.

Μέταλλα τῶν όποιών ένώσεις χρωματίζουν τούς μαργαρίτες στήν δξειδωτική φλόγα, άναφέρονται στόν πίνακα 17.5.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.5.1.
Χρωμάτισμα τῶν μαργαριτῶν με ἐνώσεις μερικῶν μετάλλων

Μέταλλα τῶν ὅποιων ἐνώσεις χρωματίζουν τούς μαργαρίτες	Χρώμα τῶν μαργαριτῶν σέ δξειδωτική φλόγα μετά τῆν ψύξη
Κοβάλτιο Co	Ἐντονο κυανό
Νικέλιο Ni	Κίτρινο
Σιδηρος Fe	Καστανοκίτρινο
Χρώμιο Cr	Πράσινο
Χαλκός Cu	Κυανοπράσινο
Μαγγάνιο Mn	Ίωδες

Σημείωση 1. Ἐνώσεις τῶν ἔξης μετάλλων δέν χρωματίζουν τούς μαργαρίτες: Hg, Pb, Bi, Sb, Cd, Sn, Al, Zn, Ca, Ba, Sr, K, Na.

Σημείωση 2. Τό διοξείδιο τοῦ πυριτίου (SiO_2) καὶ οἱ πυριτικές ἐνώσεις δέν χρωματίζουν τούς μαργαρίτες, ἀλλά στὸ μαργαρίτη τοῦ φωσφορικοῦ ὄλατος, ὁ ὅποιος ἀποτελεῖται ἀπό διάφανο γυαλί, σχηματίζουν σκελετό.

17.6 Πύρωση σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα.

Ἐνώ μέ δλες τίς πυροχημικές ἀντιδράσεις πού περιγράψαμε ἀνιχνεύομε τά κατιόντα μιᾶς ἐνώσεως (ἢ τουλάχιστον τό κυριότερο ἀπ' αὐτά), μέ τὴν πύρωση μέρους τῆς ἐξεταζόμενης ούσιας σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα μποροῦμε στίς περισσότερες περιπτώσεις νά κατατοπισθοῦμε γιά τῇ φύση τοῦ βασικοῦ ἀνιόντος τοῦ ἐξεταζόμενου ὄλικοῦ. Ἡ ἀντίδραση αὐτή, δπως καὶ οἱ περισσότερες πυροχημικές ἀντιδράσεις (παράγρ. 17.3, 17.4, 17.5), ἐκτελεῖται δταν κυρίως ἡ ἐξεταζόμενη ούσια είναι ἀδιάλυτη στὸ νερό καὶ τά δέξα. Ὁ κύριος σκοπός μας είναι νά κατατοπισθοῦμε γιά τῇ φύση τῆς ἐξεταζόμενης ούσιας, ώστε νά ἐπιλέξουμε τό κατάλληλο μέσο συντήξεώς της καὶ νά ἐπιτύχομε τῇ διαλυτοποίησή της, γιά νά

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.6.1.
**Σώματα πού ἐξαχνώνονται κατά τὴν πύρωση
 σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα**

Σώματα πού πυρώνονται	Χρώμα σχηματιζόμενου ἐξαχνώματος
Ἄρμωνιακά ὄλατα, Hg_2Cl_2 , $HgBr_2$, $HgCl_2$, Hg_2Br_2 , As_2O_3 S, As_2S_3 , HgJ_2 Hg HgS , As, J_2	Λευκό Λευκό Κίτρινο Τεφρό Μαύρο

Σημείωση 1. Ὁ HgJ_2 σιγά-σιγά μέ τό χρόνο ἡ πολύ γρήγορα δταν τὸν τρίψομε, γίνεται ἀπό κίτρινος κόκκινος

έπακολουθήσει ή πλήρης άνάλυσή της. Γιά τήν έκτέλεση τής άντιδράσεως πυρώνομε έλαφρά σέ φλόγα λύχνου Bunsen μέσα σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα περίπου 0,1 g σκόνη της ουσίας και έλεγχομε τό είδος τῶν έκλυομένων πιπητικῶν ένώσεων καί άεριων, δπως περιγράφεται στούς πίνακες 17.6.1 καί 17.6.2, άπό τούς όποιους συνάγεται συμπέρασμα γιά τή φύση τοῦ ύλικοῦ, πού πυρώσαμε στό σωλήνα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.6.2.
**'Αέρια προϊόντα πυρώσεως διαφόρων ένώσεων
στέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα.**

Σώματα πυρώνονται	'Αέριο προϊόν	Τρόπος άνιχνεύσεως έκλυσμενου άεριου
'Υπεροξείδια, χλωρικά, βρωμικά καί ιωδικά άλατα	O ₂	"Άχρωμο άέριο, τό όποιο άναφλέγει καί καίει ξυλάκι διάπυρο σ' ένα σημείο
'Ανθρακικά ή οξαλικά άλατα	CO ₂	"Άχρωμο άέριο, τό όποιο σχηματίζει λευκό ίζημα μέ διαλύματα Ba(OH) ₂ (παράγρ. 16.7ε)
'Οξαλικά άλατα καί μερικές δργανικές ένώσεις Θειούχα, θειώδη καί θειοθεικά άλατα Χλωριούχοι ένώσεις	CO SO ₂ HC/	"Άχρωμο άέριο, τό όποιο καίγεται μέ κυανίουσα φλόγα "Άχρωμο άέριο μέ δριμεία δσμή θείου πού καίγεται "Άχρωμο άέριο μέ δριμεία δσμή, τό όποιο καθιστά έρυθρό τό χάρτη ήλιοτροπίου καί σχηματίζει λευκούς καπνούς μέ άτμούς άμμωνίας "Άχρωμο άέριο μέ δσμή άμμωνίας
'Άμμωνιακά ή θειοκυανιούχα άλατα Κυανιούχοι ένώσεις	NH ₃ (CN) ₂	"Άχρωμο άέριο μέ δσμή πικραμύγδαλου 'Αέριο μέ χλωροπράσινο χρώμα
Χλωριούχοι ένώσεις μέ παρουσία δξειδωτικῶν σωμάτων Βρωμιούχοι ένώσεις μέ παρουσία δξειδωτικῶν σωμάτων Ιωδιούχοι ένώσεις μέ παρουσία δξειδωτικῶν σωμάτων	Cl ₂ Br ₂ J ₂	'Αέριο καστανοκόκκινο τό όποιο έρεθιζει τούς άφθαλμούς 'Αέριο ίωδες, πού στερεοποιείται σύντομα κατά τήν ψύξη πρός μελανούς κρυστάλλους 'Αέριο καστανόχρωμο
Νιτρικά καί νιτρώδη άλατα	NO ₂	

Σημείωση 1. Οι μή πιπητικές δργανικές ένώσεις δταν πυρωθούν σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα διασπώνται καί άποβάλλεται μέσα στό σωλήνα μαύρος δνθρακας. (άπανθράκωση — βλ. παράγρ. 8.5).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΟΟ

ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

18.1 Διαλυτοποίηση στερεών ούσιων.

"Οπως άναφέραμε (παράγρ. 16.2), γιά νά άναλύσομε διάλυμα, χωρίζομε τό διάλυμα σέ δύο μέρη και στό ένα άνιχνεύομε τά κατιόντα (παράγρ. 16.3) και στό άλλο τά άνιόντα (παράγρ. 16.7). "Αν δημιώς ή ούσια πού θέλομε νά έχετασομε είναι στερεή πρέπει προηγουμένως νά τή διαλύσομε (παράγρ. 15.1), άφοῦ δημιώς προετοιμάσομε κατάλληλα τό δείγμα πού θά άναλύσομε, δημιώς περιγράφομε παρακάτω.

α) Προετοιμασία στερεών ούσιων γιά άνάλυση.

Γιά νά βγάλομε σωστά και χρησιμοποιήσιμα άποτελέσματα άπό μιά ποιοτική ή και ποσοτική άνάλυση, πρέπει τό δείγμα πού θά άναλύσομε, νά έχει **άπολύτως τήν ίδια σύσταση** μέ τό ύλικό, άπό τό όποιο λαμβάνεται. Έπομένως ό σωστός τρόπος τής δειγματοληψίας σέ κάθε περίπτωση, δημιώς είναι εύνόητο, παρουσιάζει **τεράστια σημασία**. Γιά τά διαλύματα βέβαια τά όποια είναι σώματα έντελως δύμογενη, όποιοδήποτε μικρό μέρος τους είναι τελείως άντιπροσωπευτικό δλου τού διαλύματος. Γιά τά στερεά δημιώς τό πράγμα διαφέρει, ίδιως δταν πρόκειται γιά μίγματα διαφόρων ούσιων ή γιά τήν ίδια ούσια ή όποια δημιώς διαφέρει στά διάφορα τμήματά της, ώς πρός τήν περιεκτικότητα. Αύτό συμβαίνει κατά κανόνα στά φυσικά ύλικά (όρυκτά κλπ) και στά περισσότερα τεχνητά προϊόντα, άκρη δέ περισσότερο στά φυσικά πετρώματα, τά όποια είναι μίγματα περισσοτέρων όρυκτών σέ διάφορες άναλογίες. Κάθε όρυκτό άποτελείται συνήθως άπό ένα σώμα, άπό τό κύριο δηλαδή συστατικό, τό όποιο λόγω τού τρόπου τού σχηματισμού του στό φλοιό τής γής περιέχει σέ μικρό ποσοστό και άλλα σώματα άπό γειτονικά όρυκτά και πετρώματα. Οι ένώσεις αυτές πού βρίσκονται συνήθως σέ μικρή περιεκτικότητα, λέγονται **ξένες προσμίξεις** ή και άπλως **προσμίξεις**. Π.χ. ό άσβεστολιθος, άπό τόν όποιο άποτελούνται οι κοινοί λίθοι, άποτελείται κατά βάση άπό άνθρακικό άσβεστο, μέ προσμίξεις άπό διοξείδιο τού πυριτίου, άργιλο κλπ.

Γιά τή δειγματοληψία τών στερεών σωμάτων άκολουθούνται δύο διαφορετικοί τρόποι, άλλος γιά τίς στερεές ένώσεις και άλλος γιά τά μέταλλα και κράματα. Στίς στερεές ένώσεις κατατάσσονται, ώς πρός τόν τρόπο δειγματοληψίας και τά στερεά άμεταλλα στοιχεία, τά όποια μπορούν νά κονιοποιηθούν.

1. Δειγματοληψία στερεών ένώσεων.

Άναλογα μέ τό μέγεθος τών κομματιών τού ύλικου, παίρνομε δείγματα άπό διάφορα σημεία του σέ όρισμένες άποστάσεις και άπό τήν έπιφάνεια τού σωρού τού ύλικου και άπό τό βάθος. Τό δείγμα πού συγκεντρώνομε μ' αύτόν τόν τρόπο τό

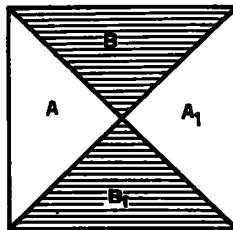
κονιοποιούμε σέ μια καθαρή έπιφάνεια, τό άναμιγνύομε καλά και τό διαμορφώνομε σέ τετράγωνο περίπου σχῆμα.

Χωρίζομε κατόπιν τό ύλικό διαγωνίως σέ 4 ίσα μέρη (σχ. 18.1), άποχωρίζομε και συγκεντρώνομε τά 2 άπεναντι μέρη, (τά A και A₁, ή B και B₁), και τά κονιοποιούμε σέ κόκκους μικρότερου μεγέθους. "Υστερα τά άναμιγνύομε καλά, φτιάχνομε μέ τό ύλικό νέο τετράγωνο σωρό, τό χωρίζομε πάλι διαγωνίως, συλλέγομε τά δύο άπεναντι μέρη κ.ο.κ., έως δτους άπομείνει μικρό βάρος λεπτής σκόνης 20 ώς 100 g. Συνήθως ή δειγματοληψία αύτή γίνεται στό χώρο δπου βρίσκεται τό ύλικό και τό δείγμα πού συγκεντρώνομε τό άποστέλλομε στό χημικό έργαστριο.

'Από τό δείγμα αύτό παίρνομε μικρό άντιπροσωπευτικό μέρος άρκετό γιά 2 ώς 3 άναλύσεις, τό κονιοποιούμε καλά σέ μικρές δόσεις σέ γουδί άπό πορσελάνη [παράγρ. 13.2(γ)] και κατόπιν σέ γουδί άπό άχατη¹ μέχρι νά γίνει τελείως άφανής σκόνη².

Τό τρίψιμο σέ γουδί άπό άχατη έχει ώς άποτέλεσμα τή δημιουργία πολύ λεπτής σκόνης. Πρέπει δμως πάντοτε νά γίνεται σέ μικρές δόσεις (περίπου άπό 0,2 ώς 0,3 g), όπότε γίνεται τελειότερο και σέ συντομότερο χρόνο, παρά δν έπιδιώξομε νά τρίψομε μεγάλη ποσότητα δείγματος σέ μια μόνο φορά.

Κατόπιν τό δείγμα είναι κατάλληλο γιά τήν ποιοτική άναλυση. Γιά τήν ποσοτική άναλυση δμως πρέπει τό τριμένο δείγμα, πρίν τό διαλύσομε, νά τό ξηράνομε θερμαίνοντάς το έπι δύο ώρες περίπου σέ θερμοκρασία 105° C ώς 110° C μέσα σέ πυριατήριο (παράγρ. 8.2).



Σχ. 18.1.

2. Δειγματοληψία μετάλλων και κραμάτων.

Η δειγματοληψία αύτῶν γίνεται:

α) Μέ λίμα, όπότε παίρνομε **ρινίσματα** πού άποτελούνται άπό πολύ μικρά κομματάκια σάν σκόνη.

β) Μέ τρυπάνι ή άκόμη και μέ τόρνο ή πλάνη, όπότε παίρνομε τά **τορνεύματα**, τά όποια είναι κομματάκια μεταλλικά κάπως μεγαλύτερα άπό τά ρινίσματα.

Η δειγματοληψία γίνεται άπό διάφορα σημεία τοῦ μεταλλικοῦ κομματιοῦ πού άπέχουν ίσα διαστήματα. Προηγουμένως πρέπει νά έχομε καθαρίσει τήν έπιφάνεια τοῦ μετάλλου, άπό δπου θά πάρομε τό δείγμα· τό καθάρισμα γίνεται μέ τό ίδιο

1. Ό άχατης είναι σκληρότατο όρυκτό άπό διοξείδιο τοῦ πυριτίου, SiO_2 .
2. Άναφής λέγεται ή σκόνη πού είναι τόσο λεπτή, ώστε δταν τήν τρίψομε στά δάκτυλά μας δέν καταλαβαίνομε τήν υπαρξη κόκκων όποιουσδήποτε μεγέθους, δπως είναι ή κοινή πούδρα ή και τό άλευρι.

έργαλείο πετώντας τά πρώτα ρινίσματα ή τορνεύματα. Αύτό γίνεται, γιατί είναι δυνατό τό ύλικό νά έχει πάθει στήν έπιφανεια άλλοιωση λόγω δξειδώσεως άπό τήν ύγρασία και τό δευγόντο τῆς άτμοσφαιρας ή και άπό τό διοξείδιο τοῦ άνθρακα τῆς άτμοσφαιρας. Τά ρινίσματα ή τορνεύματα πού παίρνομε τά άναμιγνύμε καλά και χρησιμοποιούμε άπ' αύτά τό βάρος πού είναι άπαραίτητο σέ κάθε ποιοτική ή και ποσοτική άναλυση.

β) Προδοκιμασία διαλυτοποίησεως.

Αφού προετοιμάσουμε μέ τόν τρόπο πού περιγράψαμε πρίν τό δείγμα, δοκιμάζομε σέ μικρό μέρος του γιά νά βρούμε τό κατάλληλο διαλυτικό μέσο. Οι δοκιμές γίνονται μεταξύ διαφόρων άντιδραστηρίων άπαραίτητα δμως κατά τήν έξης σειρά: 1) νερό, 2) άραιό ύδροχλωρικό δξύ (2N), 3) πυκνό ύδροχλωρικό δξύ (ε.β. 1,19), 4) άραιό νιτρικό δξύ (2N), 5) πυκνό νιτρικό δξύ (ε.β. 1,40) και 6) βασιλικό νερό.

Σημείωση. "Οπως είναι γνωστό άπό τή Χημεία, τό βασιλικό νερό είναι μίγμα 1 δγκου πυκνού νιτρικού δξέος και 3 δγκων πυκνού ύδροχλωρικού δξέος. Παρασκευάζεται κάθε φορά λίγο πρίν χρησιμοποιηθεί, γιατί τά άντιδραστηρία αύτά, δταν παραμένουν άναμιγμένα, άντιδρούν μεταξύ τους (έκλύεται χλώριο C₄).

Γιά νά έκτελέσουμε τίς δοκιμές αύτές βράζομε έπι 1' ώς 2' σέ δοκιμαστικό σωλήνα μικρή ποσότητα άπό τό δείγμα σέ σκόνη ή ρινίσματα (0,05 ώς 0,1 g) μέ 4 ώς 6 ml άπό κάθε άντιδραστήριο και παρατηροῦμε τήν άντιδραση τοῦ διαλυτικού μέσου στό στερεό. "Ετοι, ώς κατάλληλο διαλυτικό μέσο έκλεγομε τό άντιδραστήριο, στό όποιο θά διαλυθεί τό στερεό. "Αν τό ύλικό διαλυθεί σέ περισσότερα άντιδραστήρια έκλεγομε πάντοτε αύτό πού προηγείται στή σειρά πού άναφέραμε παραπάνω, δηλαδή τό πιό ήπιο άπό χαμηλή άποψη άντιδραστήριο.

Πολλές φορές και ίδιως στά φυσικά στερεά σώματα ή διαλυτοποίηση στό άντιδραστήριο δέν γίνεται πλήρης, χωρίς αύτό νά σημαίνει ότι τό άντιδραστήριο δέν είναι τό κατάλληλο. "Ετοι, προσμίξεις πυριτικές μέ μορφή άμμου και άργιλου σέ φυσικά ύλικά, π.χ. σέ άσβεστολιθο, δ όποιος έχει βασική σύσταση άνθρακικού άσβεστου, παραμένουν άδιάλυτες σέ άραιό ύδροχλωρικό δξύ, τό όποιο είναι τό κατάλληλο διαλυτικό μέσο γιά τά άνθρακικά ύλικά.

Πάντα ένα άντιδραστήριο, στό όποιο μία ούσια κατά τήν προδοκιμασία διαλύεται κατά τά 3/4 περίπου, θεωρείται τό κατάλληλο διαλυτικό μέσο, έφ' δσον βέβαια μέ άλλο άντιδραστήριο δέν διαλύεται μεγαλύτερο ποσοστό. Στίς περιπτώσεις αύτές τό άδιάλυτο μέρος άποχωρίζεται μέ διήθηση και έξετάζεται ίδιαίτερα δπως περιγράφομε παρακάτω (παράγρ. 18.3).

"Η διάλυση μάς ούσιας σέ ένα άντιδραστήριο ή και ή άπλή προσβολή τῆς άπό αύτό, γίνεται έπίσης καταφανής σέ πολλές περιπτώσεις και άπό άλλες παρατηρήσεις, δπως είναι δ χρωματισμός τοῦ άντιδραστηρίου άπό τά διαλυόμενα μεταλλοκατιόντα (π.χ. οι ένώσεις τοῦ σιδήρου δταν διαλύονται σέ πυκνό ύδροχλωρικό δξύ τό χρωματίζουν κίτρινο). "Αλλη ένδειξη είναι ή έκλυση άεριών δπως π.χ. κατά τή διάλυση μετάλλων σέ ύδροχλωρικό ή άραιό θειικό δξύ έκλύεται ύδρογόνο, ένω κατά τή διάλυση άνθρακικών άλάτων σέ άραιά δξέα έκλυεται διοξείδιο τοῦ άνθρακα.

18.2 Διαλυτοποίηση στερεών ένώσεων, πού διαλύονται σε όξεα (όξειδιαλυτές ένώσεις).

Από τό δείγμα πού έχουμε τρίψει σε λεπτή σκόνη παίρνομε 0,5 ώς 1 g και μαζύ μέ τό άντιδραστήριο πού διαλέξαμε κατά τήν προδοκιμασία τά βράζομε μέσα σε ποτήρι ζέσεως, 100 ώς 200 ml. "Αν τό άντιδραστήριο αύτό είναι άπό τά άραιά όξεα, βάζομε 50 ώς 100 ml αύτοῦ, διν δμας είναι άπό τά πυκνά βάζομε 10 ώς 20 ml. Στήν τελευταία περίπτωση, μετά τή διάλυση μέ τό βρασμό, άραιώνομε τό ύγρο μέ νερό μέχρι περίπου 100 ml.

"Αν άπό τή διάλυση άπομείνει άδιάλυτο μέρος, τό όποιο όφειλεται συνήθως σέ πυριτικές γενικά προσμίξεις, τό διηθούμε και έξετάζομε τό ίζημα ίδιαίτερα (παράγρ. 18.3), ένώ τό διήθημα τό χρησιμοποιούμε γιά τήν άνιχνευση κατιόντων και άνιόντων (παράγρ. 16.2).

Σημείωση. Οι πυριτικές προσμίξεις άναγνωρίζονται άπό τό τρίξιμο, πού δημιουργείται κατά τήν προστριβή τους μέ γυάλινη ράβδο και όφειλεται στήν άμμο πού περιέχουν (κρυσταλλικό διοξείδιο τού πυριτίου) άναγνωρίζονται έπισης άπό τό σκελετό, τόν όποιο σχηματίζουν στό μαργαρίτη τού φωσφορικού άλατος (πίνακας 17.5.1, σημ. 2). "Αν ύπαρχει άνάγκη λεπτομερέστερης έξετάσεως, άκολουθούμε τήν κανονική πορεία άναλύσεως πυριτικών ένώσεων [παράγρ. 18.3(δ)]. "Υπενθυμίζεται δτι, διν ώς διαλυτικό μέσο χρησιμοποιηθεί άραιό ή πυκνό νιτρικό όξυ ή βασιλικό νερό, πρέπει κατά τήν άνιχνευση τών κατιόντων και πρίν διαβιβάσομε ύδροθειο γιά τήν καταβύθιση τής 2ης όμάδας μεταλλοκατιόντων, νά άπομακρύνομε τήν περίσσεια τού νιτρικού όξεος, δπως περιγράφεται στήν παράγραφο 18.4.

18.3 Διαλυτοποίηση ένώσεων άδιαλύτων σε όξεα.

Οι ένώσεις πού δέν διαλύονται σε όξεα χρειάζονται άνάλογα μέ τή βασική χημική σύστασή τους, ίδιαίτερο άντιδραστήριο και ίδιαίτερο τρόπο διαλυτοποιήσεώς τους. Γιαυτό δταν έχουμε μιάν δγνωστή άδιάλυτη ένωση πρέπει **άπαραιτήτως** νά κατατοπισθούμε γιά τή φύση της, δηλαδή γιά τή βασική σύστασή της, ώστε νά διαλέξομε τόν κατάλληλο τρόπο διαλυτοποιήσεώς της. 'Ο κατατοπισμός αύτός έπιτυγχάνεται μέ διάφορες προδοκιμασίες και κυρίως μέ τήν πύρωση ένός μέρους τής ούσιας μέ σόδα πάνω σε άνθρακα (παράγρ. 17.3, πίνακας 17.3.1) ή και μέ τό χρωμάτισμα τών μαργαριτών (παράγρ. 17.5, πίνακας 17.5.1).

Παρακάτω άναφέρομε τίς άδιάλυτες σε όξεα ένώσεις και κατόπιν τόν τρόπο διαλυτοποιήσεως τών κυριοτέρων.

α) Ένώσεις άδιάλυτες σε όξεα.

— Φυσικές πυριτικές ένώσεις, δπως οι άργυλοι και οι καολίνης, οι όποιες έχουν ώς βασική σύσταση τό πυριτικό άργυλιο, οι δστριοι, οι όποιοι περιέχουν έπι πλέον ώς βασικό συστατικό και κάλιο ή νάτριο, και άλλα μικρότερης σημασίας όρυκτά. Μερικές τεχνητές πυριτικές ένώσεις, δπως τό τσιμέντο, τό όποιο είναι κυρίως πυριτικές και άργυλικές ένώσεις άσβεστου, διασπώνται και διαλυτοποιούνται μέ ύδροχλωρικό όξυ.

— **Όξειδια όρισμένων στοιχείων**, δπως θεία άργυριο, Ag_2O , πυριτίου SiO_2 , κασσιτέρου SnO_2 , χρωμίου Cr_2O_3 , τιτανίου TiO_2 , καθώς και τά φυσικά όρυκτά, τά όποια έχουν σύσταση μέ βάση τά θείδια αύτά, δπως είναι θ βαξίτης $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, θ χρωμίτης $FeO \cdot Cr_2O_3$. 'Επίσης τό πυρωμένο θείδιο τού οιδήρου Fe_2O_3 .

- Τό θειικό βάριο, BaSO_4 , διθειικός μόλυβδος PbSO_4 , καί τό θειικό άσβεστο CaSO_4 , καθώς καί τά άντιστοιχα φυσικά όρυκτά, π.χ. ή βαρυτίνη BaSO_4 .
- 'Αλογονούχοι ένώσεις τοῦ όργυρου (AgCl , AgBr , AgJ) καί κυανιούχος όργυρος AgCN .
- 'Άνθρακοπυρίτιο, SiC .
- Φθοροπυριτικές ένώσεις (μερικές) δηπας τό διά βαρίου άλας, BaSiF_6 .

β) Διαλυτοποίηση πυριτικών ένώσεων.

Οί πυριτικές ένώσεις καί τό διοξείδιο τοῦ πυριτίου, SiO_2 , οί όποιες άνιχνεύονται μέ τό σκελετό στό μαργαρίτη τοῦ φωσφορικοῦ άλατος (πίνακας 17.5.1 σημ. 2), διαλυτοποιούνται μέ σύντηξη μαζύ μέ άνυδρο άνθρακικό νάτριο¹ μέσα σέ χωνευτήριο άπό λευκόχρυσο (πλατίνα).

Τά χωνευτήρια άπό πορσελάνη είναι άκατάλληλα γιά τή σύντηξη αύτή γιατί ή πορσελάνη άποτελείται κυρίως άπό πυριτικές ένώσεις άργιλου καί έπομένως προσβάλλονται κατά τή σύντηξη.

'Αναμιγνύομε καλά περίπου 0,5 g λεπτή σκόνη τῆς ούσιας μέ άνθρακικό νάτριο έξαπλασιου βάρους μέσα στό χωνευτήριο καί τό θερμαίνομε² σιγανά μέ μικρή φλόγα Bunsen. Κατά τή θέρμανση αύτή τό μίγμα λειώνει, όπότε άπό τίς άδιάλυτες πυριτικές ένώσεις σχηματίζεται πυριτικό νάτριο, Na_2SiO_3 πού διαλύεται στό νερό.

"Ετοι κατά τή σύνταξη π.χ. τοῦ πυριτικοῦ άργιλου πραγματοποιείται ή άντιδραση:



"Η θέρμανση παρατείνεται λίγο, περίπου 15', άπό τότε πού θά σταματήσουν νά έκλυονται φυσαλλίδες (διοξείδιο τοῦ άνθρακα) καί θά ήρεμήσει τελείως τό τήγμα. "Όταν ψυχθεῖ τελείως τό χωνευτήριο τοποθετείται μέσα σέ ποτήρι ζέσεως, καλύπτεται μέ βραστό νερό καί θερμαίνεται σέ άτμολουτρο, έως ότου διαμερισθεῖ ο πλακούντας τοῦ τήγματος³.

Κατόπιν βγάζομε τό χωνευτήριο, δξινίζομε τό περιεχόμενο τοῦ ποτηριοῦ μέ πυκνό ύδροχλωρικό ίδεύ, τό έξατμιζόμεν στό άτμολουτρο μέχρι ξηροῦ, διαβρέχομε τό ύπολειμμα τῆς έξατμίσεως καθώς είναι θερμό, μέ πυκνό ύδροχλωρικό ίδεύ καί τό άραιώνομε μέχρι περίπου 100 ml μέ θερμό νερό. Μέ τή διεργασία αύτή τό μέν πυριτικό νάτριο σχηματίζει άδιάλυτο πυριτικό ίδεύ, H_2SiO_3 , καί τά ίπολοιπα συστατικά διαλυτές χλωριούχες ένώσεις. "Ετοι, μετά τήν άπομάκρυνση τοῦ άδιάλυτου

1. 'Αντί τοῦ άνθρακικοῦ νατρίου χρησιμοποιούμε μίγμα ίσων μοριογράμμων άνθρακικοῦ νατρίου άνυδρου καί άνθρακικοῦ καλίου [Na_2CO_3 + K_2CO_3] μέ τό δνομα «άνθρακικό καλιονάτριο», γιατί τό μίγμα αύτό λειώνει πιό εύκολα άπό δι, τι κάθε συστατικό του χωριστά.
2. Κατά τή θέρμανση όργανων άπό πλατίνα πρέπει νά λαμβάνομε πάντοτε ύπόψη δτι ή πλατίνα σχηματίζει, δταν είναι διάπυρη, εύκολα κράματα μέ άλλα μέταλλα, καθώς καί μέ τό διάπυρο άνθρακα, όπότε λειώνει εύκολα. Συνεπώς ποτέ δέν πρέπει νά θερμαίνομε τά σκεύη αύτά μέ αιθαλίζουσα φλόγα, άλλα πάντοτε μέ άχρωμη ίδεισιωτική φλόγα. 'Εξάλλου πρέπει νά τονισθεῖ δτι ή πλατίνα προσβάλλεται άπό τά λειωμένα καυστικά άλκαλια καί τίς θειούχες ένώσεις.
3. Κατά τήν κατεργασία μέ τό νερό, προσμίξεις τοῦ ύλικοῦ άπό βαρέα μέταλλα σχηματίζουν άνθρακικές ή βασικές άνθρακικές ένώσεις άδιάλυτες στό νερό.

πυριτικού όξεος (πού γίνεται μέ διήθηση), έκτελείται ή άνάλυση στό διήθημα, δημιουργείται ή δημιουργείται η περιγραφή (παράγρ. 16.2).

Σημείωση. Κατά τίς διαλυτοποιήσεις γενικά είναι περιττή ή άνιχνευση τών ιόντων τών άντιδραστηρίων διαλυτοποιήσεως, ή όποια βεβαίως θά είναι πάντα θετική. Γιά τήν άνιχνευσή τους σέ ένα ύλικό γίνεται ή διαλυτοποιήση του μέ δλλο άντιδραστήριο.

γ) Διαλυτοποίηση δέξιειδίων πού είναι άδιάλυτα σέ δέξια.

Από τά δέξιειδια αύτά τό δέξιειδιο τοῦ άργυρίου, Ag_2O καί δλλα τά δρυκτά, τών όποιων αύτό άποτελεί βασικό συστατικό (ό βωξίτης κλπ.)¹, διαλυτοποιούνται ως έξης: Συντήκομε 0,3 ώς 0,5 g σκόνη άπ' αύτά, μέσα σέ χωνευτήριο άπό πλατίνα ή πορσελάνη, μέ δξινο θειικό κάλιο έξαπλάσιου ώς άκταπλάσιου βάρους, KHSO_4 (ή καί πυροθειικό κάλιο, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, τό όποιο δρᾶ άκριβώς κατά τόν ίδιο τρόπο).

Κατά τή σύντηξη αύτών σχηματίζεται άπό τό δέξιειδιο τοῦ άργυρίου διαλυτό θειικό άργυρίο κατά τήν άντιδραση:



Τό μίγμα λειώνει εύκολα δταν θερμανθεί μέ μικρή δέξιειδωτική φλόγα Bunsen σέ δσο γίνεται πιό μικρή θερμοκρασία. Ή σιγανή αύτή θέρμανση παρατείνεται, ξως δτου τό ρευστό τήγμα στό χωνευτήριο καταστεί τελείως διαυγές. "Οταν ψυχθεί τελείως διαλύσιμε τό τήγμα θερμαίνοντάς το μαζύ μέ 50 ώς 100 ml άραιο θειικό όξυ (2N) καί κατεργαζόμαστε τό περιεχόμενο τοῦ χωνευτηρίου μέ τόν ίδιο τρόπο δημιουργείται τό διαλυτοποιήσεως τών πυριτικών ένώσεων [παράγρ. 18.3(β)]. "Αν μετά τή διάλυση τοῦ τήγματος στό δέξιο παραπρηθεί λευκό ίζημα, πού δφεύλεται σέ προσμίξεις πυριτικού δέξιος, τό δηθούμε καί στό διήθημα έκτελούμε τήν άνάλυση γιά τήν άνιχνευση τών ιόντων (παράγρ. 16.2).

Σημείωση 1. Η άνιχνευση τοῦ δέξιειδίου τοῦ άργυρίου καί τών ένώσεών του γίνεται μέ σύντηξη έλαχιστου μέρους σκόνης αύτοῦ μαζύ μέ μικρή ποσότητα σόδας καί σταγόνες διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου, όπότε σχηματίζεται τό κυανό τοῦ Thenard (πίνακας 16.5.5 καί 16.5.6 σημ. 4).

Σημείωση 2. Αντίθετα άπό τή σύντηξη μέ σόδα ή σόδα καί νίτρο, δημιουργείται τό άλκαλικό περιβάλλον (λόγω τής σόδας), ή σύντηξη μέ δξινο θειικό κάλιο ή πυροθειικό κάλιο δημιουργεί περιβάλλον δξινο λόγω τοῦ τριοξειδίου τοῦ θείου, SO_3 , άνυδρίτη τοῦ θειικού δέξιος πού έκλυεται.



Στό δξινο αύτό περιβάλλον τό πυριτικό δέξιο πού τυχόν περιέχεται ως πρόσμιξη δέν διαλύεται (άντίθετα άπό τήν άλκαλική σύντηξη), άλλα άποβάλλεται καθαρό ώς λευκό ίζημα καί γιαυτό τό τήγμα αύτής τής συντήξεως δέν είναι διαυγές.

1. Έπιστης καί τό δέξιειδιο τοῦ τιτανίου, TiO_2 , καθώς καί τά πυρωμένα δέξιειδια σιδήρου, κοβαλτίου καί νικελίου, τά όποια δέν διαλύονται σέ δέξια, διαλυτοποιούνται μέ τόν ίδιο άκριβώς τρόπο.

Σημείωση 3. Τό δέξιοδιο τοῦ χρωμίου Cr_2O_3 , καὶ τό δρυκτό χρωμίτης, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, τά όποια ἀνίχνεύονται πυροχημικῶς [παράγρ. 17.4(β)], διαλυτοποιούνται μέ σύντηξη μαζύ μέ σόδα καὶ νίτρο μέσα σέ χωνευτήριο ἀπό πλατίνα (ή καὶ νικέλιο), ὥποτε τό δέξιοδιο τοῦ χρωμίου δέξιοδινται ἀπό τό νίτρο, KNO_3 , πρός χρωμικό νάτριο, Na_2CrO_4 , διαλυτό στό νερό κατά τήν ἀντίδραση (διαλυτοποιήσεως τοῦ χρωμίτη).



‘Η δλη τεχνική καὶ διαδικασία τῆς συντήξεως ἀκολουθεῖ τόν τρόπο διαλυτοποιήσεως τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων, μέ τήν παρατήρηση δτι στό τελικό διάλυμα δέν ἀναμένεται ἀνίχνευση κατιόντων χρωμίου Cr^{3+} , ἀλλά τῶν χρωμικῶν ἀνιόντων, τά όποια μετά τήν δέξινση μετατρέπονται σέ διχρωμικά ἀνιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Σημείωση 4. Τό διοξείδιο τοῦ κασσιτέρου, SnO_2 , καὶ τό ἀντίστοιχο δρυκτό, ὁ κασσιτερίτης, διαλυτοποιούνται μέ σύντηξη μαζύ μέ σόδα καὶ θειο, ὥποτε σχηματίζεται διαλυτό θειοκασσιτερικό νάτριο. Τό τήγμα ὑφίστανται κατεργασία μέ θερμό νερό καὶ κατόπιν διηθεῖται. Τό διήθημα τό ἀναλύομε γιά τά κατιόντα τοῦ Β' μέρους, 2ης ομάδας (πίνακας 16.5.4), ἐνώ τό ίζημα διαλύομε σέ ἀραιό νιτρικό δέν καὶ τό ὑποβάλλομε σέ κανονική πορεία ἀναλύσεως.

δ) Διαλυτοποίηση ἀλλων διαλύτων ἐνώσεων.

Τό θειικό βάριο, BaSO_4 , καὶ τό ἀντίστοιχο δρυκτό, ή βαρυτίνη ή βαρυτίτης, διαλυτοποιεῖται¹ μέ σύντηξη μαζύ μέ σόδα μέσα σέ χωνευτήριο ἀπό πλατίνα μέ τόν ίδιο ἀκριβῶν τρόπο, δπως οἱ πυριτικές ἐνώσεις [παράγρ. 18.3(β)]. Μέ μόνη διαφορά δτι μετά τήν κατεργασία τοῦ τήγματος μέ θερμό νερό καὶ πρίν ἀπό τήν δέξινση τό προϊόν τῆς συντήξεως τό διηθοῦμε καὶ τό μέν ίζημα τό διαλύομε χωριστά σέ ύδροχλωρικό δέν (2N), καὶ ἀνίχνεύομε τά κατιόντα στό διάλυμα, τό δέ διήθημα ἀφοῦ τό δέξινσομε τό χρησιμοποιούμε γιά τήν ἀνίχνευση τῶν ἀνιόντων.

Οι ἀλογονούχες ἐνώσεις τοῦ ἀργύρου διαλυτοποιούνται μέ θέρμανση μαζύ μέ ἀραιό θειικό δέν δπου ἔχομε τοποθετήσει καὶ ράβδο ἀπό ψευδάργυρο, ὥποτε καὶ ἀνάγονται πρός μεταλλικό ἀργυρο κατά τήν ἀντίδραση:



‘Αφοῦ ἀφαιρέσομε τή ράβδο πού δέν διαλύθηκε διηθοῦμε τό προϊόν καὶ στό διήθημα ἀνίχνεύομε τά ἀνιόντα, ἐνώ τό ίζημα τό διαλύομε σέ νιτρικό δέν ἀραιό (2N) καὶ στό διάλυμα πού δημιουργεῖται ἀνίχνεύομε τά κατιόντα ἐκτός ἀπό τόν ψευδάργυρο πού προσθέσαμε.

Οι κυανούχοι ἐνώσεις πού δέν διαλύονται στά δέξα καθώς καὶ οἱ φθοριοπυριτικές² διαλυτοποιούνται σέ ἀπαγωγό πού λειτουργεῖ καλά θερμαίνοντάς τες μαζύ μέ πικνό θειικό δέν (ε.β. 1,84) μέσα σέ χωνευτήριο ἀπό πλατίνα. ‘Εται διασπώνται οἱ ἀδιάλυτες ἐνώσεις καὶ σχηματίζονται ἀφ’ ἐνός μέν θειικά ἀλατα, ἀφ’ ἔτερου δέ ἐκλύονται τά ἀντίστοιχα δέξα καὶ ἐνώσεις ππητικές, οι όποιες μέ τή θέρμανση ἀπομακρύνονται, δπως φαίνεται ἀπό τίς ἔξης ἀντιδράσεις:



-
1. Μέ τόν ίδιο τρόπο διαλυτοποιούνται καὶ οἱ λοιπές ἀδιάλυτες θειικές ἐνώσεις.
 2. Μέ τόν ίδιο τρόπο διαλυτοποιούνται καὶ οἱ φθοριούχες ἐνώσεις, παρόλο δτι διαλύονται σέ δέξα, γιατί ἔτσι ἐκδιώκεται ἀπό τό διάλυμα τό ύδροφθόριο, τό όποιο ώς γνωστό προσβάλλει τό γυαλί τῶν χημικῶν ὀργάνων (παράγρ. 2.2)

Τό άδιάλυτο θειικό βάριο, πού σχηματίζεται στήν τελευταία περίπτωση, διαλυτοποιείται όπως περιγράφεται στήν παράγραφο 18.3(δ).

Τέλος τό άνθρακοπυρίτιο, SiC, και οι λοιπές πυριτιούχες ένώσεις δρισμένων μετάλλων διαλυτοποιούνται μέ σύντηξη μαζύ με ύδροξείδιο τού καλίου ή νατρίου σε χωνευτήριο άπό άργυρο, όπότε σχηματίζονται ένώσεις διαλυτές στό νερό κατά τήν άντιδραση:



18.4 Διαλυτοποίηση μετάλλων καί κραμάτων.

Κατά κανόνα, ή διαλυτοποίηση τῶν μετάλλων καί τῶν κραμάτων ἐπιτυγχάνεται μέ τήν ἑπίδραση ὁξέων.

Παρακάτω ἀναφέρεται χωριστά ή ἑπίδραση καθενός ἀπό τά κυριότερα ὁξέα στά μέταλλα καί κράματα.

a) Ἐπίδραση ὁξέων στά μέταλλα.

1. Ὕδροχλωρικοῦ ὁξέος:

Ἐπειδή τό ύδροχλωρικό ὁξύ δρᾶ στά μέταλλα μέ τά κατιόντα ύδρογόνου, H^+ , τά όποια περιέχει, διαλύει δλα τά μέταλλα, τά όποια βρίσκονται πρός τά ἀριστερά τοῦ ύδρογόνου στήν ἡλεκτροχημική σειρά τῶν κατιόντων (πίνακας 18.4.1) ἐνῶ συγχρόνως ἐκλύεται ύδρογόνο καί σχηματίζονται ἀντίστοιχα χλωριοῦχα ἄλατα. Ἀντιθέτως, δέν διαλύει τά μέταλλα πού βρίσκονται πρός τά δεξιά τοῦ ύδρογόνου. Ἐπειδή κατά τή διάλυση ἐκλύεται ύδρογόνο «ἐν τῷ γεννᾶσθαι» σῶμα κατεξοχή ἀναγωγικό, τά μεταλλοκατιόντα, τά όποια σχηματίζονται κατ' αὐτή ἔχουν τή μικρότερη δυνατή ὁξειδωτική βαθμίδα (σθένος).



ΠΙΝΑΚΑΣ 18.4.1.
Ἡλεκτροχημική σειρά κατιόντων.

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, As, Cu, Ag, Hg, Pt, Au.

2. Θειικοῦ ὁξέος:

Τό δέν αύτό, δταν είναι ἀραιό, δρᾶ στά μέταλλα μέ τά κατιόντα τοῦ ύδρογόνου καί ἐπομένως συμπεριφέρεται όπως τό ύδροχλωρικό ὁξύ (βλ. παραπάνω). ἐκτός βέβαια από τήν ἑπίδρασή του στό μόλυβδο, ό όποιος δέν διαλύεται, γιατί ὁ θειικός μόλυβδος πού σχηματίζεται στήν ἐπιφάνεια, ἐπειδή είναι ἀδιάλυτος, προστατεύει τό μέταλλο ἀπό μεγαλύτερη προσβολή ἀπό τό δέν. "Οταν δμως είναι πυκνό διαλύει μέ βρασμό ἀκόμη καί τό χαλκό, τόν ἀργυρο, τόν ύδραργυρο, καί τό ἀντιμόνιο ἐνῶ συγχρόνως ἐκλύεται διοξείδιο τοῦ θείου SO_2 . Αύτό ἐξηγείται, γιατί στήν περίπτωση αύτή δειδώνει στήν ἀρχή τά μέταλλα καί τά δειδία τους πού σχηματίζονται ἐνδιαμέσως, ἀντίθετα ἀπό τά ίδια τά μέταλλα, διαλύονται στήν περίσσεια τοῦ δένος

καὶ σχηματίζουν θεικά ἄλατα, δπως π.χ.



Παρατήρηση ἐνδιαφέρουσα γιά τὴν ποσοτική ἀνάλυση κραμάτων: ὁ κασσίτερος διαλυόμενος στὸ πυκνό θεικό ὁξύ ἐν θερμῷ σχηματίζει $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, καὶ τὸ ἀντιμόνιο μέ τίς ίδιες συνθήκες $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$. Ἐπίσης ὁ μόλυβδος διαλύεται μέ τίς ίδιες συνθήκες, καὶ σχηματίζει ὁξίνο θεικό ἄλας $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, τὸ δποῖο μέ ἀραιώση σχηματίζει ἀδιάλυτο λευκό ίζημα ἀπό PbSO_4 .

3. Νιτρικοῦ ὀξέος:

Τὸ ὁξύ αὐτό, τὸ δποῖο εἶναι ἔντονο ὀξειδωτικό σῶμα, προσβάλλει δλα τὰ μέταλλα, πλήν τῶν εύγενῶν καὶ σχηματίζει ἀντίστοιχα νιτρικά ἄλατα, ἐκτός ἀπό τὸν κασσίτερο, ἀντιμόνιο, καὶ ἀρσενικό, τὰ δποῖα δταν ὀξειδωθοῦν σχηματίζουν ἀντίστοιχα ἀδιάλυτο λευκό μετακαστερικό ὁξύ, H_2SnO_3 , ἀδιάλυτο λευκό μετααντιμονικό ὁξύ, HSbO_3 , καὶ διαλυτό ἀρσενικό ὁξύ, H_3AsO_4 . Ἡ ἐπίδραση τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος στὰ μέταλλα συνοδεύεται συνήθως μέ ἔκλυση νιτρωδῶν ἀτμῶν (NO ἢ NO_2).

Σημείωση. Ὁρισμένα μέταλλα, δπως τὸ χρώμιο, ο σίδηρος καὶ τὸ ἀργύριο, δταν εἶναι καθαρά, δὲν προσβάλλονται ἀπό τὸ πυκνό νιτρικό ὁξύ, γιατί καθίστανται παθητικά (βλ. Χημεία).

β) Προδοκιμασία καὶ διαλυτοποίηση μετάλλων καὶ κραμάτων.

