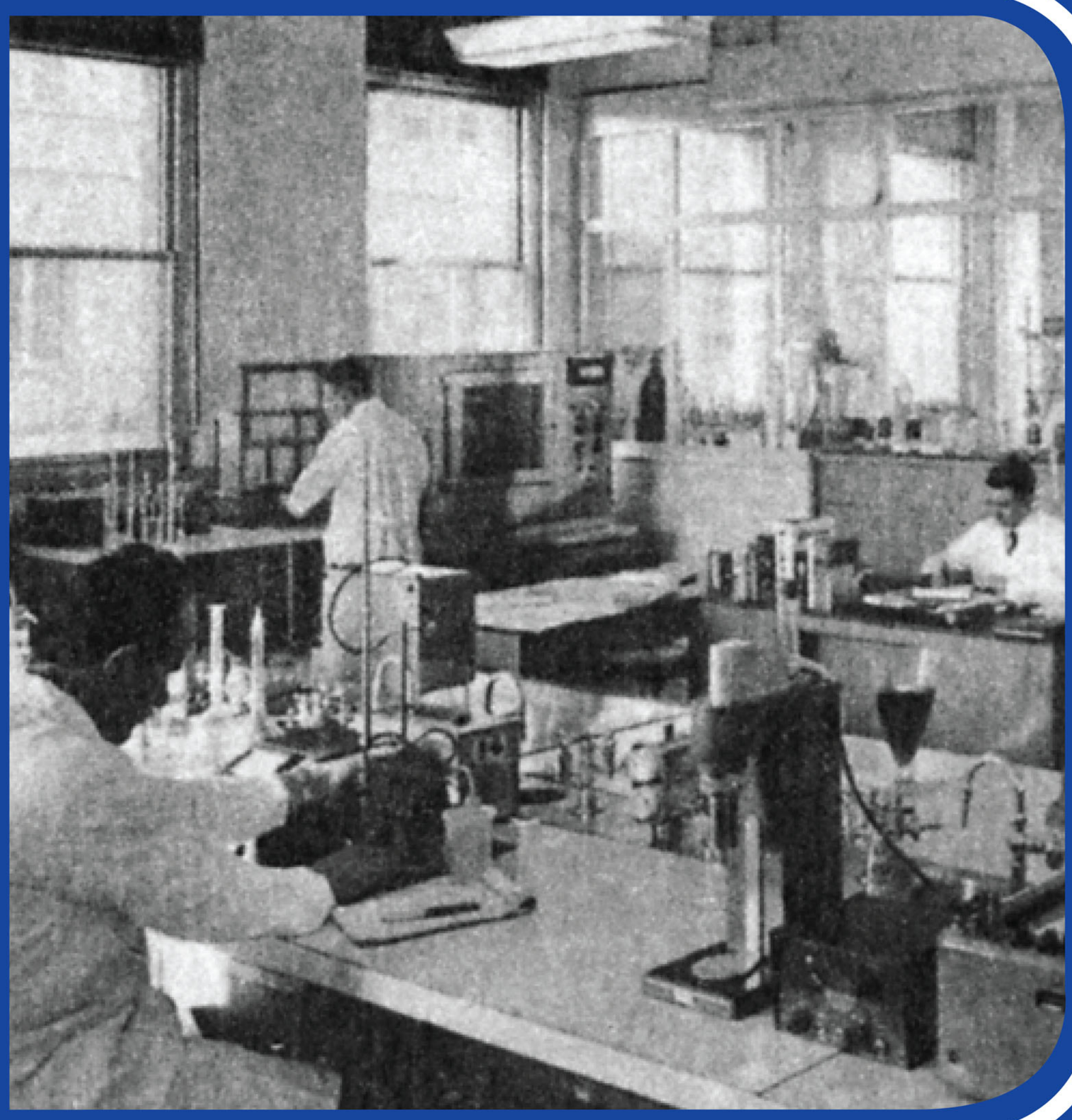
ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
1954

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

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





ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ



ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ο Ευγένιος Ευγενίδης, ο ιδρυτής και χορηγός του « Ιδρύματος Ευγενίδου», πολύ νωρίς πρόβλεψε και σχημάτισε την πεποίθηση ότι η άρτια κατάρτιση των τεχνικών μας, σε συνδυασμό με την εθνική αγωγή, θα ήταν αναγκαίος και αποφασιστικός παράγοντας της προόδου του Έθνους μας.