Ἡ προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως τῶν μετάλλων καὶ τῶν κραμάτων γίνεται, κατά τὸ γενικό τρόπο [παράγρ. 18.1(β)], μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα φυσικά παραλείπομε τὴν προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως σέ νερό. Συνηθέστερα δμως χρησιμοποιεῖται ώς διαλυτικό μέσο τὸ νιτρικό ὁξύ καὶ ίδιως τὸ πυκνό, γιατί, δπως ἀναφέραμε, προσβάλλει καὶ διαλύει δλα σχεδόν τὰ μέταλλα. Ἀν δμως, ἡ διαλυτοποίηση δέν ἐπιτευχθεῖ πλήρως, ἡ ἐργασία γίνεται ώς ἔξῆς:

“Αν κατά τὴν ἐπίδραση πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἀπομείνει ἀδιάλυτο ύπόλειμμα, τότε θά συμβαίνει ἔνα ἀπό τὰ ἔξῆς δύο:

α) “Αν ἔχει μεταλλική ύφη, μπορεῖ νά ἀποτελεῖται ἀπό χρυσό, Αu, λευκόχρυσο (πλατίνα), Pt, ἢ καὶ βόριο, B. ’Απ’ αὐτά ὁ χρυσός καὶ ἡ πλατίνα διαλύονται σέ βασιλικό νερό ἐνῶ τὸ βόριο, τὸ δποῖο εἶναι ἀδιάλυτο σ’ αὐτό, διαλυτοποιεῖται μέ σύντηξη μαζύ μέ ὑδροξείδιο τοῦ νατρίου.

β) “Αν ἀποτελεῖται ἀπό λευκό ίζημα, μπορεῖ αὐτό νά ὀφείλεται σέ μετακαστερικό ἡ μετααντιμονικό ὁξύ (ἢ καὶ στά δύο), τὰ δποῖα εἶναι προϊόντα τῆς ἐπιδράσεως τοῦ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος σέ κασσίτερο ἢ ἀντιμόνιο ἀντίστοιχα. Τότε τὸ λευκό ίζημα διαλυτοποιεῖται μέ σύντηξη μαζύ μέ σόδα καὶ θείο [παράγρ. 18.3(γ), σημ. 4].

Κατά τὴν ἀνάλυση κραμάτων καὶ ίδιως χαλύβων πρεπει νά λαμβάνομε ύπόψη ὅτι ἐκτός ἀπό τὰ μέταλλα ύπεισέρχονται ώς συστατικά τῶν κραμάτων, σέ μικρά ἢ πολύ μικρά ποσοστά, καὶ ὄρισμένα στερεά ἀμέταλλα στοιχεία, δπως ὁ ἀνθρακας C, τὸ πυρίτιο, Si, ὁ φωσφόρος, P, καὶ τὸ θείο S.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΝΑΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

“Η ποσοτική άναλυση περιλαμβάνει τούς τρόπους, μέ τούς όποίους μποροῦμε νά καθορίσομε τήν περιεκτικότητα τῶν συστατικῶν ένός ύλικοῦ.

“Υπάρχουν πολλές μέθοδοι γιά τόν ποσοτικό προσδιορισμό κάθε συστατικοῦ. Ή έπιλογή δημως τῆς κατάλληλης γιά κάθε περίπτωση έξαρτάται άπο πολλούς σχετικά παράγοντες. Τέτοιοι παράγοντες είναι: ή περιεκτικότητα τοῦ ύλικοῦ ώς πρός τό συστατικό πού θέλομε νά προσδιορίσομε (δηλαδή ἀν τό συστατικό αύτό βρίσκεται σέ μεγάλη ή μικρή άναλογία σέ ένα ύλικό ή άκόμη και σέ έλαχιστο ποσοστό)· ή χημική σύσταση τοῦ ύπολοιπου μέρους τοῦ ύλικοῦ· ή άκριβεια τῆς μεθόδου· ή χρόνος πού χρειαζόμαστε γιά κάθε μέθοδο· τά δργανα καί οί συσκευές πού διαθέτομε κλπ.

“Η περιεκτικότητα τῶν διαφόρων συστατικῶν κατά τίς χημικές άναλύσεις έκφραζεται συνήθως ἐπί τοῖς ἑκατό (%) κατά βάρος τοῦ έξεταζόμενου ύλικοῦ. “Οταν ή περιεκτικότητα είναι πολύ μικρότερη άπο 1% τά άποτελέσματα έκφραζονται ἐπί τοῖς χιλίοις (%) καί δταν είναι άκόμη μικρότερη, σέ μέρη άνα έκατομμύριο, τά όποια συμβολίζονται μέ τό p.p.m. (parts per million). Π.χ. περιεκτικότητα 35 p.p.m. ένός συστατικοῦ σημαίνει δτι σέ ένα έκατομμύριο μερῶν βάρους (π.χ. g) τοῦ ύλικοῦ περιέχονται 35 g τοῦ συστατικοῦ. Στά διαλύματα, καί ίδιως τά άραιά, ή περιεκτικότητα έκφραζεται συνήθως σέ βάρος περιεχόμενου συστατικοῦ κατ' δγκο διαλύματος, δηλαδή g, άνα λίτρο ή καί mg άνα λίτρο (παράγρ. 9.1).

Τά συστατικά πού προσδιορίζονται άπο τή χημική άναλυση στά άποτελέσματα έκφραζονται:

α) ‘Ως πλήρεις ένώσεις ή στοιχεῖα, ἀν περιέχονται μέ τή μορφή αύτή στό έξεταζόμενο ύλικό, π.χ. σέ διάλυμα ζαχάρου τό άποτέλεσμα έκφραζεται σέ ζάχαρο %, ένω στήν περίπτωση κραμάτων έκφραζεται μέ τά περιεχόμενα στοιχεῖα· π.χ. τοῦ όρείχαλκου έκφραζεται σέ χαλκό, Cu % καί ψευδάργυρο Zn %.

β) ‘Ως στοιχεῖα, δταν πρόκειται γιά ένώσεις μετάλλων καί άμετάλλων, π.χ. στό γαληνίτη. δρυκτό μέ βάση τό θειούχο μόλυβδο, PbS. έκφραζεται σέ Pb % καί S %.

γ) ‘Ως δξείδια μετάλλων καί δξείδια άμετάλλων, δταν πρόκειται γιά ένώσεις (άλατων) δξυγονούχων, π.χ. στό δολομίτη, δρυτκό μέ βάση τό άνθρακικό άσβεστο καί άνθρακικό μαγνήσιο CaCO₃.MgCO₃ τά άποτελέσματα έκφραζονται σέ δξείδιο τοῦ άσβεστου CaO % δξείδιο τοῦ μαγνησίου MgO % καί διοξείδιο τοῦ άνθρακα, CO₂ %.

“Η άκριβεια τῶν προσδιορισμῶν, ή όποία έπιτυγχάνεται κατά τίς ποσοτικές άναλύσεις, δέν είναι πάντοτε ή ίδια γιά δλα τά συστατικά· ἐπίσης είναι διαφορετική

άκομη καί γιά τό ίδιο συστατικό, δταν ό προσδιορισμός γίνεται μέ διαφορετικές μεθόδους. 'Η άκριβεια τών προσδιορισμών γενικώς έξαρτάται καί άπό τήν περιεκτικότητα τών συστατικών καί άπό τίς μεθόδους πού χρησιμοποιούνται. Συνήθως, χωρίς αύτό νά είναι άπόλυτο, μέθοδοι πού ύστερούν σέ ταχύτητα παρουσιάζουν μεγαλύτερη άκριβεια προσδιορισμού άπό άλλες μεθόδους πιό γρήγορες. Πρέπει νά σημειωθεί δτι τό σφάλμα ένός προσδιορισμού, δηλαδή ή άποκλισι τής προσδιοριζόμενης περιεκτικότητας από τή σωστή τιμή της όφειλεται σέ αίτια πού προέρχονται άπό δύο πηγές. 'Η μία πηγή σφαλμάτων είναι άναπόφευκτη γιατί έξαρτάται άπό συνθήκες πού δέν μπορούμε νά ρυθμίσουμε, δπως είναι ή έστω καί έλάχιστη διαλυτότητα τών ίζημάτων, ή άκριβεια ζυγίσεως τών σωμάτων, καθώς έπισης ή άκριβεια μέ τήν όποια γίνεται ό καθορισμός τού δγκου τών διαλυμάτων καί διάφορα άλλα άνάλογα αίτια. 'Η άλλη πηγή σφαλμάτων όφειλεται σέ αίτια, τά όποια άφορούν αύτόν πού έκτελει τή χημική άναλυση, χωρίς νά περιλαμβάνομε δσα όφειλονται σέ κακή έκτελεση τής άναλυσεως. "Ετσι π.χ. δύο διάφορα πρόσωπα είναι δυνατόν νά θεωρήσουν διαφορετικό τό τέλος μιάς μετρήσεως, ή όποια άναγνωρίζεται άπό τή μεταβολή τού χρώματος ένός διαλύματος, γιατί ή μεταβολή αύτή τού χρώματος είναι δυνατόν νά έμφανιζεται διαφορετική σέ κάθε παρατηρητή. Πάντως τά σφάλματα τής δεύτερης πηγής είναι δυνατόν νά περιορισθούν στό έλάχιστο μέ τούς κατάλληλους κάθε φορά τρόπους.

'Η άκριβεια ένός προσδιορισμού καθορίζεται άπό τό σφάλμα τού προσδιορισμού, τό όποιο έκφραζεται μέ τήν άποκλιση τού άποτελεσμάτος τής άναλυσεως άπό τήν πραγματική περιεκτικότητα τού συστατικού. "Ετσι, δν ή πραγματική περιεκτικότητα ένός συστατικού είναι α %, ένω άπό τήν άναλυση βρεθεί β %, ή διαφορά (α-β) % δείχνει τό άπόλυτο σφάλμα τού προσδιορισμού. Μερικές φορές άναφέρεται καί τό σχετικό σφάλμα, τό όποιο είναι υπολογισμένο στ 100 μέρη τού προσδιοριζόμενου συστατικού,

$$\text{δηλαδή ίσούται μέ } \frac{(\alpha - \beta)}{\alpha} \cdot 100.$$

"Ετοι δν ή πραγματική περιεκτικότητα ένός συστατικού είναι 10 % καί βρεθεί άπό τή μέτρηση δτι είναι 9,80 %, τό άπόλυτο σφάλμα τής μετρήσεως είναι 10,00 — 9,80 = 0,20 % καί τό σχετικό σφάλμα

$$\frac{10,00 - 9,80}{10,00} \times 100 = 2 \text{ %.}$$

Αύτό σημαίνει δτι σέ κάθε 100 μέρη βάρους τού προσδιοριζόμενου συστατικού ό προσδιορισμός του γίνεται μέ σφάλμα 2 μερών βάρους.

'Η εύρεση τού σφαλμάτος μιάς μεθόδου προσδιορισμού γίνεται μέ τήν έπαναληψη πολλές φορές τής άναλυσεως μέ τήν ίδια μέθοδο καί σύγκριση τών άποτελεσμάτων πρός τήν πραγματική τιμή τής περιεκτικότητας. "Ετσι μέ τή σύγκριση αύτή καθορίζεται ή μέγιστη δυνατή διακύμανση άπό τήν πραγματική τιμή. "Αν ή διακύμανση αύτή είναι πάνω άπό τήν πραγματική τιμή παριστάνεται ώς θετική καί συμβολίζεται μέ τό + (σύν), δν δμως είναι κατώτερη παριστάνεται ώς άρνητική καί συμβολίζεται μέ τό — (πλήν). Π.χ. άπόλυτο σφάλμα ± 0,15 % σημαίνει δτι οι προσδιοριζόμενες τιμές μπορεί νά είναι τό πολύ άνώτερες ή κατώτερες άπό τήν άπόλυτη τιμή τής πραγματικής περιεκτικότητας κατά 0,15 %.

'Ανάλογα μέ τό βασικό τρόπο, μέ τόν όποιο προσδιορίζονται τά συστατικά ένός σώματος μέ τήν ποσοτική άναλυση, διακρίνομε τίς μεθόδους κυρίως στίς έξης

μεγάλες κατηγορίες:

- 1) Στούς σταθμικούς προσδιορισμούς.
- 2) Στούς δύγκωμετρικούς προσδιορισμούς.
- 3) Σέ προσδιορισμούς τής χημικής συστάσεως πού βασίζονται σε φυσικές μεθόδους.

Τά άντιδραστήρια πού χρησιμοποιούνται γιά τίς ποσοτικές άναλύσεις πρέπει νά είναι άπολύτως καθαρά.

Στό έμποριο ύπαρχουν τριών κατηγοριών άντιδραστήρια άπό άπόψεως καθαρότητας:

- 1) Τά άπλως καθαρά, τά όποια είναι και τά φθηνότερα.
- 2) Τά φαρμακευτικῶς καθαρά, καθαρότερα άπό τά προηγούμενα, γιατί ή περιεκτικότητά τους σε προσμείξεις δέν πρέπει νά ύπερβαίνει όρισμένα δρια, τά όποια καθορίζει ή χρήση τους γιά φαρμακευτικούς σκοπούς.
- 3) Τά άντιδραστήρια γιά άναλύσεις, τά όποια είναι και τά καθαρότερα και άκριβότερα άπό δλα και είναι κατάλληλα γιά τίς ποσοτικές άναλύσεις.

Κάθε φιάλη τών άντιδραστηρίων αύτών φέρει τά διακριτικά «p.a», δάρχικά τών λέξεων, ή δλόκληρες τίς λέξεις Pro Analysi, ή και «AR», δάρχικά τών λέξεων Analytical Reagent, άκόμη δέ και πλήρη πίνακα τής ποσοτικής περιεκτικότητας δλων τών προσμείξεων τού άντιδραστηρίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ

ΣΤΑΘΜΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

20.1 Γενικά.

Στούς σταθμικούς προσδιορισμούς κατατάσσονται οι μέθοδοι άναλύσεως, στίς οποίες τά συστατικά τών έξεταζομένων σωμάτων προσδιορίζονται στό τελικό στάδιο τής άναλύσεως μέ ζύγισμα.

Σέ γενικές γραμμές σέ ένα σταθμικό προσδιορισμό γίνονται οι έξης διεργασίες: καταβύθιση ένός συστατικού άπό ένα διάλυμα μέ τή μορφή άδιάλυτου ίζηματος· άπομάκρυνση τοῦ ίζηματος άπό τά ύπολοιπα ιόντα τοῦ διαλύματος μέ διήθηση· μετατροπή τοῦ ίζηματος σέ σταθερή ένωση, ἀν δέν είναι, καί τέλος τό ζύγισμα αύτῆς. Ἀπό τή χημική σύσταση τής ένώσεως πού ζυγίζομε καί άπό τό βάρος της ύπολογίζομε τό προσδιοριζόμενο συστατικό. Ἐπίσης σταθμικοί είναι καί μερικοί άλλοι προσδιορισμοί πού βασίζονται μόνο σέ μεταβολή τοῦ βάρους τών ύλικών, μετά άπό δρισμένες κατεργασίες, δημος π.χ. είναι ή ξήρανση, ή πύρωση κ.ἄ.

Γιαυτό πρίν έφαρμόσομε τίς διεργασίες αύτές γιά νά άναλύσομε ένα ύλικό στερεό, πρέπει πρώτα νά τό διαλύσομε. Ἡ διάλυση γίνεται μέ τά ίδια μέσα δημος καί στήν ποιοτική άναλυση (παράγρ. 18.1 καί 18.2), παίρνοντας δημος δλες τίς άπαραιτητες προφυλάξεις γιά νά άποφύγομε σφάλματα άπό άπωλειες ή καί άπό άτελή διαλυτοποίηση.

Γιά νά χρησιμοποιήσομε ένα άντιδραστήριο γιά τήν καταβύθιση ένός συστατικού πρέπει νά είμεθα βέβαιοι δτι μέ τό άντιδραστήριο αύτό κανένα άλλο άπό τά συστατικά τοῦ διαλύματος δέν καταβυθίζεται. Ἐπομένως γιά νά διαλέξομε τήν κατάλληλη μέθοδο τόσο στούς σταθμικούς προσδιορισμούς δσο καί γενικότερα σέ δλες τίς ποσοτικές άναλύσεις είναι **ἀναγκαῖο νά γνωρίζομε τήν ἀκριβή ποιοτική σύσταση τοῦ έξεταζόμενου ύλικου**· βάσει τής συστάσεως καθορίζομε τόν τρόπο τής προετοιμασίας τοῦ διαλύματος γιά τήν καταβύθιση καί τόν προσδιορισμό τοῦ συστατικού. Π.χ. άπομακρύνομε δρισμένα συστατικά, τά οποία παρεμποδίζουν τήν καταβύθιση τοῦ συστατικού ή καταβυθίζονται μαζί του.

Ωστε πρίν άπό τήν ποσοτική άναλυση ένός ύλικου πρέπει νά προηγηθεὶ ἀπαραιτήτως ή ποιοτική άναλυσή του. Ἐπειδή δημος τά περισσότερα άπό τά συνήθη ύλικά έχουν γνωστή ποιοτική σύσταση, ένω διαφέρει ή περιεκτικότητά τους, θ τρόπος τοῦ ποσοτικού προσδιορισμοῦ τών συστατικών τους περιγράφεται στά διάφορα βιβλία χημικῆς άναλύσεως, μέ σχετικές λεπτομέρειες, δημος π.χ. γιά τή χημική άναλυση ταιμέντου, διαφόρων κραμάτων, μεταλλευμάτων, λιπασμάτων, τροφίμων, καυσίμων, λιπαντικών κ.ἄ.

Στό βιβλίο αύτό θά περιγράψουμε διπό τούς σταθμικούς προσδιορισμούς και διπό τίς ύπολοιπες μεθόδους προσδιορισμού λεπτομερώς χαρακτηριστικά παραδείγματα. Τά παραδείγματα θά είναι τέτοια ώστε νά καλύπτουν δλους τούς χειρισμούς, τούς όποιους είναι δυνατόν νά συναντήσει κανείς κατά τήν έφαρμογή τών μεθόδων τής ποσοτικής άναλυσεως. Στήν περίπτωση τών σταθμικών προσδιορισμών θά έξετασμε πρώτα τούς πιό εύκολους διπό τήν άποψη χειρισμών, δπως είναι δι προσδιορισμός τής ύγρασίας ένδις ύλικού ή και δι προσδιορισμός όρισμένων ίδιτων σέ καθαρά διαλύματά τους. "Ετσι μέ τήν έκμαθηση και έξασκηση στούς χειρισμούς αύτούς μπορεί δι άσκούμενος νά έφαρμάσει όποιαδήποτε μέθοδο άναλυσεως ύλικού πού άναφέρεται στή σχετική βιβλιογραφία στό τέλος τού βιβλίου.

20.2 Σταθμικοί προσδιορισμοί πού βασίζονται σέ διαφορά βάρους.

Γιά τή σωστή έκτέλεση τών προσδιορισμών αύτών πρέπει δι άσκούμενος νά έχει ύπ' δψη του δλα δσα άναφέρονται λεπτομερώς στά προηγούμενα Κεφάλαια, γιά τό ζύγισμα και τούς άναλυτικούς ζυγούς (Κεφάλ. 5), γιά τή ξήρανση (Κεφαλ. 8), τή θέρμανση, πύρωση (Κεφάλ. 6). Ειδικότερα στήν ποσοτική άναλυση, δπου άναφέρεται δτι ένα σώμα ζυγίζεται άκριβώς σημαίνει δτι ζυγίζεται σέ άναλυτικό ζυγό μέ άκριβεια $\pm 0,0001$ g.

α) Προσδιορισμός ύγρασίας στερεών ύλικών.

Άρχη: Όρισμένο βάρος στερεού ύλικού τό ξηραίνομε σέ 105° C έως 110° C και προσδιορίζομε τήν έλαττωση τού βάρους του κατά τήν ξήρανση, ή όποια δφείλεται στήν έξατμηση τής ύγρασίας (παράγρ. 8.1) τού ύλικού (μέ τήν προϋπόθεση δτι μέ τή θέρμανση τό ύλικό, πλήν τής ξηράνσεως, δέν παθαίνει καμιά άλλη άλλοιωση).

Έκτέλεση: Ξηραίνομε ένα φιαλίδιο ζυγίσεως (σχ. 2.1β) τοποθετώντας το άνοικτό έπι 1 ώρα περίπου μέσα σέ πυριατήριο σέ θερμοκρασία 105° C έως 110° C, και ύστερα τό άφηνομε σ' ένα ξηραντήρα νά ψυχθεί. Κατόπιν ζυγίζομε τό φιαλίδιο στόν άναλυτικό ζυγό έπακριβώς, στήν άρχη άδειο και ύστερα άφοι τοποθετήσομε σ' αύτό 1 έως 5 g τού ύλικού. Άπο τή διαφορά τών δύο ζυγισμένων βρίσκομε τό άκριβές βάρος τού ύλικού έστω δέ a g. Κατόπιν τοποθετούμε τό φιαλίδιο άνοικτό πάλι, μέσα στό πυριατήριο σέ θερμοκρασία 105° C έως 110° C, δπου τό άφηνομε, μέχρι νά έξατμισθεί τελείως ή ύγρασία τού ύλικού. Μετά τήν ξήρανση μεταφέρομε τό φιαλίδιο άπό τό πυριατήριο στόν ξηραντήρα, τό πωματίζομε και μετά τήν ψύξη τό ξαναζυγίζομε. Ή διαφορά τού βάρους τού φιαλίδιου ζυγίσεως μαζί μέ τό ύλικό μετά τήν ξήρανση άπό τό βάρος τού φιαλίδιου μαζί μέ τό ύλικό πρίν άπό τήν ξήρανση (άφοι τήν έκφρασμε έπι τοῖς έκατό τού άρχικου ύλικού) είναι ή ζητούμενη % ύγρασία αύτού, δηλαδή: άν τό βάρος τού φιαλίδιου μαζί μέ τό ύλικό πρίν άπό τήν ξήρανση είναι β g και μετά τήν ξήρανση είναι γ g, τότε:

$$\text{Υγρασία ύλικού} = \frac{\beta - \gamma}{\alpha} \cdot 100\%.$$

Σημείωση 1. "Αν άφήσουμε τό ύλικό στό πυριατήριο έπι 2 ώρες σέ 105° C έως 110° C είναι συνήθως άρκετό γιά νά ξηραθεί έντελως. Γιά ύλικά δημιουργικά, από τά όποια δύσκολα έξεται ή υγρασία, ή ξηρανση στό πυριατήριο, ή ψύξη και τό ζύγισμα τού φιαλιδίου έπαναλαμβάνεται μέχρι νά βροῦμε σταθερό βάρος. δηλαδή μέχρι δύο διαδοχικά ζυγίσματα τού ύλικού νά παρουσιάζουν τό ίδιο βάρος (ή έλάχιστη διαφορά μεταξύ τους πού νά μήν ύπερβαίνει τό 0,0004 g).

β) Προσδιορισμός άπωλειας μέ πύρωση¹ στερεών ύλικων.

Άρχη: 'Ορισμένο βάρος άπό τό έξεταζόμενο ύλικό, τό ξηραίνομε πρώτα σέ 105° C έως 110° C γιά νά άπομακρυνθεί ή υγρασία (γιατί διαφορετικά στήν άπωλεια πού θά βροῦμε μέ τήν πύρωση θά περιλαμβάνεται και ή υγρασία). Κατόπιν τό θερμαίνομε στήν άρχη σιγανά, στή συνέχεια τό πυρώνομε σέ καμίνι (περίπου 1100° C), και προσδιορίζομε τήν έλάττωση τού βάρους του κατά τήν πύρωση.

Έκτέλεση: Πυρώνομε πρώτα σέ καυστήρα Teclu (σχ. 6.2γ) ένα χωνευτήριο πορσελάνης και δταν ψυχθεί τό ζυγίζομε άκριβώς. Κατόπιν βάζομε μέσα 0,5 έως 1 g (έστω a g) άπό τό ύλικό πού θέλομε νά έξετασομε και τό ζυγίζομε έπακριβώς. Τό ύλικό αύτό τό έχομε ξηράνει προηγουμένως μέσα σέ πυριατήριο σέ 105° C έως 110° C. Θερμαίνομε τό χωνευτήριο στήν άρχη σιγανά μέ μικρή δειδωτική φλόγα Bunsen τήν όποια δημως μεγαλώνομε σιγά-σιγά ώστε ή αύξηση τής θερμοκρασίας νά γίνεται σιγά-σιγά και άμαλά. Αύτό είναι άπαραίητο, γιατί άν ή θέρμανση γίνει άπότομα σέ ψηλή θερμοκρασία θά έχομε άπωλειες άπό τά τυχόν τινάγματα τού ύλικού. 'Αφού τό άφήσομε 10' έως 15' σέ πλήρη δειδωτική φλόγα μεταφέρομε τό χωνευτήριο σέ καμίνι ήλεκτρικό, δημητριό, δημητριό μέ σε θερμοκρασία περίπου 1050° C έως 1100° C ½ τουλάχιστο ώρα. Τό μεταφέρομε κατόπιν σέ ξηραντήρα, τό άφήνομε νά ψυχθεί και μετά τό ζυγίζομε.

'Η διαφορά τού βάρους τού χωνευτηρίου μαζί μέ τό ύλικο μετά τήν πύρωση, άπό τό βάρος πρίν άπό τήν πύρωση, άφού άναχθεί έπι τοῖς έκατό τό βάρος τῆς ούσίας (τῶν a g) παρέχει τήν άπωλεια πού διφείλεται στήν πύρωση: π.χ. άν τό βάρος τού χωνευτηρίου μαζί μέ τό ύλικό πρίν άπό τήν πύρωση είναι β g και μετά τήν πύρωση είναι γ g τότε:

$$\text{άπωλεια τού ύλικού μέ τήν πύρωση} = \frac{\beta - \gamma}{\alpha} \cdot 100\%.$$

Σημείωση 1. 'Επειδή ή άνάπτυξη τής μεγίστης θερμοκρασίας στά ήλεκτρικά καμίνια άπαιτει περίπου ¾ τῆς ώρας, και κατά τό διάστημα αύτό ή θερμοκρασία τους άνερχεται πολύ άμαλά και άργα, είναι δυνατόν νά προσδιορισθεί ή άπωλεια άν τοποθετήσομε τό χωνευτήριο μαζί μέ τό ύλικό πού ξηράναμε χωρίς προθέρμανση σέ ψυχρό ήλεκτρικό καμίνι, τό όποιο κατόπιν τό

1. Οι άλλοιώσεις τῶν σωμάτων κατά τήν πύρωση έχουν περιγραφεί λεπτομερῶς στήν παράγραφο 6.5.

συνδέομε μέ τό ήλεκτρικό ρεύμα. Βεβαίως παραμένει τότε τό χωνευτήριο μέσα στό καμίνι του λάχιστον έπι $\frac{3}{4} + \frac{1}{2} = 1\frac{1}{4}$ ώρα.

Σημείωση 2. 'Υλικά, πού δύσκολα τά έπηρεάζει ή θερμοκρασία κατά τήν πύρωση πρέπει νά πυρώνονται καί νά ζυγίζονται μετά τήν ψύξη έπανειλημμένα μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος [παράγρ. 20.2(a), σημ. 1].

Σημείωση 3. Μέ ανάλογο τρόπο, δχι δημως μέ πύρωση, άλλα μέ θέρμανση σέ χαμηλότερη θερμοκρασία προσδιορίζομε καί τό κρυσταλλικό νερό έννυδρων ένώσεων. Ή κατάλληλη θερμοκρασία είναι καθορισμένη γιά κάθε σώμα άναλογα μέ τό σημείο, στό όποιο διασπάται ή ένυδρη ένωση, καί έξατμίζεται τό κρυσταλλικό νερό.

20.3 Σταθμικοί προσδιορισμοί μέ καταβύθιση.

a) Γενικές δρχές.

"Οπως άναφέραμε (παράγρ. 10.1) μέ τόν τρόπο αύτό μποροῦμε νά άποχωρίσομε άπό ένα διάλυμα ένα ίον καταβυθίζοντάς το σάν άδιάλυτη ένωση. Αύτό τό έπιπτυχάνομε προσθέτοντας σέ μικρή περίσσεια τό κατάλληλο σέ κάθε περίπτωση άντιδραστήριο.

Τό ίζημα πού σχηματίζεται τό διηθοῦμε, τό πλένομε καί συνήθως τό πυρώνομε όπότε μεταβάλλεται, δν δέν έχει γίνει ήδη κατά τήν καταβύθιση, σέ σταθερή ένωση, ή όποια τέλος ζυγίζεται.

Πρέπει νά σημειωθεί δτι συνήθης είναι ή περίπτωση προσδιορισμού μίγματος ίοντων στό διάλυμα. Τότε άφοιν διηθήσομε τό ίζημα ένός ίοντος πού έχει καταβυθίσθει μέ τόν παραπάνω τρόπο, καταβυθίζομε στό διήθημα πού δημιουργήθηκε καί άλλο ίον μέ άλλο άντιδραστήριο. Μετά τή διήθηση καί τού νέου ίζήματος, καταβυθίζομε στό νέο διήθημα άλλο ίον μέ άντιδραστήριο κ.ο.κ.

Τό διάλυμα στό όποιο γίνεται κάθε καταβύθιση, πρέπει νά έχει τό κατάλληλο γιά τήν κάθε περίπτωση περιβάλλον, δσο άφορά τήν άξυπητη ή καί τήν παρουσία άρισμένων άντιδραστηρίων.

Συνήθως τό περιβάλλον αύτό είναι δξινο, έλαφρά συνήθως, τό όποιο δημιουργούμε προσθέτοντας ύδροχλωρικό δξύ. Μερικές φορές άπαιτείται πολύ δξινο περιβάλλον ή άπλως δξινο πού νά άφειλεται σέ άρισμένο δξύ, δπως π.χ. σέ δξικό δξύ.

'Η συγκέντρωση στό διάλυμα τού ίοντος πού θέλομε νά καταβυθίσομε δέν πρέπει νά ύπερβαίνει άρισμένα άρια, γιατί τότε ή τελεία (ποσοτική) πλύση μεγάλου δγκου ίζήματος γίνεται άδύνατη καί δυσχεραίνονται καί οι άλλες διεργασίες.

"Ετοι τό βάρος τών κρυσταλλικών ίζημάτων δέν πρέπει συνήθως νά ύπερβαίνει τά 0,2 έως 0,3 g, ένω τών κολλοειδών δέν πρέπει νά ύπερβαίνει τό 0,1 g.

Στά σχετικά βιβλία¹ δίνονται λεπτομερεῖς όδηγίες γιά κάθε περίπτωση δσο άφορά καί τό περιβάλλον πού είναι κάθε φορά κατάλληλο καί τούς άλλους παράγοντες τής καταβυθίσεως (συγκέντρωση τού ίοντος, άντιδραστήριο, θερμο-

1. Πίνακας βιβλίων αύτοῦ τοῦ είδους άναγράφεται στό τέλος τοῦ παρόντος βιβλίου.

κρασία διαλύματος, ύγρο πλύσεως ίζηματος κ.ά.). Στίς έπόμενες σελίδες αύτοῦ τοῦ βιβλίου άναλύομε λεπτομερώς όρισμένα παραδείγματα (παράγρ. 20.4).

Τελικά άπό τή σταθερή ένωση πού ζυγίζομε ύπολογίζομε τό συστατικό πού θέλομε νά προσδιορίσομε. "Ετσι έάν στό μοριόγραμμο M τής ένώσεως περιέχονται B g άπό τό προσδιορίζόμενο συστατικό, κάθε g τής ένώσεως περιέχει $B/M = a$ g τοῦ συστατικοῦ. Δηλαδή άν πολλαπλασιάσομε τό συντελεστή a έπι τό καθαρό βάρος τῆς ένώσεως παίρνομε τό βάρος σέ g τοῦ συστατικοῦ πού περιέχεται στήν ένωση πού ζυγίσαμε. Τό βάρος αύτό τελικά τό άναγομε έπι τοῖς έκατο βάσει τοῦ βάρους τοῦ ύλικοῦ πού άναλύσαμε.

Παράδειγμα. "Εστω δτι πρέπει νά προσδιορίσομε τό σίδηρο σέ μία ένωσή του. "Όταν διαλύσομε 0,5054 g αύτής τής ένώσεως σέ ύδροχλωρικό όξυ σχηματίζεται διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$, στό όποιο τά κατιόντα σιδήρου, Fe^{3+} , καταβυθίζονται μέ άμμωνία ώς καστανόχρωμο ίζημα άπό ύδροξείδιο τοῦ σιδήρου, $Fe(OH)_3$.

Τό ίζημα αύτό τό διηθοῦμε, τό πυρώνομε καί τελικά τό ζυγίζομε μέ τή μορφή τής σταθερής ένώσεως Fe_2O_3 , καί έστω δτι βρήκαμε πώς ζυγίζει 0,0542 g. 'Επειδή στό μοριόγραμμο τοῦ Fe_2O_3 , δηλαδή σέ 159,68 g (άτομικό βάρος σιδήρου, $Fe = 55,84$ καί όξυγόνου = 16,00) περιέχονται 2 άτομόγραμμα Fe ήτοι $2 \times 55,84 = 111,68$ g. ο συντελεστής a, πού άναφέραμε πρίν, είναι:

$$\frac{111,68}{159,68} = 0,69940.$$

"Άρα στά 0,0542 g Fe_2O_3 περιέχονται $0,0542 \times 0,69940 = 0,03790748$ g σιδήρου. 'Ο σίδηρος αύτός έχει προέλθει άπό τή διάλυση τῶν 0,5054 g άρχικού ύλικού. "Άρα τό ύλικό αύτό περιέχει:

$$\frac{0,03790748 \times 100}{0,5054} = 7,50\% \text{ σίδηρο.}$$

Στό τέλος τοῦ βιβλίου ύπάρχει γιά διευκόλυνση ό Πίνακας XIII πού δείχνει τούς άντιστοιχους συντελεστές γιά κάθε περίπτωση σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ.

β) Καταβύθιση.

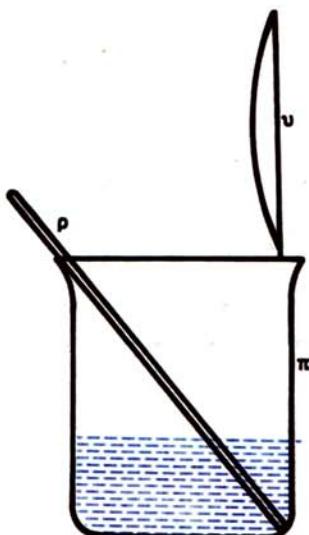
'Η καταβύθιση γίνεται μέσα σέ ποτήρια ζέσεως μέ χωρητικότητα 2 έως 3 φορές μεγαλύτερη άπό τόν δύγκο τοῦ διαλύματος, στό όποιο θά γίνει ή καταβύθιση.

Τά ποτήρια τής καταβυθίσεως πρέπει νά είναι άπολύτως καθαρά, καί ιδίως τά έσωτερικά τοιχώματά τους πρέπει νά διαβρέχονται τελείως άπό τό νερό, γιατί διαφορετικά προσκολλάται πάνω τους ίζημα τοῦ όποιου ή άποκόλληση είναι πολύ δύσκολη.

"Αν ένδεχομένως θερμάνομε ή βράσομε τά διαλύματα, πρέπει άπαραιτήτως νά έχομε καλύψει τά ποτήρια μέ γυαλί ρολογιοῦ. Αύτό έπιβάλλεται σέ όλες τίς ποσοτικές άναλύσεις, είτε δταν βράζομε διαλύματα, είτε δταν γίνονται άντιδράσεις στίς όποιες δημιουργεῖται έκλυση άεριων, π.χ. κατά τή διάλυση άνθρακικῶν

ενώσεων άπό όξεα, ή κατά τή διάλυση μετάλλων και κραμάτων σέ όξεα κ.α.

"Όταν τελειώσει ό βρασμός τοῦ διαλύματος, καί πρίν άπό όποιαδήποτε άλλη χημική διεργασία κρατᾶμε τό γυαλί ρολογιοῦ κατακόρυφα ώστε τό άκρο του νά έφαπτεται στό έσωτερικό χεῖλος τοῦ ποτηριοῦ (σχ. 20.3a) καί τό πλένομε μέ νερό πού έκτοξεύομε μέ τό άκροφύσιο τοῦ ύδροβολέα. "Ετοι συλλέγονται μέσα στό ποτήρι μαζί μέ τό ύπόλοιπο διάλυμα δλα τά σταγονίδια πού τυχόν έκτοξεύθηκαν κατά τό βρασμό καί έμειναν πάνω στό γυαλί. Γιά τόν ίδιο λόγο πλένομε καί τά έσωτερικά τοιχώματα τοῦ ποτηριοῦ πάνω άπό τό διάλυμα. Οι ύπόλοιπες συνθήκες τής καταβυθίσεως, δπως ο καθορισμός τοῦ άπαιτούμενου όγκου τοῦ άντιδραστηρίου, ο τρόπος πού θά τό ρίξομε στό διάλυμα κ.α. περιγράφονται λεπτομερώς στήν παράγραφο 10.1.



Σχ. 20.3a.

Θέση τοῦ γυαλιοῦ ρολογιοῦ γιά νά τό πλύνομε μετά τό βρασμό τοῦ διαλύματος.

γ) Διήθηση.

'Η διήθηση τῶν ιζημάτων στίς ποσοτικές άναλύσεις γίνεται είτε μέ χωνιά ταχείας διηθήσεως μέ ήθμοιού όρισμένης τέφρας [παράγρ. 10.3(β)] μέ ή χωρίς κενό [παράγρ. 10.4(β)], είτε μέ σκεύος πού έχει πορώδη πυθμένα [παράγρ. 10.4(δ)].

'Η έπιλογή τοῦ σκεύους, στό όποιο θά έκτελέσουμε τή διήθηση έξαρτᾶται άπό τήν κατεργασία στήν όποια πρέπει νά ύποβληθει τό ιζημα γιά νά πάρει τήν τελική μορφή τής σταθερής ένώσεως. "Ετοι τά ιζήματα πού άπαιτούν πύρωση διηθοῦνται μέ ήθμό όρισμένης τέφρας, δπως π.χ. τό ύδροξείδιο τοῦ σιδήρου Fe(OH)_3 , τό όποιο μέ πύρωση μετατρέπεται στό δεξίδιο αύτού, FeO_3 . 'Ορισμένα ιζήματα πού άπαιτούν έπισης πύρωση, άλλα δταν πυρωθοῦν παθαίνουν άναγωγή άπό τόν δνθράκα πού σχηματίζεται μέ τήν άπανθράκωση τοῦ ήθμού, διηθοῦνται μέ χωνευτήριο Gooch (σχ. 10.4b). Τέτοιο ιζημα είναι ο θεικός μόλυβδος. Τέλος ένώσεις μεταλλοοργανικές, οι όποιες διασπώνται μέ τήν πύρωση, δπως η νικελοδιμεθυλογλυκίμη [παράγρ. 16.6(β)], καί τίς όποιες προσδιορίζομε άπλως μέ ξήρανση, διηθοῦνται μέ γυάλινο χωνευτήριο μέ πορώδη πυθμένα (γυάλινο ήθμο) (σχ. 10.4στ.).

‘Ο τρόπος πού προσαρμόζομε τόν ήθυντο όρισμένης τέφρας μέσα στό χωνί ταχείας διηθήσεως και δλα τά σχετικά άναφέρονται λεπτομερώς στίς παραγράφους 10.3(α) και 10.3(β).

“Οταν χρησιμοποιούμε γιά τή διήθηση σκεύη μέ πορώδη πυθμένα ζυγισμένα έκ τών προτέρων, πρέπει πρίν τά ζυγίσουμε νά τά προετοιμάσουμε κατάλληλα. ”Ετσι τά χωνευτήρια Gooch (σχ. 10.4θ) μετά τή διαμόρφωσή τους [παράγρ. 10.4(δ)], τά ξηραίνομε έπι 1 έως 2 ώρες σέ 110° C έως 120° C μέσα σέ πυριατήριο. Κατόπιν τοποθετημένα μέσα σέ μικρό καψίδιο πορσελάνης, τό όποιο καλύπτει τόν πυθμένα τους, τά πυρώνομε σέ δέξιειδωτική φλόγα Τeclu (σχ. 6.2γ) έπι ½ έως 3/4 τής ώρας, τά ψύχομε σέ ξηραντήρα και κατόπιν τά ζυγίζομε άκριβῶς. Τά γυάλινα χωνευτήρια μέ πορώδη πυθμένα (σχ. 10.4στ), άφου τά πλύνομε μέ τή βοήθεια κενού [παράγρ. 10.4(β)] πρώτα μέ μέτρια πυκνό ύδροχλωρικό δέξι και κατόπιν καλά μέ νερό άποσταγμένο, τά ξηραίνομε σέ θερμοκρασία 120° έως 130° C μέσα σέ πυριατήριο έπι 1 έως 2 ώρες: Ήστερα τά άφήνομε νά ψυχθοῦν μέσα σέ ξηραντήρα και τά ζυγίζομε άκριβῶς. Ή ξηρανση, ή ψύξη και τό ζύγισμα έπαναλαμβάνονται μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος. ”Ασχετα δημως μέ τό σκεύος διηθήσεως, ή τεχνική της είναι άκριβῶς ή ίδια γιά δλες τίς περιπτώσεις.

Γιά νά μεταφέρομε τό ίζημα άπό τό δοχεῖο καταβυθίσεως στό σκεύος διηθήσεως και γιά νά πλύνομε τό ίζημα χρησιμοποιούμε ύδροβιολέα μέ τό κατάλληλο γιά κάθε ίζημα ύγρο πλύσεως (παράγρ. 10.1).

‘Η διήθηση μετά τήν καταβύθιση και τή συσσωμάτωση τοῦ ίζηματος στόν πυθμένα τοῦ ποτηριού άκολουθεί έπακριβῶς τήν τεχνική, πού περιγράψαμε στίς παραγράφους 10.3 και 10.4. Συμπληρωματικά έδω θά περιγράψωμε πῶς μεταφέρομε ποσοτικά, δηλαδή άλοκληρο τό ίζημα, άπό τό ποτήρι καταβυθίσεως στό σκεύος διηθήσεως: Πρώτα μεταφέρομε τό μεγαλύτερο μέρος τοῦ ίζηματος μέσα στό σκεύος διηθήσεως μέ τή βοήθεια τοῦ ύδροβιολέα τής γυάλινης ράβδου (σχ. 10.2α). Κατόπιν μέ τή βοήθεια τοῦ έλαστικού γραφιδίου άποκολλάμε τά τελευταία ίχνη τοῦ ίζηματος πρώτα άπό τή ράβδο και ίστερα άπό τά έσωτερικά τοιχώματα τοῦ ποτηριού.

Τό έλαστικό γραφίδιο (σχ. 20.3β) άποτελείται άπό γυάλινη ράβδο μέ μικρό έλαστικό πτερύγιο στό ένα άκρο, δησου τά ίζηματα δέν κολλάνε.

Τέλος έπαναλαμβάνομε τό χειρισμό τοῦ σχήματος 10.3δ, δησου άντι γιά ράβδο χρησιμοποιούμε τό έλαστικό γραφίδιο, μέχρις δτου και τά έλάχιστα ίχνη τοῦ ίζηματος ματαφερθοῦν έτοι ποσοτικά μέσα στό σκεύος διηθήσεως.

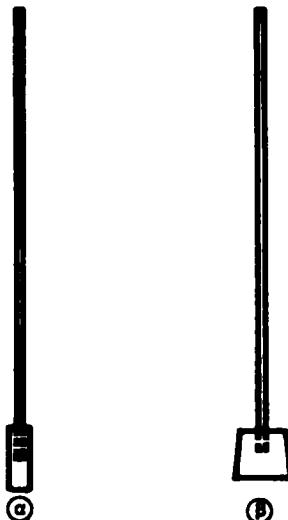
Αύτό τό διαπιστώνομε παρατηρώντας τό ποτήρι καταβυθίσεως (καθαρό έξωτερικῶς) στό φῶς. Και έλάχιστα ίχνη ίζηματος, ἀν παραμένουν στό ποτήρι, φαίνονται μ' αύτόν τόν τρόπο, οπότε έπαναλαμβάνομε τόν καθαρισμό τοῦ ποτηριού μέ τό έλαστικό γραφίδιο μέχρι νά μεταφερθεί άλοκληρο τό ίζημα στό σκεύος διηθήσεως.

Μετά τή μεταφορά τοῦ ίζηματος στό σκεύος διηθήσεως, τό πλένομε πολύ καλά μέ τόν ύδροβιολέα, ού όποιος περιέχει τό ύγρο πλύσεως.

Τά ίζηματα, δταν διηθοῦν χωρίς νά πλυθοῦν, είναι διαποτισμένα μέ τό διάλυμα μέσα στό όποιο έγινε ή καταβύθιση και έπομένως περιέχουν δλες τίς διαλυτές ένώσεις, πού ύπτηρχαν στό διάλυμα. Δηλαδή, τά τυχόν άλλα ίόντα τοῦ διαλύματος, τά όποια δέν καταβυθίσθηκαν μέ τό άντιδραστήριο, άπαραιτήτως δέ τήν περίσσεια τοῦ άντιδραστηρίου καταβυθίσεως καθώς

καί τά προϊόντα τής άντιδράσεως καταβυθίσεως. 'Εκτός δμως ἀπό αύτόν τό διαποτισμό τους μέ τό διάλυμα είναι δυνατόν τά ίζηματα νά έγκλεισουν καί νά συγκρατήσουν μέσα τους ένώσεις ἀπ' αύτές πού βρίσκονται στό διάλυμα. Τό φαινόμενο αύτό τῆς έγκλεισεως είναι ἐντονότερο σέ ίζηματα κολλοειδούς συστάσεως (παράγρ. 10.1) γι' αύτό καί τό πλύσιμό τους είναι δυσκολότερο ἀπό ὅ,τι τῶν κρυσταλλικῶν.

'Επομένω τό τέλειο πλύσιμο τῶν ίζημάτων είναι γιά τούς σταθμικούς προσδιορισμούς **ἀπαραίτητο** γιά δύο λόγους: Γιά τήν καθαρότητα τοῦ ίζηματος, τό όποιο διαφορετικά θά ήταν βαρύτερο ἀπό τό πραγματικό καί γιά τόν ποσοτικό διαχωρισμό τῶν ιόντων πού συγκρατοῦνται στό Ιζημα, ιδίως δταν πρέπει νά προσδιορισθοῦν καί αύτά στό διήθημα, γιατί διαφορετικά ὁ προσδιορισμός τους θά είναι ἑσφαλμένος.



Σχ. 20.3β.

'Ελαστικά γραφίδια: α) Γιά μικρά ποτήρια. β) Γιά μεγαλύτερα ποτήρια.

Κατά τό πλύσιμο τοῦ ίζηματος ἐκτοξεύομε προσεκτικά ύγρο πλύσεως μέ τό ἀκροφύσιο τοῦ ύδροβιολέα πλαγίως στά ἑσωτερικά τοιχώματα τοῦ ηθμοῦ ἢ τοῦ σκεύους διηθήσεως. "Ετοι ἀφ' ἐνός μέν δέν ἐκτινάσσεται οὔτε ἐλάχιστη ποσότητα ίζηματος, ἀφ' ἐτέρου δέ τό ίζημα ἀναμιγνύεται δσο γίνεται περισσότερο μέ τό ύγρο πλύσεως μέσα στό χωνί ἢ στό σκεύος διηθήσεως. 'Υπενθυμίζεται ἡ ὄρθη θέση τῶν ὀργάνων διηθήσεως τῆς στάθμης τῶν ύγρων μέσα στό χωνί κλπ. (σχ. 10.3γ).

Γιά ἔνα ἔμπειρο ἐκτελεστή ἀναλύσεων ἀρκεῖ ἡ ἐπανάληψη τῆς διεργασίας αύτῆς 8 ἔως 10 φορές γιά τό τέλειο πλύσιμο τοῦ ίζηματος. Πάντως τό τέλος τοῦ πλυσίματος πρέπει ἀπαραιτήτως νά διαπιστωθεῖ μέ χημική ἀντίδραση σέ μικρό μέρος τοῦ ύγρου πλύσεως πού περνᾶ ἀπό τόν ηθμό (1 ἔως 2 ml) μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα, δπου ἀνιχνεύομε ἔνα ἀπό τά ιόντα πού περιέχονται στό διάλυμα μετά τήν καταβύθιση. Τό πλύσιμο θεωρεῖται ὅτι ὀλοκληρώθηκε, δταν ἡ ἀντίδραση αύτή γίνει ἀρνητική.

δ) Κατεργασία τοῦ ίζηματος μετά τή διήθηση.

'Η κατεργασία τοῦ ίζηματος μετά τή διήθηση είναι διαφορετική στά διάφορα σκεύη διηθήσεως.

— “Ιζημα πού διηθήθηκε σέ χωνί μέ ήθμο δρισμένης τέφρας.

Τό χωνί μέ τόν ήθμο καί τό Ιζημα ξηράινεται μέσα σέ πυριατήριο σέ 105° έως 110° C, μέχρι νά άπομακρυνθεί τό νερό τού ύγρου πλύσεως (ή τουλάχιστον τό μεγαλύτερο μέρος του), μέ τό όποιο είναι διαποτισμένος ο ήθμός καί τό Ιζημα¹. Κατόπιν διπλώνομε τόν ήθμο έτσι, ώστε τό Ιζημα νά βρίσκεται στό έσωτερικό του καί τόν τοποθετούμε σέ χωνευτήριο πορσελάνης (ή πλατίνας)² πού τό έχομε πυρώσει έπι ½ ώρα καί μετά τήν ψύξη του τό έχομε ζυγίσει άκριβώς.

Τό χωνευτήριο τοποθετείται μέσα σ' ένα τρίγωνο πυρώσεως (σχ. 6.4β) πού στηρίζεται σέ σιδερένιο στήριγμα μέ δακτύλιο (σχ. 6.4α). Τό θερμαίνομε στήν άρχη σιγανά μέ πολύ μικρή δέξιειδωτική φλόγα Bunsen γιά νά άπανθρακωθεί ο ήθμός καί κατόπιν νά έκτεφρωθεί όπως περιγράψαμε λεπτομερώς στήν παράγραφο 6.6(1). Πρός τούτο ή θέρμανση συνεχίζεται μέχρι νά έξαφανισθεί τελείως τό μαῦρο ύπόλειμμα πού άποβάλλεται κατά τήν άπανθράκωση τού ήθμού. Κατόπιν τό χωνευτήριο μαζί μέ τό Ιζημα καί τήν έλαχιστη τέφρα τού ήθμού τό πυρώνομε έπι ½ έως ¾ τής ώρας σέ θερμοκρασία κατάλληλη γιά τήν τελική μορφή κάθε Ιζήματος, είτε δηλαδή σέ λύχνο Tescu είτε σέ ήλεκτρικό καμίνι χωνευτηρίων (σχ. 6.3α, 6.3β). “Υστερά τό άφηνομε νά ψυχθεί έντελως σέ ξηραντήρα (½ έως ¾ τής ώρας) καί τό ζυγίζομε έπακριβώς. Ή πύρωση, ή ψύξη καί τό ζύγισμα τού χωνευτηρίου έπαναλαμβάνονται μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος, δηλαδή μέχρι νά βρούμε τό ίδιο βάρος σέ δύο διαδοχικά ζυγίσματα.

“Αν άπό τό τελικό βάρος πού βρήκαμε άφαιρέσσομε τό βάρος τού χωνευτηρίου καί τό βάρος τής τέφρας τού ήθμού άπομένει τό καθαρό βάρος τής ένώσεως πού σχηματίσθηκε κατά τήν πύρωση. Άπό τήν ένωση αύτή όπως άναφέραμε πρίν [παράγρ. 20.3(α)] ύπολογίζομε τό προσδιοριζόμενο συστατικό. Τό βάρος τής τέφρας ήθμῶν «δρισμένης τέφρας» διαμέτρου 9 cm είναι 0,00005 g καί τῶν ήθμῶν διαμέτρου 11 cm είναι 0,00007 g.

— “Ιζημα πού τό διηθήσαμε σέ ζυγισμένο χωνευτήριο Gooch.

Τό χωνευτήριο μέ τό Ιζημα τό ξηραίνομε μέσα σέ πυριατήριο σέ θερμοκρασία 105° έως 110° C έπι 1 έως 1½ ώρα γιά νά άπομακρυνθεί τό νερό τού ύγρου πλύσεως. Κατόπιν τό πυρώνομε, όπως άναφέραμε πρίν γιά τά χωνευτήρια πορσελάνης (γιά νά προστατέψωμε δημάρτινα τόν πυθμένα τῶν χωνευτηρίων Gooch, τά τοποθετούμε μέσα σέ καψίδιο πορσελάνης) είτε μέσα σέ ήλεκτρικό καμίνι. Ή θερμοκρασία τής πυρώσεως έξαρτάται άπό τή φύση τού περιεχομένου Ιζήματος. Μετά τήν ψύξη στόν ξηραντήρα τό χωνευτήριο μέ τό Ιζημα τό ζυγίζομε έπακριβώς καί έπαναλαμβάνομε τήν πύρωση - ψύξη - ζύγισμά του μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος.

“Αν άπό τό βάρος τού χωνευτηρίου μαζί μέ τό Ιζημα άφαιρέσσομε τό βάρος τού χωνευτηρίου κενού, βρίσκομε τό καθαρό βάρος τής ένώσεως, βάσει τού όποίου

1. Γιά τή συντόμευση τού χρόνου άναλύσεως πολλές φορές παραλείπεται η ξηρανση τού ήθμού καί τού Ιζήματος. Τοποθετούμε τότε, μόλις τελείωσει τό πλύσιμο τόν ήθμό μέ τό Ιζημα μέσα σέ ζυγισμένο χωνευτήριο καί έξατμίζεται τό νερό τού ύγρου πλύσεως μέ πολύ μικρή δέξιειδωτική φλόγα Bunsen. Χρειάζεται δημάρτινα τότε πολύ μεγάλη προσσχή, γιατί άπότομη έξατμιση τού νερού μπορεί νά προκαλέσει άπωλειες Ιζήματος, τό όποιο συμπαρασύρεται μαζί μέ τόν ύδρατρο πού έξατμίζεται άπότομα.

2. Οι συντήκες χειρισμού σκευών άπό πλατίνα (λευκόχρυσο) έχουν άναφερθεί σέ ύποσημείωση τής παραγράφου 18.3(β).

ύπολογίζομε τό προσδιοριζόμενο συστατικό μετά τόν πολλαπλασιασμό του έπι τό σχετικό συντελεστή. Τό βάρος αύτό τό άναγομε έπι τοῖς έκατό.

— **"Ιζημα πού τό διηθήσαμε μέ ζυγισμένο γυάλινο χωνευτήριο μέ πορώδη πυθμένα.**

Τό χωνευτήριο αύτό τό ξηραίνομε μετά τή διηθηση στήν κατάλληλη γιά τό κάθε ίζημα θερμοκρασία έπι 1 έως 2 ώρες μέσα σέ πυριατήριο και μετά τήν ψύξη σέ ξηραντήρα τό ζυγίζομε έπακριβώς. Και πάλι ή ξηρανση, ψύξη και τό ζύγισμα έπαναλαμβάνονται μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος.

Αφαιρώντας τό βάρος τοῦ χωνευτηρίου κενοῦ άπό τό βάρος του μαζί μέ τό ίζημα και πολλαπλασιάζοντας τή διαφορά αύτή έπι τόν κατάλληλο συντελεστή, βρίσκομε τό βάρος τοῦ συστατικοῦ πού περιέχεται στό ίζημα. Τό βάρος αύτό τό άναγομε έπι τοῖς έκατο.

20.4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθμικῶν προσδιορισμῶν.

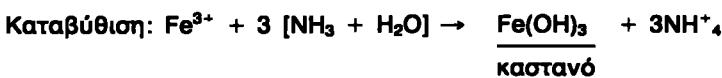
Στήν παράγραφο αύτή περιγράφομε τήν άρχη και τίς συνθήκες τοῦ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ όρισμένων ίόντων σέ **καθαρά διαλύματά τους**. Παραλείπομε δσες δημηγίες έχομε ήδη άναφέρει, τόσο γιά τήν τεχνική τής καταβυθίσεως, διηθήσεως, πλύσεως πυρώσεως, δσο και γιά τόν ύπολογισμό τών προσδιοριζόμενων ίόντων, οι όποιες δμως δημηγίες πρέπει **σχολαστικά νά τηρηθοῦν** (παράγρ. 20.3 και έξης).

Οι μέθοδοι πού άναγράφονται παρακάτω μποροῦν νά χρησιμοποιηθοῦν γιά τόν προσδιορισμό τών άναφερομένων ίόντων και σέ διαλύματα πού περιέχουν μείγματά τους μέ άλλα ίόντα, έφόσον αύτά τά άλλα ίόντα δέν συγκαταβυθίζονται μέ τό άντιδραστήριο καταβυθίσεως. Διαφορετικά πρέπει πρώτα νά διαχωρισθοῦν μέ τόν ιδιαίτερο τρόπο γιά τό καθένα ύλικό, ό όποιος περιγράφεται στά σχετικά βιβλία (σχετική βιβλιογραφία στό τέλος τοῦ βιβλίου).

α) Σταθμικός προσδιορισμός κατόντων σιδήρου.

'Αρχή: Τά κατίσντα σιδήρου, Fe^{3+} καταβυθίζονται σέ διάλυμά τους μέ άμμωνία ώς καστανό ίζημα άπό ύδροξείδιο τοῦ σιδήρου Fe(OH)_3 τό όποιο διηθείται, πυρώνεται και ζυγίζεται ώς δξείδιο αύτοῦ, Fe_2O_3 .

Οι χημικές άντιδρασεις πού γίνονται είναι:



'Εκτέλεση: Στό άραιό διάλυμα δγκου περίπου 100 ml/έντός ποτηριοῦ ζέσεως, προστίθεται 1 ml/ πυκνοῦ HNO_3 , καλύπτεται τό ποτήρι μέ γυαλί ρολογιοῦ και τό διάλυμα βράζεται έπι 1-2" πρός δξείδωση τών Fe^{2+} σέ Fe^{3+} . Στή συνέχεια προσθέτομε λίγο χλωριούχο άμμωνιο, NH_4Cl (0,1 έως 0,2 g) και κατόπιν ρίχνομε σταγόνα-σταγόνα διάλυμα άραιης άμμωνιας (2N), άναδεύοντας συγχρόνως μέχρι νά ύπαρξει έλαφρή περίσσεια ή όποια διαπιστώνεται άπό τήν έλαφρή έπικράτηση τής

όσμης της. Κατόπιν καλύπτομε τό ποτήρι μέ γυαλί ρολογιού και τό θερμαίνομε μέχρι ν' άρχισει νά βράζει. Τό αφήνομε λίγο σέ ήρεμία, μέχρι νά συσσωματωθεί τό ίζημα στόν πυθμένα τοῦ ποτηριοῦ καί κατόπιν τό διηθούμε σέ ήθμο λευκῆς ταινίας (παράγρ. 10.3). Τό ίζημα τό πλένομε στήν άρχή 2 έως 3 φορές μέ θερμό νερό καί μετά μέ θερμό διάλυμα νιτρικοῦ άμμωνίου (NH_4NO_3) 1%, μέχρις ότου σέ διήθημα άπό τό ύγρο πλύσεως, ή άνίχνευση τῶν χλωριόντων¹ γίνει άρνητική. Τό πλυμένο ίζημα τό τοποθετούμε σέ ζυγισμένο χωνευτήριο, τό ξηραίνομε, τό έκτεφρώνομε καί τό πυρώνομε σέ ήλεκτρικό καμίνι, όπως άκριβῶς περιγράφουμε στήν παράγραφο 20.3(δ). Τελικά τό ζυγίζομε ώς Fe_2O_3 καί πολλαπλασιάζοντας τό βάρος του έπι τόν άντιστοιχο συντελεστή ύπολογίζομε τά κατιόντα σιδήρου.

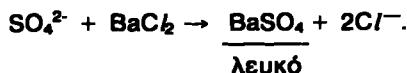
Σημείωση 1. Έάν τό διάλυμα, στό όποιο θά γίνει ή καταβύθιση είναι έλαφρά δξινο (έπειδή π.χ. έχει προέλθει άπό διάλυση τοῦ ύλικου σέ δξύ), δέν προσθέτομε χλωριούχο άμμώνιο, γιατί αύτό σχηματίζεται άπό τήν άμμωνια καί τήν περίσσεια τοῦ υπάρχοντος δξέος.

Σημείωση 2. Καθ' δμοιο πρός τόν προηγούμενο τρόπο γίνεται καί ό προσδιορισμός τῶν κατιόντων άργιλου Al^{3+} πού καταβυθίζονται ώς $\text{Al}(\text{OH})_3$, καί τελικά μετά τήν πύρωση, ζυγίζονται ώς Al_2O_3 .

Σημείωση 3. Μέ τόν ίδιο τρόπο αύτό προσδιορίζομε τά κατιόντα άργιλου, μαζί μέ τήν παρουσία κατιόντων σιδήρου (III) καί τιτανίου (IV), όπότε δμως μέ τήν άμμωνια καταβυθίζονται ταυτοχρόνως καί τά τρία ίόντα μαζί ώς ύδροξείδια, πού κατά τήν πύρωση μεταβάλλονται στά άντιστοιχα δξείδια: A_2O_3 , Fe_2O_3 , καί TiO_2 , τό δέ τελικό βάρος άποτελείται άπό τό δθροισμά τους. Ό προσδιορισμός τότε τῶν κατιόντων σιδήρου γίνεται όγκομετρικῶς [παράγρ. 23.2(γ)] ή χρωματομετρικῶς [παράγρ. 26.4(α)].

β) Σταθμικός προσδιορισμός θειικῶν όντων.

Άρχη: Τά θειικά άνιόντα καταβυθίζονται μέ διάλυμα χλωριούχου βαρίου μέ μορφή λευκοῦ ίζηματος θειικοῦ βαρίου, BaSO_4 , πού τό διηθούμε τό πυρώνομε καί τό ζυγίζομε. Ή χημική άντιδραση, πού γίνεται είναι:



Έκτέλεση: Άραιώνομε τό διάλυμα μέχρι 300 περίπου m / δγκο, τό δξινίζομε έλαφρά μέ τήν προσθήκη 1 έως 2 m / πυκνό ύδροχλωρικό δξύ καί τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει. Στό διάλυμα, δταν άρχισει νά βράζει, προσθέτομε σταγόνα σταγόνα άναδεύοντας συγχρόνως σέ μικρή περίσσεια διάλυμα χλωριούχου βαρίου¹ πις τό έχομε προηγουμένως θερμάνει μέχρι νά βράσει. Κατόπιν αφήνομε τό ποτήρι μερικές ώρες σέ θερμό άτμολουτρο πρίν νά διηθήσουμε τό ίζημα. Συνήθως 8 ώρες είναι άρκετές. “Οταν δμως θέλομε νά προσδιορίσουμε ίχνη θειικῶν άνιόντων, ή διήθηση πρέπει νά γίνει τήν έπομενη ήμέρα τής καταβυθίσεως. Ή διήθηση γίνεται μέ ήθμο σκληρό (κυανῆς ταινίας), καί ή μεταφορά καί τό πλύσιμο τοῦ ίζηματος μέ θερμό νερό. Τό πλύσιμο θεωρείται δτι τελείωσε δταν άπουσιάζουν χλωριόντα άπό τό διήθημα πού παίρνομε άπό τό πλύσιμο [άνίχνευση χλωριόντων, βλ. παράγρ. 16.7(β)]. Τό ίζημα τό ξηραίνομε, τό έκτεφρώνομε καί τελικά τό πυρώνομε σέ λύχνο

1. Τά χλωριόντα διά νιτρικοῦ άργυρου μέ τήν παρουσία καί νιτρικοῦ δξέος σχηματίζουν λευκό ίζημα χλωριούχου άργυρου [παράγρ. 16.7(β)].

2. Χρησιμοποιείται διάλυμα 5 ή 10% $\text{BaCl}_2\text{H}_2\text{O}$.

Teclu [παράγρ. 20.3(δ)]. Κατά τήν πύρωση κρατάμε τό χωνευτήριο άνοικτό και γερτό. Τό ίζημα ζυγίζεται ώς θειικό βάριο, και μέ τόν άντιστοιχο συντελεστή ύπολογίζουμε τά θειικά άνιόντα.

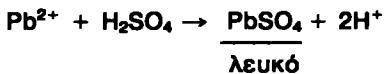
Σημείωση 1. 'Ο ίδιος τρόπος προσδιορισμοῦ ἐφαρμόζεται καὶ γιὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν κατιόντων βαρίου Βα⁺, ἀν̄ ὡς ἀντιδραστήριο χρησιμοποιηθεῖ θερμό ἀραιό θειικό δέξιον σὲ μικρὴ περίσσεια.

Σημείωση 2. 'Ο προσδιορισμὸς θειικῶν άνιόντων μέ τὸν τρόπο αὐτὸν μπορεῖ νά γίνει καὶ ὃν ὑπάρχουν διαθενή μεταλλοκατιόντα. "Ἄν δημως ὑπάρχουν τρισιθενή π.χ. Fe²⁺, Al³⁺ πρέπει προηγουμένως νά τά διαχωρίσουμε. 'Ο διαχωρισμὸς γίνεται μέ καταβύθιστὴ τοὺς ως ύδροξειδία μέ άμμωνία, δηιως ἀκριβώς περιγράφομε κατά τὸν προσδιορισμὸν τῶν κατιόντων σιδῆρου [παράγρ. 20.4(α)]. Στό διήθημα πού παίρνομε μετά τή διηθησή τους, καὶ ἀφοῦ τό δίξινοιμε ἐλαφρά μέ υδροχλωρικό δέξιον, καταβυθίζονται τά θειικά άνιόντα, δηιως περιγράψαμε παραπάνω.

Σημείωση 3. 'Ο προσδιορισμὸς τῶν θειικῶν άνιόντων παρουσιάζει μεγάλο ἐνδιαφέρον, γιατί, ἐκτός ἀπ' αὐτά καὶ τά θειούόντα S²⁻, καὶ οἱ ἄλλες ἐνώσεις πού περιέχουν θειο μετατρέπονται μέ εἰδικές ἀντιδράσεις σέ θειικές καὶ προσδιορίζονται τελικά μέ τήν ίδια μέθοδο.

γ) Σταθμικός προσδιορισμὸς κατιόντων μολύβδου.

Άρχη: Τά κατιόντα μολύβδου καταβυθίζονται μέ θειικό δέξιον ύπό τή μορφή λευκοῦ ίζηματος ἀπό θειικό μόλυβδο, PbSO₄, κατά τήν ἀντιδραση:



Τό ίζημα διηθεῖται, πυρώνεται καὶ ζυγίζεται.

Έκτέλεση: Στό διάλυμα, πού περιέχει τό πολὺ μέχρι 0,15 g κατιόντα μολύβδου, προσθέτομε περίσσεια θειικοῦ δέξιος (συγκεκριμένα 6 ἔως 10 m/l πυκνό θειικό δέξιο ε.β. 1,84 πού τό ἔχομε ἀραιώσει προηγουμένως διά τής προσθήκης του σέ ίσο περίπου δύγκο νερό) καὶ ἔξατμίζομε τό διάλυμα σέ ἀτμόλουτρο, ἔως δτου ἀπομείνει μόνο περίπου δύγκος τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ δέξιος πού προσθέσαμε. Κατόπιν συνεχίζομε τήν ἔξάτμιση μέ προσοχή, τοποθετώντας τό ποτήρι σέ ἀερόλουτρο (παράγρ. 7.4), ἔως δτου ἀρχίσουν νά ἐκλύονται λευκοὶ πυκνοὶ πνιγηροὶ καπνοὶ τριοξειδίου τοῦ θείου, SO₃ οἱ ὅποιοι ὀφείλονται στήν ἐναρξη τής διασπάσεως τής περίσσειας τοῦ θειικοῦ δέξιος.

'Αφήνομε τότε τό διάλυμα νά ψυχθεῖ καὶ κατόπιν τό ἀραιώνομε προσεκτικά μέ νερό πού τό ρίχνομε κατά μῆκος τῶν τοιχωμάτων τοῦ ποτηριοῦ μέχρι νά συμπληρωθοῦν 200 m/l καὶ ἀναδεύομε ὅπότε ἀποβάλλεται τό λευκό ίζημα ἀπό PbSO₄. 'Αφοῦ τό ἀφήσομε μερικές ὥρες, διηθοῦμε τό ίζημα σέ ζυγισμένο χωνευτήριο Gooch [παράγρ. 10.4(δ)]. "Οταν τό μεταφέρομε στό χωνευτήριο τό πλένομε 10 φορές περίπου μέ διάλυμα θειικοῦ δέξιος 5% καὶ τέλος 1 φορά μέ μίγμα οινοπνεύματος καὶ νεροῦ σέ ἀναλογία 1:1.

Τό χωνευτήριο μέ τό ίζημα τό ξηραίνομε σέ πυριατήριο ἐπί ¾ τῆς ὥρας σέ 110° ἔως 120° C καὶ τό πυρώνομε σέ δέξιειδωτική φλόγα Teclu προστατευμένο μέ καψίδιο [παράγρ. 20.3(δ)] μέχρι νά ἀσπρίσει τό ίζημα: πρέπει νά ἔχομε ύπ' δψη μας δτι στήν ἀρχή τό ίζημα μαυρίζει ἀπό τήν ἀπανθράκωση ἐλαχίστων όργανικῶν ούσιῶν τοῦ οινοπνεύματος ἀλλά μετά ἀπό λίγα λεπτά ἀσπρίζει. 'Αφήνομε τό χωνευτήριο νά

ψυχθεί στόν ξηραντήρα, τό ζυγίζομε καί άπό τό βάρος τοῦ θεικοῦ μολύβδου $PbSO_4$, ύπολογίζομε τά κατιόντα τοῦ μολύβδου, βάσει τοῦ σχετικοῦ συντελεστή.

Σημείωση 1. Έπειδή τό θεικό δέν μόνο μέ τά κατιόντα βαρίου καί στροντίου (έκτός τοῦ μολύβδου) παρέχει άδιάλυτα ίζηματα, δ τρόπος αύτός προσδιορισμοῦ τών κατιόντων μολύβδου μπορεῖ νά γίνει καί σέ διαλύματα, στά όποια περιέχονται όποιαδήποτε άλλα μεταλλοκατιόντα, έκτός βεβαίως τοῦ βαρίου καί στροντίου.

δ) Σταθμικός προσδιορισμός κατιόντων νικελίου.

Άρχη: Τά κατιόντα τοῦ νικελίου καταβυθίζονται σέ περιβάλλον έλαφρά άλκαλικό (άπό άμμωνία) μέ διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης μέ τή μορφή έρυθρου ίζηματος άπό νικελοδιμεθυλογλυοξίμη, $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$, [βλ. χημική άντιδραση, παράγραφο 16.6(β)]. Τό ίζημα διηθείται, έηραίνεται καί ζυγίζεται.

Έκτέλεση: Μέσα σέ ποτήρι ζέσεως θερμαίνομε μέχρι νά βράσει τό άραιωμένο διάλυμα πού τό έχομε όξινίσει έλαφρά μέ ύδροχλωρικό δέν στό διάλυμα δέν πρέπει νά περιέχονται περισσότερο άπό 0.1 g κατιόντα νικελίου σέ κάθε 200 ml. Κατόπιν προσθέτομε τό άντιδραστήριο¹ σέ ποσότητα πενταπλάσια άπ' αύτή πού χρειάζεται θεωρητικά γιά τήν καταβύθιση τοῦ νικελίου καί υστερα διάλυμα άμμωνίας μέχρι νά έπικρατήσει έλαφρά άλλά αισθητά ή όσμη της. Αφήνομε τό δύγκωδες ίζημα πού δημιουργείται νά παραμείνει έπι 1 έως 2 ώρες καί κατόπιν τό δηθούμε σέ ζυγισμένο γυάλινο χωνευτήριο μέ πορώδη πυθμένα No 3 (γυάλινος ήθμός σχ. 10.4 στ) καί τό πλένομε μέ θερμό νερό. Τό πλύσιμο θεωρείται δτι τελείωσε δταν δέν ύπάρχουν χλωριόντα στό διήθημα πού παίρνομε άπό τό πλύσιμο [βλέπε άνιχνευση χλωριόντων παράγρ. 16.7(β)]. Τό χωνευτήριο τό έηραίνομε μέσα σέ πυριατήριο έπι ¾ τής ώρας σέ θερμοκρασία 110° έως 120° C καί μετά τήν ψύξη του τό ζυγίζομε. Άπό τό βάρος τοῦ ίζηματος ύπολογίζομε τό νικέλιο, βάσει καί τοῦ σχετικοῦ συντελεστή.

Σημείωση 1. Ο προσδιορισμός αύτός μπορεῖ νά γίνει καί σν ύπάρχουν καί άλλα μεταλλοκατιόντα δπως κοβαλτίου Co^{2+} , αιδήρου, Fe^{2+} κ.δ. άφού προσθέσομε στό άρχικό διάλυμα τρυγικό δέν. Τότε τά άλλα μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν μέ τά τρυγικά άνιόντα (τοῦ τρυγικοῦ δένος) σύμπλοκα άλατα καί δέν καταπίπτουν ώς ίζηματα δταν προσθέσομε τήν άμμωνία, όπότε μέ τήν προσθήκη τής διμεθυλογλυοξίμης καταπίπτουν μόνο τά κατιόντα νικελίου.

1. Ός άντιδραστήριο χρησιμοποιείται οίνοπνευματικό διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης 1%. Η διμεθυλογλυοξίμη, λευκή σκόνη, διαλύεται εύκολα στό οίνόπνευμα μέ έλαφρή θέρμανση σέ άτμολουτρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΡΩΤΟ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

‘Η όγκομετρία περιλαμβάνει σημαντικές μεθόδους προσδιορισμού συστατικών ένός διαλύματος, καί άποτελεῖ έναν άπό τούς σπουδαιότερους τομεῖς τῆς ποσοτικής άναλυσεως. Αύτό όφειλεται στήν άκριβεια πού δίνει ή μέθοδος αύτή, στήν εύκολιά τῶν χειρισμῶν καί τήν ταχύτητα έξαγωγῆς τῶν άποτελεσμάτων.

‘Ετσι γιά συστατικά πού μποροῦν νά προσδιορισθοῦν καί σταθμικῶς, καί όγκομετρικῶς, προτιμᾶμε τούς όγκομετρικούς προσδιορισμούς. ‘Επειδή δημως οί όγκομετρικές μέθοδοι μόνο σέ όρισμένες κατηγορίες άντιδράσεων μποροῦν νά έφαρμοσθοῦν, γι’ αύτό σέ πολλές περιπτώσεις, δπως στά παραδείγματα τής παραγράφου 20.4 (πλήν τοῦ προσδιορισμού τοῦ σιδήρου), χρησιμοποιούμε άκομη τό σταθμικό προσδιορισμό.

Οι όγκομετρικές μέθοδοι βασίζονται σέ άντιδράσεις πού γίνονται γρήγορα καί ποσοτικά. Σ’ αύτές μετράμε τόν όγκο τοῦ άντιδραστηρίου ἐπακριβῶς γνωστής περιεκτικότητας πού χρειάζεται γιά νά όλοκληρωθεί κάθε άντιδραση. Γιά νά καταλάβομε τό τέλος τῶν άντιδράσεων ύπάρχουν πολλοί τρόποι καί άνάλογα μέ τήν περίπτωση χρησιμοποιούμε τόν κατάλληλο κάθε φορά. ‘Έτσι ή άλλαγή τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος ή ή έπικράτηση τοῦ χρώματος ἐγχρώμων άντιδραστηρίων ή ή έναρξη σχηματισμοῦ Ιζήματος ή καί άντιθέτως ή διάλυση Ιζήματος είναι ένδειξεις μέ τίς όποιες καταλαβαίνομε δτι τελείωσαν όρισμένες άντιδράσεις.

Σέ άλλες περιπτώσεις είναι άναγκαιό νά προσθέσομε άλλο σώμα, τό όποιο δταν όλοκληρωθεί ή βασική άντιδραση ἐπιδρᾶ καί δημιουργεῖ νέα άντιδραση μέ τήν περίσσεια τοῦ άντιδραστηρίου, ή νέα δέ αύτή άντιδραση γίνεται φανερή άπό τήν άλλαγή τοῦ χρώματος. Τά σώματα αύτά, τά όποια δταν προστεθοῦν σέ μίαν άντιδραση δείχνουν τό τέλος της καλούνται **δείκτες**.

Τά χρησιμοποιούμενα άντιδραστήρια άκριβούς περιεκτικότητας είναι διαλύματα μέ όρισμένη κανονικότητα [παράγρ. 9.2(στ)], καί συνήθως δεκατοκανονικά. Σέ μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται καί διαλύματα μοριακά [παράγρ. 9.2(ε)] καθώς καί έμπειρικά [παράγρ. 9.2(ζ)].

‘Απαραίτητα βασικά δργανα γιά τούς όγκομετρικούς προσδιορισμούς είναι οι προχοίδες, τά σιφώνια, οι όγκομετρικές φιάλες κλπ. (τά διάφορα είδη καί ή άκριβής καί όρθη χρήση τοῦ καθενός άναφέρονται λεπτομερώς στό Κεφάλαιο 4). ‘Η πλήρης γνώση τῶν δργάνων καί τοῦ χειρισμοῦ τους είναι άπαραίτητη προϋπόθεση γιά τήν άκριβεια τῶν άποτελεσμάτων, ή όποια άπαιτείται, στίς όγκομετρικές άναλυσεις.

Οι όγκομετρικοί προσδιορισμοί άνάλογα μέ τό είδος τῶν άντιδράσεων, πού συμβαίνουν σ’ αύτούς, διακρίνονται σέ:

- 1) Οξυμετρικούς καί άλκαλιμετρικούς.
- 2) Οξειδοαναγωγικούς.
- 3) Προσδιορισμούς μέ καταβύθιση.
- 4) Συμπλοκομετρικούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΞΥΜΕΤΡΙΑ - ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΡΙΑ

22.1 Βασικές άρχες - Δείκτες.

Μέ τούς δξυμετρικούς και άλκαλιμετρικούς προσδιορισμούς προσδιορίζομε βάσεις μέ διαλύματα δέων γνωστής περιεκτικότητας (**δξυμετρία**) και άντιστροφα προσδιορίζομε δέα μέ διαλύματα βάσεων γνωστής έπισης περιεκτικότητας (**άλκαλιμετρία**), βασίζονται δέ στήν έξουδετέρωση τών μέν από τά δέ¹. Ή άντιδραση ή όποια συμβαίνει, συνίσταται στήν άλληεπίδραση τών κατιόντων ύδρογόνου H^+ , πού είναι κοινό συστατικό τών δέων, και τών άνιόντων ύδροξυλίου OH^- πού είναι κοινό συστατικό τών βάσεων. Τά ήλεκτρικά φορτία αύτών τών δύο έξουδετερώνονται άμοιβαία και σχηματίζεται ήλεκτρικώς ούδετερο νερό κατά τό σχήμα:



'Επειδή κατά τήν έξουδετέρωση δέν πραγματοποιείται ούτε μεταβολή χρώματος ούτε σχηματισμός ή διάλυση ζήματος, προσθέτομε ένα δείκτη γιά νά μᾶς δείξει τό τέλος τής έξουδετερώσεως². Στήν δξυμετρία και άλκαλιμετρία χρησιμοποιούνται ώς δείκτες μερικές όργανικές χρωστικές ούσιες, τεχνητές ή φυσικές, τών όποιων δχρωματισμός έξαρτάται από τήν δξινή, ούδετερη ή βασική άντιδραση τού διαλύματος. Οι κυριότεροι δείκτες μέ τό χρώμα πού παίρνουν άναλογα μέ τό περιβάλλον καθώς και ό τρόπος παρασκευής και χρήσεώς τους άναγράφονται στόν πίνακα 22.1.1.

Γιά νά κάνομε τή μέτρηση λαμβάνομε δρισμένο δγκο τού διαλύματος, συνήθως 100 ml³, μέσα σέ κωνική φιάλη συνήθως 500 ml/ πού τόν μετράμε άκριβῶς χρησιμοποιώντας σιφώνιο. Προσθέτομε τίς άπαραίτητες σταγόνες τού δείκτη και κατόπιν ρίχνομε μέ προχοίδα λίγο-λίγο τό άντιδραστήριο μέ γνωστή περιεκτικότητα (συνήθως N/10) μέχρι τό χρώμα τού δείκτη νά δείξει τό τέλος τής έξουδετερώσεως (ούδετερη άντιδραση). Τήν ώρα πού ρίχνομε τό άντιδραστήριο, άναδεύομε συγχρόνως τό διάλυμα στήν κωνική φιάλη περιστρέφοντάς την. 'Από τόν δγκο τού

1. Δίνεται και ό άντιθετος δρισμός, δτι δηλαδή μέ τήν δξυμετρία προσδιορίζομε τά δέα και μέ τήν άλκαλιμετρία τίς βάσεις.
2. Τό τέλος τής έξουδετερώσεως μπορεί νά καθορισθεί και ήλεκτρομετρικά.
3. "Αν λάβομε λιγότερο (50, 25 ή και λιγότερα ml), τό άραιώνομε μέ νερό περίπου στά 100 ml, ώστε ή μέτρηση νά γίνεται πάντοτε μέ τήν ίδια άναλογία δείκτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 22.1.1.
Κυριότεροι δείκτες δξυμετρίας - άλκαλιμετρίας

		Δείκτες			
		'Ηλιανθίνη	'Ηλιανθίνη μέ ίνδικό	Φαινολοφθαλείνη	'Ερυθρό τού μεθυλίου
Χρώμα δείκτη σε περιβάλλον	δείκτη ούδετέρο άλκαλικό	'Ερυθρό Πορτοκαλί Κίτρινο	'Ιώδες έλαφρά τεφρό ή άχρωμο Πράσινο	"Άχρωμο "Άχρωμο "Εντονα έρυθρό	'Έρυθροιώδες ¹ Κίτρινο
Παρασκευή δείκτη		'Υδατικό διάλυμα 1%		2	Διάλυμα σε οινόπνευμα 1%
Ποσότητα δείκτη άπαιτούμενη γιά χρωματισμό 100 ml / διαλύματος		2 σταγόνες	Περίπου 15 ως 16 σταγόνες	1 ώς 2 σταγόνες	2 ώς 3 σταγόνες
Καταλληλότητα τού δείκτη γιά μετρήσεις		'Ισχυρών όξεων, ισχυρών βάσεων και άσθενών βάσεων	'Ασθενών όξεων και άσθενών βάσεων	'Ισχυρών όξεων, άσθενών όξεων και ισχυρών βάσεων που περιέχουν CO ₂ ²	'Ασθενών βάσεων και ίδιως άμμωνίας

άντιδραστηρίου πού καταναλώθηκε γιά νά γίνει ή έξουδετέρωση (καί πού τόν μετράμε στήν προχοΐδα) ύπολογίζομε τή βάση ή τό όξυ άπό τήν κανονικότητα τών διαλυμάτων [παράγρ. 9.2 (στ)].

"Αν π.χ. καταναλώθηκαν γιά τήν έξουδετέρωση ένός διαλύματος βάσεως α π/ διαλύματος N/10 HCl, πρέπει στήν κωνική φιάλη νά περιέχεται ποσότητα βάσεως *Ισοδύναμη* πρός τό καταναλωθέν όξυ, δηλαδή ίση πρός τήν ποσότητα πού περιέχεται σε α π/ διαλύματος N/10 αύτής. "Έτσι, όν ή βάση ήταν NaOH, ή όποια έχει M.B. 40 (M.B. = μοριακό βάρος), τότε τό N/10 διάλυμα αύτής θά περιέχει 4 g σε 1 λίτρο ή 1000 ml, δηλαδή 0,004 g άνα ml. "Αρα στήν κωνική φιάλη θά ύπτηρχε ποσότητα NaOH ίση πρός 0,004 . a g.

"Αν πάλι άντι τού NaOH περιείχε ή κωνική φιάλη διάλυμα Ba (OH)₂ (M.B. 171,36), τό κανονικό (N) διάλυμα του θά περιέχει:

$$\frac{171,36}{2} \text{ g}$$

1. Η μεταβολή τού χρώματος άπό έρυθροιώδες σε κίτρινο και άντιστροφα είναι άμεση χωρίς ένδιαμεσο γιά τό ούδετέρο περιβάλλον.

2. Διαλύουμε χωριστά 0,5 g ίνδικοθεικό νάτριο σε 500 ml νερό και 0,2 g ήλιανθίνη σε 100 ml νερό και άναμιγνύουμε τά δύο διαλύματα.

[παράγρ. 9.2 (στ)], ένω τό N/10 διάλυμά του θά περιέχει:

$$\frac{171,36}{2 \times 10} = 8,568 \text{ g}$$

σε ένα λίτρο ή 0,008568 g άνα ml. "Αρα ή ποσότητα Ba(OH)₂ πού περιέχεται στή φιάλη θά είναι 0,008568 . a g.

Μέ άνδιλογο συλλογισμό ύπολογίζομε και τά δέξα. "Ετσι, δν κατά τή μέτρηση ένός δέξας καταναλωθούν β ml/διαλύματος N/10 βάσεως (NaOH ή KOH), ή ποσότητα δέξας πού περιέχεται στήν κωνική φιάλη θά είναι ίση πρός τήν ποσότητα πού περιέχεται σέ β ml/διαλύματος N/10 αύτού. "Ωστε, δν τό δέξα είναι HC/(M.B. 36,5), τό N/10 διάλυμά του θά περιέχει 36,5/10 g HC/σέ 1 λίτρο ή 0,00365 g άνα ml, όπότε τό ύδροχλωρικό δέξα θά είναι 0,00365 . β g. "Αν τώρα άντι τού HC/ ή κωνική φιάλη περιείχε H₂SO₄ (M.B. 98), τού όποιου τό N/10 διάλυμα περιέχει:

$$\frac{98}{2 \times 10} = 4,9 \text{ g}$$

σε 1 λίτρο ή 0,0049 g άνα ml/αύτού, ή κωνική φιάλη θά περιέχει 0,0049 . β g θειικό δέξα κ.ο.κ.

22.2 Παρασκευή N/1 διαλύματος ύδροχλωρικού δέξας.

"Οπως άναγράφεται στόν πίνακα 9.2.4 [παράγρ. 9.2(στ)] τό κανονικό (N/1) διάλυμα ύδροχλωρικού δέξας πρέπει νά περιέχει 36,47 g αύτού σέ 1 λίτρο διαλύματος. "Αν π.χ. έχομε πυκνό διάλυμα ύδροχλωρικού δέξας ε.β. 1,19, όπότε ή περιεκτικότητά του είναι άκριβως 38,32% κατά βάρος¹, τότε τά 36,47 g τού καθαρού HC/ θά περιέχονται σέ:

$$\frac{36,47 \times 100}{38,32} \text{ g} \quad \text{ή σέ} \quad \frac{36,47 \times 100}{38,32 \times 1,19} = 79,98 \text{ ml}$$

τοῦ πυκνού δέξας, τό όποιο έχομε.

"Ετσι, γιά νά παρασκευάσομε τό κανονικό διάλυμα τοῦ ύδροχλωρικού δέξας, μετράμε 80 έως 82 ml/πυκνό δέξα μέ δύκομετρικό κύλινδρο, τό βάζομε μέσα σέ δύκομετρική φιάλη τοῦ 1 L και τό άραιώνομε άναδεύοντάς το μέ νερό μέχρι τή χαραγή. "Υστερα πωματίζομε τή φιάλη, τήν άναστρέφομε και τήν κουνάμε καλά. Τό διάλυμα πού παρασκευάσαμε μ' αύτόν τόν τρόπο είναι περίπου N/1. Γιά τήν άκριβή εύρεση τής περιεκτικότητας είναι άνάγκη νά ύποβληθεί σέ ίδιαίτερη άνάλυση.

Γιά τό σκοπού αύτό ζυγίζομε έπακριβώς σέ φιαλίδιο ζυγίσεως 1 ώς 1,5 g άνυδρο άνθρακικό νάτριο, Na₂CO₃, άπολύτως καθαρό, πού τό έχομε προηγουμένως ξηράνει σέ 260° C μέσα σέ πυριατήριο. Κατόπιν τό διαλύομε μέ νερό μέσα σέ κωνική φιάλη τῶν 300 ή 500 ml/ μέ τή βοήθεια και μικρού χωνιού και ύστερα άραιώνομε τό διάλυμα μέ νερό σέ δύκο περίπου 100 ml. Προσθέτομε 2 σταγόνες δείκτη ήλιανθίνης και κατόπιν μέ τήν προχοΐδα προσθέτομε τό δέξα, πού θά μετρήσομε, τήν περιεκτικότητά του μέχρι νά έξουδετερωθεί τό διάλυμα τοῦ Na₂CO₃, κατά τήν άντιδραση:



-
1. "Η άκριβής περιεκτικότητα κατά βάρος τῶν διαφόρων διαλυμάτων ύδροχλωρικού δέξας, καθώς και τῶν δέξων νιτρικού και θειικού, άκριμη δέ τής άμμωνιας, NaOH και KOH πού άντιστοιχεί στά ε.β. τῶν διαφόρων διαλυμάτων τοῦ καθενός, άναγράφεται σέ ειδικούς πίνακες στό τέλος τοῦ βιβλίου (πίνακες II, III, IV, V, VI, και VII).

Κατά τή στιγμή της έξουδετερώσεως τό χρώμα τοῦ δείκτη καὶ δλου φυσικά τοῦ διαλύματος ἀπό κίτρινο γίνεται πορτοκαλί καὶ ἀρκεῖ μία ἐπὶ πλέον σταγόνα τοῦ δέξιος ἀπό τήν προχοΐδα γιά νά χρωματισθεῖ τό διάλυμα σαφῶς κόκκινο.

"Εστω διτι κατά τήν ἀνάλυση αὐτή ζυγίσθηκαν καὶ διαλύθηκαν στήν κωνική φιάλη ἀκριβῶς 1,3515 g ἄνυδρο ἀνθρακικό νάτριο καὶ διτι κατά τή μέτρηση καταναλώθηκαν 25,35 ml ἀπό τό παρασκευασθέν δέξι. Μέ τό ἀνθρακικό νάτριο πού διαλύσαμε μ' αὐτόν τόν τρόπο μποροῦμε νά παρασκευάσσουμε ἐπακριβῶς:

$$\frac{1,3515}{0,053} = 25,50 \text{ ml}$$

διάλυμα N/1 Na_2CO_3 , γιατί τό M.B. τοῦ Na_2CO_3 είναι 106, τό δέ N/1 διάλυμά του θά περιέχει:

$$\frac{106}{2} = 53 \text{ g}$$

σέ 1 λίτρο ἢ 0,053 g ἀνά ml [παράγρ. 9.2(στ)].

"Αρα ίσος δγκος (25,50 ml) ἐπρεπε νά καταναλωθεῖ ἀπό τό δέξι, ἀν ἡταν ἀκριβῶς N/1. Ἐπειδή δμως καταναλώθηκαν 25,35 ml, δηλαδή λιγότερα ἀπό 25,50, σημαίνει διτι τό δέξι είναι λίγο πιο πυκνό ἀπό τό θεωρητικό κανονικό διάλυμά του. Τότε υπολογίζομε ἔνα συντελεστή, ὁ ὁποίος δνομάζεται συντελεστής διορθώσεως (Σ.Δ.) τοῦ διαλύματος. Πολλαπλασιάζοντας τά ml τοῦ δέξιος πού καταναλίσκονται ἐπί τό συντελεστή διορθώσεως βρίσκομε ἀκριβῶς τό θεωρητικό δγκο τοῦ δέξιος, ὁ ὁποίος θά καταναλίσκονταν, ἀν ἡταν ἀκριβῶς διάλυμα N/1. 'Ο Σ.Δ. αὐτός βρίσκεται ἀπλούστατα ἀπό τή σχέση:

Τά 25,35 ml τοῦ δέξιος ἀντιστοιχοῦν πρός 25,50 ml ἀκριβῶς N/1 διαλύματος HC/
τά 1 ml τοῦ δέξιος ἀντιστοιχεῖ πρός X ml ἀκριβῶς N/1 διαλύματος HC/
ἀπό τήν όποια προκύπτει διτι:

$$X (\deltaηλαδή ο Σ.Δ.) = \frac{25,50}{25,35} = 1,00592$$

Π.χ. τά $25,35 \times 1,00592 = 25,50 \text{ ml}$ ἀκριβῶς N/1 διαλύματος HC/ κ.ο.κ.