Την πεποίθησή του αυτή ο Ευγενίδης εκδήλωσε με τη γενναιόφρονα πράξη ευεργεσίας, να κληροδοτήσει σεβαστό ποσό για τη σύσταση Ιδρύματος που θα είχε σκοπό να συμβάλλει στην τεχνική εκπαίδευση των νέων της Ελλάδας.

Έτσι το Φεβρουάριο του 1956 συστήθηκε το « Ίδρυμα Ευγενίδου», του οποίου την διοίκηση ανέλαβε η αδελφή του κυρία Μαριάνθη Σίμου, σύμφωνα με την επιθυμία του διαθέτη.

Από το 1956 μέχρι σήμερα η συμβολή του Ιδρύματος στην τεχνική εκπαίδευση πραγματοποιείται με διάφορες δραστηριότητες. Όμως απ' αυτές η σημαντικότερη, που κρίθηκε από την αρχή ως πρώτης ανάγκης, είναι η έκδοση βιβλίων για τους μαθητές των τεχνικών σχολών.

Μέχρι σήμερα εκδόθηκαν 150 τόμοι βιβλίων, που έχουν διατεθεί σε πολλά εκατομμύρια τεύχη, και καλύπτουν ανάγκες των Κατώτερων και Μέσων Τεχνικών Σχολών του Υπ. Παιδείας, των Σχολών του Οργανισμού Απασχολήσεως Εργατικού Δυναμικού (ΟΑΕΔ) και των Δημοσίων Σχολών Εμπορικού Ναυτικού.

Μοναδική φροντίδα του Ιδρύματος σ' αυτή την εκδοτική του προσπάθεια ήταν και είναι η ποιότητα των βιβλίων, από άποψη όχι μόνον επιστημονική, παιδαγωγική και γλωσσική, αλλά και από άποψη εμφανίσεως, ώστε το βιβλίο να αγαπηθεί από τους νέους.

Για την επιστημονική και παιδαγωγική ποιότητα των βιβλίων, τα κείμενα υποβάλλονται σε πολλές επεξεργασίες και βελτιώνονται πριν από κάθε νέα έκδοση.

Ιδιαίτερη σημασία απέδωσε το Ίδρυμα από την αρχή στην ποιότητα των βιβλίων από γλωσσική άποψη, γιατί πιστεύει ότι και τα τεχνικά βιβλία, όταν είναι γραμμένα σε γλώσσα άρτια και ομοιόμορφη αλλά και κατάλληλη για τη στάθμη των μαθητών, μπορούν να συμβάλλουν στην γλωσσική διαπαιδαγώγηση των μαθητών.

Έτσι με απόφαση που πάρθηκε ήδη από το 1956 όλα τα βιβλία της Βιβλιοθήκης του Τεχνίτη, δηλαδή τα βιβλία για τις Κατώτερες Τεχνικές Σχολές, όπως αργότερα και για τις Σχολές του ΟΑΕΔ, είναι γραμμένα σε γλώσσα δημοτική με βάση την γραμματική του Τριανταφυλλίδη, ενώ όλα τα άλλα βιβλία είναι γραμμένα στην απλή καθαρεύουσα. Η γλωσσική επεξεργασία των βιβλίων γίνεται από φιλολόγους του Ιδρύματος και έτσι εξασφαλίζεται η ενιαία σύνταξη και ορολογία κάθε κατηγορίας βιβλίων.

Η ποιότητα του χαρτιού, το είδος των τυπογραφικών στοιχείων, τα σωστά σχήματα και η καλαίσθητη σελιδοποίηση, το εξώφυλλο και το μέγεθος του βιβλίου περιλαμβάνονται και αυτά στις φροντίδες του Ιδρύματος.

Το Ίδρυμα θεώρησε ότι είναι υποχρέωσή του, σύμφωνα με το πνεύμα του ιδρυτή του, να θέσει στην διάθεση του Κράτους όλη αυτή την πείρα του των 20 ετών, αναλαμβάνοντας την έκδοση των βιβλίων και για τις νέες Τεχνικές και Επαγγελματικές Σχολές και τα νέα Τεχνικά και Επαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα με τα Αναλυτικά Προγράμματα του Κ.Ε.Μ.Ε.