'Ο προσδιορισμός τοῦ Σ.Δ. γίνεται σέ δλα τά διαλύματα μέ τά όποια γίνονται οι μετρήσεις στήν δγκομετρία καὶ λέγεται προσδιορισμός τοῦ τίτλου τών διαλυμάτων ἢ πτλοδότηση τους. Κατά τήν τιτλοδότηση πρέπει νά προσδιορίζεται καὶ ή θερμοκρασία τών τιτλοδοτουμένων διαλυμάτων μέ θερμόμετρο, ώστε, ἀν χρησιμοποιηθεῖ ἔνα διάλυμα αύτοῦ τοῦ είδους διαφορετικής θερμοκρασίας (π.χ. σέ δλλη ἐποχή τοῦ ἔτους), νά γίνει σχετική διόρθωση τοῦ δγκο τοῦ διαλύματος, ὁ δόποιος βεβαίως είναι τώρα διαφορετικός ἀπ' αὐτόν πού βρήκαμε κατά τήν ἐποχή τής μετρήσεως. Γιά τή διόρθωση αὐτή τοῦ δγκο ἀνά βαθμό θερμοκρασίας δίνεται σχετικός πίνακας στό τέλος τοῦ βιβλίου (πίνακας X στό παράρτημα πινάκων).

Σημείωση. 'Η τιτλοδότηση δπως είπαμε, είναι ἀπαραίτητη σέ δλα τά διαλύματα, μέ τά όποια γίνονται οι δγκομετρικοί προσδιορισμοί. Γιά νά γλυτώνομε κόπο καὶ χρόνο γιά τήν ἀνάλυση πρός προσδιορισμό τοῦ τίτλου τών διαλυμάτων, ύπάρχουν στό ἐμπόριο σέ ειδικές φύσιγγες ἔτοιμα ἐπακριβῶς ζυγισμένα ἀντιδραστήρια είτε σέ πυκνά διαλύματα είτε σέ στερεές ἐνώσεις. Αύτά τά διαλύομε σέ δγκομετρική φιάλη τοῦ 1 λίτρου καὶ τά ἀραιώνομε ἀκριβῶς μέχρι τή χαραγή, πωματίζομε τήν δγκομετρική φιάλη καὶ ἀναμιγνύομε καλά τό διάλυμα, όπότε δχομε ἀκριβῶς κανονικά ἢ δεκατοκανονικά διαλύματα (δηλαδή μέ Σ.Δ. = 1,00000). Τά ἀντιδραστήρια αὐτά, τά όποια παρέχουν κατ' εύθειαν τιτλοδοτημένα διαλύματα, ἀπό τό ἐργοστάσιο Merck δνομάζονται Titrisol καὶ ἀπό τό ἐργοστάσιο Riedel de Haen δνομάζονται Fixanal.

22.3 Παρασκευή N/10 διαλύματος ύδροχλωρικού όξεος.

Λαμβάνουμε μέ σιφώνιο άκριβώς 100 ml/N/1 διαλύματος HC/^{μέσα σε δύκομετρική φιάλη τού 1 λίτρου τό άραιώνομε μέχρι τή χαραγή μέ νερό, πωματίζομε τή φιάλη καί τήν άνακινούμε καλά. Ή τιτλοδότηση αύτοῦ τοῦ N/10 διαλύματος όξεος γίνεται κατά τόν ίδιο τρόπο, δπως καί γιά τό N/1, μέ τή διαφορά δτι μέσα στήν κωνική φιάλη διαλύματος τό 1/10 περίπου τής άνυδρης σόδας, Na₂CO₃ ή όποια χρησιμοποιείται γιά τήν τιτλοδότηση τοῦ N/1 διαλύματος HC/ δηλαδή περίπου 0,15 g. Ή δείκτης χρησιμοποιείται ή ήλιανθίνη μέ ίνδικό.}

Γιά νά είναι ή μέτρηση πιό άκριβής πρέπει νά ζυγισθοῦν έπακριβώς πάλι περίπου 1,5 g Na₂CO₃, νά διαλυθοῦν σέ δύκομετρική φιάλη τών 500 ml/ καί μετά τήν άραιώση μέχρι τή χαραγή, άναμιξη κλπ. νά λάβομε μέ σιφώνιο άκριβώς 50 ml/άπ' αύτά στήν κωνική φιάλη, δπότε θά περιέχεται έκει τό 1/10 τής ποσότητας Na₂CO₃ πού ζυγίσθηκε (τά 50/500 = 1/10).

Γιά πιό μεγάλη άκριβεια ή τιτλοδότηση γίνεται δύο φορές, σέ άλλα 50 ml/ άπό τήν δύκομετρική φιάλη τών 500 ml/, ύπολογίζομε δέ ώς καταναλωθέντα δγκο άντιδραστηρίου τό μέσο δρο τών δύο μετρήσεων, οι δποίες δέν πρέπει δμως νά διαφέρουν μεταξύ τους περισσότερο άπό 1 ή 2 σταγόνες (0,05 έως 0,10 ml/), διαφορετικά ή τιτλοδότηση έπαναλαμβάνεται.

Ο ύπολογισμός τοῦ Σ.Δ. γίνεται μέ άνάλογο δπως καί στό N/1 τρόπο (παράγρ. 22.2).

22.4 Παρασκευή N/10 διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ νατρίου (ή καλίου).

Ζυγίζομε στό φαρμακευτικό ζυγό περίπου 5,2 ώς 5,5 g στερεό ύδροξειδίο τοῦ νατρίου ή 6,5 g στήν περίπτωση ύδροξειδίου τοῦ καλίου, δηλαδή λίγο περισσότερο άπ' δσο θεωρητικά άπαιτείται¹ γιά 1 λίτρο N/10 διαλύματος. Τά ρίχνομε σέ μικρό ποτήρι ζέσεως, καί πλένομε τήν έπιφάνεια τοῦ άντιδραστηρίου προσθέτοντας μικρό δγκο νερού καί κατόπιν τό χύνομε. "Ετσι άπομακρύνονται τό άνθρακικό νάτριο (ή άντιστοιχα άνθρακικό κάλιο), τό όποιο σχηματίζεται στήν έπιφάνεια κάθε ύδροξειδίου, λόγω τοῦ διοξειδίου τοῦ άνθρακος τής άτμοσφαιρας. Τό ύδροξειδίο πού άπομένει τό διαλύματος σέ νερό κι αύτό τό άραιώνομε κατά τά γνωστά σέ 1 λίτρο. Από τό διάλυμα αύτό λαμβάνουμε άκριβώς μέ σιφώνιο 25 ml/ σέ κωνική φιάλη, τό άραιώνομε περίπου μέχρι 100 ml/, προσθέτομε τήν άναγκαιά ποσότητα δείκτη (ήλιανθίνη μέ ίνδικό) καί τιτλοδοτούμε τό διάλυμα μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 HC/, ύπολογίζοντας, δπως άναφέραμε τό συντελεστή διορθώσεως τοῦ N/10 διαλύματος τής βάσεως.

22.5. Προσδιορισμός καυστικῶν άλκαλίων.

Γιά νά προσδιορίσουμε καυστικά άλκαλια ζυγίζομε άκριβώς μέσα σέ ζυγισμένο φιαλίδιο ζυγίσεως περίπου 4 g (γιά τήν άναλυση ύδροξειδίου τοῦ νατρίου) ή περίπου 5,5 g (γιά ύδροξειδίο τοῦ καλίου) τό διαλύματος καί άραιώνομε μέ νερό μέσα σέ

1. 1 λίτρο διαλύματος N/10 NaOH (Μ.Β. 40,0), περιέχει διαλυμένα 40/10 = 4,0 g αύτοῦ. 1 λίτρο διαλύματος N/10 KOH (Μ.Β. 56,02), περιέχει διαλυμένα 56,02/10 = 5,602 g αύτοῦ.

δύκομετρική φιάλη του 1 λίτρου μέχρι τή χαραγή. Μετά τήν άνάδευση λαμβάνομε άκριβώς μέσα σιφώνιο 25 ml/άπο τό διάλυμα μέσα σέ κωνική φιάλη, τό άραιώνομε μέχρι περίπου 100 ml/ και μετράμε τό ύδροξειδίο στό διάλυμα αύτό με διάλυμα N/10 ύδροχλωρικού όξεος, δημοσιεύοντας γίνεται κατά τήν τιτλοδότηση του N/10 διαλύματος ύδροξειδίου του νατρίου (παράγρ. 22.4).

Κάθε ml/ άκριβώς N/10 HC/ έχουμε:

0,00400 g ύδροξειδίου του νατρίου ή

0,00561 g ύδροξειδίου του καλίου.

22.6 Ύπολογισμός άποτελέσματος σέ δύκομετρικές άναλυσεις.

Πολλαπλασιάζοντας τά ml/ του άντιδραστηρίου πού καταναλίσκεται έπι τό ποσοστό τής ούσιας σέ g έπι του όποιου ποσοστού άντιδραστηρίου, βρίσκομε τό ποσό τής ούσιας στήν κωνική φιάλη. Κατόπιν αύτό τό άναγομε στόν δύκο του άρχικου διαλύματος, άν έχει χρησιμοποιηθεί μέρος αύτού, και τέλος αύτό πού βρίσκομε τό άναγομε έπι τοις % βάσει τής ποσότητας πού ζυγίσαμε.

Για νά τό καταλάβομε καλύτερα άς έχετασσομε τό παράδειγμα προσδιορισμού ύδροξειδίου του νατρίου σέ ύλικό του έμποριου μέ τόν τρόπο, ό όποιος περιγράφεται παραπάνω (παράγρ. 22.5).

Έστω άτι ζυγίζομε άκριβώς 4,0132 g άπο τό πρός άναλυση ύλικό, τό άραιώνομε μετά τή διάλυση σέ 1 λίτρο (1000 ml/), και άτι γιά τα 25 ml/άπ' αύτά καταναλίσκονται 21,35 ml/διαλύματος άκριβώς N/10 HC/ (δηλαδή μετά τόν πολλαπλασιασμό έπι τόν άντιστοιχο Σ.Δ.) Στήν κωνική φιάλη άρα περιέχονται $0,0040 \times 21,35$ g NaOH¹ και σ' όλόκληρο τό διάλυμα του 1 λίτρου $0,00400 \times 21,35 \times 1000/25 = 3,416$ g NaOH. Αύτά ύπαρχουν στά 4,0132 g του άναλυθέντος ύλικού. Έπομένως ή ζητούμενη % περιεκτικότητα είναι:

$$\text{NaOH} = \frac{3,416 \times 100}{4,0132} = 85,12\%$$

22.7 Προσδιορισμός άνθρακικών άλκαλιών.

Ό προσδιορισμός αύτός γίνεται άκριβώς δημοσιεύοντας την τιτλοδότηση του N/10 διαλύματος ύδροχλωρικού όξεος (παράγρ. 22.3). Κατά τόν ύπολογισμό λαμβάνεται ύπ' άψη άτι κάθε ml/άκριβώς N/10 HC/διασπάει 0,00691 g άνθρακικού καλίου, K₂CO₃, ή 0,0053 g άνυδρου άνθρακικού νατρίου, Na₂CO₃.

22.8 Προσδιορισμός παροδικής σκληρότητας νερού².

Σέ 100 ml/νερό μέσα σέ κωνική φιάλη ρίχνομε ώς δείκτη ήλιανθίνη και μετράμε

1. Γιατί άπως είπαμε προηγουμένως (παράγρ. 22.5), 1 ml/N/10 διαλύματος HC/έχουμε:

0,00400 g NaOH.

2. Η σκληρότητα αύτή όφελεται, ώς γνωστόν, σέ δέσμη άνθρακικά άλατα άσβεστου και μαγνησίου, τά άποια μέ ύδροχλωρικό άξει διασπώνται, π.χ.:

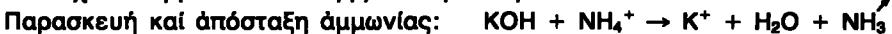
Ca (HCO₃)₂ + 2HC/ → CaCl₂ = 2H₂O + 2CO₂.

μέ διάλυμα N/10 ύδροχλωρικού όξεος, έως ότου τό κίτρινο χρώμα της γίνει σαφώς πορτοκαλί. Για τόν ύπολογισμό δίνεται δτί κάθε m/ διαλύματος N/10 τού όξεος, δταν ή μέτρηση γίνεται σέ 100 m/ νερό άντιστοιχεί πρός παροδική σκληρότητα αύτού ΐση πρός 2,8 d°¹ ή πρός 5,0 f°.

22.9 Προσδιορισμός άμμωνίου σέ άμμωνιακά άλατα.

Άρχη. Στό διάλυμα τού άμμωνιακού άλατος προσθέτομε περίσσεια διαλύματος βάσεως (π.χ. ύδροξειδίο τού καλίου). Κατόπιν μέ βρασμό άποστάζει ή παραγομένη τότε άμμωνία καί συλλέγεται σέ γνωστό δγκο N/10 διαλύματος όξεος πού βρίσκεται σέ περίσσεια. "Οταν τελειώσει ή άποσταξη μετράμε τήν περίσσεια τού όξεος μέ N/10 διάλυμα βάσεως (παράγρ. 22.4) καί άπό τή διαφορά ύπολογίζομε τήν άποσταχθείσα άμμωνία καί τά κατιόντα άμμωνίου πού άντιστοιχούν σ' αύτή.

Διαδοχικά συμβαίνουν οι έξης άντιδράσεις:



Έκτέλεση. Χρησιμοποιούμε τή συσκευή τού σχήματος 22.9. Μέσα στή σφαιρική φιάλη 2 διαλύουμε σέ νερό τήν άκριβως ζυγισμένη ποσότητα (περίπου 0,4 ώς 0,5 g) τού άλατος πού θά άναλύσομε καί τήν άραιώνομε μέχρι περίπου 100 ώς 150 m/. Προσθέτομε λίγα κομμάτια (θραύσματα) πορώδους πορσελάνης ή θηραϊκής γής γιά νά περιορίσουμε τίς έκτινάξεις κατά τό βρασμό. Τέλος ρίχνομε 25 m/ διαλύματος ύδροξειδίου τού νατρίου N/10 καί άμέσως πιωματίζομε τή φιάλη μέ τό έπιθεμα, 3, ένω στήν ειδική κωνική φιάλη 5 έχομε προσθέσει μέ σιφώνιο άκριβως 100 m/ τιτλοδοτημένου διαλύματος όξεος N/10.

Στήν άρχη συνδέομε τόν ψυκτήρα 4 μέ κρουνό νερού, διαβιβάζομε νερό στόν ψυκτήρα καί κατόπιν θερμαίνομε καί βράζομε τό διάλυμα στή σφαιρική φιάλη, έως ότου άποστάξουν τά 2/3 τού περιεχόμενου ύγρου. Τότε διακόπτομε τή θέρμανση, άποσυνδέομε τό έπιθεμα καί μετράμε στήν κωνική φιάλη τήν περίσσεια τού προστεθέντος όξεος μέ N/10 διάλυμα βάσεως, χρησιμοποιώντας ώς δείκτη έρυθρο τού μεθυλίου (πίνακας 22.1.1). "Αν μετά τήν άποσταξη συγκεντρωθεί στήν κωνική φιάλη μεγάλος δγκος ύγρου, τό μεταφέρομε ποσοτικά γιά τήν τελική μέτρηση σέ μεγαλύτερη άπλη κωνική φιάλη.

Υπολογισμός. "Αν ζυγίσαμε α g τού άλατος καί καταναλώθηκαν β m/ τού N/10 διαλύματος βάσεως γιά τήν περίσσεια στά 100 m/ τού N/10 όξεος, τά m/ αύτού, τά όποια δεσμεύθηκαν άπό τήν άμμωνία πού άποστάχθηκε, θά είναι: $100 \times \Sigma.D. \text{ όξεος} - \beta \times \Sigma.D. \text{ βάσεως} = \kappa$.

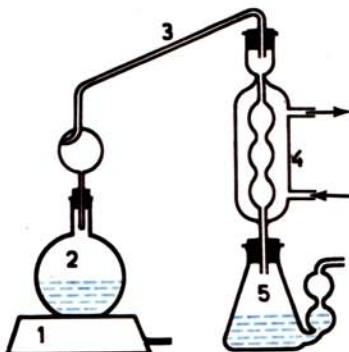
"Επειδή δέ 1 m/ άκριβως N/10 όξεος δεσμεύει 0,0017 άμμωνίας, NH₃, τά όποια άντιστοιχούν

1. f°=γαλλικοί καί d°=γερμανικοί βαθμοί σκληρότητας.

πρός 0,0018 g κατιόντα άμμωνίου, NH_4^+ , τό τελικό άποτέλεσμα τής άναλύσεως τοῦ δλατος θά είναι:

$$\text{'Άμμωνία} = \frac{\kappa \times 0,0017 \times 100}{a} \% \quad \text{ή}$$

$$\text{Κατιόντα άμμωνίου} = \frac{\kappa \times 0,0018 \times 100}{a} \%$$



Σχ. 22.9.

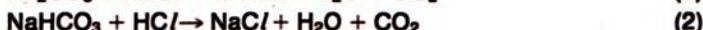
Συσκευή άποστάξεως άμμωνίας: 1) Ήλεκτρική θερμαντική συσκευή. 2) Σφαιρική φιάλη - βραστήρας. 3) Ειδικό έπιθεμα συγκρατήσεως-έκτινασσομένων σταγονιδίων. 4) Κατακόρυφος ψυκτήρας. 5) Ειδική κωνική φιάλη μέ πλευρικά σφαιρώματα.

22.10 Προσδιορισμός άμμωνίας σέ διάλυμα της.

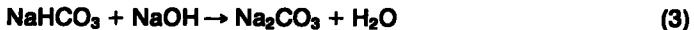
'Ορισμένο δύκο τοῦ διαλύματος τόν άραιώνομε σέ κατάλληλου μεγέθους δύγκομετρική φιάλη, ώστε ή περιεκτικότητά του σέ άμμωνία νά άντιστοιχεί περίπου σέ διάλυμα N/10 αύτής (περίπου 0,17%). 'Από τό διάλυμα αύτό λαμβάνομε άκριβῶς 25 ml μέ σιφώνιο μέσα σέ κωνική φιάλη καί τά μετράμε μέ τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα ύδροχλωρικοῦ δέξος μέ δείκτη έρυθρό τοῦ μεθυλίου (πίνακας 22.1.1). Γιά τόν ύπολογισμό άκολουθούμε δσα γράφομε στήν παράγραφο 22.6. Τό άποτέλεσμα έκφράζεται είτε κατ' δύκο (γιά άραιά διαλύματα άμμωνίας) είτε καί κατά βάρος γιά τά πυκνά διαλύματά της (κεφάλ. 19), λαμβάνοντας ύπ' άψη δτι 1 ml/N/10 διαλύματος δέξος δεσμεύει 0,0017 g NH_3 .

22.11 Προσδιορισμός μίγματος ούδέτερου καί δξινου άνθρακικοῦ νατρίου.

Άρχη. Σέ ένα μέρος τοῦ διαλύματος προσδιορίζομε τό σύνολο τής άλκαλικότητας μέ N/10 HCl, μέ δείκτη ήλιανθίνη, όπότε γίνονται οι άντιδράσεις:



Σέ αλλο μέρος τοῦ άρχικοῦ διαλύματος προσθέτομε όρισμένο δγκο (σέ περίσσεια) N/10 NaOH καὶ κατόπιν περίσσεια διαλύματος BaCl₂, όπότε γίνονται διαδοχικά οἱ ἀντιδράσεις:



λευκό διάλυτο

"Ετοι μέ τήν ἀντίδραση (4) καταβυθίζονται τόσο τὸ ἀρχικά περιεχόμενο Na₂CO₃ δσο καὶ αὐτὸ πού δημιουργήθηκε μέ τήν ἀντίδραση (3).

Στὸ τελευταῖο αὐτὸ διάλυμα, πού περιέχεται καὶ τὸ λευκό ίζημα τοῦ BaCO₃, χωρίς νά τό διηθήσομε, προσδιορίζομε μέ N/10 HC/ καὶ δείκτη φαινολοφθαλεΐνη, τήν περίσσεια τοῦ N/10 NaOH. 'Η διαφορά τῆς περίσσειας αὐτῆς ἀπό τόν όρισμένο δγκο N/10 NaOH πού προσθέσαμε ἀρχικά καταναλώθηκε γιά τήν ἔξουδετέρωση τοῦ NaHCO₃ κατά τήν (3).

"Ετοι ἀπό τήν ἀντίδραση αὐτῆς ύπολογίζεται τό περιεχόμενο NaHCO₃ καὶ ἀν ἀφαιρέσομε τόν ἀντίστοιχο σ' αὐτὸ δγκο N/10 HC/ ἀπό τόν δγκο N/10 HC/ πού καταναλώθηκε γιά τήν ὀλική ἀλκαλικότητα (τῆς 1ης μετρήσεως) βρίσκεται ὁ δαπανηθείς δγκος του γιά τή διάσπαση τοῦ Na₂CO₃ στό ἀρχικό διάλυμα, μέ τήν ἀντίδραση⁽¹⁾, ἀπό τόν όποιο ύπολογίζεται τό Na₂CO₃.

Έκτέλεση. Σέ 25 ml/ ἀρχικοῦ διαλύματος προσθέτομε 1-2 σταγόνες ἡλιανθίνη καὶ μετράμε τόν δγκο N/10 HC/ πού ἀπαιτεῖται γιά τήν ἔξουδετέρωση τοῦ διαλύματος. "Εστω δτι καταναλώθηκαν α π/ N/10 HC/.

Σέ ἄλλα 25 ml/ ἀρχικοῦ διαλύματος προσθέτομε ἀκριβῶς (μέ σιφώνιο ἢ προχοτίδα) 25 ml/N/10 NaOH καὶ ἀμέσως μετά 10 ml/10% BaCl₂. 'Αναταράσσομε καλά, προσθέτομε 2 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνη καὶ μετράμε στό διάλυμα μαζύ μέ τό ίζημα, τήν περίσσεια τοῦ προστεθέντος N/10 NaOH, μέ διάλυμα N/10 NaOH, μέχρι νά ἀποχρωματισθεί τό διάλυμα. "Εστω δτι γιά τήν περίπτωση αὐτῆς καταναλώθηκαν β ml/ N/10 HC/.

Υπολογισμοί γιά τά 25 ml ἀρχικοῦ διαλύματος.

1) NaHCO₃:

'Ο δγκος τοῦ N/10 NaOH, πού καταναλώθηκε γιά τήν ἔξουδετέρωση τοῦ NaHCO₃, κατά τήν ἀντίδραση (3), είναι: 25 πού προστέθηκαν μεῖον β τῆς περίσσειας = (25—β) ml.

"Αρα τό NaHCO₃ θά είναι (25—β) × 0,0084 g (γιατί σέ κάθε ml/ N/10 NaHCO₃ περιέχονται 0,0084 g αύτοῦ).

2) Na₂CO₃:

'Από τίς ἀντιδράσεις (1) καὶ (3) προκύπτει δτι ίσος ἀριθμός ml/ N/10 HC/ καὶ NaOH ἀπαιτοῦνται ἀντίστοιχα γιά τή διάσπαση τοῦ NaHCO₃ στήν 1η περίπτωση καὶ γιά τήν ἔξουδετέρωσή του στήν 2η, δηλαδή, (25—β) ml. 'Επομένως, κατά τήν 1η μετρηση, γιά τό Na₂CO₃ θά καταναλώθηκαν α (τά ἀρχικά), μεῖον (25—β) πού ἀναλογούν στό NaHCO₃, δηλαδή α — (25—β) = (α — 25 + β) ml/ N/10 HC/.

"Ωστε τό Na₂CO₃ θά είναι (α—25+β) × 0,0053 g, (άφοῦ σέ κάθε ml/ N/10 Na₂CO₃ περιέχονται 0,0053 g αύτοῦ).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

23.1 Γενικά.

Οι όγκομετρικοί προσδιορισμοί τής κατηγορίας αύτης βασίζονται σε άντιδρά-σεις δξειδώσεως και άναγωγής. Σ' αύτές μετράμε τόν δγκο τιτλοδοτημένου διαλύματος ένός δξειδωτικού ή άναγωγικού μέσου, ό όποιος άπαιτείται γιά τήν δξειδώση ή άναγωγή άντιστοίχως τοῦ ίσντος πού θέλομε νά μετρήσομε.

Τά άντιδραστήρια πού χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι δξειδωτικά μέν τό ύπερμαγγανικό κάλιο $KMnO_4$, και τό Ιώδιο, I_2 (Ιωδιομετρία), άναγωγικό δέ τό θειοθειικό νάτριο, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Άλλα άντιδραστήρια, τά όποια χρησιμοποιούνται λιγότερο συχνά ώς δξειδωτικά, είναι τό διχρωμικό κάλιο, τό βρώμιο, τό βρωμικό κάλιο, άλατα δημητρίου κ.ά., ώς άναγωγικά δέ τό άρσενικώδες δξύ, δξαλικό δξύ και μερικά άλλα.

Τά παρασκευαζόμενα τιτλοδοτημένα διαλύματα τῶν σωμάτων αύτῶν είναι N/10, σπανίως δέ και N/100.

23.2 Μετρήσεις μέ ύπερμαγγανικό κάλιο.

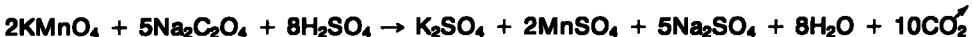
Κατά τίς δξειδωτικές δράσεις μέ τό άντιδραστήριο αύτό, οι όποιες συμβαίνουν σε δξινο περιβάλλον δημιουργούμενο μέ προσθήκη άραιού θειικού δξέος¹, τό ύπερμαγγανικό άνιόν, MnO_4^- , μέ ξντονο έρυθροϊώδες χρώμα, άνάγεται πρός κατίον μαγγανίου Mn^{2+} , τό όποιο είναι άχρωμο. Έπομένως τό τέλος τῶν μετρήσεων γίνεται εύκολα άντιληπτό γιατί δσο ύπάρχει άκόμη στό διάλυμα ίόν πού μπορεί νά δξειδωθεί, τό άντιδραστήριο πού προστίθεται σε μικρές δόσεις μέ τήν προχοΐδα άποχρωματίζεται άμεσως. "Οταν τελειώσει ή δξειδώση, μία μόνο έπι πλέον σταγόνα τοῦ διαλύματος ύπερμαγγανικού καλίου; πού δέν άποχρωματίζεται άφού δέν έχει πιά τί νά δξειδώσει, άρκει γιά νά χρωματίσει σαφώς άκόμη και μεγάλο δγκο διαλύματος (500 ml.).

-
1. Τό δξινο περιβάλλον κατά τήν δξειδωτική δράση τοῦ ύπερμαγγανικού καλίου είναι άπαραίτητο γιά νά μή σχηματισθούν στό διάλυμα άδιάλυτα δξειδία. Χρησιμοποιείται γιά τό σκοπό αύτό τό θειικό και όχι άλλο δξύ, γιατί άφ' ένός μέν είναι άπό τά ισχυρά δξέα και άφ' έτέρου στίς συνθήκες ύπό τίς όποιες χρησιμοποιείται (άραιό), είναι σταθερό άπό άποψη δξειδοαναγωγικής δράσεως. Αντίθετα ή χρησιμοποίηση άντ' αύτού νιτρικού δξέος, σώματος δξειδωτικού, ή ύδροχλωρικού δξέος, σώματος άντιθέτως πού δξειδώνεται, συντελεί σε έσφαλμένα τελικά άποτελέσματα.

α) Παρασκευή καί τιτλοδότηση N/10 διαλύματος ύπερμαγγανικοῦ καλίου.

Θεωρητικά 1 L N/10 διαλύματος KMnO₄ περιέχει διαλυμένο 3,161 g στερεό καθαρό ύπερμαγγανικό κάλιο (πίνακας 9.2.4). Στήν πράξη διαλύματε 3,2 έως 3,3 g στερεό άλας σέ 1 L νερό, τό άφηνομε σέ ήρεμία ἐπί 8 περίπου ήμέρες γιά νά δξειδώσει τίς ούσιες πού τυχόν δξειδώνονται καί περιέχονται στό νερό καί κατόπιν τό διηθοῦμε είτε μέ χωνί μέ στρῶμα ύαλοβάμβακα είτε μέ γυάλινο ήθμό (σχ. 10.4στ) μέ τή βοήθεια κενού.

Τό διάλυμα αύτό, μπορεῖ άντι νά περιμένομε 8 ήμέρες, νά παρασκευασθεῖ γρήγορα μέ έντονο βρασμό ἐπί 20' περίπου μέσα σέ μεγάλο ποτήρι ζέσεως σκεπασμένο μέ γυαλί ρολογιοῦ. Μετά τήν ψύξη του τό διάλυμα διηθεῖται δπως περιγράψαμε παραπάνω. Τελικά τό φυλάσσομε σέ γυάλινη φιάλη σκοτεινοῦ χρώματος, ή όποια προηγουμένως έχει καθαρισθεῖ καλά μέ χρωμοθειικό δέν (παράγρ. 2.4). 'Επακολουθεῖ ή τιτλοδότηση τοῦ παρασκευασθέντος άντιδραστηρίου, ή όποια μπορεῖ νά γίνει μέ διάφορους τρόπους, άπό τούς δποίους σχετικά ταχύτερος καί άκριβής είναι μέ δξαλικό νάτριο Na₂C₂O₄, όπότε γίνεται ή άντιδραση:



Γιά τό σκοπό αύτό ζυγίζομε έπακριβῶς 0,2 έως 0,3 g δξαλικό νάτριο χημικῶς καθαρό (ρ.α.), πού τό έχομε ξηράνει προηγουμένως ἐπί 2 ώρες μέσα σέ πυριατήριο στούς 105° έως 110° C, τό διαλύματε σέ κωνική φιάλη, σέ 100 ml/ νερό καί προσθέτομε 25 έως 50 ml/άραιό θειικό δέν 2N. Τό διάλυμα τό θερμαίνομε σέ 50° έως 70° C καί προσθέτομε μέ προχοΐδα λίγο-λίγο καί άναδεύοντας τό ύπερμαγγανικό κάλιο, έως δτου έπικρατήσει τό χρώμα τοῦ άντιδραστηρίου στό διάλυμα καί παραμείνει χρωματισμένο ἐπί 30'.

Ό ύπολογισμός τοῦ τίτλου τοῦ διαλύματος γίνεται μέ άνάλογο σκεπτικό δπως κατά τόν προσδιορισμό τοῦ Σ.Δ. τοῦ N/1 ύδροχλωρικοῦ δξέος (παράγρ. 22.2), λαμβάνοντας δμως ύπ' δψη δτι 1 ml/άκριβῶς N/10 διαλύματος ύπερμαγγανικοῦ καλίου δξειδώνει 0,006701 g δξαλικό νάτριο.

Σημείωση 1. Κατά τήν προσθήκη τῶν πρώτων ml/ τοῦ άντιδραστηρίου στό διάλυμα δάποχρωματισμός του καθυστερεῖ λίγο, κατόπιν δμως γίνεται γρήγορα.

Σημείωση 2. "Οταν χρησιμοποιούμε άντιδραστήριο Titrisol ή Fixanal (παράγρ. 22.2, Σημ.) γιά τήν παρασκευή N/10 διαλύματος KMnO₄, (μέ Σ.Δ. = 1,0000), είναι άπαραίτητο τό νερό, πού θά χρησιμοποιηθεῖ γιά τήν άραιόση τοῦ άντιδραστηρίου, νά είναι τελείως άπαλλαγμένο άπό δργανικές ούσιες, διαφορετικά τό διάλυμα δέν θά έχει τήν άναμενόμενη περιεκτικότητα καί φυσικά τόν άναμενόμενο τίτλο.

Η παρασκευή νεροῦ άπαλλαγμένου άπό δργανικές ούσιες γίνεται μέ άποσταξή του (παράγρ. 11.2), προσθέτοντας στόν κλασματήρα 0,5 έως 1 g στερεό KMnO₄. 'Από τό άποσταζόμενο νερό χρησιμοποιείται μόνο τό «σῶμα», ένω ή «κεφαλή» καί ή «ούρά» άπορριπτονται.

β) Προσδιορισμός ύπεροξειδίου τοῦ ύδρογόνου.

Τά διαλύματα τοῦ ύπεροξειδίου τοῦ ύδρογόνου χαρακτηρίζονται στό έμποριο άπό τόν δγκο τοῦ δξυγόνου, τό όποιο έκλυεται κατά τή θέρμανσή τους (ή άντιδραση είναι: 2H₂O₂ → 2H₂O + O₂). "Ετσι διάλυμα «20 δγκων» σημαίνει δτι κατά τή θέρμανση ένός δγκου τοῦ διαλύματος αύτοῦ έκλυεται 20/πλάσιος δγκος δξυγόνου μετρούμενος σέ κανονικές συνθήκες πιέσεως καί θερμοκρασίας. 'Υπάρχουν διαλύματα καί «10 δγκων», τό δέ συνηθισμένο δξυζενέ άντιστοιχεῖ σέ διάλυμα «10 δγκων» καί περιέχει περίπου 3% H₂O₂.

Άρχη. Τό ύπεροξείδιο τοῦ ύδρογόνου όξειδώνεται ἐν ψυχρῷ (δηλαδή χωρίς νά γίνει θέρμανση τοῦ διαλύματος) σέ δξινο περιβάλλον ἀπό τό ύπερμαγγανικό κάλιο πρός νερό καὶ δξυγόνο κατά τήν ἀντίδραση:



Έκτέλεση: Άραιώνομε τό διάλυμα πού θέλομε νά ἔξετάσομε μέσα σέ δύκομετρική φιάλη ἀρκετά, ώστε νά σχηματισθεὶ διάλυμα περίπου 0,3% π.χ. γιά διάλυμα «10 δγκων», τό άραιώνομε στό 10/πλάσιο, δηλαδή 25 ml/ἀπό τό διάλυμα, τά ρίχνομε μέσιφώνιο σέ δύκομετρική φιάλη 250 ml, τά άραιώνομε μέχρι τή χαραγή καὶ τά ἀναδεύομε καλά· τά πυκνότερα διαλύματα τά άραιώνομε ἀνάλογα. Ἀπό τό άραιωμένο διάλυμα λαμβάνομε μέσα σέ κωνική φιάλη 25 ml/μέσιφώνιο, τό άραιώνομε σέ 100 ἐως 150 ml, προσθέτομε 20 ml/θεικό δξύ (1:5) καὶ μετράμε τό ύπεροξείδιο τοῦ ύδρογόνου μέ N/10 διάλυμα KMnO₄ μέχρι νά ἐπικρατήσει τό ἐρυθροῖῶδες χρῶμα ἐπί 30".

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ὑπ' ὅψη τίς άραιώσεις τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος καὶ δτι 1 ml N/10 διαλύματος KMnO₄ δξειδώνει 0,001701 g H₂O₂.

γ) Προσδιορισμός κατιόντων σιδήρου (II).

Τά κατιόντα σιδήρου (II) δξειδώνονται ἐν ψυχρῷ σέ δξινο περιβάλλον ἀπό τό ύπερμαγγανικό κάλιο πρός κατιόντα Fe(III) κατά τήν ἀντίδραση:



Έκτέλεση: Στό διάλυμα πού θέλομε νά μετρήσομε (Fe²⁺) προσθέτομε 20 ml/θεικό δξύ (άραιωμένο 1:5) καὶ κατόπιν ρίχνομε μέ τήν προχοῖδα, κατά τό συνήθη γιά τήν δύκομετρία τρόπο, τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμά ύπερμαγγανικοῦ καλίου μέχρι νά ἐπικρατήσει τό ἐρυθροῖῶδες χρῶμα ἐπί 30".

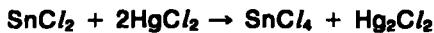
Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ὑπ' ὅψη δτι 1 ml/ἀκριβώς N/10 KMnO₄ δξειδώνει 0,005584 g σιδήρου.

δ) Προσδιορισμός κατιόντων σιδήρου (III).

Άρχη: Τά κατιόντα σιδήρου (III) σέ χλωριοῦχο διάλυμά τους ἀνάγονται ἐν θερμῷ μέ διάλυμα διχλωριούχου κασσιτέρου πρός κατιόντα Fe(II) κατά τήν ἀντίδραση:



Κατόπιν δεσμεύεται ἡ περίσσεια τοῦ SnCl₂ μέ διχλωριοῦχο ύδραργυρο κατά τήν ἀντίδραση:



καὶ μετράμε τά ἀναχθέντα Fe²⁺ μέ N/10 διάλυμα KMnO₄ μέ τήν παρουσία τοῦ εἰδικοῦ διαλύματος Zimmermann - Reinhardt.

Άπαιτούμενα διαλύματα:

1) Διάλυμα SnCl₂: Διαλύομε 25 g κρυσταλλικό διχλωριοῦχο κασσιτέρο μέ θέρμανση σέ 20 ml/ πυκνό HCl (ε.β. 1,19) καὶ κατόπιν άραιώνομε μέχρις 100 ml/.

2) Διάλυμα $HgCl_2$ 5%.

3) Διάλυμα Zimmermann - Reinhardt: Διαλύομε 67 g κρυσταλλικό θειικό μαγγάνιο σε 500 ml νερό και στό διάλυμα προσθέτομε 80 ml/πυκνό φωσφορικό όξυ H_3PO_4 (ε.β. 1,70) και 130 ml πυκνό θειικό όξυ H_2SO_4 (ε.β. 1,84), μετά δέ τήν ψύξη του άραιώνομε τό διάλυμα μέχρι συνολικού δγκου 1 λίτρου.

Σημείωση: Τό θειικό και τό φωσφορικό όξυ τά προσθέτομε γιά νά σχηματίσουν μέ τά κατιόντα σιδήρου (III) δχρωμα σύμπλοκα όλατα, ένω τό θειικό μαγγάνιο διευκολύνει τήν δξειδωση δρώντας καταλυτικά.

Έκτέλεση. Έξατμίζομε τό διάλυμα πού θέλομε νά μετρήσομε μέσα σέ κωνική φιάλη μέ τήν παρουσία πυκνού ύδροχλωρικού όξεος (ε.β. 1,19), μέχρι νά μείνει μικρός δγκος (10 έως 20 ml). Κατόπιν τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει και θερμό τό άνάγομε μέ τό διάλυμα $SnCl_2$ πού προσθέτομε σέ σταγόνες και άναδεύοντάς το. Ή ποσότητα τού $SnCl_2$ πού ρίχνομε πρέπει νά είναι τόση ώστε τό κίτρινο διάλυμα νά άποχρωματισθεί και νά γίνει δχρωμο. Κατόπιν ψύχομε τό διάλυμα, προσθέτομε περίπου 20 ml διάλυμα $HgCl_2$, όπότε πρέπει νά σχηματισθεί μόνο έλαφρό λευκό θόλωμα άπό Hg_2Cl_2 , και τό άραιώνομε μέ νερό μέχρι περίπου 200 ml. Προσθέτομε 60 ml διαλύματος Zimmermann - Reinhardt και μετρούμε τά άναχθέντα κατιόντα σιδήρου μέ N/10 διάλυμα $KMnO_4$, δπως στήν παράγραφο 23.2(γ).

Σημείωση: Ή συμπύκνωση τῶν διαλυμάτων, δταν είναι άραιά σέ ύδροχλωρικό όξυ, είναι άπαραίτητη γιατί μόνο τότε και έλαχιστα ίόντα Fe^{3+} είναι καταφανή άπό τό κίτρινο διάλυμά τους¹, ούτως ώστε νά γίνεται εύδιάκριτο τό τέλος τής άναγωγής μέ τό χλωριούχο κασσίτερο, και άποφεύγομε έτσι νά προσθέσουμε άπό τό διάλυμα αύτό περίσσεια περισσότερη άπό μιά σταγόνα. Αύτό, γιατί άν προστεθεί λιγότερο διάλυμα διχλωριούχου κασσίτερου, δέν έπιτυγχάνεται πλήρως (πασοτικά) ή άναγωγή τῶν Fe^{3+} άν δημας προστεθεί περισσότερο, μετά τήν προσθήκη και τού διχλωριούχου ύδραργύρου, σχηματίζεται πολύ Hg_2Cl_2 (λευκό ίζημα και δχι μόνο έλαφρό θόλωμα), πού δεσμεύει $KMnO_4$. "Έτσι και στίς δύο περιπτώσεις προκύπτουν έσφαλμένα άποτελέσματα.

ε) Προσδιορισμός δξειδωτικῶν σωμάτων.

Άρχη. Ό θειικός σιδήρος (II) και τό δέαλικο όξυ δξειδώνονται σέ δξινο περιβάλλον άπό πολλά δξειδωτικά σώματα, καθώς και άπό τό ύπερμαγγανικό κάλιο. Ό προσδιορισμός τῶν δξειδωτικῶν αύτῶν σωμάτων έπιτυγχάνεται ώς έξης: Προσθέτομε στά διαλύματα πού θέλομε νά μετρήσομε δρισμένο δγκο τιτλοδοτημένων διαλυμάτων θειικού σιδήρου (II) ή δέαλικού όξεος, τόσο ώστε τά άντιδραστήρια αύτά νά βρίσκονται σέ περίσσεια. Μετά τήν άντιδραση, ή δποία στήν περίπτωση μέν τού θειικού σιδήρου είναι άμεση, ένω στήν περίπτωση τού δέαλικού όξεος άπαιτει θέρμανση τού διαλύματος σέ 60° έως 70° C έπι 10' έως 15', μετράμε τήν περίσσεια τού άντιδραστηρίου πού άπεμεινε μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 $KMnO_4$, δπως ήδη περιγράψαμε γιά κάθε περίπτωση [παράγρ. 23.2(a) και 23.2(γ)].

1. Σχηματίζεται τότε τό έντονα κίτρινο σύμπλοκο ίόν $FeCl_3^{2-}$

Προσδιορισμός διχρωμικών άνιόντων.

Άραιώνομε τό διάλυμα τών διχρωμικών άνιόντων $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, πού θέλομε νά μετρήσουμε μέσα σε μεγάλη κωνική φιάλη (π.χ. 1 L) και προσθέτομε 20 ml / άραιωμένο θειικό δέξι (1:5) και μέ σιφώνιο άκριβώς 50 ml / διάλυμα FeSO_4 N/10. Τό διάλυμα αύτό παρασκευάζεται μέ διάλυση 13,9 έως 14 g δλατος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σέ 400 ml / περίπου νερό μέ τήν προσθήκη και 5 έως 10 ml / πυκνό H_2SO_4 (ε.β. 1,84) και άραιωση κατόπιν τού διαλύματος σέ 1 L. "Αν μέ τήν προσθήκη τού διαλύματος FeSO_4 , άλλαζει πλήρως τό κίτρινο χρώμα τών $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ πρός έλαφρά ύποπράσινο, τότε είναι βέβαιο δτι ύπάρχει περίσσεια τού FeSO_4 , διαφορετικά προσθέτομε άλλα 50 ml άπο τό N/10 διάλυμα FeSO_4 .

'Η άντιδραση, ή όποια γίνεται, είναι:



Στό διάλυμα πού έτσι δημιουργήθηκε μετράμε τήν περίσσεια τών Fe^{2+} μέ τό τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 KMnO_4 , έστω δέ δτι καταναλώθηκαν α ml. Σέ άλλη κωνική φιάλη προσθέτομε 50 ml / άπο τό ίδιο διάλυμα N/10 FeSO_4 , στά όποια προσδιορίζουμε τά Fe^{2+} μέ τό τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 KMnO_4 , άκριβώς όπως περιγράφεται στήν παράγραφο 23.2(γ), έστω δέ β τά καταναλωθέντα ml / N/10 KMnO_4 . 'Η διαφορά¹ (β-α) άντιστοιχει στά δξειδωθέντα Fe^{2+} άπο τά διχρωμικά άνιόντα κατά τήν προηγούμενη άντιδραση, άπο τήν όποια ύπολογίζεται δτι 1 ml / N/10 διαλύματος FeSO_4 , πού άντιστοιχει πρός 1 ml N/10 διαλύματος KMnO_4 , δξειδώνεται άπο 0,0036003 g $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, στά όποια άντιστοιχούν 0,002534 g Cr_2O_3 ή 0,001734 g Cr.

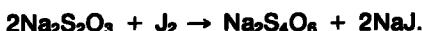
23.3 Ιωδιομετρία.

Οι ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί βασίζονται στήν δξειδωτική δράση τού έλευθερου ίωδίου σέ σώματα έπιδεκτικά αύτής τής δξειδώσεως.

Τό τέλος τής δξειδωτικής αύτής δράσεως, λόγω τού άσθενούς κίτρινου χρώματος τού διαλύματος ίωδίου, δταν αύτό είναι σέ μικρά ποσά, γίνεται καταφανές δν προσθέσομε 1 έως 2 ml / διάλυμα άμυλου 1%, όπότε δν ύπάρχουν και ίχνη άκόμη έλευθερου ίωδίου, J_2 , (δχι ίωδιόντων, J^-), έμφανιζεται έντονότατο κυανό χρώμα πού δφείλεται πιθανώς σέ άπορρόφηση τού ίωδίου άπο τό άμυλο.

Σέ πολλές περιπτώσεις άντι νά μετρήσουμε κατευθείαν τό καταναλισκόμενο διάλυμα ίωδίου, προσθέτομε περίσσεια τούτου (θρισμένο δγκο) και μετράμε τήν περίσσεια μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοθεικού νατρίου $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Τότε τό ίωδιο άνάγεται πρός ίωδιόν, J^- , και σχηματίζεται και τετραθειονικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ κατά τήν άντιδραση:



a) Παρασκευή διαλύματος N/10 θειοθεικού νατρίου.

Διαλύομε 24,38 g θειοθεικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, και 0,1 g άνθρακικό νάτριο

1. "Αν στό διάλυμα διχρωμικών άνιόντων, άντι 50 ml / διαλύματος N/10 FeSO_4 , προστεθούν 100 ml, τότε ή διαφορά δέν είναι (β-α) άλλα (2β-α).

2. Τό διάλυμα αύτό παρασκευάζεται μέ προσθήκη 1 g άμυλο ύδατοδιαλυτό σέ 100 ml / νερό θερμό (90° έως 100° C) και άναδευση μέχρι νά διαλυθει τελείως (χωρίς ταυτόχρονη θέρμανση).

Σημείωση. Τό νερό πού θά χρησιμοποιηθεί γιά τήν παρασκευή τού διαλύματος, πρέπει προηγουμένως νά τό βράσουμε γιά νά έκλυθει τό διοξείδιο τού άνθρακα CO_2 , πού είναι διαλυμένο σ' αύτό, γιατί διασπά τό θειοθεικό νάτριο διαφορετικά ή τιτλοδότηση τού διαλύματος πρέπει νά γίνει μετά παρέλευση 2 τουλάχιστον ήμερων.

Na_2CO_3 σέ νερό και άραιώνομε τό διάλυμα μέχρις 1 L.

Γιά τήν τιτλοδότηση τού διαλύματος διαλύομε σέ νερό μέσα σέ κωνική φιάλη 2 g περίπου ίωδιούχο κάλιο, KJ, προσθέτομε 10 έως 12 ml/άραιό ύδροχλωρικό δέξι (2N) και άκριβώς 25 ml τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα KMnO_4 μέσι φιώνιο.

Τότε κατά τήν άντιδραση:



έλευθερώνεται μέσα στήν κωνική φιάλη όρισμένο ποσό ίωδίου, J_2 , ίσοδύναμο πρός τό προστεθέν N/10 διάλυμα KMnO_4 , τό όποιο χρωματίζει τό διάλυμα τής κωνικής φιάλης καστανό. Τό ίωδιο πού έλευθερώθηκε τό μετράμε μέτο διάλυμα θειοθεικού νατρίου πού θέλομε νά τιτλοδοτήσομε τό όποιο προσθέτομε μέτρο προχοΐδα κατά τό γνωστό τρόπο. "Όταν μέτην προσθήκη τού άντιδραστήριου έξασθενήσει τό καστανό χρώμα τού ίωδίου (λόγω τής άναγωγής του πρός τό άχρωμο ίωδιόν, J^-), και άπομείνει λίγο έλευθερο ίωδιο (έλαφρά κίτρινο χρώμα τού διαλύματος), προσθέτομε 1 έως 2 ml άμυλο, όπότε τό διάλυμα χρωματίζεται έντονα κυανό. Συνεχίζεται τότε ή προσθήκη τού θειοθεικού νατρίου, έως δτου μέ μιά σταγόνα άπ' αύτό τό διάλυμα νίνει τελείως άχρωμο.

"Εάν τό άντιδραστήριο είναι άκριβώς N/10, πρέπει τά ml πού καταναλώθηκαν νά είναι άκριβώς ίσα πρός τά προστεθέντα ml N/10 KMnO_4 , δηλαδή 25 ml άν τό N/10 KMnO_4 , είναι άκριβώς δεκατοκανονικό, ή $25 \times \Sigma.D.$, άν ο Σ.Δ. τού KMnO_4 , δέν είναι ή μονάδα. Διαφορετικά, δταν δηλαδή ύπαρχει διαφορά μεταξύ τών ml πού άπαιτούνται θεωρητικά και αύτών πού πραγματικά καταναλώνονται, ο Σ.Δ. τού θειοθεικού νατρίου ύπολογίζεται μέσι σκεπτικό άνάλογο πρός τήν περίπτωση, ή όποια άναφέρεται στήν παράγραφο 22.2.

β) Παρασκευή διαλύματος N/10 ίωδίου.

Μέσα σέ δύκομετρική φιάλη 1 L άναδεύομε 25 g ίωδιούχο κάλιο, KJ, μέ 12,7 g ίωδιο στερεό και λίγο νερό (20 έως 30 ml). "Όταν τό J_2 , διαλυθεί τελείως άραιώνομε τό διάλυμα μέχρι τή χαραγή και τό άναδεύομε καλά. Γιά νά τό τιτλοδοτήσομε λαμβάνομε άκριβώς μέσι φιώνιο 25 ml άπ' αύτό μέσα στήν κωνική φιάλη τά άραιώνομε μέ νερό και μετράμε τό ίωδιο μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοθεικού νατρίου [παράγρ. 23.3(a)], και ύπολογίζεται μέ άνάλογο σκεπτικό ο Σ.Δ. αύτού.

γ) Προσδιορισμός θειώδους δέξιος ή άλατος.

'Αρχή: Τό ίωδιο δέξιειδώνει έν ψυχρῷ τά θειώδη άνιόντα πρός θειικά άνιόντα κατά τήν άντιδραση:



Έκτέλεση: Βάζομε μέσα σε κωνική φιάλη 50 ml τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα J₂ και μέ την πρόσθιδα προσθέτομε τό διάλυμα τοῦ θειώδους όξεος (ή τοῦ θειώδους δλατος πού θέλομε νά άναλύσομε) μέχρι νά έξασθενήσει τό χρώμα τοῦ ιωδίου, δπως στήν τιτλοδότηση τοῦ θειοθειικοῦ νατρίου [παράγραφος 23.3(a)]. Κατόπιν προσθέτομε διάλυμα άμυλου 1 έως 2 ml καί συνεχίζομε τή μέτρηση μέχρι νά άποχρωματισθεί τό διάλυμα.

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύψη διτι 1 ml άκριβως N/10 διαλύματος ιωδίου όξειδώνει 0,004104 g H₂SO₃, πρός τό όποιο άντιστοιχον 0,003203 g SO₂.

δ) Προσδιορισμός διαλύματος χλωρίου καί βρωμίου σε νερό.

Άρχη: Τό χλωριούχο υδωρ (νερό) δταν έπιδράσει σε ιωδιούχο κάλιο, KJ, έκτοπίζει ιώδιο ίσοδύναμο πρός τό χλώριο πού περιέχεται σ' αύτό κατά τήν άντιδραση:



'Ανάλογα δρᾶ καί τό βρώμιο, καθώς καί τό διάλυμά του σε νερό.

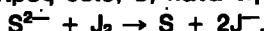
Τό ιώδιο, ή τό βρώμιο πού άποβάλλεται σε κάθε περίπτωση προσδιορίζεται μέ N/10 διάλυμα θειοθειικοῦ νατρίου.

Έκτέλεση: 10 ml άπό τά διαλύματα πού θέλομε νά προσδιορίσομε τό χλώριο ή τό βρώμιο λαμβάνομε μέ σιφώνιο καί τά άφήνομε νά έκρευσουν πάνω άπό τήν έπιφάνεια περίσσειας διαλύματος ιωδιούχου καλίου KJ¹, τό όποιο βρίσκεται μέσα σε κωνική φιάλη. Κατόπιν άναταράσσομε καί μετράμε τό άποβαλλόμενο ιώδιο μέ τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα Na₂S₂O₃, δπως περιγράφομε στήν παράγραφο 23.3(a).

Γιά τόν ύπολογισμό δίνεται δτι κάθε ml άκριβως N/10 διαλύματος Na₂S₂O₃ άντιστοιχεί πρός 0,003546 g Cl₂ (χλωρίου) ή 0,007991 g Br₂ (βρωμίου).

ε) Προσδιορισμός θειοϊόντων.

Άρχη: Τό ιώδιο, τό όποιο προστίθεται σε περίσσεια, δξειδώνει τά θειοϊόντα σε δξινο περιβάλλον έν ψυχρῷ πρός θειο, S, κατά τήν άντιδραση:



Κατόπιν μετράμε τήν περίσσεια τοῦ ιωδίου μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικοῦ νατρίου.

Έκτέλεση: Μέσα σε κωνική φιάλη λαμβάνομε μέ σιφώνιο 50 ml τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα ιωδίου, τό άραιώνομε μέ νερό, τό δξινίζομε μέ υδροχλωρικό όξυ (20 έως 25 ml/2N διαλύματος αύτοῦ) καί προσθέτομε μέ σιφώνιο όρισμένο δγκο άπό τό διάλυμα πού θέλομε νά έξετάσομε. 'Αναδεύομε τό διάλυμα καί μετράμε τήν περίσσεια τοῦ ιωδίου μέ τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα Na₂S₂O₃ [παράγρ. 23.3(a)].

'Εάν προστέθηκαν 50 X Σ.Δ (ιωδίου) = α ml άκριβως N/10 διαλύματος J₂ καί γιά τήν περίσσεια αύτοῦ καταναλώθηκαν π.χ. 12,35 × Σ.Δ. (Na₂S₂O₃) = β ml άκριβως

1. Άρκοῦν πρός τοῦτο 100 ml διαλύματος ιωδιούχου καλίου 10%.

N/10 διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ή διαφορά (α-β) άντιστοιχεί σέ m/l άκριβώς N/10 διαλύματος Ιωδίου, τά όποια καταναλώθηκαν γιά τήν δέξιεδωση τοῦ προστεθέντος δύκου τοῦ διαλύματος τῶν θειοϊόντων. Κάθε δέ m/l άκριβώς N/10 διαλύματος $\text{J}_2\text{S}_2\text{O}_3$ δέξιεδώνει 0,001603 g S^{2-} .

Σημείωση. "Αν μετά τήν προσθήκη τοῦ διαλύματος, πού θέλομε νά μετρήσουμε, στό διάλυμα τοῦ Ιωδίου, τό τελικό διάλυμα δέν είναι καστανόχρωμο, σημαίνει δτι δέν περισσεύει Ιώδιο. Τότε προσθέτομε μέ σιφώνιο δλλα 50 m/l τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 Ιωδίου και συνεχίζομε κανονικά τήν άνάλυση λαμβάνοντας ύπ' δψη γιά τήν έξαγωγή τοῦ άποτελέσματος και τή νέα προσθήκη τοῦ άντιδραστηρίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΜΕ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ

Οι προσδιορισμοί τής κατηγορίας αύτής βασίζονται σε άντιδράσεις σχηματισμού ίζηματος.

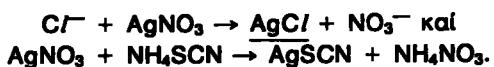
Τόκοι ριζικό άντιδραστήριο είναι ο νιτρικός άργυρος, AgNO_3 , ο οποίος σχηματίζει λευκά άδιάλυτα ίζηματα με τά χλωριόντα, Cl^- , θειοκυανιόντα, SCN^- , καί έλαφρά λευκοκίτρινα με τά βρωμιόντα, Br^- καί ιώδιόντα J^- . Η περίσσεια τού άντιδραστηρίου κατά τή μέτρηση μετά τό τέλος τής καταβυθίσεως γίνεται καταφανής με δείκτη, ο οποίος σχηματίζει με τήν περίσσεια τού άντιδραστηρίου έντονα έγχρωμη ένωση.

24.1 Μέθοδος Volhard.

Τό πιό συνηθισμένη μέθοδος κατά τίς δύκομετρήσεις με βάση τό διάλυμα νιτρικού άργυρου είναι ή μέθοδος Volhard.

Άρχη: 'Οξινίζομε, τό διάλυμα πού θέλομε νά μετρήσομε με νιτρικό δέξι καί καταβυθίζομε σ' αύτό με περίσσεια γνωστού δύκου τιτλοδοτημένου N/10 διαλύματος νιτρικού άργυρου τά άνιόντα πού θέλομε νά μετρήσομε, π.χ. τά Cl^- . Κατόπιν μετράμε τήν περίσσεια τού νιτρικού άργυρου με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοκυανιούχου άμμωνίου, NH_4SCN .

Οι άντιδράσεις πού γίνονται είναι:



Τό τέλος τής άντιδράσεως τό καταλαβαίνομε δταν προσθέσομε στό διάλυμα στυπτηρία σιδήρου¹, όπότε τά κατιόντα σιδήρου αύτής, Fe^{3+} , σχηματίζουν με τήν περίσσεια τού θειοκυανιούχου άμμωνίου έντονο κόκκινο χρώμα άπό θειοκυανιούχο σίδηρο $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ [παράγρ. 16.6(a)].

Παρασκευή καί τιτλοδότηση διαλυμάτων N/10 θειοκυανιούχου άμμωνίου καί νιτρικού άργυρου.

Γιά νά παρασκευάσομε τό N/10 διάλυμα τού νιτρικού άργυρου διαλύομε 17,0 g

1. Παρασκευάζεται με σχηματισμό κορεσμένου έν ψυχρῷ διαλύματος στυπτηρίας σιδήρου - άμμωνίου περίπου 14% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, καί προσθήκη πυκνού νιτρικού δέξιος μέχρι νά έξαφανισθεί τό καστανό χρώμα πού δημιουργείται.

στερεό δλας σέ 1 L διαλύματος, ένω τό N/10 διάλυμα τού θειοκυανιούχου άμμωνίου τό παρασκευάζομε διαλύοντας 7,7 g στερεό θειοκυανιούχο άμμώνιο σέ 1σο δγκο διαλύματος.

‘Η τιτλοδότησή τους γίνεται ώς έξης:

1) Λαμβάνομε μέ σιφώνιο 50 ml / από τό διάλυμα τού νιτρικού άργυρου καί τά ρίχνομε μέσα σέ κωνική φιάλη, δπου προσθέτομε 5 έως 7 ml / νιτρικό δέυ 6N¹, 3 ml / νιτροβενζόλιο καί 2 έως 3 ml / διάλυμα στυπτηρίας. Κατόπιν προσθέτομε μέ προχοτία λίγο-λίγο καί άναδεύοντας δυνατά τό N/10 διάλυμα NH₄SCN πού θέλομε νά τιτλοδοτήσομε, έως δτου έπικρατήσει στήν κωνική φιάλη τό κόκκινο χρώμα τού Fe(SCN)₃. Έστω δέ δτι καταναλώθηκαν γιαυτό α m / διαλύματος NH₄SCN.

2) Παρασκευάζομε διάλυμα χλωριούχου νατρίου, NaCl, περίπου N/10, π.χ. διαλύοντας περίπου 1,5 g καθαρό ξηρό καί άκριβως ζυγισμένο χλωριούχο νάτριο, σέ δγκομετρική φιάλη τών 250 ml / πού τή γεμίζομε μέ νερό μέχρι τή χαραγή. Άπο τό διάλυμα αύτό λαμβάνομε μέ σιφώνιο μέσα σέ κωνική φιάλη 25 ml / καί προσθέτομε 50 ml / από τό ίδιο διάλυμα νιτρικού άργυρου. Κατόπιν μετράμε τήν περίσσεια τού προστεθέντος διαλύματος νιτρικού άργυρου μέ τό θειοκυανιούχο άμμώνιο, άκριβως δπως περιγράψαμε παραπάνω (δηλαδή μετά τήν προσθήκη νιτρικού δέξιος κλπ.), έστω δέ δτι καταναλώθηκαν γι' αύτό β ml / τού διαλύματος NH₄SCN.

‘Εφ’ δσον προσθέσαμε τόν ίδιο δγκο διαλύματος νιτρικού άργυρου (50 ml) καί γιά τίς 2 μετρήσεις, ή διαφορά (α-β) τών δύο μετρήσεων δφείλεται στά Ag⁺, τά όποια δεσμευθήκαν από τό NaCl. ‘Έάν δέ τό προστεθέν NaCl / άντιστοχεί πρός γ ml / άκριβως N/10 διαλύματος αύτού², τότε δ Σ.Δ. τού N/10 NH₄SCN ίσούται πρός γ/α - β. ‘Επίσης τά 50 ml / τού διαλύματος AgNO₃ άντιστοχούν πρός α × Σ.Δ. τού NH₄SCN = α. γ / α - β ml / άκριβως N/10 διαλύματος. Είναι τότε δ Σ.Δ. τού N/10 διαλύματος AgNO₃:

$$\Sigma.\Delta. = \frac{\alpha}{50} \cdot \frac{\gamma}{\alpha - \beta}$$

24.2 Προσδιορισμός κατιόντων άργυρου.

‘Ο προσδιορισμός αύτός γίνεται μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοκυανιούχου άμμωνίου, άκριβως δπως κατά τήν τιτλοδότησή του [παράγρ. 24.2(1)].

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ’ δψη δτι 1 ml / άκριβως N/10 διαλύματος NH₄SCN καταβυθίζει 0,010788 g κατιόντων Ag⁺.

24.3 Προσδιορισμός άλογονοϊόντων.

Τά άλογονοϊόντα, δηλαδή χλωριόντα Cl⁻, βρωμίόντα, Br⁻, καί ιωδιόντα J⁻, προσδιορίζονται σέ δξιο διάλυμα (μέ νιτρικό δέυ)³. Προσθέτομε σ’ αύτό άρισμένο

1. Παρασκευάζεται μέ άραιώση τού πυκνού HNO₃, (ε.β. 1,40) σέ άναλογία 1:2.
2. Γιά τόν ύπολογισμό τού γ λαμβάνομε ύπ’ δψη δτι 1 ml / άκριβως N/10 διαλύματος χλωριούχου νατρίου περιέχει 0,005846 g στερεού NaCl.
3. “Οταν εύρισκονται σέ ούδετερο διάλυμα μπορούμε νά χρησιμοποιήσομε καί τήν έπόμενη μέθοδο, παρ. 24.4.

δύκο, άλλα σέ περίσσεια τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 νιτρικοῦ ἀργύρου καὶ μετράμε τήν περίσσειά του μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοκυανιούχου ἀλμυνίου. Οἱ χειρισμοὶ γίνονται ἀκριβῶς δπως στήν παράγραφο 24.1(2). Εἰδικότερα κατά τόν προσδιορισμό ἰωδίοντων ἡ προσθήκη τοῦ διαλύματος τῆς στυπτηρίας γίνεται **πάντοτε** μετά τήν προσθήκη τοῦ N/10 διαλύματος AgNO_3 καὶ ίσχυρή ἀνατάραξη τοῦ ὑγροῦ.

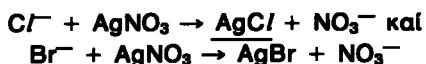
Ού πολογισμός τους γίνεται λαμβάνοντας ὑπ' ὅψη ὅτι κάθε πιά ἀκριβῶς N/10 διαλύματος AgNO_3 πού καταναλώνεται γιά τή δέσμευση ἀλογονοίοντων δεσμεύει πρός ἀλογονόχους ἐνώσεις αὐτοῦ: 0,003546 g χλωριόντα, Cl^- , 0,007992 g βρωμιόντα, Br^- , ἢ 0,012692 g ἰωδίοντα, J^- .

24.4 Προσδιορισμός χλωριόντων καὶ βρωμιόντων κατά Mohr.

Ἡ μέθοδος αὐτή ἐφαρμόζεται μόνο σέ **σύδετερα διαλύματα**. Τά ἀλκαλικά διαλύματα ἔξουδετερώνονται προηγουμένως μέ σταγόνες δξικοῦ δξέος, ἐνώ τά δξινα μέ διαλύματα βάσεως.

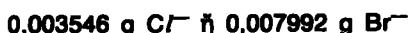
Άρχη καὶ ἐκτέλεση.

Σέ ὄρισμένο δύκο διαλύματος, τά χλωριόντα ἢ βρωμιόντα, προσδιορίζονται μέ προσθήκη, κατευθείαν ἀπό τήν προχοῖδα, N/10 διαλύματος AgNO_3 , ὅπότε καταβυθίζονται ἀντιστοίχως λευκό ίζημα AgCl / καὶ λευκοκίτρινο AgBr κατά τίς ἀντιδράσεις:



Ως δείκτη προσθέτομε σταγόνες διαλύματος K_2CrO_4 . “Οταν δλα τά Cl^- ἢ Br^- δεσμευθοῦν ἀπό τόν AgNO_3 στό μίγμα ἐπικρατεῖ τό κεραμιδί χρῶμα τοῦ Ag_2CrO_4 , πού σχηματίζεται τότε.

Κάθε πιά διαλύματος N/10 AgNO_3 καταβυθίζει:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

25.1 Εισαγωγή.

Οι προσδιορισμοί τής κατηγορίας αύτής βασίζονται στη μέτρηση του δύκου τιτλοδοτημένων διαλυμάτων όργανων άντιδραστηρίων, ο οποίος καταναλώνεται γιά τό σχηματισμό συμπλόκων ένώσεων με όρισμένα μεταλλοκατίστα τά οποία έτσι μπορούμε νά τά προσδιορίσουμε.

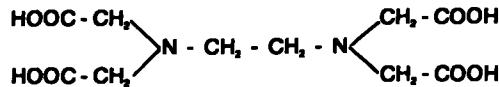
Τό τέλος τής διντιδράσεως, δηλαδή τής συμπλοκοποίησεως τό καταλαβαίνουμε ἀν προσθέσουμε στό διάλυμα ἐλάχιστη ποσότητα ειδικού κάθε φορά δείκτη ἀπό τούς δείκτες τής συμπλοκομετρίας. Ός δείκτες στή συμπλοκομετρία χρησιμοποιούνται ὄρισμένες ὀργανικές ἐνώσεις, οι ὁποίες προσδίδουν ἔντονο χρώμα στό διάλυμα.

‘Η θεωρητική άρχη τῶν συμπλοκομετρικῶν προσδιορισμῶν, μέ τὴν ἀπλούστερη δυνατή διατύπωση μπορεῖ νά δρισθεί ως ἔξῆς:

Μέ τήν προσθήκη τού δείκτη σχηματίζονται στήν άρχη σύμπλοκοι ένώσεις μεταξύ τοῦ δείκτη καὶ τοῦ μεταλλοκατίόντος πού θέλομε νά μετρήσουμε· οι ένώσεις αύτές είναι σέ έλάχιστη ποσότητα, δηλαδή ισοδύναμες πρός τήν έλάχιστη ποσότητα τοῦ δείκτη. Οι σύμπλοκοι αύτές ένώσεις δείκτη - μεταλλοκατίόντος είναι καὶ αύτές έντονα χρωματισμένες ἀλλά μέ διαφορετικό χρώμα από τό χρώμα πού έχει ὁ δείκτης στό διάλυμα χωρίς τό μεταλλοκατίόν.

Μέ την προσθήκη τοῦ τιτλοδοτημένου ἀντιδραστηρίου συμπλοκοποιούνται πρώτα τά ἐλεύθερα μεταλλοκατίόντα πού θέλομε νά προσδιορίσουμε καί κατόπιν οι σύμπλοκοι ἐνώσεις δείκτη - μεταλλοκατίόντος πού ἔχουν σχηματισθεῖ ἀπό τὴν ἀρχῇ μέ τὴν προσθήκη τοῦ δείκτη διασπῶνται, δόποτε σχηματίζονται ἀντίστοιχες ἐνώσεις ἀντιδραστηρίου - μεταλλοκατίόντος, ἐνώ ἐλευθερώνεται ὁ δείκτης. Αύτό συμβαίνει, γιατί οι σύμπλοκες ἐνώσεις ἀντιδραστηρίου-μεταλλοκατίόντος είναι σταθερότερες ἀπό τίς ἐνώσεις δείκτη - μεταλλοκατίόντος. 'Η ἀπελευθέρωση δικαίου τοῦ δείκτη ἀπό τὴ σύμπλοκη ἐνωση μέ αὐτὸν τὸν τρόπο συνοδεύεται καί ἀπό ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος, τό όποιο τώρα ἔχει τὸ χρώμα τοῦ δείκτη πού ἔχει ἐλευθερωθεῖ ἀπό τό σύμπλοκο.

Τό συνήθεστέρο από τα όργανικά άντιδραστήρια, τό όποιο βρίσκει έφαρμογή στη συμπλοκομετρία, είναι τό αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό δύο. 'Ο χημικός τύπος του είναι:



ό διποίος για λάργους εύκολιας άποτυπώσεως συμβολίζεται ως: «Η-Y». Στήν πράξη χρησιμοποιείται συνήθως τό ένυδρο δι-νάτριο δλας αύτού, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, τό διποίο είναι γνωστό στό έμποριο μέ τά ονόματα: EDTA, Titriplex, Komplexon III, Versene.

Κατά τή συμπλοκοποίηση μέταλλοκατιόντα τής 2ης άξειδωτικής βαθμίδας (δισθενών) ύπό το γενικό τύπο M^+ γίνεται η άντιδραση:



Όπως φαίνεται άπό την άντιδραση αύτή, κατά τή συμπλοκοποίηση 1 μοριόγραμμο του άντιδραστηρίου άντιδρα με 1 άτομογραμμό κάθε μετάλλου. Γιαυτό τό άντιδραστήριο χρησιμοποιείται σέ διαλύματα δεκατομοριακά ή και έκατοστομοριακά [παράγρ. 9.2(ε)] καί δχι κανονικά ή κλάσματα των κανονικών. Τά σύμπλοκα δλατα του άντιδραστηρίου αύτού μαζύ μέ τα μεταλλοκατιόντα της 2ης όξειδωτικής βαθμίδας (δισθενών) είναι σταθερά σέ βασικό (άλκαλικό) περιβάλλον.

Τό άπαραίτητο αύτό βασικό περιβάλλον δημιουργείται μέ προσθήκη στό διάλυμα 3 έως 5 π/ ρυθμιστικού διαλύματος pH = 10. Ρυθμιστικό διάλυμα γιά τή δημιουργία βασικού περιβάλλοντος pH = 10, παρασκευάζομε διαλύοντας 54 g χλωριούχο άμμωνιο NH₄C/σέ 350 ml διαλύματος πυκνής άμμωνιας 25% και άραιώνοντας τό διάλυμα πού προκύπτει μέχρι συνολικού άγκου 1 L [γιά τά ρυθμιστικά διαλύματα βλέπε παράγραφο 9.2(θ)]. Ός δείκτης χρησιμοποιείται συνήθως ή ένωση «Erio T» δηκαί δνομάζεται στό έμπόριο. Έπειδή άπαιτείται κάθε φορά πολύ μικρό ποσοστό και έπειδή τό διάλυμά της είναι άσταθές, χρησιμοποιούνται κάθε φορά έλαχιστοι κόκκοι στερεού μίγματος πού παρασκευάζεται μέ άνδμιξη σέ γουδί πορσελάνης 0,1 g δείκτη μέ 10 g χλωριούχο νάτριο NaCl.

Σημείωση. Άπό τό έργοστάσιο Merck πωλούνται ειδικά δισκία, πού δταν τά διαλύσιμε στό διάλυμα του δίνουν τό κατάλληλο βασικό περιβάλλον (pH = 10) και τήν άναγκαία ποσότητα δείκτη.

25.2 Παρασκευή και τιτλοδότηση M/10 διαλύματος EDTA.

Διαλύομε 37,21 g EDTA (δλας Na₂H₂Y·2H₂O) σέ 1 L διαλύματος, όπότε σχηματίζεται διάλυμα M/10 EDTA.

Σημείωση. Ετσι γιά τήν παρασκευή M/100 διαλύματος EDTA παρασκευάζομε διάλυμα αύτού πού περιέχει 3,721 g στερεό δλας σέ 1 L.

Γιά τήν τιτλοδότηση του διαλύματος διαλύομε περίπου 6,5 g. άκριβώς δμως ζυγισμένα, χημικῶς καθαροῦ ψευδάργυρου, Zn, σέ νιτρικό δέκυ άραιωμένο κατ' Ισους δγκους. Τό διάλυμα πού δημιουργείται τό άραιώνομε μέχρι 1 L σέ όγκομετρική φιάλη. Λαμβάνομε μέ σιφώνιο 25 ml ή άπ' αύτό μέσα σέ κωνική φιάλη και προσθέτομε διάλυμα άμμωνιας μέχρι νά ξαναδιαλυθεί τό σχηματιζόμενο λευκό ίζημα. Κατόπιν προσθέτομε 3 - 4 π/ ρυθμιστικό διάλυμα μέ pH = 10 και μερικούς κόκκους δείκτη άραιωμένου μέ χλωριούχο νάτριο, όπότε τό διάλυμα χρωματίζεται έντονα κόκκινο. Κατόπιν προσθέτομε μέ προχοΐδα τό διάλυμα M/10 EDTA πού θέλομε νά τιτλοδοτήσομε και μετράμε τό δέκο πού χρειάζεται μέχρι νά γίνει τό διάλυμα κυανό.

Έάν έχουν ζυγισθεί άκριβώς γ g Zn και έχουν άραιωθεί σέ 1 L (1000 ml), τά 25 ml/άπ' αύτά περιέχουν

$$\frac{25}{1000} \cdot \gamma = \frac{\gamma}{40} \text{ g Zn.}$$

έπειδή δέ 1 ml/άκριβώς M/10 διαλύματος Zn περιέχει θεωρητικῶς 0,006538 g Zn τά

$$\frac{\gamma}{40 \times 0,006538} \text{ ml M/10 διαλύματος αύτοῦ.}$$

Αύτά δεσμεύονται από το ίσο άριθμό $m/\text{άκριβώς M}/10 \text{ EDTA}$ [παράγρ. 25.1 άντιδραση (1)], ώστε, δν κατά τή μέτρηση καταναλώθηκαν πραγματικά α $m/\text{άπό τό EDTA}$, ό Σ.Δ. αύτοῦ είναι:

$$\frac{\gamma}{40 \times 0,006538 \times a}$$

25.3 Προσδιορισμός κατιόντων μαγνησίου και άλλων κατιόντων.

'Ο προσδιορισμός αύτῶν γίνεται δπως άκριβῶς και ή τιτλοδότηση τοῦ $M/10$ διαλύματος EDTA (παράγρ. 25.2), δπου άντι τοῦ διαλύματος ψευδάργυρου ή μέτρηση γίνεται στό διάλυμα τοῦ μαγνησίου μέ τιτλοδοτημένο $M/10$ διάλυμα EDTA.

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' δψη δτι $1 m/\text{άκριβώς M}/10 \text{ διαλύματος EDTA}$ συμπλοκοποιει $0,002432 g \text{ Mg}^{2+}$.

'Ομοίως προσδιορίζονται έκτός από τά ιόντα ψευδάργυρου, Zn^{2+} , μαγνησίου, Mg^{2+} , και τά ιόντα Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

25.4 Προσδιορισμός τῆς όλικής σκληρότητας κοινοῦ νεροῦ.

'Η όλική σκληρότητα τοῦ κοινοῦ νεροῦ πού δφείλεται στό σύνολο τῶν διαλυμένων άλάτων άσβεστίου Ca^{2+} , και μαγνησίου Mg^{2+} , προσδιορίζεται ειύκολα συμπλοκομετρικῶς, γιατί μέ τό άντιδραστήριο συμπλοκοποιούνται και τά δύο μεταλλοκατιόντα.

'Εκτέλεση: Ρίχνομε μέ σιφώνιο μέσα σέ κωνική φιάλη $100 m/\text{νερό}$ και προσθέτομε κατά σειρά $0,1 g$ σώμπλοκο ξνωση μαγνησίου -EDTA', $3 m/\text{ρυθμιστικό διάλυμα } pH = 10$ και μερικούς κόκκους δεικτή Erio T. Κατόπιν μετράμε μέ προχοΐδα τόν δγκο τιτλοδοτημένου διαλύματος $M/100$ EDTA, ό όποιος άπαιτείται μέχρι τό κόκκινο χρώμα νά γίνει κυανό.

Κάθε $m/\text{άκριβώς M}/100 \text{ διαλύματος EDTA}$, δταν χρησιμοποιηθεί γιά τή μέτρηση $100 m/\text{κοινοῦ νεροῦ}$, άντιστοιχει πρός όλική σκληρότητα $0,561 d^{\circ}$ ή $1,001 f^{\circ}$.

-
1. Αύτό είναι δλας λευκό, στερεό, εύδιάλυτο σέ νερό, τό όποιο βρίσκεται στό έμποριο μέ τό δνομα Magnesium Complexonat.
 2. d° και f° = γερμανικοί και γαλλικοί βαθμοί σκληρότητας άντιστοιχως.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΚΤΟ

ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

26.1 Εισαγωγή.

Πολλές φορές στίς χημικές άναλύσεις χρειάζεται νά προσδιορίσουμε πάρα πολύ μικρά ποσοστά διαφόρων στοιχείων, μέ περιεκτικότητα σέ p.p.t. (Κεφ. 19) ή καί άκόμη μικρότερη. Αύτό τό γεγονός, μαζί μέ τήν έπιδιωξη νά συντομευθεῖ ό χρόνος τῶν άναλύσεων, ώθησε τούς έρευνητές νά χρησιμοποιήσουν δρισμένα φυσικά φαινόμενα¹ πού ή έντασή τους έξαρτάται άπό τήν περιεκτικότητα τῶν συστατικῶν.

Η έφαρμογή αύτή φυσικών μεθόδων έχει λάβει κατά τά τελευταία χρόνια πολύ μεγάλη έκταση. Αύτό όφελεται στήν τεράστια άνάπτυξη καί τελειοποίηση τῆς κατασκευῆς τῶν διαφόρων όργανων, συσκευῶν καί μηχανημάτων, καθώς καί στήν έπιτακτική άνάγκη λεπτομερέστερου καί πληρέστερου έλεγχου τῶν ύλικῶν πού χρησιμοποιούνται στή σύγχρονη τεχνολογία.

Πρέπει νά σημειωθεῖ ότι καί γιά τίς φυσικές αύτές μεθόδους, ή έκλογή τῆς κάθε φορά πιό κατάλληλης έξαρτάται άπό τούς ίδιους παράγοντες, οι όποιοι άφοροῦν γενικά δλες τίς μεθόδους άναλύσεως (Κεφάλ. 19). 'Επι πλέον διμως έξαρτάται καί άπό τήν άξια τοῦ όργανου², καθώς καί άπό τήν άνάγκη πιό ειδικευμένου προσωπικού γιά τή λειτουργία καί συντήρησή τους. Αύτό τουλάχιστον γιά τά πιό πολύτιλοκα είναι άπαραίτητο, γιατί διαφορετικά θά δίνουν έσφαλμένα άποτελέσματα καί έπομένως άχρηστα.

Πολλά φυσικά φαινόμενα έχουν άποτελέσει τή βάση γιά τή διαμόρφωση ισαριθμών μεθόδων προσδιορισμού δρισμένων συστατικῶν καί τήν κατασκευή άντιστοίχων όργανων. Τά δργανα αύτά καί δταν άκόμη βασίζονται στήν ίδια φυσική μέθοδο καί χρησιμοποιούνται γιά τόν προσδιορισμό τοῦ ίδιου συστατικοῦ, έχουν διαφορές μεταξύ τους ώς πρός τίς λεπτομέρειες κατασκευῆς καί χειρισμοῦ, άνάλογα μέ τό έργοστάσιο κατασκευῆς τους³. "Έτσι κάθε δργανο συνοδεύεται άπό σχετικές δόηγίες γιά τήν δρθή χρήση καί συντήρησή του.

'Από τίς φυσικές μεθόδους χημικής άναλύσεως θά άναφέρομε μόνο έκεινες πού έφαρμόζονται πολύ στά περισσότερα χημικά έργαστήρια. Οι μέθοδοι αύτές

1. Σέ μερικές περιπτώσεις καί φυσικοχημικά φαινόμενα.

2. 'Η άξια τῶν όργανων αύτῶν κυμαίνεται άπό μερικές χιλιάδες δραχμές μέχρι καί πάνω άπό τό έκατομμύριο.

3. "Οπως δλλωστε συμβαίνει μέ δλα τά παρόμοιας χρήσεως μηχανήματα.

συνδυάζουν ταχύτητα λήψεως άποτελέσματος, κατανάλωση έλαχιστης ποσότητας δείγματος και μικρή σχετικά τιμή των όργανων κυρίως χρησιμοποιούνται όπου είναι μεγάλος ο άριθμός των δειγμάτων, τά όποια πρέπει νά ύποβληθούν, σε έξέταση, δπως π.χ. σε μεγάλα νοσοκομεία, όπου ο άριθμός των δειγμάτων αίματος, τά όποια πρέπει καθημερινώς νά ύποβληθούν σε χημική άναλυση άνερχονται σε έκαποντάδες. Έπίσης θά άναφέρομε και μερικές άλλες μεθόδους, πού κατατάσσονται στήν ίδια κατηγορία μέ τίς φυσικές μεθόδους άναλύσεως, χωρίς δημως οι άρχες, στίς όποιες βασίζονται, νά είναι καθαρά ή τουλάχιστον μόνο φυσικές (π.χ. ή ήλεκτρανάλυση). Άναφέρονται δημως έδω, γιατί είναι και γ' αύτές άναγκαιά η χρήση ειδικών όργανων. Γι' αύτό, ο τομέας αύτός τής άναλυτικής χημείας λέγεται και «Άναλύσεις με ειδικά δργανα» (instrumental analysis).

Παρακάτω περιγράφονται μερικές πού χρησιμοποιούνται πιό συχνά.

26.2 Μέτρηση ένεργού δέυτητας (ρΗ).

Όπως είναι γνωστό άπό τή Χημεία ή ένεργος δέυτητα ένός ύγρου είναι συνήθως διαφορετική άπό τό συνολικό ποσό ένός δέξος, τό όποιο ύπαρχει στό ύγρο· ή διαφορά αύτή είναι μεγαλύτερη στά άσθενή δέξα, γιατί τά ένεργα ίόντα ύδρογόνου είναι πολύ λιγότερα άπό τό σύνολο των ίόντων τού δέξος, π.χ. στό δέκιο δέξυ είναι μόλις 1,36% τού συνόλου τών ίόντων ύδρογόνου. Τό σύνολο τών ίόντων ύδρογόνου είναι τό άποτέλεσμα τού δύκομετρικού προσδιορισμού τών δέξων (παράγρ. 22.1). Η ένεργος δέυτητα ένός διαλύματος σημαίνει τή συγκέντρωση (περιεκτικότητα) τών ένεργων κατιόντων ύδρογόνου, $[H^+]$, σε ένα λίτρο διαλύματος. Μέτρο τής περιεκτικότητας είναι τό ρΗ¹, τό όποιο συνδέεται με τή συγκέντρωση αύτή τών ένεργων κατιόντων ύδρογόνου με τή σχέση:

$$\rho H = -\log [H^+] \quad (a)$$

Τό ρΗ δηλαδή ισούται μέ τόν άρνητικό δεκαδικό λογάριθμο τής συγκέντρωσεως τών ύδρογονιόντων σε ένα λίτρο διαλύματος. Ετοι 1 L διαλύματος N/10 ύδροχλωρικού δέξος, στό όποιο δλο τό περιεχόμενο ύδρογόνο ύπαρχει ύπό μορφή ένεργων ίόντων, περιέχει 1/10 g άπό αύτά, τά όποια έκφραζόμενα σε δύναμη τού 10, είναι 10^{-1} . Η σχέση (a) τότε γράφεται $\rho H = -\log [10^{-1}]$ άπό τήν όποια προκύπτει $\rho H = 1$. Δηλαδή μέ άπλα λόγια, στήν ένεργό δέυτητα δφείλεται ή ένταση τής δέυτητας ένός διαλύματος, ένω δύκομετρικά προσδιορίζεται δχι ή ένταση ένός δέξος στό διάλυμα, άλλα ή περιεχόμενη ποσότητά του.

Οι τιμές πού μπορεί νά πάρει τό ρΗ, κυμαίνονται μεταξύ 0 και 14 [παράγρ. 9.2(θ)].

Ο καθορισμός τού ρΗ ένός διαλύματος είναι μιά άπό τίς πού συνηθισμένες περιπτώσεις σε δλα τά χημικά έργαστηρια λόγω τής μεγάλης σημασίας, πού έχει γιά τίς χημικές διεργασίες, και γίνεται με διάφορες μεθόδους.

a) Μέτρηση ρΗ με ειδικό χαρτί.

Όπως άναφέραμε (παράγρ. 22.1), οι δείκτες δέμετρίας-άλκαλιμετρίας είναι σώματα, πού άλλάζουν χρώμα άναλογα μέ τό δέινο ή άλκαλικό περιβάλλον. Πρέπει τώρα νά σημειωθεί δτι ή άλλαγή αύτή τού χρώματος γίνεται σε όρισμένο ρΗ γιά κάθε δείκτη. Ετοι ή μεταβολή τού χρώματος τής ήλιανθίνης άπό κόκκινο σε κίτρινο

1. ρΗ είναι τά άρχικά τών λέξεων Power Hydrogen.

γίνεται σέ pH 4,4, ένω ή φαινολοφθαλεΐνη γίνεται κόκκινη σέ pH 8 (πίνακας 26.2.1).

Στή μεταβολή τού χρώματος τών δεικτών άναλογα μέ τό pH βασίζεται ή μέτρηση τού pH μέ ειδικό χαρτί. Τό χαρτί αύτό σέ λουρίδες έχει διαποτισθεί μέ κατάλληλους δείκτες, δταν δέ διαποτισθεί μέ τό διάλυμα πού θέλουμε νά μετρήσουμε παίρνει χρώμα, πού έξαρτάται άπό τό pH τού διαλύματος. Τό pH αύτό τό καθορίζομε συγκρίνοντας τό χρώμα τού χαρτιού μέ ένα πίνακα πού έχει τά χρώματα πού παίρνει τό χαρτί αύτό, δταν βραχεΐ σέ διαλύματα, πού τό καθένα έχει pH τίς άκραιες τιμές τής κλίμακας pH (0 ώς 14). Ό Πίνακας μέ τά χρώματα αύτά είναι τοποθετημένος σέ κάθε κουτί τού ειδικού χαρτιού pH. Μέ τή μέθοδο αύτή ή άκριβεια τού προσδιορισμού δέν είναι μεγαλύτερη άπό 0,5 pH.

ΠΙΝΑΚΑΣ 26.2.1.
Μεταβολή τού χρώματος δεικτών μαζύ μέ τό pH

Δείκτες	pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Κυανό τής θυμόλης	έρυθρό	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	κίτρινο
Ήλιανθίνη	έρυθρό	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	κίτρινο
Πράσινο τής βρωμοκρεζόλης	κίτρινο	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	κυανό
Έρυθρό τής χλωροφαινόλης	κίτρινο	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	έρυθρό
Έρυθρό τής φαινόλης	κίτρινο	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	έρυθρό
Έρυθρό τής κρεζόλης	κίτρινο	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	έρυθρό
Φαινολοφθαλεΐνη	άχρωμο	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	έρυθρό
Κίτρινο τής άλιζαρίνης	άχρωμο	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	κίτρινο

β) Ήλεκτρομετρικός προσδιορισμός pH.

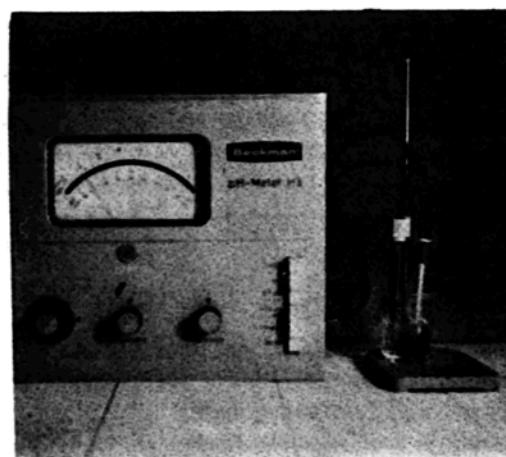
Ο άκριβέστερος προσδιορισμός τού pH γίνεται ήλεκτρομετρικά μέ ειδικά δργανα, τά pH-μετρα (σχ. 26.2a).

Δύο ήλεκτρόδια, τό ένα μετρήσεως καί τό άλλο άναφοράς, συνδεμένα μέ τό pH-μετρο βιθίζονται στό διάλυμα πού θέλουμε νά μετρήσουμε καί μετά άπό 30" ώς 1', διαβάζομε στό δργανο τήν τιμή pH τού διαλύματος. Τό δργανο έχει βελόνα πού κινείται μπροστά σέ κλίμακα μέ ένδειξεις γιά δλη τήν περιοχή pH (άπό 0 ώς 14). Ή μέτρηση αύτή βασίζεται στήν άναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού στό ήλεκτρόδιο μετρήσεως (σχ. 26.2β), σέ σχέση πρός τό ήλεκτρόδιο άναφοράς (26.2γ), τού όποιου τό δυναμικό λαμβάνεται ώς 0. Αύτή ή διαφορά δυναμικού είναι συνάρτηση τής ένεργού δεύτητας τού διαλύματος, δηλαδή τού pH αύτοῦ.

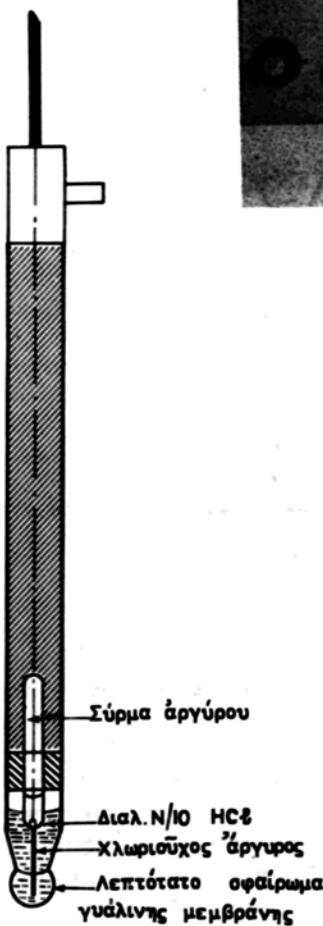
Στό έμποριο διατίθενται pH-μετρα κατασκευής διαφόρων έργοστασίων μέ τίς σχετικές δύνητες χρήσεως.

Βασικό τμῆμα τής δλης συσκευής καί εύπαθέστατο είναι τά ήλεκτρόδια μετρήσεως.

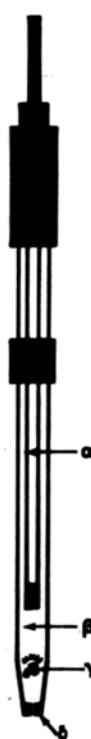
Χρησιμοποιούνται πολλές κατηγορίες ήλεκτροδίων πιό πολύ δμως άπ' δλα χρησιμοποιούνται τά ήλεκτρόδια γυαλιού, πού καταλήγουν σέ σφαιρικό κοίλωμα άπό πολύ λεπτή γυάλινη εύασθητη μεμβράνη (σχ. 26.2β).



Σχ. 26.2α.
pH μέτρο.



Σχ. 26.2β.
'Ηλεκτρόδιο γυαλιού (μετρήσεως).



Σχ. 26.2γ.
'Ηλεκτρόδιο άναφοράς
(καλομέλανος)¹.

1. α) Υδράργυρος, Hg και πολτός καλομέλανος, Hg_2Cl_2 .
 β) Κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου KCl.
 γ) Κρύσταλλοι χλωριούχου καλίου, KCl.
 δ) Πολύ μικρή τρύπα.

Βασικός παράγοντας καλῶν pH-μετρήσεων είναι ή διατήρηση τοῦ ήλεκτροδίου γυαλιού σέ δριστη κατάσταση. Πρίν χρησιμοποιηθεί πρέπει νά τό βουτήξομε σέ καθαρό, άπεσταγμένο νερό τουλάχιστον ἐπί 12 ώρες. Μέ τόν τρόπο αύτό ή γυάλινη μεμβράνη μπορεί νά μεταβιβάσει μέσω τοῦ ήλεκτροδίου τό άναπτυσσόμενο δυναμικό. Γ'αύτό γιά νά είναι ἔτοιμο νά χρησιμοποιηθεί άμεσως φυλάσσομε τό ήλεκτρόδιο γυαλιού μέσα σέ νερό, ἐνώ τό ήλεκτρόδιο άναφορᾶς μέσα σέ κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου: Μετά ἀπό κάθε μέτρηση πλένομε καί τά δύο ήλεκτρόδια μέ νερό ἀπεσταγμένο καί άκουμπάμε ἐλαφρά στά ἄκρα τους μαλακό ἀπορροφητικό χαρτί (Softex, Klinex κλπ.) γιά νά ἀπορροφήσει τό νερό πού συγκρατεῖται ἔκει.

Σκοπός τῆς ἐργασίας αὐτῆς είναι νά ἀπομακρυνθεὶ τό νερό πού τυχόν ὑπάρχει στά ήλεκτρόδια, ὥστε νά μήν ἀραιωθεὶ τό διάλυμα δταν τό βουτήξομε μέσα. Ἀπαιτεῖται δμως μεγάλη προσοχή ίδιως γιά τό λεπτότατο σφαίρωμα τοῦ ήλεκτροδίου γυαλιού, γιατί είναι πολύ εὔθραυστο.

Τό pH-μετρο πρέπει νά ἐλέγχεται κατά διαστήματα καί ρυθμίζεται ἔτσι, ὥστε νά παρέχει ἀκριβή ἀποτελέσματα. Γιά τό σκοπό αύτό βουτᾶμε τά ήλεκτρόδια μέσα σέ ρυθμιστικό διάλυμα [παράγρ. 9.2(θ)] γνωστοῦ pH (π.χ. 6,5) καί μετά ἀπό 30" ὡς 1' διαβάζομε τήν ἐνδειξη τοῦ όργανου. "Αν ἡ βελόνα του δέν συμπίπτει μέ τήν ἐνδειξη pH 6,5, τήν φέρομε στρέφοντας τό κατάλληλο κουμπί τοῦ όργανου στήν όρθη θέση (ἐνδειξη pH 6,5) καί τό δργανο είναι ἔτοιμο γιά μετρήσεις δπως περιγράψαμε προηγουμένως.

26.3 Ήλεκτρανάλυση.

Ο προσδιορισμός μεταλλοκατιόντων μέ ήλεκτρόλυση ἐνώσεων αύτῶν λέγεται ήλεκτρανάλυση.

Άρχη: 'Ορισμένος δγκος διαλύματος ή διάλυμα πού δημιουργήθηκε ἀπό τή διάλυση όρισμένου βάρους ἀκριβῶς ζυγισμένου στερεοῦ ύλικοῦ ύποβάλλεται σέ ήλεκτρόλυση μέ κατάλληλα κάθε φορά ήλεκτρόδια ἀπό τά όποια ή κάθιδος ἔχει πρίν ἀπό τήν ἀνάλυση ζυγισθεὶ ἀκριβῶς.

Κατά τήν ήλεκτρόλυση τό προσδιοριζόμενο μέ αύτή μεταλλοκατιόν ἀποτίθεται στήν κάθιδο ύπο μεταλλική μορφή. Μετά τό τέλος τῆς ήλεκτρολύσεως ή κάθιδος ζυγίζεται πάλι ἐπακριβῶς. "Η διαφορά βάρους τής καθόδου πρίν καί μετά τήν ήλεκτρόλυση ὀφείλεται στό μέταλλο πού ἀποτέθηκε σ' αύτή, τό όποιο ἀνάγεται ἐπί τοῖς % τοῦ διαλύματος ή ἐπί τοῖς % τοῦ στερεοῦ ύλικοῦ, ἀν αύτό ἔχει ἀναλυθεὶ.

Οι συνθήκες τής ήλεκτρολύσεως, δηλαδή ή σύσταση καί ή μορφή τῶν ήλεκτροδίων, τό περιβάλλον τοῦ διαλύματος ἀπό χημική ἀποψη, ή θερμοκρασία του καθώς καί ή τάση καί ή ἐνταση τοῦ συνεχοῦς ρεύματος είναι ίδιαίτερες καί καθορισμένες γιά κάθε μεταλλοκατιόν ἀπ' αύτά πού μποροῦν νά προσδιορισθοῦν ήλεκτρολυτικά καί ἀναφέρονται στά σχετικά ββλία. "Ετσι μποροῦν νά προσδιορισθοῦν ήλεκτρολυτικά τά: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} καί ἄλλα.

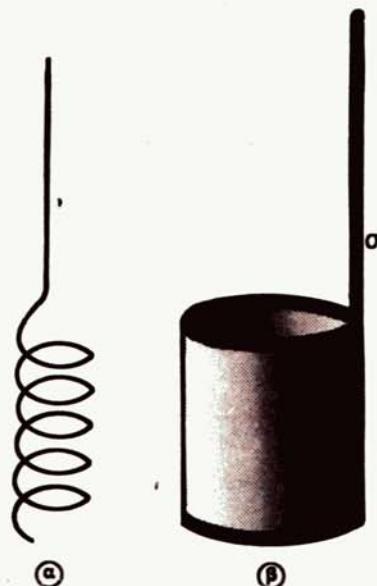
"Η συνδεσμολογία τῶν όργανων καί οι ἀπαιτούμενοι χειρισμοί κατά τήν ήλεκτρόλυση ἀναφέρονται παρακάτω σέ παράδειγμα ήλεκτρολυτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ χαλκοῦ.

α) Ήλεκτρολυτικός προσδιορισμός χαλκού.

Είναι μιά από τις άκριβέστερες μεθόδους προσδιορισμού του χαλκού και γίνεται σε διάλυμα θεικού χαλκού του μέ τις έξης συνθήκες:

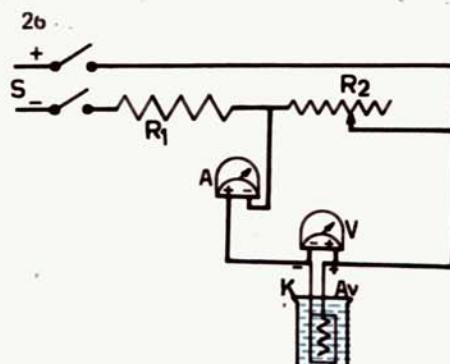
Τό διάλυμα τού θεικού χαλκού πρέπει νά περιέχει περίσσεια $10 \text{ m}/\text{θεικό όξυ} 10\%$ και $0,5 \text{ ώς } 1 \text{ m}/\text{νιτρικό όξυ}$ (ε.β. 1,40), άνα $100 \text{ m}/\text{διαλύματος}$ πρός ήλεκτρόλυση.

"Αν ο χαλκός βρίσκεται στό διάλυμα ύπό μορφή άλλης ένώσεως, π.χ. ώς χλωριούχος, έχατμιζομε τό διάλυμα προσθέτοντας και $10 \text{ m}/\text{θεικού όξεος} 10\%$, στήν άρχη σε άτμολουτρο και κατά τό τέλος σε άερόλουτρο (παράγρ. 7.4), μέχρι νά άρχισει νά διασπάται η περίσσεια τού όξεος (λευκοί πνιγηροί καπνοί τριοξειδίου τού θείου, SO_3). Τότε, δλα τά άλατα στό διάλυμα έχουν μετατραπει σε θεικά. Μετά τήν ψύξη άραιώνομε τό υπόλειμμα προσεκτικά μέ $100 \text{ m}/\text{νερό περίπου}$, προσθέτομε $0,5 \text{ ώς } 1 \text{ m}/\text{HNO}_3$ (ε.β. 1,40), όπότε είναι πιά έτοιμο τό διάλυμα για ήλεκτρόλυση.



Σχ. 26.3α.

Ήλεκτρόδια άπό πλατίνα.
α) "Άνοδος. β) Κάθοδος.



Σχ. 26.3β.

Διάταξη ήλεκτρολύσεως.

Σ) Παροχή συνεχούς ρεύματος και διακόπτης.

R₁) Σταθερή άντισταση π.χ. σειρά λαμπτήρων.

R₂) Άντισταση μεταβλητή. Α) Άμπερόμετρο. V) Βολτόμετρο. K) Κάθοδος. A) "Άνοδος.

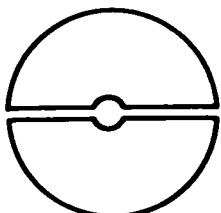
Τοποθετούμε τό ποτήρι μέ τό πρός ήλεκτρόλυση διάλυμα πάνω σε τρίποδα μέ πλέγμα άμιαντου, ένω μέ μικρό λύχνο θερμαίνομε τό διάλυμα σε 60° C περίπου και διατηρούμε τή θερμοκρασία αύτή σ' δλη τή διάρκεια τής ήλεκτρολύσεως. Μέσα στό ποτήρι βυθίζομε τά δύο ήλεκτρόδια άπό πλατίνα (σχ. 26.3α), έχοντας προηγουμένως ζυγίσει¹ τήν κάθοδο, άναρτημένα άπό ειδικό στήριγμα, μέ μόνωση (π.χ. σε γυάλινο κατακόρυφο στήριγμα) και συνδεμένα μέ τό υπόλοιπο σύστημα τής ήλεκτρολύσεως, δπως άκριβώς φαίνεται στό σχήμα 26.3β.

1. Τό ήλεκτρόδιο άπό πλατίνα καθαρίζεται μέ θέρμανση βουτώντας το σε ένα ποτήρι μέ καθαρό νιτρικό όξυ (ε.β. 1,2). Κατόπιν τό πλένομε καλά μέ νερό άπεσταγμένο, τό πυρώνομε σε ζειδωτική φλόγα, τό ψύχομε σε ξηραντήρα και τό ζυγίζομε έπακριβώς. Υπενθυμίζομε δσα είπαμε γιά τή χρήση σκευών άπό πλατίνα [παράγρ. 18.3(β), σημ. 2].

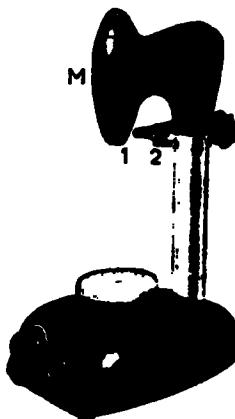
Μετά τή σύνδεση τής διατάξεως μέ τήν πηγή συνεχοῦς ήλεκτρικοῦ ρεύματος ρυθμίζομε μέ τή μεταβλητή άντισταση R_2 τήν τάση, ή όποια έλεγχεται μέ τό βολτόμετρο, σέ 2,5 V (βόλτ) καί τήν ένταση τοῦ ρεύματος, σέ 0,5 ίως 1 A (άμπερ) μέ τό άμπερόμετρο A. Τότε άρχιζει ή άπόθεση τοῦ χαλκοῦ στήν κάθοδο, ή όποια καί χρωματίζεται κόκκινη. Ή ήλεκτρόλυση διαρκεῖ 2 ίως 2 1/2 περίπου ώρες. Τό τέλος της τό έλεγχομε μέ τήν προσθήκη λίγου νεροῦ στό ποτήρι ήλεκτρολύσεως, όπότε άνέρχεται ή στάθμη τοῦ υγροῦ, καί νέο τμῆμα τοῦ στελέχους σ καθόδου B (σχ. 26.3a), βρίσκεται μέσα σ' αὐτό. "Αν ή ήλεκτρόλυση έχει τελεώσει, τό νέο βιθισμένο τμῆμα τοῦ ήλεκτροδίου παραμένει άργυρόχρωμο, διαφορετικά χρωματίζεται κόκκινο, όπότε συνεχίζεται ή ήλεκτρόλυση, μέχρι νά ολοκληρωθεί.

"Οταν τελειώσει ή ήλεκτρόλυση πλένομε τό ήλεκτρόδιο (τήν κάθοδο) μέ νερό καί ταυτοχρόνως τό βγάζομε άπό τό διάλυμα, χωρίς νά διακόψουμε τή δίσοδο τοῦ ρεύματος, γιατί διαφορετικά μέρος τοῦ χαλκοῦ πού έχει άποτεθεί διαλύεται άπό τήν περίσσεια τοῦ νιτρικοῦ δέξιος πού είναι στό διάλυμα. Τό ήλεκτρόδιο τό πλένομε κατόπιν μέ καθαρό οινόπνευμα, τό ξηραίνομε σέ πυριατήριο έπι 5' ίως 10' σέ θερμοκρασία 90° C (δχι μεγαλύτερη γιά νά μήν δεξιδωθεί ο χαλκός καί αύξηθεί τό βάρος του), τό ψύχομε σέ ξηραντήρα καί τέλος τό ζυγίζομε έπακριβῶς.

Σημείωση 1. Κατά τή διάρκεια τής ήλεκτρολύσεως τό ποτήρι καλύπτεται μέ γυαλί ρολογιού ειδικά χωρισμένο σέ δύο μέρη γιά νά διέρχεται τό στέλεχος τών ήλεκτροδίων (σχ. 26.3γ). Αύτό γίνεται γιατί η έκλυση άεριών κατά τήν ήλεκτρόλυση, δπως δέγυρδνο άπό τήν δίνοδο, συνοδεύεται μέ έκτιναχη σταγονιδίων άπό τό διάλυμα. Γιά νά μήν ύπαρχουν άπωλειες τά κομμάτια αύτά τοῦ γυαλιοῦ ρολογιοῦ τά πλένομε μέ νερό κατά διαστήματα καί συλλέγομε τό ύγρο έκπλύσεως μέσα στό ποτήρι τής ήλεκτρολύσεως.



Σχ. 26.3γ.
Γυαλί ρολογιού σέ 2 κομμάτια γιά
νά σκεπάζομε τό δοχείο ήλεκτρο-
λύσεως.



Σχ. 26.3δ.
Στήριγμα ήλεκτρολύσεως περιστρεφόμενου
ήλεκτροδίου.

Σημείωση 2. Γιά νά συντομευθεί ό χρόνος της ήλεκτρολύσεως χρησιμοποιούμε σήμερα στηρίγματα ήλεκτρολύσεως, στά όποια τό ένα ήλεκτρόδιο (ή κάθοδος) μπορεί νά περιστρέφεται, όπότε μέ τή συνεχή άνάδευση τού διαλύματος ό χρόνος της ήλεκτρολύσεως μειώνεται σε 20' περίπου. Σέ ένα τέτοιο σύστημα (σχ. 26.3δ), η κάθοδος στηρίζεται στό άκρο τού κινητήρα M, τού όποιου ό άριθμός στροφών ρυθμίζεται μέ κουμπί στή βάση τού στηρίγματος, ή άνοδος στηρίζεται στόν άκροδέκτη 2, καί τό ποτήρι μέ τό πρός ήλεκτρόλυση διάλυμα τοποθετείται στήν πλάκα 3, ή όποια θερμαίνεται μέ ήλεκτρική άντισταση καί μπορούμε νά ρυθμίσουμε τή θέρμανσή της μέ άλλο κουμπί στή βάση τού στηρίγματος.

Σημείωση 3. Ό χαλκός μπορεί νά προσδιορισθεί ήλεκτρολυτικά καί μέ διαφορετικές συνθήκες, δηλαδή σέ νιτρικά διάλυμα του μέ περίσσεια περίπου 25 m/ HNO₃, (ε.β. 1,2) σέ 200 m/ διαλύματος, σέ θερμοκρασία 60° C, ύπό τάση 3 V καί ένταση 3 A, όπότε ταυτοχρόνως προσδιορίζεται καί ό μόλυβδος (Pb²⁺), άν ύπάρχει στό διάλυμα, ό όποιος άποβάλλεται στήν άνοδο ώς διοξείδιο τού μολύβδου, PbO₂, τό όποιο ξηραίνεται σέ 180° C καί ζυγίζεται. Ή πρώτη δμως μέθοδος, μέ θεικό διάλυμα, θεωρείται άκριβέστερη.

26.4 Χρωματομετρία.

Ή χρωματομετρία είναι ένας άπό τούς σπουδαιότερους κλάδους της άναλυτικής χημείας, καί έχει άναπτυχθεί πάρα πολύ τά τελευταία χρόνια μέ τήν παράλληλη κατασκευή καί τελειοποίηση τών καταλλήλων όργανων.

Βασικά ή μέθοδος στηρίζεται στή σύγκριση τού χρώματος, πού έχει τό διάλυμα μιᾶς έγχρωμης ένώσεως τού συστατικού πού θέλομε νά προσδιορίσουμε πρός τό χρώμα, πού έμφανιζει μέ τίς ίδιες άκριβώς συνθήκες, τό διάλυμα της έγχρωμης ένώσεως, πού γνωρίζομε δμως τήν περιεκτικότητά της ώς πρός τό συστατικό αύτό. "Αν ή ούσια πού θέλομε νά προσδιορίσουμε δέν είναι έγχρωμη, τή μετατρέπομε μέ τήν προσθήκη τού κατάλληλου άντιδραστηρίου σέ έγχρωμη ένωση.

Τό μεγάλο πλεονέκτημα τής μεθόδου αύτής είναι ή δυνατότητα προσδιορισμοῦ διαφόρων συστατικών πού βρίσκονται σέ έξαιρετικά μικρή περιεκτικότητα, άκομη καί σέ ίχνη. Αύτό είναι άδύνατο νά έπιτευχθεί μέ τίς σταθμικές καί άγκομετρικές μεθόδους, μέ τήν άπαραίτητη τουλάχιστον άκριβεια. 'Αντιθέτως τά ίδια συστατικά δέν είναι δυνατόν νά προσδιορισθοῦν μέ φωτομετρικές μεθόδους, δταν βρίσκονται σέ μεγαλύτερες κάπως περιεκτικότητες, γιά τίς όποιες είναι κατάλληλες οι σταθμικές καί άγκομετρικές μέθοδοι.

Στήν πράξη, γιά τή σύγκριση τού χρώματος μεταξύ διαλυμάτων άγνωστης καί γνωστής περιεκτικότητας ένός συστατικού άκολουμε τήν έξης διαδικασία: Παρασκευάζομε άφ' ένδος μέν μία σειρά διαλυμάτων τού συστατικού αύτού μέ γνωστή καί συνεχώς αύξανόμενη συγκέντρωση (περιεκτικότητα), τά όποια καλούνται διαλύματα άναφοράς, άφ' έτέρου δέ παρασκευάζομε διάλυμα μέ τό συστατικό άγνωστης περιεκτικότητας. "Αν τά διαλύματα αύτά δέν είναι έντονα χρωματισμένα μετατρέπομε τό συστατικό πού θέλομε νά προσδιορίσουμε σέ έγχρωμη ένωση μέ τήν προσθήκη κατάλληλου κάθε φορά άντιδραστηρίου.

Κατόπιν, συγκρίνοντας, βλέπομε μέ ποιό διάλυμα άναφοράς έχει άκριβώς τό ίδιο χρώμα τό διάλυμα τής άγνωστης περιεκτικότητας. Γιατί αύτό προϋποθέτει δτι στά δύο διαλύματα πού έχουν τό ίδιο χρώμα, τό συστατικό πού θέλομε νά προσδιορίσουμε περιέχεται στήν ίδια ποσότητα ή όποια είναι γνωστή γιά τό διάλυμα

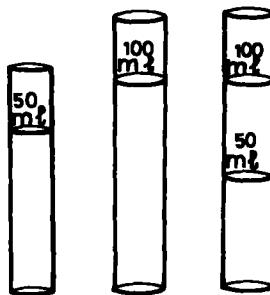
άναφορᾶς. Ή σύγκριση τοῦ χρώματος τῶν διαλυμάτων μπορεῖ νά γίνει άκόμη καί μέ γυμνό δόφθαλμό ή γιά μεγαλύτερη άκριβεια μέ ειδικά δργανα, τά **χρωματόμετρα**.

Ή σύγκριση τοῦ χρώματος μέ γυμνό δόφθαλμό γίνεται μέ ειδικούς πλατεῖς δοκιμαστικούς σωλήνες χωρητικότητας 50 ή 100 ml / μέ χαραγή, τούς λεγόμενους σωλήνες Nessler (σχ. 26.4a), οι οποίοι πρέπει νά άποτελούνται από γυαλί τῆς ίδιας ποιότητας καί τῆς ίδιας άποχρώσεως. Ή τεχνική τῆς χρωματομετρήσεως μέ τούς σωλήνες αύτούς γίνεται, δπως περιγράφεται παρακάτω [παράγρ. 26.4(a)], κατά τὸν προσδιορισμό τῶν κατιόντων σιδήρου.

α) Χρωματομετρικός προσδιορισμός σιδήρου.

Άρχη: Τά κατιόντα σιδήρου (III) μέ τὴν προσθήκη διαλύματος θειοκυανιούχου ἀμμωνίου χρωματίζουν τό διάλυμα κόκκινο ἀπό τό σχηματιζόμενο θειοκυανιούχο σίδηρο [παράγρ. 16.6(a)]. Τό χρώμα τοῦ διαλύματος συγκρίνεται πρός τό χρώμα διαλύματος Fe^{3+} γνωστῆς περιεκτικότητας, στό οποίο ἔχει προστεθεῖ ή ίδια ποσότητα θειοκυανιούχου ἀμμωνίου.

Απαιτούμενα διαλύματα: Πρότυπο διάλυμα¹ σιδήρου (III) πού περιέχει 0,1 mg Fe^{3+} ἀνά ml:



Σχ. 26.4a.
Χρωματομετρικοί σωλήνες Nessler.

Τό παρασκευάζομε διαλύοντας σέ λίγο νερό μέσα σέ ποτήρι 0,8640 g άκριβῶς ζυγισμένη στυπτηρία σιδήρου-ἀμμωνίου (χημ. τύπος: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). Προσθέτομε κατόπιν 10 ml/ύδροχλωρικό δέξι (ε.β. 1,19) καί μεταφέρομε τό διάλυμα ποσοτικά μέ τή βοήθεια χωνιού μέσα σέ όγκομετρική φιάλη 1 L, τό άραιώνομε μέ νερό μέχρι τή χαραγή, πωματίζομε τή φιάλη καί τήν άνακινοῦμε καλά. Διάλυμα θειοκυανιούχου ἀμμωνίου:

Διαλύομε 20 g θειοκυανιούχο ἀμμώνιο, NH_4SCN , σέ 100 ml νερό πού τό μετράμε μέ όγκομετρικό κύλινδρο.

Έκτέλεση: Ό σίδηρος στό διάλυμα πού θέλομε νά προσδιορίσομε πρέπει νά βρίσκεται ώς Fe^{3+} . Γιά τό σκοπό αύτό τό διάλυμα του τό δέξιεδώνομε μέ λίγο διάλυμα βρωμίου σέ νερό. Κατόπιν μεταφέρομε τό δάλυμα ποσοτικά σέ όγκομετρική φιάλη, συμπληρώνομε μέ νερό μέχρι τή χαραγή, πωματίζομε τό διάλυμα καί τήν άνακινοῦ-

1. Τά άρχικά διαλύματα μέ όρισμένη περιεκτικότητα, μέ τὴν άραιωση τῶν όποιων σχηματίζονται τά διαλύματα άναφορᾶς, όνομάζονται πρότυπα.

με καλά. Κατόπιν λαμβάνομε όρισμένο δγκο άπ' αύτό μέ σιφώνιο μέσα σέ σωλήνα *Nessler* τῶν 100 ml / (σχ. 26.4a). 'Ο δγκος τού διαλύματος πού λαμβάνομε δέν πρέπει νά περιέχει Fe^{3+} περισσότερα από 0,06 έως 0,07 mg. Διαφορετικά τό άρχικό διάλυμα άραιώνεται σέ μεγαλύτερη δγκομετρική φιάλη.

'Εξάλλου μέ σιφώνιο έκροής **άκριβειας** συνολικού δγκου 1 ml λαμβάνομε όρισμένο δγκο σέ τρείς δμοιους μέ τόν προηγούμενο σωλήνες *Nessler* από τό πρότυπο διάλυμα σιδήρου. "Ετοι ρίχνομε π.χ. 0,02 ml στόν πρώτο 0,04 ml στό δεύτερο καί 0,06 ml στόν τρίτο σωλήνα. Σέ καθένα από τούς τρείς αύτούς σωλήνες μέ τά διαλύματα άναφορᾶς καθώς καί σ' αύτόν πού περιέχει τό διάλυμα πού θέλομε νά έξετάσομε προσθέτομε 2 ml HCl (ε.β. 1,19) καί 5 ml διάλυμα θειοκυανιούχου άμμωνίου, κατόπιν προσθέτομε νερό άποσταγμένο μέχρι τή χαραγή τῶν 100 ml / καί άνακινούμε κάθε σωλήνα καλά.

Κατόπιν συγκρίνομε τό χρώμα τοῦ διαλύματος πού θέλομε νά έξετάσομε πρός τό χρώμα τῶν διαλυμάτων άναφορᾶς. 'Η σύγκριση αύτή γίνεται κρατώντας τούς δύο σωλήνες πού συγκρίνομε κάθε φορά μέ τό ένα χέρι πάνω από λευκό χαρτί έτσι, ώστε νά φωτίζονται όμοιόμορφα. 'Η παρατήρηση γίνεται από πάνω καί σχι πλαγίως. "Ετοι καί ή έλαχιστη διαφορά χρώματος γίνεται φανερή.

"Αν τό χρώμα τοῦ έξεταζόμενου διαλύματος είναι τό ίδιο μέ ένα από τά διαλύματα άναφορᾶς, π.χ. μέ τό διάλυμα τοῦ δεύτερου σωλήνα πού περιέχει 0,04 ml πρότυπου διαλύματος, αυτό σημαίνει δτι στόν δγκο τοῦ έξεταζόμενου διαλύματος περιέχεται σιδήρος ίσος πρός 0,04 mg, άφοῦ κάθε ml πρότυπου διαλύματος σιδήρου περιέχει έκ κατασκευῆς 0,1 mg σιδήρου. 'Απ' αύτά ύπολογίζομε τό ποσό σιδήρου πού περιέχεται συνολικά, βάσει καί τῶν δγκων σιφωνίου καί δγκομετρικῆς φιάλης, τά όποια χρησιμοποιήθηκαν γιά τό διάλυμα δγνωστης περιεκτικότητας.

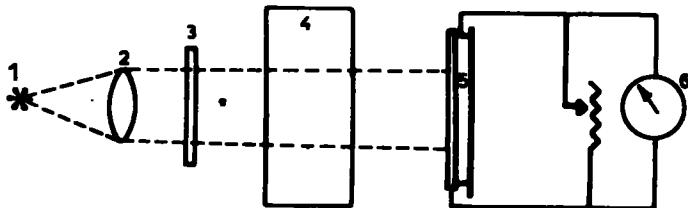
"Αν δμως τά χρώματα δέν συμπίπτουν, σχηματίζομε δλλο διάλυμα άναφορᾶς, μέ λίγο μικρότερο ή μεγαλύτερο δγκο πρότυπου διαλύματος σιδήρου, προσθέτοντας καί τά δλλα άντιδραστήρια κατά τούς ίδιους δγκους, μέχρι τό χρώμα τοῦ διαλύματος άναφορᾶς νά συμπέσει άκριβῶς μέ τό χρώμα τοῦ έξεταζόμενου διαλύματος.

'Η μέθοδος αύτή μπορεῖ νά έφαρμοσθεῖ γιά τόν προσδιορισμό σιδήρου πού βρίσκεται σέ μικρές περιεκτικότητες μέ άνωτα δριο περίπου τό 1,5%. Στήν περίπτωση αύτή 0,5 g τοῦ ύλικου μετά τή διαλυτοποίηση καί δξείδωση τοῦ σιδήρου άραιώνεται σέ δγκομετρική φιάλη 1 L καί άπ' αύτό ρίχνομε μέ σιφώνιο 10 ml στό σωλήνα *Nessler*.

β) Χρωματόμετρα.

'Υπάρχουν πολλοί τύποι καί αύτῶν τῶν δργάνων καί ό καθένας συνοδεύεται από τίς σχετικές δδηγίες λειτουργίας καί χρήσεως. Αύτά πάντας βασίζονται στήν άρχη, κατά τήν όποια, δταν φωτεινή δέσμη διέλθει από έγχρωμο διάλυμα, ή έντασή της ύφισταται μείωση, ή όποια καλείται άποσβεση (άπορρόφηση). 'Η μείωση αύτή, δν η φωτεινή δέσμη άποτελείται από μονοχρωματικό φῶς', είναι άναλογη πρός τήν περιεκτικότητα τής έγχρωμης ένώσεως στό διάλυμα. 'Η άποσβεση είναι έπισης

1. Δηλαδή από φῶς ένός χρώματος, ή μέ δλλους λόγους, φωτεινή άκτινοβολία ένός μόνο μήκους κύματος.



Σχ. 26.4β.

Σχηματική παράσταση άπλου χρωματομέτρου: 1) Φωτεινή πηγή (λυχνία). 2) Συγκεντρωτικός φακός. 3) Φωτοθημός (φίλτρο). 4) Διάλυμα έγχρωμο. 5) Φωτοκύπταρο. 6) Γαλβανόμετρο.

άνάλογη και πρός τό πάχος του έγχρωμου διαλύματος, άπό τό όποιο θά διέλθει. "Άν δμως χρησιμοποιηθεὶ γιά περισσότερες μετρήσεις τό ίδιο δοχεῖο διαλύματος ἡ διαφορετικά δοχεῖα ἀλλ' ίσου ἀκριβῶς πλάτους, ὁ παράγοντας αὐτός παραλείπεται καὶ ἡ ἀπόσβεση φωτός τοῦ ίδιου μήκους κύματος εἶναι ἀνάλογη μόνο πρός τὴν περιεκτικότητα τοῦ διαλύματος στὴν έγχρωμη ἐνωση.

"Η ἐνταση τῆς φωτεινῆς ἀκτινοβολίας πρίν καὶ μετά τῇ δίοδῳ τῆς ἀπό τό έγχρωμο διάλυμα μετριέται πάνω σέ φωτοκύπταρο στό όποιο προσπίπτει [σχ. 26.4α(5)] (βλ. τὴν ἀρχή στὴν όποια στηρίζεται στή Φυσική). Τό φωτοκύπταρο διεγείρεται καὶ παρέχει ἡλεκτρικό ρεῦμα πού μετριέται στό γαλβανόμετρο (σχ. 26.4β).

Τό γαλβανόμετρο ἀντί γιά δὲλλες ἐνδείξεις εἶναι βαθμολογημένο σέ δύο κλίμακες. Ἀπό αὐτές ἡ μία ἔκφράζει τὴν ἐπὶ τοῖς % διαπερατότητα (transmittance %) τῆς ἀκτινοβολίας πού διέρχεται ἀπό τό έγχρωμο διάλυμα μέ ἐνδείξη ἀπό 0 ἥως 100. "Ετοι ἡ ἐνδείξη 85 σημαίνει ὅτι ἀπό τὴν ἀκτινοβολία πού προσπίπτει στό διάλυμα διέρχονται τά 85% αὐτῆς, ἐνώ τά ὑπόλοιπα 15% ἀπορροφοῦνται ἀπό τό διάλυμα. Ταυτόχρονα ἡ δὲλλη κλίμακα παρέχει τὴν ὀπτική πυκνότητα τοῦ έγχρωμου διαλύματος.

Γιά τῇ δημιουργίᾳ μονοχρωματικού φωτός παρεμβάλλεται μεταξύ τῆς φωτεινῆς πηγῆς (μετά τό συγκεντρωτικό φακό) καὶ τοῦ διαλύματος (σχ. 26.4β) ὁ εἰδικός φωτοθημός (φίλτρο), ὁ όποιος κατασκευάζεται ἀπό εἰδικά έγχρωμα ύλικά. Τά φίλτρα αὐτά ἐπιτρέπουν τῇ δίοδο μόνο σέ όρισμένου μήκους κύματος ἀκτινοβολία, γιατί ἀπορροφοῦν τίς ὑπόλοιπες.

Σέ τελειότερα δργανα ἀντί φίλτρου ὑπάρχει ἀναλυτής ἀκτινοβολίας, πρίσμα ἡ φράγμα (βλ. Φυσική), τό όποιο ἀναλύει τό φῶς πού προσπίπτει σέ δὲλλες τίς μονοχρωματικές ἀκτινοβολίες πού τό ἀποτελοῦν μέ τό όρισμένο γιά καθεμιά μήκος κύματος. "Ο ἀναλυτής αὐτός μπορεῖ νά περιστραφεὶ ἔτσι, ὥστε νά διέλθει ἀπό τό διάλυμα κατά βούληση καθεμιά ἀπό τίς μονοχρωματικές ἀκτινοβολίες. Τά δργανα αὐτά λέγονται φασματοφωτόμετρα (spectrophotometers), ἔχουν δέ τό πλεονέκτημα ἔναντι τῶν δὲλλων χρωματομέτρων δτι μέ αὐτά μποροῦμε νά διαλέξομε ὥστε νά διέλθει ἀπό τό διάλυμα ἡ μονοχρωματική ἀκτινοβολία, ἡ όποια σέ κάθε περίπτωση ὑφίσταται τή μεγαλύτερη ἀπόσβεση. "Αρα τά δργανα αὐτά ἔχουν μεγαλύτερη εύαισθησία, δηλαδή μποροῦμε νά μετρήσουμε μ' αὐτά διαλύματα μέ πολύ μικρότερη περιεκτικότητα έγχρωμης ἐνώσεως, ἀπ' ὅτι μέ τά ἀπλά χρωματόμετρα.

Γενικά στά δργανα αύτά έπειδή έχουν μεγάλη εύαισθησία προσδιορισμού χρησιμοποιούμε πολύ μικρούς δγκους έγχρωμων διαλυμάτων, συνήθως άπο 1 ml/έως 5 ml, έναντι τών 50 ή 100 ml, πού χρησιμοποιούμε στούς σωλήνες Nessler. Τά διαλύματα αύτά, τοποθετούνται σέ μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες ή και φιαλίδια μέ πώμα πού όνομάζονται **κυψελίδες**.

Τά δοχεία αύτά έχουν ή κυκλική ή τετραγωνική διατομή καί διαλέγονται πολύ προσεκτικά άπό τά πολλά δμοια πού ύπάρχουν, ώστε όπτικά νά έπτρεάζουν τήν άκτινοβολία έξ' ίσου, τόσο μεταξύ τους δσο καί πρός δλες τίς διευθύνσεις άπό τά πλάγια, προκειμένου γιά ένα καί τόν αύτό δοκιμαστικό σωλήνα ή κυψελίδα.

'Εξ' άλλου τά δοχεία κυκλικής διατομής τοποθετούνται στό δργανο σέ θέση τελείως καθορισμένη, γιατί έχουν ένα διακριτικό σημείο ή γραμμή κατακόρυφη, ή όποια πρέπει νά συμπίπτει πρός άντιστοιχη γραμμή τού δργάνου.

'Η άπολυτη καθαρότητά τους έσωτερικά καί έξωτερικά είναι άπαραίτητος δρος γιά τήν άποφυγή σφαλμάτων. Γι' αύτό δέν πρέπει χά δκουμπάμε τά χέρια μας στό μέρος τής έπιφανειάς τους άπό τήν όποια διέρχεται ή άκτινοβολία κατά τή μέτρηση. Άκόμη κατά τή χρήση τους πρέπει νά είναι ξηρά, γιά νά μήν-ύπάρχει κίνδυνος νά άραιωθούν τά διαλύματα πού θά τοποθετήσουμε μέσα, διαφορετικά χρειάζεται νά τά πλύνουμε τρεῖς τουλάχιστον φορές μέ τό διάλυμα πού θά μετρήσουμε.

Χρωματομετρικός προσδιορισμός μέ φωτόμετρο.

Παρασκευάζομε τό διάλυμα πού θέλομε νά μετρήσουμε καί σειρά διαλυμάτων άναφοράς. Ό τρόπος τού σχηματισμού τους καί τό κατάλληλο μήκος κύματος γιά τή μέτρηση κάθε στοιχείου περιγράφεται μέ κάθε λεπτομέρεια στά σχετικά βιβλία. Κατόπιν ρυθμίζομε τό δργανο μέ ειδικό κουμπί στό μήκος κύματος τής άκτινοβολίας, ή όποια πρόκειται νά διέλθει άπό τό διάλυμα ή, γιά τά άπλα φωτόμετρα, τοποθετούμε τό κατάλληλο φίλτρο, κατόπιν δέ ρυθμίζομε τό δργανο μέ άλλο κουμπί ώστε, χωρίς νά παρεμβάλλεται τό διάλυμα, ή βελόνα νά δείχνει διαπερατότητα 0. Κατόπιν τοποθετούμε κυψελίδα ή δοκιμαστικό σωλήνα πού περιέχει δλα τά άντιδραστήρια, μέ τά όποια παρασκευάσθηκαν τά διαλύματα άναφοράς **έκτός τού πρότυπου διαλύματος καί τού συστατικού πού θέλομε νά μετρήσουμε**.

Ρυθμίζομε τότε τό δργανο μέ τρίτο κουμπί, ώστε ή βελόνα νά συμπέσει μέ τό 100 τής κλίμακας διαπερατότητας. Μέ τόν τρόπο αύτό άντισταθμίζεται κάθε άπορρόφηση άκτινοβολίας έκ μέρους τών άντιδραστηρίων.

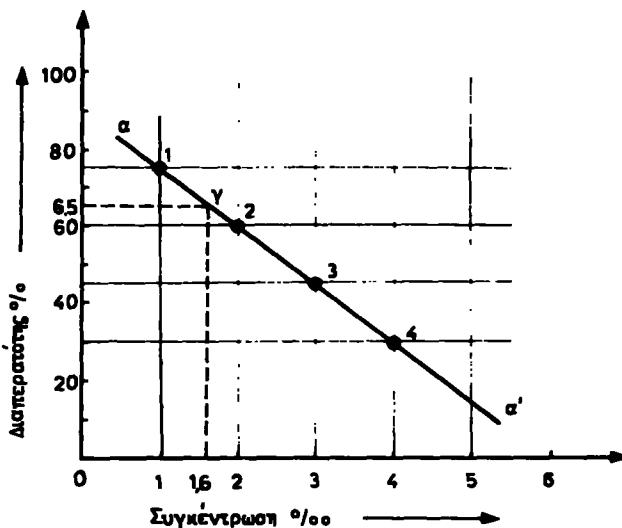
Τοποθετούμε κατόπιν διαδοχικά τίς κυψελίδες μέ τά διαλύματα άναφοράς καθώς καί αύτήν πού περιέχει τό διάλυμα πού θέλομε νά μετρήσουμε καί σημειώνομε τίς ένδείξεις διαπερατότητας.

"Εστω π.χ. δτι σημειώσαμε τά έξης άποτελέσματα:

Διαλύματα	Συγκέντρωση μετρούμενου στοιχείου %.	Μετρηθείσα διαπερατότητα %
'Αναφοράς 1ο.....	1,0	75
'Αναφοράς 2ο.....	2,0	60
'Αναφοράς 3ο.....	3,0	45
'Αναφοράς 4ο.....	4,0	30
"Αγνωστης συγκεντρώσεως	x	65

Από τα άποτελέσματα αυτά σχηματίζεται ή γραφική παράσταση τής σχέσεως περιεκτικότητας-διαπερατότητας, ή όποια λέγεται καμπύλη άναφορᾶς, ώς έξης: Σέ δύο κάθετους δξονες (σχ. 26.4γ) λαμβάνεται άναλογικά στόν όριζόντιο ή περιεκτικότητα τῶν διαλυμάτων άναφορᾶς ώς πρός τό στοιχείο και στόν κατακόρυφο ή διαπερατότητα %. Τό σημείο 1 καθορίζεται άπό τό σημείο τῆς συγκεντρώσεως 1%, καί εύθειας παράλληλης πρός τόν κατακόρυφο δξονα πού διέρχεται άπό τή μετρηθείσα διαπερατότητα 75%, ή όποια άντιστοιχεῖ στή συγκέντρωση 1%. Βάσει τῶν συγκεντρώσεων καί τῶν άντιστοιχῶν ποσοστῶν διαπερατότητας καθορίζονται άνάλογα καί τά σημεία 2, 3 καί 4, τά όποια δλα μαζύ άποτελούν τή γραμμή αα¹. Κάθε σημείο τῆς άντιστοιχεῖ πρός τή σχέση τῆς διαπερατότητας, μέ τήν άντιστοιχη περιεκτικότητα. Έάν λοιπόν άπό τή διαπεραιότητα 65 φέρομε όριζόντια εύθεια, θά τμήσει τή γραμμή αα' σέ σημείο γ, άπό τό όποιο παράλληλη πρός τό κατακόρυφο δξονα τέμνει τόν δξονα συγκεντρώσεων στήν ένδειξη 1.6, ή όποια άντιστοιχεῖ στήν έπι τοις % ζητούμενη άγνωστη συγκέντρωση τοῦ διαλύματος.

Η καμπύλη άναφορᾶς μπορεί νά χρησιμοποιηθεί όποτεδήποτε χρειασθεί, γιά νά μετρηθεί τό ίδιο συστατικό, χωρίς νά είναι άναγκαιά η παρασκευή νέων διαλυμάτων άναφορᾶς, άρκει ή μέτρηση νά γίνει στό ίδιο δργανο καί νά τηρηθοῦν δλες οι συνθήκες, μέ τίς όποιες σχηματίσθηκαν τά διαλύματα καί μετρήθηκε ή διαπερατότητά τους γιά τή διαμόρφωση τῆς καμπύλης άναφορᾶς.



Σχ. 26.4γ.
Καμπύλη άναφορᾶς φωτομετρικοῦ προσδιορισμοῦ.

1. Στήν περίπτωση τῆς φωτομετρίας οι γραμμές αύτές είναι εύθειες, σέ άλλες διμως περιπτώσεις, μπορεί νά είναι καμπύλες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΟΥΣΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

27.1 Προετοιμασία στερεών ένώσεων γιά τήν άναλυση.

‘Η προετοιμασία τῶν στερεών ένώσεων γιά ποσοτική άναλυση γίνεται βασικά μέτον ίδιο τρόπο δπως καί γιά τήν ποιοτική άναλυση [παράγρ. 18.1(α)]: φροντίζομε δμως προσεκτικά γιά τά έξης:

1) Χρειάζεται πιό έπιμελημένη δειγματοληψία, ώστε τό δείγμα, πού θά άναλυθεῖ νά άνταποκρίνεται πλήρως στή σύσταση τοῦ ύλικοῦ, άπό τό όποιο τό παίρνομε.

2) Τό δείγμα είναι άπαραίτητο νά τό τρίβομε σέ γουδί άπό άχατη [παράγρ. 18.1(a)] μέχρι νά δημιουργηθεῖ σκόνη τελείως άναφής.

3) Πρίν άπό τήν άναλυση πρέπει τό δείγμα πού τρίψαμε νά τό ξηράνομε σέ πυριατήριο σέ θερμοκρασία 105°C έως 110°C έπι 1 1/2 έως 2 ώρες. Γιά τό σκοπό αύτό τό τοποθετοῦμε μέσα σέ φιαλίδιο ζυγίσεως τό όποιο μέσα στό πυριατήριο τό βάζομε άνοικτό καί τό κλείνομε δταν τό τοποθετήσομε στόν ξηραντήρα γιά νά ψυχθεῖ.

‘Η ξήρανση γίνεται γιατί είναι φανερό δτι σέ ύλικά μέ ύγρασία ή όποια συνήθως εύκολα μεταβάλλεται καί κατά σημαντικά ποσά, μεταβάλλεται άντιστοίχως καί ή έκαστοιαία σύστασή τους.

‘Επομένως τά άποτελέσματα άναλύσεως ύλικοῦ, τό όποιο περιέχει ύγρασία, είναι δχροστα, γιατί θά είναι άκριβή μόνο έφ’ δσον διατηρεῖται ή ύγρασία του σταθερή, δπως ήταν κατά τή στιγμή τής δειγματοληψίας. ‘Αντίθετα τά άποτελέσματα άναλύσεως δειγμάτων ξηρών άνταποκρίνονται έπακριβώς στή σύσταση τῶν ύλικών, γιατί αύτή παραμένει σταθερή καί άμετάβλητη.

27.2 Ποσοτική διαλυτοποίηση στερεών ένώσεων.

‘Η διαλυτοποίηση τῶν διαφόρων στερεών ύλικών γίνεται μέ τά ίδια άκριβώς διαλυτικά μέσα καί άντιδραστήρια δπως καί στήν ποιοτική άναλυση [παράγρ. 18.2, 18.3 καί 18.4]. Πρέπει δμως άπαραιτήτως νά φροντίσομε, ώστε δλες οι διεργασίες κατά τή διαλυτοποίηση καί τήν άναλυση νά γίνουν μέ τρόπο ποσοστικό, δηλαδή μέ τρόπο πού νά άποκλείει σφάλματα (συνήθως άπωλειες) άπό τήν άτελή διεξαγωγή τους.

Πάντως τονίζεται καί πάλι δτι δσα άναφέρθηκαν μέχρι τώρα γιά τήν άκριβή έκτέλεση τῶν έπι μέρους διεργασιῶν κατά τούς σταθμικούς, όγκομετρικούς κλπ.

προσδιορισμούς είναι άπολύτως άπαραίτητα γιά όποια δήποτε ποσοτική άνάλυση, θεωροῦνται δημαρχικά γνωστά καί δέν θά έπαναλαμβάνονται στή συνέχεια του βιβλίου.

α) Τεχνική διαλυτοποιήσεως αέρι ύγρα άντιδραστήρια.

Τό βάρος του ύλικου, τό όποιο συνήθως ύποβαλλεται σε χημική άνάλυση, είναι περίπου 0,5 g άπό τό δείγμα πού έχομε ξηράνει καί πού τό έχομε ζυγίσει άκριβως. Τό ξηραμένο δείγμα τό ζυγίζομε σε γυαλί ρολογιού ή σε ειδικό λεμβίο ζυγισμένο κι' αύτό άκριβως (σχ. 5.4δ). Κατόπιν τό ζυγισμένο δείγμα τό ρίχνομε μέ προσοχή σε ποτήρι έξεσως καί δσα τυχόν έλαχιστα υπολείμματα μείνουν πάνω στό γυαλί τά ρίχνομε κι αύτά στό ποτήρι πλένοντας μέ προσοχή τό γυαλί μέ λίγο νερό πού έκτοξεύσμε μέ τό άκροφύσιο του ύδροβολέα. Κατόπιν σκεπάζομε τό ποτήρι σχεδόν πλήρως μέ γυαλί ρολογιού καί άπό τό μικρό άνοιγμα, πού άφήνομε, προσθέτομε τόν προκαθορισμένο δγκο του ύγρου άντιδραστηρίου πού τόν μετράμε μέ δγκομετρικό κύλινδρο. Τό άντιδραστήριο πρέπει νά τρέχει κατά μήκος τών τοιχωμάτων του ποτηρίου, γιά νά μήν έκτιναχθεί ύλικό άπό τό ποτήρι.

Συνήθως μετά τήν προσθήκη του ύγρου άντιδραστηρίου χρειάζεται καί βρασμός γιά νά διαλυτοποιηθεί τό δείγμα. Γι' αύτό τοποθετούμε τό ποτήρι σκεπασμένο μέ τό γυαλί ρολογιού πάνω σε τρίποδα μέ πλέγμα άμιάντου καί τό θερμαίνομε μέ μικρή φλόγα λύχνου Bunsen. Ή θέρμανση συνεχίζεται μέχρι τό ύγρο νά βράσει ήπια καί συνεχίζομε τό βρασμό στόν ίδιο βαθμό μέχρι τό δείγμα νά διαλυθεί έντελως. Έάν ο βρασμός παραταθεί έπι πολύ χρόνο καί τό άντιδραστήριο κινδυνεύσει νά έξατμισθεί, ρίχνομε κι άλλο μέ προσοχή. Μετά τή διάλυση άποσύρομε τό ποτήρι άπό τή φλόγα καί πλένομε τό γυαλί του ρολογιού καί τά έσωτερικά τοιχώματα του ποτηρίου ώστε νά συλλεγούν μέσα σ' αύτό δσα τυχόν σταγονίδια έκτοξεύθηκαν κατά τό βρασμό.

Έάν κατά τή διαλυτοποίηση δέν χρειασθούμε νά προσθέσομε μεγάλο δγκο άντιδραστηρίου, τό διάλυμα είναι έτοιμο γιά τήν άνάλυση, διαφορετικά τό τοποθετούμε άκαλυπτο σε άτμολουτρο μέσα σε άπαγωγό, έως δτου έξατμισθεί τό μεγαλύτερο μέρος του προστεθέντος άντιδραστηρίου (συνήθως ύδροχλωρικού ή νιτρικού άξεος ή καί τά δύο) καί τό άραιώνομε κατόπιν λίγο μέ νερό.

Σημείωση. Η έπιλογή του ύγρου άντιδραστηρίου διαλυτοποιήσεως, συνήθως άξεος, έξαρτάται άπό τή χημική σύσταση του ύλικου.

Γι' αύτό, δημαρχικός έχομε πει, πρίν άπό τήν ποσοτική άνάλυση, πρέπει νά γίνεται ή ποιοτική άνάλυση, κατά τήν όποια έκλεγμομε καί τό διαλυτικό μέσο [παράγρ. 18.1(β)]. Στίς περισσότερες δημαρχικές περιπτώσεις είναι γνωστή ή βασική ποιοτική σύσταση του ύλικου καθώς καί ποιές τυχόν προσμίξεις, μπορεί νά περιέχονται, άπό άνάλυση δλλων όμοιειδών ύλικών. "Ετοι παραλείπεται ή ποιοτική άνάλυση καί έκτελείται κατ' εύθειαν ή ποσοτική μέ τή μέθοδο πού είναι κάθε φορά κατάλληλη γιά τό άναλυσμένο ύλικο καί ή όποια άναγράφεται στά σχετικά βιβλία (Πίνακας στό τέλος του βιβλίου).

Παραδείγματα μεθόδων άναλυσεως διαφόρων ύλικων άναγράφονται στό Κεφάλαιο 28.

β) Προσδιορισμός άδιάλυτου ύπολείματος.

Ός καί προηγουμένως είπαμε [παράγρ. 18.1(β) καί 18.2], κατά τή διαλυτοποίηση ένός ύλικου οι τυχόν πυριτικές προσμίξεις (δηλαδή μικρά ποσοστά πυριτικού άξεος καί πυριτικών ένώσεων) δέν διαλύονται στά άξεα καί στό άποτέλεσμα τής άναλύσε-

ως άναφέρονται χωριστά μεταξύ των λοιπών συστατικών ως «ύπόλειμμα άδιάλυτο στά δέξα» ή καί άπλως ως «άδιάλυτο ύπόλειμμα».

Γιά τόν άκριβή προσδιορισμό αύτοῦ, άφοϋ διαλύσομε τό ύλικό καί πλύνομε τό γυαλί ρολογιοῦ, τοποθετοῦμε τό ποτήρι μαζί μέ τό διάλυμα άκαλυπτο σέ άτμοδουτρο, μέσα σέ άπαγωγό καί έξατμίζομε τό περιεχόμενο μέχρι νά ξηραθεῖ. Τό ύπόλειμμα τῆς έξατμίσεως, θερμό άκόμη, τό διαβρέχομε μέ πυκνό ύδροχλωρικό δέν (ε.β. 1,19) καί τό δραϊνομε άναδευόντάς το μέ θερμό νερό μέχρι 50 περίπου τη δύγκο. Τότε τά μέν διαλυτά δλατα διαλύνονται, ένω τό άδιάλυτο ύπόλειμμα έχει προσλάβει μέ τήν έξατμιση μέχρι ξηροῦ, μορφή πού μπορεῖ νά συγκρατηθεῖ ποσοτικά στόν ήθμό.

Διηθούμε ποσοτικά μέ ήθμό λευκής ταινίας, συλλέγομε δέ τό διήθημα σέ καθαρό ύποδοχέα, δπου συλλέγομε καί τά ύγρα τῆς πλύσεως τοῦ Ιζήματος, δεδομένου δτι τό διήθημα θά χρησιμοποιηθεί γιά τόν προσδιορισμό τών ύπολοίπων συστατικών τοῦ ύλικοῦ. Τό Ιζημα τό μεταφέρομε ποσοτικά στόν ήθμό [παράγρ. 20.3(γ)], τό πλένομε πρώτα μέ θερμό ύδροχλωρικό δέν 1% καί κατόπιν μέ θερμό νερό, μέχρις δτου ή άντιδραση άνιχνεύσεως χλωριόντων σέ μέρος τοῦ διηθήματος γίνει άρνητική [παράγρ. 16.7(β)]. Κατόπιν έκτεφρώνομε τό Ιζημα μέσα σέ ζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, τό πυρώνομε σέ ήλεκτρικό καμίνι καί μετά τήν ψύξη σέ ξηραντήρια τό ζυγίζομε. 'Από τό βάρος πού θά βροῦμε ύπολογίζομε τό άδιάλυτο ύπόλειμμα έπι τοῖς έκατόν τοῦ διαλυτοποιηθέντος ύλικοῦ κατά τό γνωστό τρόπο.

γ) Προετοιμασία καί διαλυτοποίηση μετάλλων καί κραμάτων.

Η δειγματοληψία τών μετάλλων καί κραμάτων γίνεται άκριβῶς δπως περιγράφεται στήν παράγραφο 18.1(a) II.

Τά δειγματα αύτά δέν περιέχουν ύγρασία καί έτσι δέν χρειάζονται νά τά ξηράνομε. 'Υπάρχει δμως πιθανότητα νά περιέχουν λιπαντικά ύλικά, έάν τά δργανα μέ τά όποια πήραμε τά ρινίσματα ή τορνεύματα τών δειγμάτων, δέν είναι τελείως καθαρά καί άπαλλαγμένα άπό λιπαντικές ούσιες. 'Ο καθαρισμός τών δειγμάτων άπό τίς ούσιες αύτές έπιτυγχάνεται μέ τή διάλυση τών άκαθαρσιών αύτών σέ ένα ππητικό δργανικό διαλύτη (αιθέρα, βενζίνη έλαφρή κλπ.).

Η άπομάκρυνση τών λιπαντικών αύτών ούσιων άπό τά δειγματα μπορεῖ νά γίνει μέ κατεργασία τους έπι 2' έως 3' μέσα σέ κωνική φιάλη μαζί μέ τόν ππητικό δργανικό διαλύτη. Η κατεργασία αύτή έπαναλαμβάνεται δύο έως τρεῖς φορές, χύνοντας κάθε φορά τόν δργανικό διαλύτη καί άντικαθιστώντας τον μέ καθαρό. Μετά τήν άποστράγγιση τοῦ δειγματος άπό τήν κατεργασία αύτή τό βάζομε μέσα σέ άκαλυπτο φιαλίδιο ζυγίσεως σέ πυριατήριο καί σέ θερμοκρασία λίγο άνωτερη άπό τό σ.ζ. τοῦ δργανικοῦ διαλύτη πού χρησιμοποιήσαμε, ώστε νά έξατμισθούν καί τά τελευταία ίχνη του. Μετά άπό μισή ώρα περίπου τό δειγμα τό ψύχομε σέ ξηραντήρια καί είναι έτοιμο γιά άνάλυση.

Η τεχνική τῆς διαλυτοποιήσεως κραμάτων καί μετάλλων άκολουθεῖ άκριβῶς τόν ίδιο τρόπο, δπως περιγράφεται στήν παράγραφο 27.2(a).

δ) Τεχνική διαλυτοποιήσεως μέ σύντηξη.

Η διαλυτοποίηση μέ σύντηξη έφαρμόζεται σέ ύλικά, πού είναι άδιάλυτα σέ δέξα (παράγρ. 18.3).

Στήν ποσοτική άνάλυση χρησιμοποιείται ή ίδια τεχνική τών συντήξεων δπως περιγράφεται μέ κάθε λεπτομέρεια γιά καθένα ύλικό, ίδιαίτερα στήν παράγραφο

18.3(β) γιά τίς πυριτικές ένώσεις, στήν παράγραφο 18.3(γ) γιά τά άδιάλυτα σε όξεα δξείδια καί στήν παράγραφο 18.3(δ) καί τό θειικό βάριο καί μερικές δλλες ένώσεις. Προκειμένου περί ποσοτικού προσδιορισμού δσα άναφέρονται έκει πρέπει νά συμπληρωθοῦν σέ δύο μόνο σημεία, τά όποια άφοροῦν τήν άρχή τῆς συντήξεως τό ένα καί τό τέλος της τό δλλο.

1) Τό χωνευτήριο στό όποιο θά γίνει ή σύντηξη τό πυρώνομε πρώτα καθαρό καί μετά τήν ψύξη τό ζυγίζομε έπακριβώς. Κατόπιν ρίχνομε μέσα περίου 0,5 g σκόνη ξηραμένη άπό τό ύλικό πρό θέλομε νά άναλύσομε καί τό ζυγίζομε πάλι άκριβώς, ώστε άπό τή διαφορά νά βρούμε τό άκριβες βάρος τοῦ ύλικοῦ, τό όποιο θά άναλυθει. Προσθέτομε κατόπιν στό χωνευτήριο τό ύλικό συντήξεως¹, καί άναδεύομε καλά μέ σύρμα άπό πλατίνα, μέχρι νά σχηματισθεί ομογενές μήγμα. Καθαρίζομε κατόπιν πάνω άπό τό χωνευτήριο τό σύρμα μέ καθαρό μικρό, φτερό, ώστε άν τυχόν έχουν προσκοληθεί στό σύρμα κομματάκια ύλικοῦ νά πέσουν πάλι στό χωνευτήριο. Τέλος καλύπτομε τήν έπιφάνεια τοῦ μήγματος μέσα στό χωνευτήριο ρίχνοντας λίγο καθαρό ύλικό συντήξεως. Τό χωνευτήριο καλύπτεται κατόπιν μέ τό κάλυμμα του, καί είναι έτοιμο γιά τή σύντηξη.

2) Μετά τή σύντηξη καί διάσπαση τοῦ τήγματος μέ νερό στό άτμολουτρο, άνασύρομε τό χωνευτήριο μέ γυάλινη ράβδο, τό πλένομε καλά μέ νερό καί κατόπιν μέ άραιό ύδροχλωρικό δξύ, τά δέ ύγρα τῆς πλύσεως τά προσθέτομε στό βασικό διάλυμα τοῦ τήγματος. 'Επίσης καθαρίζομε μέ θερμό νερό καί κατόπιν μέ τό ίδιο δξύ τό κάλυμμα τοῦ χωνευτηρίου, συλλέγομε δέ καί αύτά τά·ύγρα πλύσεως στό βασικό διάλυμα τοῦ τήγματος. Κατόπιν τό τελικό αύτό διάλυμα τοῦ τήγματος τό δξεινίζομε προσεκτικά μέ ύδροχλωρικό δξύ (1 : 1), έχοντας σκεπασμένο τό ποτήρι² μέ γυαλί ρολογιού, γιατί άπό τή διάσπαση τής περίσσειας τοῦ άνθρακικού καλιονάτριου (άν χρησιμοποιηθεί αύτό) προκαλείται άφρισμός λόγω τοῦ έκλυομένου διοξειδίου τοῦ άνθρακα.

- Γιά συντήξεις μέ άνθρακικό καλιονάτριο, $KNaCO_3$, προσθέτομε 3 g αύτοῦ, ένω γιά συντήξεις μέ δξινο θειικό κάλιο, $KHSO_4$, προσθέτομε 4g αύτοῦ. Καί τά δύο τά ζυγίζομε σέ φαρμακευτικό ζυγό.
- Σέ περιπτώσεις άλκαλικῶν συντήξεων, γιά τή διάσπαση τοῦ τήγματος [παράγρ. 18.3(β)] χρησιμοποιούμε άντι ποτηρίου, κάψα πορσελάνης, ώστε νά συντομεύεται ο χρόνος έξατμίσεως τοῦ προκύπτοντος ύγρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΟΓΔΟΟ

ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

28.1 Ανάλυση άνθρακικών όρυκτών.

Άρχη. Τά όρυκτά αύτά διαλύονται σέ άραιό ύδροχλωρικό όξυ. Μετά τή διήθηση τού άδιάλυτου ύπολείμματος καταβυθίζονται στό διήθημα τά ίόντα σιδήρου και άργιλου μαζί, ως ύδροξείδια, καί μέ τήν πύρωση προσδιορίζονται ώς όξειδια. Στό διηθημά τους καταβυθίζονται τά ίόντα άσβεστους ως όξαλικά καί προσδιορίζονται είτε σταθμικά ώς όξειδιο τού άσβεστου είτε όγκομετρικά μέ ύπερμαγγανικό κάλιο. Στό διήθημα τού όξαλικού άσβεστου καταβυθίζονται τά ίόντα μαγνησίου ως φωσφορικό άμμωνιο-μαγνήσιο, τό όποιο μέ πύρωση προσδιορίζεται ώς πυροφωσφορικό μαγνήσιο. Έξ δίλλου σέ ίδιατερο δείγμα πού διαλύεται στό ύδροχλωρικό όξυ προσδιορίζονται τά περιεχόμενα ίόντα σιδήρου είτε όγκομετρικά είτε χρωματομετρικά. “Οταν άπό τό δθροισμα όξειδων σιδήρου καί άργιλους άφαιρέσομε τό όξειδιο σιδήρου πού άντιστοιχεί, ύπολογίζομε άπό τή διαφορά τό όξειδιο τού άργιλου. Τέλος σέ ίδιατερο δείγμα υλικού προσδιορίζομε τήν άπωλεια αύτού μέ πύρωση.

Έκτέλεση.

α) Διαλυτοποίηση τοῦ δείγματος. Διαλύομε περίπου 0,5 g σκόνη ξηραμένη καί έπακριβώς ζυγισμένη [παράγρ. 27.2(a)] σέ μικρή περίσσεια άραιού ύδροχλωρικού όξεος (περίπου 50 ml / 2N). Προσθέτομε 0,5 έως 1 ml νιτρικό όξυ (ε.β. 1,40) καί βράζουμε τό διάλυμα λίγα λεπτά γιά νά δξειδωθούν τά ίόντα τού σιδήρου (II).

β) Άδιάλυτο ύπόλειμμα. Στό διάλυμα πού προέκυψε άπό τή διαλυτοποίηση προσδιορίζομε τό άδιάλυτο ύπόλειμμα, δπως άκριβώς περιγράφομε στήν παράγραφο 27.2(b).

γ) Όξειδια άργιλου καί σιδήρου. Στό διήθημα τού άδιάλυτου ύπολείμματος καταβυθίζονται μέ άμμωνια τά Al^{3+} καί Fe^{3+} μαζί ως $Al(OH)_3$ καί $Fe(OH)_3$ καί προσδιορίζονται μαζί μέ τόν ίδιο άκριβώς τρόπο, δπως κατά τό σταθμικό προσδιορισμό τού σιδήρου [παράγρ. 20.4(a)]. Τό ίζημα μετά τήν πύρωση ζυγίζεται ύπό τή μορφή τών όξειδων: Al_2O_3 καί Fe_2O_3 .

δ) Όξειδιο τοῦ άσβεστου. Τό διήθημα τών ύδροξειδών άργιλου καί σιδήρου, τού όποιου δύγκος δέν πρέπει νά είναι μικρότερος άπό 300 ml (διαφορετικά τό άραιώνομε μέχρι τόν δύγκο αύτό), τό όξινίζομε μέ ύδροχλωρικό όξυ (δείκτης

ήλιανθίνη). Κατόπιν προσθέτομε 0,5g στερεό κρυσταλλικό όξαλικό δξύ¹, τό θερμανούμε μέχρι νά βράσει, προσθέτομε 50 ml θερμό διάλυμα όξαλικού άμμωνιου και κατόπιν άμμωνία μέχρι νά γίνει έλαφρή άλκαλική άντιδραση. Μέ τίς συνθήκες αύτές τά κατιόντα άσβεστιου καταπίπουν ώς λευκό Ιζημα άπό όξαλικό άσβεστιο, CaC₂O₄. Τό Ιζημα αύτό τό διηθούμε ποσοτικά μετά **ἀπό 4 φορές** μέ ήθμό λευκής ταινίας και τό πλένομε μέ θερμό διάλυμα όξαλικού άμμωνιου 1% μέχρι νά άπομακρυνθούν άπ' αύτό τά χλωριόντα, πράγμα πού έλέγχομε μέ νιτρικό δρυγυρο μέ τήν παρουσία και νιτρικού όξεος [παράγρ. 16.7(β)].

Τό Ιζημα αύτό μπορούμε νά τό κατεργασθούμε κατά τούς έξης δύο τρόπους:

1) Τό έκτεφρώνομε σέ ζυγισμένο (μαζί μέ τό πώμα του) χωνευτήριο πορσελάνης και τό ζυγίζομε μετά τήν ψύξη (κλεισμένο μέ τό πώμα) ώς όξειδιο τού άσβεστιου, CaO.

2) Τό Ιζημα μετά τό πλύσιμο μέ όξαλικό άμμώνιο τό πλένομε στόν ήθμό **3 φορές** μέ νερό άπεσταγμένο και τό διαλύουμε πάνω στόν ήθμό μέ θερμό άραιό θειικό δξύ. Τό διηθημα τό συλλέγομε σέ κωνική φιάλη τών 500 ή 750 ml. Μετά τή διάλυση τού Ιζήματος συνεχίζομε τό πλύσιμο τού ήθμου μέ τό θερμό άραιό θειικό δξύ έπει 5 έως 7 φορές, και συλλέγομε τά ύγρα πλύσεως μαζί στήν ίδια κωνική φιάλη. Στό θερμό αύτό διάλυμα, τό όποιο περιέχει τά κατιόντα άσβεστιου και άκριβώς ίσοδύναμα πρός αύτά όξαλικά άνιόντα, προσδιορίζομε τά τελευταία μέ N/10 διάλυμα ύπερμαγγανικού καλίου δγκομετρικώς, δημος άκριβώς κατά τόν προσδιορισμό τού τίτλου αύτού [παράγρ. 23.2(a)].

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' δψη δτι 1 ml άκριβως N/10 διαλύματος KMnO₄ άντιστοιχει πρός 0,0020 g Ca ή 0,0028 g CaO.

Σημείωση. Ή πύρωση και τό ζύγισμα τού πυρωθέντος Ιζήματος μετά τήν ψύξη έπαναλαμβάνονται μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος. Ήάν αύτό μείνει πολύ χρόνο στόν Εηραντήρα, βαραίνει, γιατί τό CaO άπορροφεi CO₂ άπό τήν άτμοσφαιρα και σχηματίζει CaCO₃.

ε) Όξειδιο τού μαγνησίου. Τό διηθημα άπό τό όξαλικό άσβεστιο τό όξινίζομε μέ ύδροχλωρικό δξύ, προσθέτομε σ' αύτό 6 g κρυσταλλικό δξίνο φωσφορικό νάτριο, τό θερμαίνουμε μέχρι νά βράσει, τό κάνομε έλαφρά άλκαλικό μέ άμμωνία (δείκτης ήλιανθίνη) και τό άφήνομε νά ψυχθεί σέ 35° έως 40°C. Τότε προσθέτομε πυκνή άμμωνία (ε.β. 0,91) σέ δγκο ίσο πρός τό 1/10 τού δγκου τού διαλύματος και τό άφήνομε νά σχηματισθει τό Ιζημα τού μαγνησίου, δηλαδή τό φωσφορικό άμμωνιο-μαγγηνήσιο MgNH₄PO₄. Ή παρουσία τών όξαλικών άνιόντων στό διάλυμα (άπό τήν περίσσεια τού άντιδραστηρίου κατά τήν καταβύθιση τών Ca²⁺) παρεμποδίζει τήν

1. Ήάν μέ τήν προσθήκη τού όξαλικού δξεος σχηματισθει λευκό Ιζημα, προσθέτομε στό διάλυμα λίγο πυκνό ύδροχλωρικό δξύ μέχρι νά ξαναδιαλυθει.

δημεση καταβύθιση τοῦ Ιζήματος τοῦ μαγνησίου. Γι' αύτό ή διήθηση τοῦ $MgNH_4PO_4$, γίνεται 24 ώρες μετά τήν καταβυθισή του, μέ ήθμο λευκής ταινίας, τό πλένομε δέ μέ διάλυμα άμμωνίας 2,5% μέχρι νά άπομακρυνθούν τά χλωριόντα. Τό Ιζημα ἐκτεφρώνομε μέσα σέ ζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, τό πυρώνομε σέ ήλεκτρικό καμίνι καί τό ζυγίζομε ώς πυροφωσφορικό μαγνήσιο $Ng_2P_2O_7$. Τό βάρος του πολλαπλασιάζόμενο ἐπί 0,21832 δίνει μαγνήσιο, καί ἐπί 0,36211 δίνει άξειδιο αύτοῦ, MgO .

Σημείωση. Ή ἐκτέφρωση τοῦ Ιζήματος πρέπει νά γίνει μέ μεγάλη προσοχή, δηλαδή, μέχρι νά καεὶ πλήρως ὁ ἀνθρακας τοῦ ήθμού καί νά ἀσπρίσει τό Ιζημα, ή θέρμανση τοῦ χωνευτηρίου πρέπει νά γίνει μέ μικρή άξειδωτική φλόγα. Έάν τό Ιζημα πυρωθεῖ μέ μεγάλη φλόγα λειώνει καί περικλείει ἄκαυστο ἀνθρακα, ὁ όποιος ἐπειδή δέν ἔρχεται πιά σέ ἐπαφή μέ τό ὅξυγόνο τοῦ άερα, δέν είναι δυνατόν νά καεὶ (τό Ιζημα παραμένει μαῦρο) καί παρέχει ἑσφαλμένα ἀποτελέσματα. Τό σφάλμα τότε μπορεῖ νά περιορισθεῖ μέ τήν ἑξῆς κατεργασία: στό χωνευτήριο προσθέτομε 5 έως 6 σταγόνες πυκνό νιτρικό δέν (ε.β. 1,40) καί τό ἑξατμίζομε μέχρι Εηρού μέ θέρμανση σέ ἀτμόλουτρο. Κατόπιν τό πυρώνομε ήπια, μέχρι νά ἀσπρίσει τό Ιζημα καί κατόπιν τό πυρώνομε ἐντονα στό ήλεκτρικό καμίνι, 薨τερα τό ψύχομε στόν Εηραντήρα καί τό ζυγίζομε.

στ) Ὅξειδιο τοῦ σιδήρου. "Οταν ὁ σίδηρος περιέχεται σέ ἀναλογία πάνω ἀπό 1,5% (περίπου 2% ώς άξειδιο αύτοῦ Fe_2O_3), προσδιορίζεται ὁγκομετρικῶς, διαφορετικά χρωματομετρικῶς.

Γιά τόν ὁγκομετρικό προσδιορισμό διαλύομε 0,5 έως 1 g σκόνη ἀπό Εηραμένο ύλικό, ἀκριβῶς ζυγισμένη, μέσα σέ κωνική φιάλη τῶν 500 ή 700 ml/σέ 10 έως 15 ml/ πυκνό ὑδροχλωρικό δέν (ε.β. 1,19). Θερμαίνομε τό διάλυμα¹ μέχρι νά βράσει καί ὁ προσδιορισμός συνεχίζεται, δπως ἀκριβῶς περιγράφεται στήν παράγραφο 23.2(δ) μέ ἀναγωγή τῶν Fe^{3+} πρός Fe^{2+} μέ διάλυμα $SnCl_4$ κλπ.

Γιά τό χρωματομετρικό προσδιορισμό τοῦ σιδήρου, διαλύομε 0,5 g περίπου Εηραμένη σκόνη, ἀκριβῶς ζυγισμένη σέ ἀραιό ὑδροχλωρικό δέν, δπως ἀναφέρομε πρίν κατά τόν προσδιορισμό τοῦ ἀδιάλυτου ὑπολείμματος προσθέτομε λίγο (0,5 έως 1 ml/) πυκνό νιτρικό δέν (ε.β. 1,40), θερμαίνομε τό διάλυμα μέχρι νά βράσει καί μετά τήν ψύξη του τό μεταφέρομε ποσοτικά (μαζί μέ τό τυχόν ἀδιάλυτο ὑπόλλειμμα) μέσα σέ ὁγκομετρική φιάλη 1L. Γεμίζομε τή φιάλη μέχρι τή χαραγή, τήν ἀνακινούμε καί κατόπιν διηθοῦμε μέρος τοῦ σχηματισθέντος διαλύματος μέ Εηρό πτυχωτό ήθμό, Εηρό χωνί, σέ Εηρό ὑποδοχέα (τά Εηρά δργανα χρησιμοποιοῦνται γιά νά μήν ἀραιωθεῖ τό διάλυμα). Λαμβάνομε ἀκριβῶς μέ τό σιφώνιο 10 ή 20 ml/ἀπό τό διάλυμα πού διηθήσαμε καί προσδιορίζομε σ' αύτά τό σίδηρο πού περιέχεται χρωματομετρικῶς μέ σωλήνες Nessler, δπως περιγράφεται στήν παράγραφο 26.4(α). Ό σίδηρος πού προσδιορίσθηκε ὁγκομετρικῶς ή χρωματομετρικῶς ὑπολογιζόμενος ώς τριοξείδιο αύτοῦ ἐπί τοῖς ἔκατόν τοῦ ἀρχικοῦ όρυκτοῦ ἀφαιρεῖται ἐκ τοῦ % τοῦ όρυκτοῦ προσδιορισθέντος ἀθροίσματος δξειδίων σιδήρου καί ἀργιλίου, ή δέ διαφορά ἰσούται πρός τό % περιεχόμενο δξειδιο τοῦ ἀργιλίου Al_2O_3 .

ζ) Ἀπάλεια μέ πύρωση. Αύτή προσδιορίζεται ἀκριβῶς, δπως ἔχει περιγραφεῖ στήν παράγραφο 20.2(β).

1. Ή παρουσία στό διάλυμα τοῦ τυχόν περιεχομένου στό όρυκτό ἀδιάλυτου ὑπολείμματος δέν ἐνοχλεῖ ούτε ἐπηρεάζει καθόλου τή μέτρηση μέ τό ύπερμαγγανικό κάλιο.

Ειδικῶς γιά τά δρυκτά αύτά (τά άνθρακικά) συνιστᾶται νά ζυγισθεῖ τό ύλικό μέσα στό χωνευτήριο μαζί μέ τό πώμα του, δπως κατά τόν προηγούμενο προσδιορισμό τοῦ δξειδίου τοῦ δσβεστίου καί γιά τόν ίδιο λόγο.

28.2 Προσδιορισμός σιδήρου σέ σιδηρομετάλλευμα.

Άρχη. Διαλύομε πρώτα μέ τό μετάλλευμα σέ πικνό ύδροχλωρικό δξύ, άνάγομε τό σιδηρο (III) πρός σιδηρο (II) μέ διάλυμα διχλωριούχου κασσιτέρου καί κατόπιν προσδιορίζομε τό σιδηρο (II) δγκομετρικῶς μέ τιτλοδστημένο διάλυμα ύπερμαγγανικοῦ καλίου.

Έκτέλεση.

Γίνεται άκριβῶς δπως κατά τόν δγκομετρικό προσδιορισμό τοῦ σιδήρου στά άνθρακικά δρυκτά. Ή διαλυτοποίηση στήν κωνική φιάλη θεωρεῖται δτι έχει όλοκληρωθεῖ δταν δλο τό στερεό μετάλλευμα έχει διαλυθεῖ, ή δταν άπομένει μέν διάλυτο ύπόλειμμα, έχει δμως χρώμα λευκό ή άνοικτόχρωμο, πάντως διαφορετικό άπό τό κόκκινο ή τό καστανό τοῦ άρχικοῦ ύλικου. Μερικές σταγόνες διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου στήν κωνική φιάλη διευκολύνουν διαλυτοποίηση τών σιδηρομετάλλευμάτων.

28.3 Ανάλυση πυριτικῶν ύλικῶν.

Άρχη. Τά φυσικά πυριτικά ύλικά έχουν ώς βάση τό πυριτικό άργιλο, περιέχουν δμως καί προσμίξεις ένώσεων σιδήρου, τιτανίου, δσβεστίου, μαγνησίου, καλίου, νατρίου καί τριοξειδίου τοῦ θείου, τοῦ τελευταίου μέ τή μορφή θειικῶν άνιόντων. Ή διαλυτοποίησή τους γιά τόν προσδιορισμό τών συστατικών αύτῶν (πλήν τών ένώσεων καλίου καί νατρίου πού προσδιορίζονται μέ δλλο τρόπο) γίνεται μέ σύντηξή τους μαζί μέ άνθρακικό καλιο-νατριο $KNaCO_3$, μέσα σέ χωνευτήριο άπό πλατίνα. Στό τήγμα, άφού τό διαμερίσομε μέ νερό καί τό δξινίσομε, προσδιορίζομε μέ διπλή έξατμιση μέχρι ξηροῦ τό διοξείδιο τοῦ πυριτίου, καί στό διήθημα πού παίρνομε δπ' αύτό προσδιορίζομε τά ύπόλοιπα συστατικά, δπως στήν άνάλυση τών άνθρακικῶν δρυκτῶν (παράγρ. 28.1).

Έκτέλεση.

α) Διαλυτοποίηση πυριτικῶν ύλικῶν. Γιά τή διαλυτοποίηση άκολουθεῖται άκριβῶς ή τεχνική, πού περιγράψαμε στήν παράγραφο 27.2(δ). Ζυγίζομε έπακριβῶς μέσα σέ χωνευτήριο άπό πλατίνα περίπου 0,5 g τοῦ ύλικου καί τό άναμιγνύομε μέ 3 g άνθρακικό καλιο-νατριο. Μετά τή σύντηξη, διαμερίζομε τό τήγμα μέ θερμό νερό στό άτμολουτρο καί άπομακρύνομε τό χωνευτήριο δπως περιγράψαμε στήν παράγραφο 27.2(δ). Κατόπιν σκεπάζομε τό δοχείο μέ γυαλί ρολογιού καί δξινίζομε τό διάλυμα μέ ύδροχλωρικό δξύ (1 : 1) πού τό προσθέτομε λίγο-λίγο. Ή προσθήκη τοῦ δξέος σταματά λίγο μετά τήν παύση έκλύσεως τοῦ διοξείδιου τοῦ άνθρακα πού προέρχεται άπό τή διάσπαση τής περίσσειας τοῦ άνθρακικοῦ δλατος.

β) Προσδιορισμός διοξείδιου τοῦ πυριτίου. Τό διάλυμα πού δημιουργήθηκε άπό τή διαλυτοποίηση τό έξατμιζόμε στόν άπαγωγό πάνω στό άτμολουτρο μέχρι ξηροῦ

αφοῦ πλύνομε καὶ ἀφαιρέσομε τὸ γυαλί ρολογιοῦ. Τό ύπόλειμμα θερμό ἀκόμη τό διαβρέχομε μέ πυκνό ύδροχλωρικό δέν (ε.β. 1.19) καὶ τό ἀφήνομε 5' ἔως 15' σέ ἡρεμία. Κατόπιν παραλαμβάνεται μέ βραστό νερό, πού προσθέτομε μέχρι δύκο περίπου 50 πι/καὶ τό ἀναδεύομε μέ ράβδο, ἔως δτου διαλυθοῦν δσες ἐνώσεις είναι διαλυτές στό νερό ή δέν.

Μέ τόν τρόπο αὐτό τό μεγαλύτερο μέρος τοῦ πυριτικοῦ δένεος, τό ὅποιο σχηματίζεται ως ύδατολυμα¹ κατά τήν δένιση τοῦ προϊόντος τῆς συντήξεως, μεταβάλλεται μέ τήν ἔξατμιση μέχρι ξηροῦ καὶ τήν προσθήκη τοῦ πυκνοῦ δένεος σέ ἀδιάλυτη μορφή, πού συγκρατεῖται ἀπό τόν ἡθμό. Ή διεργασία αὐτή λέγεται **θρόμβωση τοῦ ύδατολυματος**.

Τό πυριτικό δέν, πού ἀποβλήθηκε μέ τόν τρόπο αὐτό, τό διηθοῦμε ποσοτικά μέ ἡθμό λευκῆς ταινίας τό πλένομε στήν ἀρχή μέ θερμό ύδροχλωρικό δέν 2N καὶ κατόπιν μέ θερμό νερό μέχρι νά ἀπομακρυνθοῦν τά χλωριόντα, πράγμα πού ἐλέγχομε σέ μέρος τοῦ διηθήματος. Τό διηθήμα τό ἔξατμιζομε πάλι μέχρι ξηροῦ, θερμαίνομε κατόπιν τό ύπόλειμμα ἐπί 30' σέ 120°C μέσα σέ πυριατήριο, τό ἀφήνομε νά ψυχθεῖ λίγο καὶ τό βρέχομε μέ πυκνό ύδροχλωρικό δέν (ε.β. 1.19). Κατόπιν τό ἀφήνομε 5' ἔως 10' σέ ἡρεμία καὶ συνεχίζομε τήν ίδια ἀκριβῶς διεργασία — παραλαβή μέ θερμό νερό — διηθηση — πλύσιμο κ.λπ., μέ τήν ὅποια θρομβώνεται καὶ δσο πυριτικό δέν μετά τήν πρώτη ἔξατμιση παρέμεινε ως ύδατολυμα καὶ δέν τό συγκράτησε ὁ ἡθμός. Οι δύο ἡθμοί μαζί μέ τά ίζηματα ἐκτεφρώνονται μαζί σέ ζυγισμένο χωνευτήριο τό ὅποιο κατόπιν τό πυρώνομε σέ ἡλεκτρικό καμίνι καὶ ἀφοῦ ψυχθεῖ τό ζυγίζομε. Τό πυριτικό δέν ἔχει τότε μετατραπεῖ σέ διοξείδιο τοῦ πυριτίου SiO2.

γ) **'Οξείδιο τοῦ σιδήρου.** Τό διηθήμα πού παίρνομε ἀπό τή β) διηθηση τοῦ πυριτικοῦ δένεος τό βράζομε ἀφοῦ προσθέσομε 0,5 ἔως 1 πι/νιτρικό δέν (ε.β. 1.40). Κατόπιν τό ψύχομε καὶ τό μεταφέρομε σέ δύγκομετρική φιάλη τῶν 500 πι/τήν ὅποια γεμίζομε μέ νερό μέχρι τή χαραγή καὶ τό ἀναδεύομε. Σχηματίζεται τότε διάλυμα A, δρισμένος δγκος τοῦ ὅποιου χρησιμοποιεῖται κάθε φορά γιά τούς προσδιορισμούς πού ἀναγράφονται παρακάτω. [Έτσι 10 ή 20 πι/πού τά παίρνομε μέ σιφώνιο χρησιμοποιοῦνται γιά χρωματομετρικό προσδιορισμό τοῦ σιδήρου, παράγρ. 26.4(a)].

δ) **'Οξείδιο τοῦ πτανίου (TiO2).** Λαμβάνομε μέ σιφώνιο 50 πι/ἀπό τό διάλυμα A μέσα σέ σωλήνα Nessler τῶν 10 πι/. Προσθέτομε 10 πι/(πού τά μετράμε μέ κύλινδρο) θειικό δέν (1 : 1) καὶ 10 πι/ φωσφορικό δέν (ε.β. 1.7) καὶ κατόπιν 3 πι/ διάλυμα ύπεροξειδίου τοῦ ύδρογόνου 3% (δένζενέ). "Υστέρα ἀραιώνομε μέχρι τά 100 πι/καὶ ἀνακινοῦμε. Σχηματίζεται τότε μία κίτρινη διαλυτή ἔνωση τοῦ τιτανίου, τῆς ὅποιας τό χρώμα συγκρίνεται πρός τό χρώμα, πού ἔχουν ύπό τίς ίδιες συνθήκες σιαλύματα ἀναφορᾶς μέ γνωστή περιεκτικότητα σέ τιτάνιο, δπως καὶ στήν περίπτωση τοῦ χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σιδήρου.

Παρασκευή καὶ πτλοδότηση προτύπου διαλύματος πτανίου.

Μέσα σέ ποτήρι ζέσεως τῶν 400 πι/σκεπασμένο μέ γυαλί ρολογιοῦ τοποθετοῦμε 4,5 g δλας δέκαλικό καλιο-τιτανίου K2TiO(C2O4)2·2H2O, 8 g θειικό ἀμμώνιο (NH4)SO4

1. Τά κολλοειδή ίζηματα, παίρνουν ύπό δρισμένες συνθήκες τή μορφή ψευδοδιαλυμάτων (παράγρ. 10.1), τά ὅποια λέγονται ύδατολυματα. Τά ύδατολυματα δέν συγκρατοῦνται ἀπό τούς ἡθμούς κατά τή διηθηση.

καί 50 πι/πυκνό θεικό δέξι, ε.β. 1,84. Θερμαίνομε τό ποτήρι βαθμιαία καί τελικά τό βράζομε ἐπί 10' μέσα σέ ἀπαγωγό (γιά νά καταστραφούν τά ὁξαλικά ἀνιόντα). Τό διάλυμα πού θά προκύψει τό ψύχομε καί τό ἀραιώνομε στό 1L.

Τιτλοδημητρηση: Παιρνομε 50 πι/ἀπό τό διάλυμα αὐτό, τά ἀραιώνομε μέχρι 150 έως 200 πι/ καί στό διάλυμα καταβυθίζεται τό περιεχόμενο τιτάνιο ώς ύδροξείδιο αὐτοῦ μέ δάμμωνία. Κατόπιν τό διηθούμε τό πλένομε τό πυράνομε καί τό ζυγίζομε ώς TiO_2 . Ή καταβύθιση καί ἡ ὑπόλοιπη κατεργασία μέχρι καί τό ζύγισμα τοῦ TiO_2 γίνεται δπως στόν προσδιορισμό τοῦ σιδήρου ώς Fe_2O_3 [παράγρ. 20.4(a)]. Ἀπό τό βάρος TiO_2 πού βρήκαμε γιά τά 50 πι/διαλύματος ὑπολογίζομε τήν ἀντίστοιχη περιεκτικότητα τοῦ προτύπου διαλύματος σέ κάθε πι/ αὐτοῦ.

ε) Ὁξείδιο τοῦ ἀργιλίου. Σέ 200 πι/ ἀπό τό διάλυμα Α προσδιορίζομε τό δθροισμα δξειδίων σιδήρου, τιτανίου καί ἀργιλίου [Fe_2O_3 καί TiO_2 καί Al_2O_3] μέ τήν ίδια ἀκριβῶς μέθοδο δπως περιγράφεται στήν παράγραφο 28.1(γ). Ἀπό τό δθροισμα αὐτό, πού τό ἀνάγομε ἐπί τοῖς ἑκατό τοῦ δείγματος, ἀφαιροῦμε τό τριοξείδιο τοῦ σιδήρου καί τό διοξείδιο τοῦ τιτανίου πού ἔχουν προσδιορισθεί % καί ἡ διαφορά αὐτή ἀντίστοιχει στό δξείδιο τοῦ ἀργιλίου Al_2O_3 %.

στ) Ὁξείδιο τοῦ ἀσβεστίου καί φξείδιο τοῦ μαγνητίου. Αὐτά προσδιορίζονται στό διήθημα πού πήραμε ἀπό τά προηγούμενα δξείδια. Πρῶτα καταβυθίζεται τό ἀσβέστιο ώς δξαλικό καί στό διήθημα αὐτοῦ καταβυθίζεται τό μαγνήσιο ώς φωσφορικό δάμμωνιομαγνήσιο. Ή δλη διαδικασία καί λεπτομέρειες τής καταβυθίσεως τούς καί τοῦ τελικοῦ προσδιορισμοῦ τους γίνεται ἀκριβῶς δπως στά ἀνθρακικά δρυκτά παράγρ. 28.1(δ) καί 28.1(ε).

ζ) Τριοξείδιο τοῦ θείου. Λαμβάνομε μέ σιφώνιο ἄλλα 200 πι/ ἀπό τό διάλυμα Α μέσα σέ ποτήρι ζέσεως τῶν 400 πι/ καί προσθέτομε ἀραιή δάμμωνία μέχρι νά ἔξουδετερωθεί ἡ περίσσεια τοῦ περιεχομένου δξέος (δείκτης ἔρυθρο τοῦ μεθυσλίου). Κατόπιν προσθέτομε 2 πι/ πυκνό ύδροχλωρικό δέξι (ε.β. 1,19) καί στό διάλυμα πού προκύπτει καταβυθίζονται τά θεικά ἀνιόντα «ἐν θερμῷ» μέ διάλυμα χλωριούχου βαρίου. Ή δλη καταβύθιση καί κατεργασία τοῦ ιζήματος μέχρι καί τό ζύγισμα του ώς θεικοῦ βαρίου, $BaSO_4$, περιγράφονται στήν παράγραφο 20.4(β). Γιά τόν ὑπολογισμό λαμβάνομε ὑπ' δψη δπι τό βάρος τοῦ $BaSO_4$ δν πολλαπλασιασθεί ἐπί 0,34298 παρέχει τό τριοξείδιο τοῦ θείου, SO_3 , πού ἀντίστοιχει καί ἀν πολλαπλασιασθεί ἐπί 0,41152 παρέχει τά θειικά ἀνιόντα, SO_4^{2-} , πού ἀντίστοιχοῦν.

“Οταν ἐπιζητάμε πολύ μεγάλη ἀκρίβεια, ἡ καταβύθιση τῶν θεικῶν ἀνιόντων πρέπει νά γίνει σέ διάλυμα χωρίς μεταλλοκατίόντα τῆς τρίτης δξειδωτικῆς βαθμίδας, δπως Al^{3+} καί Fe^{3+} , μικρό ποσοστό ἀπό τά δποια μπορεί νά συγκρατηθεί ἀπό τό $BaSO_4$. Τότε πρίν ἀπό τήν καταβύθιση τῶν θεικῶν ἀνιόντων καταβυθίζονται τά Al^{3+} , Fe^{3+} καί Ti^{4+} , δπως ἀκριβῶς περιγράφεται στήν παράγραφο 28.3(ε) καί στό διήθημα αὐτῶν καταβυθίζονται, δπως περιγράφονται παραπάνω τά θειικά ἀνιόντα.

Σημείωση. Κατά τόν ὑπολογισμό τοῦ τελικοῦ ἀποτελέσματος τῆς ἀναλύσεως γιά τά συστατικά, γιά τά δποια χρησιμοποιείται τό διάλυμα Α, πρέπει νά ληφθεί ὑπ' δψη ὁ δγκος αὐτοῦ, πού χρησιμοποιείται κάθε φορά.

“Εστω π.χ. δπι ἔγινε σύντηξη σέ 0,5022 g, ἀπό τό ύλικό, δπι μετά τόν ἀποχωρισμό τοῦ πυριτικοῦ δξέος τό διήθημα ἀραιώθηκε σέ δγκομετρική φιάλη τῶν 500 πι/ καί δπι 20 πι/ἀπ' αὐτά περιέχουν σιδήρο ίσο πρός αὐτόν πού περιέχεται σέ 0,37 πι/ προτύπου διαλύματος αὐτοῦ, τό

όποιο περιέχει 0,0001 g/m³ Fe. Τότε στά 20 m³ (άπο τά 500) θά περιέχονται 0,000037 g Fe, ή στά 500 m³ (τά όποια άναλογούν στό ύλικό πού έγινε ή σύντηξη) θά περιέχονται:

$$0,000037 \times \frac{500}{20} = 0,000925 \text{ g Fe}$$

Αύτά βρίσκονται στά 0,5022 g τοῦ ύλικοῦ, ένω στά 100 g αύτοῦ θά περιέχονται:

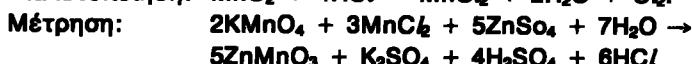
$$\frac{0,000925 \times 100}{0,5022} = 0,184$$

Συμπέρασμα: Τό ύλικό περιέχει σίδηρο = 0,184% ή έκφρασμένο ως τριοξείδιο αύτοῦ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,184 \times 1,43 = 0,263\%$.

28.4 Προσδιορισμός όλικου μαγγανίου σέ μεταλλεύματά του.

Άρχή. Τό μετάλλευμα διαλυτοποιείται μέ πυκνό ύδροχλωρικό όξει καί ή ξνωση μαγγανίου πού σχηματίζεται τελικά, Mn(II), προσδιορίζεται όγκομετρικῶς μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα ύπερμαγγανικοῦ καλίου σέ έλαφρά άλκαλικό περιβάλλον μέ τήν παρουσία καί θειικοῦ ψευδαργύρου, πότε όξειδώνεται πρός μαγγανιώδη ψευδάργυρο (μέθοδος Volhard).

Οι άντιδράσεις οι όποιες συμβαίνουν είναι:

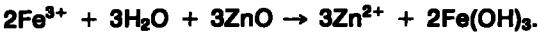


Έκτέλεση.

Περίπου 0,5 g σκόνη μεταλλεύματος ξηραμένη καί ζυγισμένη έπακριβῶς τή διαλύμε σέ ποτήρι ζέσεως τών 250 ml/ σκεπασμένο μέ γυαλί ρολογιοῦ, μέ τήν προσθήκη 15 έως 20 ml πυκνοῦ ύδροχλωρικοῦ όξεος (ε.β. 1,19). Η διάλυση έπιτυγχάνεται μέ ήπιο βρασμό σέ μικρή φλόγα¹, ό όποιος παρατείνεται, μέχρι τό ύγρο νά πάρει άνοικτό κίτρινο χρώμα (άπομάκρυνση τοῦ έκλυομένου χλωρίου). Πλένομε κατόπιν τό γυαλί ρολογιοῦ καί τά τοιχώματα τοῦ ποτηρίου καί έξατμίζομε τό διάλυμα σέ άτμολουτρο μέσα σέ άπαγωγό μέχρι νά μείνει μικρός δύκος (5 έως 10 ml). Προσθέτομε κατόπιν 5 έως 10 ml/ νιτρικό όξει (ε.β. 1, 2) καί έξατμίζομε πάλι τό διάλυμα μέχρι περίπου 5 έως 8 ml. Αραιώνομε κατόπιν μέ νερό μέχρι 20 έως 30 ml/ καί τό μεταφέρομε μέ μικρό χωνί μέσα σέ όγκομετρική φιάλη 1L. Στό διάλυμα αύτό προσθέτομε λίγο-λίγο πολτό όξειδιου τοῦ ψευδαργύρου ZnO άναταράσσοντας δυνατά (ό πολτός σχηματίζεται μέ άναδευση στερεοῦ ZnO μέ λίγο νερό).

1. Η διαλυτοποίηση τοῦ μεταλλεύματος έχει τελειώσει, δταν τό άδιάλυτο ύπόλειμμα, πού τυχόν μείνει, δέν περιέχει μαύρους κόκκους, άλλά είναι διπρό ή άνοικτού χρώματος.

Στήν άρχη τό δεξίδιο τοῦ ψευδαργύρου πού προσθέτομε διαλύεται άπό τήν περισσεια τοῦ νιτρικοῦ δέξιος τοῦ διαλύματος, καὶ σχηματίζεται νιτρικός ψευδάργυρος. "Όταν δυως δεσμευθεῖ δλο τό δέξι, οἱ προσμίξεις τοῦ μεταλλεύματος σέ βαρέα μέταλλα, π.χ. τά κατιόντα σιδήρου, Fe^{3+} , σχηματίζουν ίζήματα ύδροξειδίων κατά τήν άντιδραση:



Τό ύδροξείδιο τοῦ σιδήρου, πού σχηματίζεται, είναι καστανόχρωμο. Σταματάμε νά προσθέτομε πολτό, δταν άρχισει νά περισσεύει δεξίδιο τοῦ ψευδαργύρου (δταν δηλ. καταβυθισθούν πλήρως δλα τά βαρέα μέταλλα), όπότε τό χρώμα τοῦ ίζήματος γίνεται άνοικτότερο. Τότε γεμίζομε τήν δύγκωμετρική φιάλη μέχρι τή χαραγή, τήν πωματίζομε, άνακινοῦμε καλά καὶ διηθοῦμε τό περιεχόμενο σέ ξηρό πτυχωτό ήθμό καὶ ξηρό χωνί, σέ ξηρό ύποδοχέα. 'Από τό διήθημα λαμβάνομε μέ σιφώνιο άπό 100 ml σέ 2 κωνικές φιάλες τῶν 500 ml/δηλαδή τό 1/10 τοῦ δλου διαλύματος, τό όποιο άντιστοιχεῖ φυσικά στό 1/10 τοῦ ζυγισμένου μεταλλεύματος).

Σέ κάθε φιάλη προσθέτομε 0.5 g (περίπου) στερεό θεικό ψευδάργυρο $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ζύγισμα σέ φαρμακευτικό ζυγό). Θερμαίνομε τή μιά φιάλη μέχρι νά βράσει τό διάλυμα καὶ μέ προχοΐδα προσθέτομε τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα ύπερμαγγανικοῦ καλίου. 'Η προσθήκη τοῦ KMnO_4 γίνεται μέ δόσεις διαδοχικές άπό ένα ml κάθε φορά. Μετά άπό κάθε προσθήκη βράζομε τό μίγμα στήν κωνική φιάλη καὶ παρατηροῦμε μετά τήν καθίζηση τοῦ ίζήματος (ZnMnO_3), πότε τό χρώμα τοῦ διαλύματος θά γίνει έρυθροϊώδες λόγω τής περισσειας τοῦ KMnO_4 . 'Η παρατήρηση αύτή γίνεται στό πάνω μέρος τοῦ διαλύματος, άφοῦ τό σχηματίζομενο ίζημα κατακαθίσει στόν πυθμένα τής κωνικής φιάλης.

"Εστω δτι τό χρώμα έγινε έρυθροϊώδες άφοῦ προσθέσαμε a ml διαλύματος N/10 KMnO_4 . Τότε θερμαίνομε τή δεύτερη κωνική φιάλη μέχρι νά βράσει, προσθέτομε σ' αύτήν δλα μαζί (a-1) ml N/10 Kmno_4 , βράζομε πάλι καὶ παρατηροῦμε ξανά τό χρώμα τοῦ ύγρου μετά τήν καθίζηση τοῦ ίζήματος. Συνεχίζομε τό ίδιο δπως καὶ μέ τήν πρώτη κωνική φιάλη, άλλα τώρα τό άντιδραστήριο τό προσθέτομε δχι άνά 1 ml άλλα άνά 1 σταγόνα (0,05 ml) καὶ τό βράζομε μετά άπό κάθε προσθήκη σταγόνας, έως δτου μέ τήν προσθήκη μιᾶς σταγόνας έπικρατήσει στό διάλυμα τό έρυθροϊώδες χρώμα τοῦ KMnO_4 . Καθορίζεται έτσι έπακριβώς ο δγκος τοῦ άντιδραστηρίου πού καταναλώθηκε.

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' δψη δτι κάθε ml ένός άκριβως N/10 διαλύματος ύπερμαγγανικοῦ καλίου δέξιδώνει 0,0016479 g μαγγανίου.

Σημείωση. "Όταν πολλαπλασιάσουμε τά καταναλωθέντα ml N/10 KMnO_4 έπι 10 (λόγω τής άραιώσεως) καὶ έπι τό συντελεστή πού βρήκαμε (0,0016479) βρίσκομε τό μαγγάνιο πού περιέχεται στό ζυγισμένο βάρος μεταλλεύματος, άπό τό όποιο ύπολογίζεται ή % περιεκτικότητά του.

28.5 Προσδιορισμός κασσιτέρου σέ κράματα του.

"Ο προσδιορισμός τοῦ κασσιτέρου γίνεται μέ διαφορετικό τρόπο σέ κράματά του μέ βάση τό χαλκό, δπως ο μπρούντζος, καὶ μέ άλλο τρόπο στά ύπόλοιπα κράματά του.

α) Προσδιορισμός κασσίτερου σέ κράματα μέχαλκο.

Άρχη. Τό κράμα προσβάλλεται μέν νιτρικό δέξι «καπνίζον», όπότε δέ κασσίτερος δέξειδώνεται πρός λευκό διάλυτο μετακασσιτερικό δέξι, τό δέποιο διηθεῖται, πυρώνεται καί ζυγίζεται ώς διοξείδιο τού κασσίτερου SnO_2 .

Ή μέθοδος έφαρμόζεται γιά κράματα πού δέν περιέχουν φώσφορο, διαφορετικά άπαιτείται ειδική έπεξεργασία τού Ιζήματος πού παίρνομε μέν τόν τρόπο αύτό, γιατί τό μετακασσιτερικό δέξι άπορροφά φωσφορικό δέξι, τό δέποιο σχηματίζεται άπο τήν δέξειδωση τού φωσφόρου κατά τή διάλυση τού κράματος στό πυκνό νιτρικό δέξι.

Έκτέλεση.

Περίπου 0,5 g ρινίσματα κράματος, έπακριβώς ζυγισμένα, τοποθετοῦνται σέ μικρό ξηρό ποτήρι σκεπασμένο μέν γυαλί ρολογιού. Στό ποτήρι, τοποθετημένο μέσα σέ άπαγωγό, προσθέτομε 5 έως 6 ml καπνίζον νιτρικό δέξι ε.β. 1,52 (προσοχή στή χρήση του) καί κατόπιν 3 έως 4 ml νερό. "Όταν σταματήσει ή βίαιη άντιδραση καί διαλυθεῖ τό κράμα, προσθέτομε στό ποτήρι 60 ml νερό βραστό καί άφήνομε τό ποτήρι σκεπασμένο μέν τό γυαλί τουλάχιστον 2 ώρες στό άτμολουτρο γιά νά συσσωματωθεῖ τό Ιζημα πού σχηματίζεται. Κατόπιν τό διηθοῦμε ποσοτικά σέ ήθμό κυανής ταινίας. Τό Ιζημα τό πλένομε μέσα στόν ήθμό χωρίς, δσο είναι δυνατό, νά άναδεύται, πρώτα 3 έως 4 φορές μέν θερμό διάλυμα νιτρικού άμμωνίου 1%, κατόπιν μέν 20 ml θερμό νιτρικό δέξι ε.β. 1,2 καί τέλος άκομη 3 φορές μέν θερμό διάλυμα νιτρικού άμμωνίου δπώς προηγουμένων.

Τό Ιζημα μαζί μέν τόν ήθμό τό έκτεφρώνομε μέν προσοχή σέ χωνευτήριο πορσελάνης, τό πυρώνομε περίπου σέ 1000°C καί μετά τήν ψύξη τό ζυγίζομε. Πολλαπλασιάζοντας τό βάρος τού Ιζηματος έπι 0,78766 βρίσκομε τόν μεταλλικό κασσίτερο πού περιέχεται.

Έπειδή κατά τήν έκτεφρωση ύπάρχει πιθανότητα άναγωγής τού SnO_2 , πρός μεταλλικό κασσίτερο άπο τόν δνθρακα λόγω τής διασπάσεως τής κυτταρίνης τού ήθμού, διαποτίζομε τό Ιζημα στό χωνευτήριο (μετά τήν έκτεφρωση καί πρίν άπο τήν πύρωση) μέν πυκνό νιτρικό δέξι ε.β. 1,40. Έξατμιζομε κατόπιν τήν περίσσεια τού δέξιος στό άτμολουτρο καί μετά πυρώνομε τό χωνευτήριο στούς 1000°C.

β) Προσδιορισμός κασσίτερου σέ κράματα μέν μόλυβδο.

Άρχη. Διαλύομε τό κράμα μέν θέρμανση σέ πυκνό θειικό δέξι, όπότε δέ κασσίτερος σχηματίζει θειικό κασσίτερο (IV), $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$. Ή δέποιος άναγεται μέν ύδρογόνο «έν τώ γεννάσθαι» πρός κασσίτερο (II), τού δέποιου δέ προσδιορισμός γίνεται ίωδιομετρικώς.

Έκτέλεση.

Περίπου 0,5 g ρινίσματα κραμάτων, έπακριβώς ζυγισμένα τά τοποθετοῦμε σέ ξηρή κωνική φιάλη τών 750 ml δπου προσθέτομε καί 20 ml πυκνό θειικό δέξι (ε.β. 1,84). Θερμαίνομε τήν κωνική φιάλη μέν μικρή φλόγα μέσα σέ άπαγωγό μέχρι νά διαλυθεῖ πλήρως τό κράμα. Μετά τήν ψύξη προσθέτομε στήν κωνική φιάλη 200 ml νερό, 50 ml ύδροχλωρικό δέξι πυκνό (ε.β. 1,19) 10 g χλωριούχο νάτριο καί 25 g μόλυβδο σέ χοντρούς κόκκους (μεγέθους περίπου φακής). Θερμαίνομε τό διάλυμα, όπότε μέ τή διάλυση τού μολύβδου στό ύδροχλωρικό δέξι, έκλυεται ύδρογόνο «έν τώ γεννάσθαι», τό δέποιο άναγει τόν θειικό κασσίτερο (IV) πρός διχλωριούχο δλας.

Η έκλυση τοῦ ύδρογόνου μέ τή θέρμανση διατηρεῖται ἐπί 30'. Κατόπιν πωματίζομε ἀμέσως τὴν κωνική φιάλη μέ εἰδική δικλείδα (σχ. 28.5) πού είναι γεμάτη μέχρι τὸ ἐπάνω σημεῖο α μέ διάλυμα δξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου κορεσμένου περίου ἐν ψυχρῷ. Η δικλείδα αὐτῇ χρησιμεύει γιά νά ἀποκλείσει τὴν εἰσόδο στὴν κωνική φιάλη ἀέρα, ὁ ὅποιος μέ τὸ ὄξυγόνο του, θά μποροῦσε νά δξειδώσει, καθώς είναι τὸ διάλυμα θερμό, τὸν διχλωριοῦχο κασσίτερο. Αὐτό ἐπιτυγχάνεται ὡς ἔχῆς: δταν στὴν κωνική φιάλη μέ τὴν ψύξη τοῦ ύδρογόνου πού είναι πάνω ἀπό τὸ διάλυμα δημιουργηθεῖ κενό, ἀναρροφᾶται ἀπό τὴ δικλείδα διάλυμα NaHCO_3 , τὸ ὅποιο καθώς ἔρχεται σ' ἐπαφή μέ τὴν περίσσεια τοῦ ύδροχλωρικοῦ ὄξεος τοῦ διαλύματος, παρέχει ἀέριο διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα, τὸ ὅποιο ἀποκαθιστᾶ πάλι τὴν ίσορροπία στὴν πίεση. Αὐτό συνεχίζεται μέχρι νά ψυχθεῖ τελείως τὸ διάλυμα τῆς κωνικῆς φιάλης.

Χρειάζεται δμως προσοχή, ὥστε τὸ ἄκρο τοῦ σωλήνα μέσα στὴ δικλείδα νά βρίσκεται πάντοτε βυθισμένο μέσα σέ διάλυμα δξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου. Γ' αὐτό κατὰ διαστήματα ἀναπληρώνεται τὸ διάλυμα τῆς δικλείδας πού ρέει στὴν κωνική φιάλη.

Μετά τὴν ψύξη τοῦ διαλύματος ἀφιαροῦμε τὴ δικλείδα, προσθέτομε στὴν κωνική φιλάξη διάλυμα ἀμύλου καὶ μετράμε τὸ διχλωριοῦχο κασσίτερο πού ἔχει σχηματισθεῖ μέ $\text{N}/10$ διάλυμα ίωδίου μέχρι νά ἐπικρατήσει τὸ κυανό χρῶμα (παράγρ. 23.3).



Σχ. 28.5.
Κωνική φιάλη μέ εἰδική δικλείδα.

Η δύναμη τοῦ διαλύματος ίωδίου σέ κασσίτερο, δηλαδή τὸ βάρος τοῦ κασσίτερου, τὸ ὅποιο δξειδώνεται ἀπό 1 ml τοῦ διαλύματος ίωδίου, βρίσκεται ἀν διαλύσομε 0,4 ἔως 0,5 g ἀκριβῶς ζυγισμένο καθαρό μεταλλικό κασσίτερο καὶ τὸν ἀναλύσομε πλήρως μέ τὸν τρόπο πού περιγράψαμε. Η ζητουμένη δύναμη τοῦ διθαλύματος ίωδίου βρίσκεται εύκολα ἀπό τὰ ml αὐτοῦ, τὰ ὅποια θά καταναλωθοῦν γιά τὸ γνωστό βάρος τοῦ καθαροῦ κασσίτερου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.

Γενική Βιβλιογραφία

I. X. Σαραντινοῦ: 'Εγχειρίδιο έφημοσμένης 'Ανορύδου 'Αναλύσεως.

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'.

I. Qualitative Analyse.

II. Quantitative Analyse.

G. Charlot: L'analyse qualitative et les réactions à solution.

G. Charlot: Les Méthodes de la Chimie Analytique.

F. Bayer, G. Wagner: Gasanalyse.

ΠΙΝΑΚΑΣ I.

Βαθμοί Baumé και ειδικό βάρος (πυκνότητα)

Βαθμοί Bé	ε.β. σέ 15°C								
0	0,9991	14	1,106	28	1,240	42	1,409	56	1,633
1	1,006	15	1,115	29	1,250	43	1,423	57	1,652
2	1,013	16	1,124	30	1,261	44	1,437	58	1,671
3	1,020	17	1,133	31	1,273	45	1,452	59	1,690
4	1,028	18	1,142	32	1,284	46	1,467	60	1,710
5	1,035	19	1,151	33	1,295	47	1,482	61	1,731
6	1,042	20	1,160	34	1,307	48	1,497	62	1,752
7	1,050	21	1,169	35	1,319	49	1,513	63	1,773
8	1,058	22	1,179	36	1,331	50	1,529	64	1,795
9	1,066	23	1,189	37	1,344	51	1,545	65	1,818
10	1,074	24	1,199	38	1,356	52	1,562	66	1,841
11	1,082	25	1,209	39	1,369	53	1,579		
12	1,090	26	1,219	40	1,382	54	1,597		
13	1,098	27	1,229	41	1,396	55	1,615		

1. Τό σύγγραμμα αύτό έχει μεταφρασθεί στήν άγγλική και τή γαλλική γλώσσα.

ΠΙΝΑΚΑΣ II.

Νιτρικό δξύ

Μορ. βάρος HNO_3 63,02

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HNO_3								
1,000	0,3333	1,130	22,38	1,280	42,14	1,390	64,74	1,504	97,74
1,005	1,255	1,135	23,16	1,285	42,92	1,395	65,84	1,505	97,99
1,010	2,164	1,140	23,94	1,270	43,70	1,400	66,97	1,506	98,25
1,015	3,073	1,145	24,71	1,275	44,48	1,405	68,10	1,507	98,50
1,020	3,982	1,150	25,48	1,280	45,27	1,410	69,23	1,508	98,76
1,025	4,883	1,155	26,24	1,285	46,06	1,415	70,39	1,509	99,01
1,030	5,784	1,160	27,00	1,290	46,85	1,420	71,63	1,510	99,26
1,035	6,681	1,165	27,76	1,295	47,63	1,425	72,86	1,511	99,52
1,040	7,580	1,170	28,51	1,300	48,42	1,430	74,09	1,512	99,77
1,045	8,398	1,175	29,25	1,305	49,21	1,435	75,35	1,513	100,00
1,050	9,259	1,180	30,00	1,310	50,00	1,440	76,71		
1,055	10,12	1,185	30,74	1,315	50,85	1,445	78,07		
1,060	10,97	1,190	31,47	1,320	51,71	1,450	79,43		
1,065	11,81	1,195	32,21	1,325	52,56	1,455	80,88		
1,070	12,65	1,200	32,94	1,330	53,41	1,460	82,39		
1,075	13,48	1,205	33,68	1,335	54,27	1,465	83,91		
1,080	14,31	1,210	34,41	1,340	55,13	1,470	85,50		
1,085	15,13	1,215	35,16	1,345	56,04	1,475	87,29		
1,090	15,95	1,220	35,93	1,350	56,95	1,480	89,07		
1,095	16,76	1,225	36,70	1,355	57,87	1,485	91,13		
1,100	17,58	1,230	37,48	1,360	58,78	1,490	93,49		
1,105	18,39	1,235	38,25	1,365	59,69	1,495	95,46		
1,110	19,19	1,240	39,02	1,370	60,67	1,500	96,73		
1,115	20,00	1,245	39,80	1,375	61,69	1,501	96,98		
1,120	20,79	1,250	40,58	1,380	62,70	1,502	97,23		
1,125	21,59	1,255	41,36	1,385	63,72	1,503	97,49		

ΠΙΝΑΚΑΣ III.

Υδροχλωρικό δξύ

Μορ. βάρος HCl 36,47

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HCl								
1,000	0,3600	1,045	9,510	1,085	17,45	1,125	25,22	1,165	33,16
1,005	1,360	1,050	10,52	1,090	18,43	1,130	26,20	1,170	34,18
1,010	2,364	1,055	11,52	1,095	19,41	1,135	27,18	1,175	35,20
1,015	3,374	1,060	12,51	1,100	20,39	1,140	28,18	1,180	36,23
1,020	4,388	1,065	13,50	1,105	21,36	1,145	29,17	1,185	37,27
1,025	5,408	1,070	14,495	1,110	22,33	1,150	30,14	1,190	38,32
1,030	6,433	1,075	15,485	1,115	23,29	1,155	31,14	1,195	39,37
1,035	7,464	1,080	16,47	1,120	24,25	1,160	32,14	1,198	40,00
1,040	8,490								

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.
Θεικό δέυ

Μορ. βάρος H_2SO_4 98,08

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % H_2SO_4								
1,000	0,2609	1,180	25,21	1,360	46,33	1,540	63,81	1,720	79,37
1,005	0,9655	1,185	25,84	1,365	46,86	1,545	64,26	1,725	79,81
1,010	1,731	1,190	26,47	1,370	47,39	1,550	64,71	1,730	80,25
1,015	2,485	1,195	27,10	1,375	47,92	1,555	65,15	1,735	80,70
1,020	3,242	1,200	27,72	1,380	48,45	1,560	65,59	1,740	81,16
1,025	4,000	1,205	28,33	1,385	48,97	1,565	66,03	1,745	81,62
1,030	4,748	1,210	28,95	1,390	49,48	1,570	66,47	1,750	82,09
1,035	5,493	1,215	29,57	1,395	49,99	1,575	66,91	1,755	82,57
1,040	6,237	1,220	30,18	1,400	50,50	1,580	67,35	1,760	83,06
1,045	6,956	1,225	30,79	1,405	51,01	1,585	67,79	1,765	83,57
1,050	7,704	1,230	31,40	1,410	51,52	1,590	68,23	1,770	84,08
1,055	8,415	1,235	32,01	1,415	52,02	1,595	68,66	1,775	84,61
1,060	9,129	1,240	32,61	1,420	52,51	1,600	69,09	1,780	85,16
1,065	9,843	1,245	33,22	1,425	53,01	1,605	69,53	1,785	85,74
1,070	10,56	1,250	33,82	1,430	53,50	1,610	69,96	1,790	86,35
1,075	11,26	1,255	34,42	1,435	54,00	1,615	70,39	1,795	86,99
1,080	11,96	1,260	35,01	1,440	54,49	1,620	70,82	1,800	87,69
1,085	12,66	1,265	35,60	1,445	54,97	1,625	71,25	1,805	88,43
1,090	13,36	1,270	36,19	1,450	55,45	1,630	71,67	1,810	89,23
1,095	14,04	1,275	36,78	1,455	55,93	1,635	72,09	1,815	90,12
1,100	14,73	1,280	37,36	1,460	56,41	1,640	72,52	1,820	91,11
1,105	15,41	1,285	37,95	1,465	56,89	1,645	72,95	1,821	91,33
1,110	16,08	1,290	38,53	1,470	57,36	1,650	73,37	1,822	91,56
1,115	16,76	1,295	39,10	1,475	57,84	1,655	73,80	1,823	91,78
1,120	17,43	1,300	39,68	1,480	58,31	1,660	74,22	1,824	92,00
1,125	18,09	1,305	40,25	1,485	58,78	1,665	74,64	1,825	92,25
1,130	18,76	1,310	40,82	1,490	59,24	1,670	75,07	1,826	92,51
1,135	19,42	1,315	41,39	1,495	59,70	1,675	75,49	1,827	92,77
1,140	20,08	1,320	41,95	1,500	60,17	1,680	75,92	1,828	93,03
1,145	20,73	1,325	42,51	1,505	60,62	1,685	76,34	1,829	93,33
1,150	21,38	1,330	43,07	1,510	61,08	1,690	76,77	1,830	93,64
1,155	22,03	1,335	43,62	1,515	61,54	1,695	77,20	1,831	93,94
1,160	22,67	1,340	44,17	1,520	62,00	1,700	77,63	1,832	94,32
1,165	23,31	1,345	44,72	1,525	62,45	1,705	78,06	1,833	94,72
1,170	23,95	1,350	45,26	1,530	62,91	1,710	78,49		
1,175	24,58	1,355	45,80	1,535	63,36	1,715	78,93		

ΠΙΝΑΚΑΣ V.
Διάλυμα δημητρίου

Μορ. βάρος NH₃ 17,0

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % NH ₃								
0,998	0,0465	0,974	5,75	0,950	12,03	0,926	19,06	0,902	26,67
0,996	0,512	0,972	6,25	0,948	12,58	0,924	19,67	0,900	27,33
0,994	0,977	0,970	6,75	0,946	13,14	0,922	20,27	0,896	28,00
0,992	1,43	0,968	7,26	0,944	13,71	0,920	20,88	0,896	28,67
0,990	1,89	0,966	7,77	0,942	14,29	0,918	21,50	0,894	29,33
0,988	2,35	0,964	8,29	0,940	14,88	0,916	22,125	0,892	30,00
0,986	2,82	0,962	8,82	0,938	15,47	0,914	22,75	0,890	30,685
0,984	3,30	0,960	9,34	0,936	16,06	0,912	23,39	0,888	31,37
0,982	3,78	0,958	9,87	0,934	16,65	0,910	24,03	0,886	32,09
0,980	4,27	0,956	10,405	0,932	17,24	0,908	24,68	0,884	32,84
0,978	4,76	0,954	10,95	0,930	17,85	0,906	25,33	0,882	33,595
0,976	5,25	0,952	11,49	0,928	18,45	0,904	26,00	0,880	34,35

ΠΙΝΑΚΑΣ VI.
Υδροξείδιο του καλίου

Μορ. βάρος KOH 56,11

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % KOH								
1,000	0,197	1,110	12,08	1,220	23,38	1,330	33,97	1,440	43,92
1,010	1,295	1,120	13,14	1,230	24,37	1,340	34,90	1,450	44,79
1,020	2,38	1,130	14,19	1,240	25,36	1,350	35,82	1,460	45,66
1,030	3,48	1,140	15,22	1,250	26,34	1,360	36,735	1,470	46,53
1,040	4,58	1,150	16,26	1,260	27,32	1,370	37,65	1,480	47,39
1,050	5,66	1,160	17,29	1,270	28,29	1,380	38,56	1,490	48,25
1,060	6,74	1,170	18,32	1,280	29,25	1,390	39,46	1,500	49,10
1,070	7,82	1,180	19,35	1,290	30,21	1,400	40,37	1,510	49,95
1,080	8,89	1,190	20,37	1,300	31,15	1,410	41,26	1,520	50,80
1,090	9,96	1,200	21,38	1,310	32,09	1,420	42,155	1,530	51,64
1,100	11,03	1,210	22,38	1,320	33,03	1,430	43,04		

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.
Υδροξείδιο τού νατρίου

Μορ. βάρος NaOH 40,01

ε.β. σε 20°C	Βάρος % NaOH								
1,000	0,159	1,110	10,10	1,220	20,07	1,330	30,20	1,440	41,03
1,010	1,045	1,120	11,01	1,230	20,98	1,340	31,14	1,450	42,07
1,020	1,94	1,130	11,92	1,240	21,90	1,350	32,10	1,460	43,12
1,030	2,84	1,140	12,83	1,250	22,82	1,360	33,06	1,470	44,17
1,040	3,745	1,150	13,73	1,260	23,73	1,370	34,03	1,480	45,22
1,050	4,655	1,160	14,64	1,270	24,645	1,380	35,01	1,490	46,27
1,060	5,56	1,170	15,54	1,280	25,56	1,390	36,00	1,500	47,33
1,070	6,47	1,180	16,44	1,290	26,48	1,400	36,99	1,510	48,38
1,080	7,38	1,190	17,345	1,300	27,41	1,410	37,99	1,520	49,44
1,090	8,28	1,200	18,255	1,310	28,33	1,420	38,99	1,530	50,50
1,100	9,19	1,210	19,16	1,320	29,26	1,430	40,00		

ΠΙΝΑΚΑΣ VIII.

**Συντελεστές διαγωγής τών ένωσεων πού συνηθέστερα προσδιορίζονται σταθμικά σε άντι-
στοιχεις ζητούμενες ένωσεις ή στοιχεία**

Ζητούμενο	Ζυγισθέν	Συντελεστής	Ζητούμενο	Ζυγισθέν	Συντελεστής
Ag	AgCl	0,75263	Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,21843
Al	Al ₂ O ₃	0,52913	MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,36211
As	Mg ₂ As ₂ O ₅	0,48274	Na ₂ O	NaCl	0,53028
As ₂ O ₃	>	0,63730	Ni	(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂ Ni	0,20319
C	CO ₂	0,27289	NiO	>	0,25859
CaCO ₃	CaO	1,78479	P	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,27865
Cl	AgCl	0,24736	P ₂ O ₅	>	0,63788
Fe	Fe ₂ O ₃	0,89939	Pb	PbSO ₄	0,68323
FeO	>	0,89979	PbO	>	0,73599
H ₂ S	BaSO ₄	0,14598	S	BaSO ₄	0,13736
H ₂ SO ₄	>	0,42017	SO ₂	>	0,34298
K	KCl	0,52441	SO ₄ ²⁻	>	0,41152
K ₂ O	KClO ₄	0,33991	Si	SiO ₂	0,46720
KCl	>	0,53808	Sn	SnO ₂	0,78766

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.
Χρησιμοποιηθέντες συμβολισμοί

kg	χιλιόγραμμο	σ.τ.	σημείο τήξεως
g	γραμμάριο	σ.ζ.	σημείο ζέσεως
mg	χιλιοστόγραμμο	°C	βαθμός Κελσίου
p.p.m.	μέρη άνα έκατομμύριο	δ°	γερμανικός βαθμός σκληρότητας νερού
m	μέτρο	°F	γαλλικός βαθμός σκληρότητας νερού
cm ³	κυβικό έκατοστόμετρο	N	κανονικό διάλυμα
L	λίτρο	M	μοριακό διάλυμα
m/l	χιλιοστόλιτρο	M.B.	μοριακό βάρος
ε.β.	ειδικό βάρος		

ΠΙΝΑΚΑΣ Χ.
Συντελεστές διαγωγῆς στις 20° C διαλυμάτων δικομετρίας πιπλοδοτημένων στις διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία πιπλοδοτήσεως	Συντελεστής		Θερμοκρασία πιπλοδοτήσεως	Συντελεστής	
	Γιά νερό, N/10 HC/ και N/100 λοιπά διαλύματα	Γιά N/10 διαλύματα, έκτας N/10 HC/		Γιά νερό, N/10 HC/ και N/100 λοιπά διαλύματα	Γιά N/10 διαλύματα, έκτας N/10 HC/
5°	1,0015	1,0017	18°	1,0003	1,0004
6°	1,0015	1,00165	19°	1,0002	1,0002
7°	1,0014	1,0016	20°	1,0000	1,0000
8°	1,0014	1,00155	21°	0,9998	0,9998
9°	1,0014	1,0015	22°	0,9996	0,9996
10°	1,0013	1,00145	23°	0,9994	0,9994
11°	1,0012	1,00135	24°	0,9992	0,9991
12°	1,0011	1,0013	25°	0,9990	0,9990
13°	1,0010	1,0011	26°	0,9987	0,9986
14°	1,0009	1,0010	27°	0,9985	0,9983
15°	1,0008	1,0009	28°	0,9982	0,9980
16°	1,0006	1,0007	29°	0,9979	0,9977
17°	1,0005	1,0006	30°	0,9977	0,9975

ΠΙΝΑΚΑΣ XI.

Ρυθμιστικά διαλύματα (δριαμένου pH)

Παρασκευάζονται με άναμικη τών διαλυμάτων τών δύο πρώτων στηλών κατά τούς άναφερόμενους δγκους και με άραιωσή τους μέχρι συνολικό δγκο 200 ml για δλες τίς περιπτώσεις

m/ διαλύματος Α	m/ διαλύματος Β	pH	m/ διαλύματος Δ	m/ διαλύματος Γ	pH	m/ διαλύματος Ε	m/ διαλύματος Ζ	pH
50	46,60	2,2	50	3,66	5,8	50	2,65	7,8
»	39,60	2,4	»	5,84	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
<hr/>								
m/ διαλύματος Α	m/ διαλύματος Ζ	pH						
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 δξινο φθαλικό κάλιο.

B = M/5 ύδροξλωρικό δξύ.

Γ = M/5 ύδροξείδιο τού νατρίου.

Δ = M/5 δισδξινο φωσφορικό κάλιο.

Ε = M/5 βορικό δξύ και M/5 χλωριούχο κάλιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ XII.

Περιοδικό σύστημα τῶν στοιχείων

	'Ομάδα I	'Ομάδα II	'Ομάδα III	'Ομάδα IV	'Ομάδα V	'Ομάδα VI	'Ομάδα VII	'Ομάδα VIII	'Ομάδα Ι
1	1 H 1,0080								2 He 4,003
2	3 Li 6,940	4 Be 9,013	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00		10 Ne 20,183
3	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,09	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,457		18 Ar 39,944
4	19 K 39,100	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94
5	29 Cu 63,542	30 Zn 65,377	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916		36 Kr 83,80
6	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc 98,91	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91
7	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,91		46 Pd 106,7
8	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 Tl * 178,6	72 Hf 180,88	73 Ta 183,92	74 W 186,31	75 Re 190,2	76 Os 193,1	77 Ir 195,23
9	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 At 210		86 Rn 222
10	87 Fr 221	88 Ra 226,05	89- **						
* Σειρά Ανθρακίου	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm 145	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2
** Σειρά Ακτινίου	89 Ac 227	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 239	94 Pu 239	95 Am 241	96 Cm 242	97 Bk 243
								98 Cf 244	99 Es 254
								100 Fm 253	101 Md 255
								102 No 253	103 Lw 257

ΠΙΝΑΚΑΣ XIII.

Σύμβολα, κυριότερα σθένη και άτομικό βάρη τῶν κυριοτέρων στοιχείων.

Όνομα	Σύμβ.	Σθένος	Άτομ. βάρος
Αζωτος	N	III, V	14,007
Ανθρακας	C	IV	12,011
Αργίλιο	Al	III	26,982
Αργυρος	Ag	I	107,87
Αρσενικό	As	III, V	74,922
Ασβέστιο	Ca	II	40,08
Βάριο	Ba	II	137,34
Βόριο	B	III	10,811
Βρώμιο	Br	I	79,909
Θειο	S	II, IV, VI	32,064
Ιώδιο	J	I	126,90
Κάλιο	K	I	39,102
Κασσίτερος	Sn	II, IV	118,69
Κοβάλτιο	Co	II	58,933
Μαγγάνιο	Mn	II, IV, VII	54,938
Μαγνήσιο	Mg	II	24,312
Μόλυβδος	Pb	II, IV	207,19
Νάτριο	Na	I	22,99
Νικέλιο	Ni	II	58,71
Οξυγόνο	O	II	15,999
Ούρανιο	U	VI	238,03
Πλατίνα (ή Λευκόχρυσος)	Pt	II, IV	195,09
Πυρίτιο	Si	IV	28,086
Ράδιο	Ra	II	226.—
Σίδηρος	Fe	II, III	55,847
Υδράργυρος	Hg	I, II	200,59
Υδρογόνο	H	I	1,008
Φθόριο	F	I	18,998
Φωσφόρος	P	III, V	30,974
Χαλκός	Cu	II	63,54
Χλώριο	Cl	I	35,453
Χρυσός	Au	I, III	196,97
Χρώμιο	Cr	III, VI	51,996
Ψευδάργυρος	Zn	II	65,37

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Τό Χημικό Έργαστήριο

1. 1 Είσαγωγή	1
1. 2 Περιγραφή χημικοῦ ἐργαστηρίου	1
1. 3 Ἀσφάλεια κατά τὴν ἐργασία στὸ ἐργαστήριο	3
1. 4 Βασικές χημικές διεργασίες	8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Βασικά Χημικά "Οργανα

2. 1 Κατάταξη βασικῶν χημικῶν δργάνων	9
2. 2 Ὅλικά κατασκευῆς χημικῶν δργάνων	11
2. 3 Γενικές δδηγίες χρήσεως γυάλινων δργάνων	12
2. 4 Καθαρισμός καὶ πλύσιμο τῶν χημικῶν δργάνων	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Νερό 'Απεσταγμένο

3. 1 Νερό ἀπεσταγμένο καὶ χρήση του	16
3. 2 Ὅδροβολέας	16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Μέτρηση "Ογκού 'Υγρῶν

4. 1 Ὁγκομετρικά δργανα καὶ τρόπος χρήσεώς τους	19
4. 2 Ὁγκομετρικοί κύλινδροι	20
4. 3 Ὁγκομετρικές φιάλες	20
4. 4 Σιφώνια	22
4. 5 Προχοίδες	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Μέτρηση Βάρους

5. 1	Zύγισμα. Γενικά	26
5. 2	Κατηγορίες ζυγαριών	26
5. 3	Ήμιαναλυτική (φραμακευτική) ζυγαριά	27
5. 4	Άναλυτική ζυγαριά	28
5. 5	Άσκήσεις ζυγίσεως	36
5. 6	Είδικό βάρος τῶν σωμάτων (Γενικά)	37
5. 7	Προσδιορισμός είδικού βάρους ύγρων	37
5. 8	Προσδιορισμός είδικού βάρους στερεών	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Θέρμανση - Πύρωση

6. 1	Γενικά	44
6. 2	Φλόγα	44
6. 3	Ήλεκτρικές συσκευές πυρώσεως	47
6. 4	Βοηθητικά δργανα κατά τη θέρμανση-πύρωση	49
6. 5	Άλλοιώσεις σωμάτων κατά τη θέρμανση και πύρωση	50
6. 6	Άσκήσεις	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Έξατμιση

7. 1	Γενικά	53
7. 2	Άτμολουτρο	54
7. 3	Έλαιολουτρο	56
7. 4	Αερόλουτρο	56
7. 5	Άμμολουτρο	57
7. 6	Έξατμιση με ύπερουθρη ακτινοβολία	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Ξήρανση

8. 1 Γενικά	59
8. 2 Ξήρανση στερεών σωμάτων. Πυριατήριο	59
8. 3 Ξηραντήριας	61
8. 4 Ξήρανση ύγρων και άερίων	64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Διαλύματα

9. 1 Γενικά	66
9. 2 Παρασκευή διαλυμάτων	66
9. 3 Άσκησεις	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Καταβύθιση - Διαχωρισμός Στερεού - 'Υγρού

10. 1 Γενικές άρχες	80
10. 2 Απόχυση	82
10. 3 Διήθηση μέ διηθητικό χαρτί	83
10. 4 Διήθηση μέ τή βοήθεια κενού	87
10. 5 Φυγοκέντριση	92
10. 6 Διαχωρισμός ύγρων που δέν άναμιγνύονται	93
10. 7 Παραδείγματα γιά άσκηση	94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

'Απόσταξη

11. 1 'Αρχή	96
11. 2 'Απλή άπόσταξη	96
11. 3 Κλασματική άπόσταξη	99
11. 4 'Απόσταξη σέ κενό	99
11. 5 'Απόσταξη άξεστροποικού μίγματος	100
11. 6 'Απόσταξη μέ θρατμούς	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Κρυστάλλωση - Άνακρυστάλλωση

12. 1 Άρχή	102
12. 2 Κρυστάλλωση διπλῶν ἀλάτων	103
12. 3 Κρυστάλλωση στυπτηρίας καλίου - ἀργιλίου	104
12. 4 Κρυστάλλωση τοῦ σύμπλοκου δλατος θεικοῦ τετραμινο-χαλκοῦ	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

Παρασκευή Μερικῶν Άνοργάνων Σωμάτων

13. 1 Γενικά	106
13. 2 Παρασκευή ἀερίων χρησίμων στό ἔργαστήριο	106
13. 3 Παρασκευή ἄλλων ἀνοργάνων ἐνώσεων	111

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

Ποιοτική και Ποσοτική Άναλυση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Εἰσαγωγή	114
----------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Εἰσαγωγή στήν Ποιοτική Άναλυση

15. 1 Ποιοτική ἀνάλυση	115
15. 2 Περὶ ἀντιδράσεων	115
15. 3 Κατηγορίες ἀντιδράσεων	117

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

'Αντιδράσεις Υγροχημικές

16. 1 Είδη ύδροχημικών άντιδράσεων	118
16. 2 'Ανίχνευση ίόντων	118
16. 3 Διαχωρισμός και άνίχνευση κατιόντων	118
16. 4 Γενικές δόθηγίες	120
16. 5 Συστηματικός διαχωρισμός και άνίχνευση κατιόντων	123
16. 6 Μεμονωμένη άνίχνευση δρισμένων κατιόντων	132
16. 7 'Ανίχνευση ζενιόντων	137

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

'Αντιδράσεις Πυροχημικές

17. 1 Είδη πυρομαχικών άντιδράσεων	144
17. 2 Χρωμάτισμα τῆς φλόγας	144
17. 3 Πύρωση μέ σόδα πάνιν σέ δηνδρακα	147
17. 4 Πύρωση μέ σόδα και νίτρο	148
17. 5 Χρωμάτισμα τῶν μαργαριτῶν	149
17. 6 Πύρωση σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα	150

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΟΟ

Ποιοτική 'Ανάλυση Στερεῶν Ούσιῶν

18. 1 Διαλυτοποίηση στερεῶν ούσιῶν	152
18. 2 Διαλυτοποίηση στερεῶν ένώσεων, πού διαλύονται σέ δξέα (δξεδιαλυτές ένώσεις).	155
18. 3 Διαλυτοποίηση ένώσεων άδιαλύτων σέ δξέα	155
18. 4 Διαλυτοποίηση μετάλλων και κραμάτων	159

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΝΑΤΟ

Εισαγωγή στήν Ποσοτική Άνάλυση

161

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ

Σταθμικοί Προσδιορισμοί

20. 1 Γενικά	164
20. 2 Σταθμικοί προσδιορισμοί πού βασίζονται σε διαφορά βάρους	165
20. 3 Σταθμικοί προσδιορισμοί μέ καταβύθιση	167
20. 4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθμικῶν προσδιορισμῶν	173

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΡΩΤΟ

'Ογκομετρικοί Προσδιορισμοί

177

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

'Οξυμετρία - 'Αλκαλιμετρία

22. 1 Βασικές άρχες - Δείκτες	178
22. 2 Παρασκευή N/1 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δξέος	180
22. 3 Παρασκευή N/10 διαλύματος ύδροχλωρικοῦ δξέος	182
22. 4 Παρασκευή N/10 διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ νατρίου (ή καλίου)	182
22. 5 Προσδιορισμός καυστικῶν ἀλκαλίων	182
22. 6 'Υπολογισμός ἀποτελέσματος σέ δγκομετρικές ἀναλύσεις	183
22. 7 Προσδιορισμός ἀνθρακικῶν ἀλκαλίων	183
22. 8 Προσδιορισμός παροδικῆς σκληρότητας νεροῦ	183
22. 9 Προσδιορισμός ἀμμωνίου σέ ἀμμωνιακά ἄλατα	184
22. 10 Προσδιορισμός ἀμμωνίας μέ διάλυμα της	185
22. 11 Προσδιορισμός μίγματος οὐδέτερου καί δξινου ἀνθρακικοῦ νατρίου	185



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΡΙΤΟ

'Οξειδοαναγωγικοί προσδιορισμοί

23. 1 Γενικά	187
23. 2 Μετρήσεις μέ ύπερμαγγανικό κάλιο	187
23. 3 Ιωδομετρία	191

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

'Ογκομετρικοί Προσδιορισμοί μέ Καταβύθιση

24. 1 Μέθοδος Volhard	195
24. 2 Προσδιορισμός κατιόντων δρυγυδου	196
24. 3 Προσδιορισμός άλογονοϊόντων	196
24. 4 Προσδιορισμός χλωριόντων και βρωμιόντων κατά Mohr	197

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Συμπλοκομετρικοί Προσδιορισμοί

25. 1 Είσαγωγή	198
25. 2 Παρασκευή και τιτλοδότηση M/10 διαλύματος EDTA	199
25. 3 Προσδιορισμός κατιόντων μαγνησίου και άλλων κατιόντων	200
25. 4 Προσδιορισμός της διλικής σκληρότητας κοινού νερού	200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΚΤΟ

Φυσικές Μέθοδοι στή Χημική Ανάλυση

26. 1 Είσαγωγή	201
26. 2 Μέτρηση ένεργου δεύτητας (pH)	202
26. 3 Ήλεκτρανάλυση	205
26. 4 Χρωματομετρία	208

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

Διαλυτοποίηση Ούσιων γιά τήν Ποσοτική 'Ανάλυση

27. 1 Προετοιμασία στερεών ένώσεων γιά τήν άνάλυση	214
27. 2 Ποσοτική διαλυτοποίηση στερεών ένώσεων	214

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΟΓΔΟΟ

'Ανάλυση Μερικῶν 'Υλικῶν

28. 1 'Ανάλυση άνθρακικῶν δρυκτῶν	218
28. 2 Προσδιορισμός σιδήρου σέ σιδηρομετάλλευμα	221
28. 3 'Ανάλυση πυριτικῶν ύλικων	221
28. 4 Προσδιορισμός δλικοῦ μαγγανίου σέ μεταλλεύματά του	224
28. 5 Προσδιορισμός κασσιτέρου σέ κράματά του	225
Παράρτημα πινάκων.....	228

COPYRIGHT ΙΑΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