Τα χρονικά περιθώρια γι' αυτή την νέα εκδοτική προσπάθεια ήταν πολύ περιορισμένα και ίσως γι' αυτό, ιδίως τα πρώτα βιβλία αυτής της σειράς, να παρουσιάσουν ατέλειες στη συγγραφή ή στην εκτύπωση, που θα διορθωθούν στη νέα τους έκδοση. Γι' αυτό το σκοπό επικαλούμαστε την βοήθεια όλων όσων θα χρησιμοποιήσουν τα βιβλία, ώστε να μας γνωστοποιήσουν κάθε παρατήρησή τους για να συμβάλλουν κι αυτοί στη βελτίωση των βιβλίων.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Μιχαήλ Γ. Αγγελόπουλος, Τακτικός Καθηγητής ΕΜΠ, τ. Διοικητής ΔΕΗ.
Αλέξανδρος Σταυρόπουλος, Καθηγητής Α.Β.Σ. Πειραιώς.
Γεώργιος Καρκούλιας, Καθ. Μαθηματικός - Περιφερειολόγος, Εκπρόσωπος Υπ. Παιδείας.
Επιστημ. Σύμβουλος, **Γ. Ρούσσος,** Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ.
Σύμβουλος επί των εκδόσεων του Ιδρύματος **Κ. Α. Μανάφης,** Καθηγητής Φιλοσοφικής Σχολής Παν/μίου Αθηνών.
Γραμματεύς, **Δ. Π. Μεγαρίτης.**

Διατελέσαντα μέλη ή σύμβουλοι της Επιτροπής

Γεώργιος Κακριδής † (1955 - 1959) Καθηγητής ΕΜΠ, *Άγγελος Καλογεράς* † (1957 - 1970) Καθηγητής ΕΜΠ, *Δημήτριος Νιάνιας* (1957 - 1965) Καθηγητής ΕΜΠ, *Μιχαήλ Σπετσιέρης* (1956 - 1959), *Νικόλαος Βασιώτης* (1960 - 1967), *Θεόδωρος Κουζέλης* (1968 - 1976) Μηχ.-Ηλ. ΕΜΠ, *Παναγιώτης Χατζηιωάννου* (1977 - 1982) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, *Αλεξανδρος Ι. Παππάς* (1955 - 1983) Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ, *Χρυσόστομος Καβουνίδης* (1955 - 1984).

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

ΑΘΗΝΑ
1985



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ποιοτική κατάρτιση στο μέγιστο βαθμό των τεχνικών, αποτελεί ένα από τους κυριότερους παράγοντες της τεχνολογικής προόδου γενικά.

Ειδικότερα, για τους σπουδαστές των Τεχνικών Λυκείων, Τμήματος Χημικών, για τους οποίους το « Εργαστήριο Γενικής Χημείας», είναι, μεταξύ όλων των διδασκομένων, πρωταρχικής σημασίας, γράφτηκε με τη φιλοδοξία να συμβάλει κατά το δυνατόν στην αρτιότερη εργαστηριακή κατάρτισή τους.

Το βιβλίο περιλαμβάνει την ύλη του αντίστοιχου αναλυτικού προγράμματος ΚΕΜΕ. Τα θέματα αναπτύχθηκαν πολύ αναλυτικά, ώστε να μπορεί ο σπουδαστής σωστά και με ακρίβεια να εκτελεί τις ασκήσεις. Αποφεύγεται όμως, όπου τα θέματα είναι κατανοητά, να γίνεται σε βάθος θεωρητική ανάπτυξη.

Περιελήφθηκαν επίσης και μερικά άλλα θέματα, που δεν περιέχονται στο αναλυτικό πρόγραμμα, γιατί, από τη μέχρι σήμερα εργαστηριακή πείρα, πρόκειται για περιπτώσεις που εμφανίζονται συχνότερα στην πράξη.

Οπωσδήποτε, για τη διευκόλυνση της μελέτης και της πρακτικής εφαρμογής, διαχωρίσθηκαν από τα περιεχόμενα τα βασικά θέματα των λεπτομερειακών, που γράφονται με μικρότερα στοιχεία.

Η πείρα τριάντα ετών περίπου σε ασκήσεις σπουδαστών στα αναλυτικά χημικά εργαστήρια του Ε.Μ.Π. με βοήθησε να διαπιστώσω τα σημεία στα οποία παρίσταται ανάγκη προφορικών επεξηγήσεων και οδηγιων, που όμως παραλείπονται από τη σχετική βιβλιογραφία ως αυτονόητες για τους πεπειραμένους, ενώ είναι απαραίτητες για την επίτευξη ορθών αποτελεσμάτων. Όλες αυτές οι οδηγίες περιλαμβάνονται στο παρόν βιβλίο.

Από τις μεθόδους ποσοτικών προσδιορισμών προεκρίθηκαν και περιγράφηκαν με λεπτομέρεια χαρακτηριστικά παραδείγματα από τις συνηθέστερα εμφανιζόμενες περιπτώσεις, που να καλύπτουν όμως όλους τους χειρισμούς, που είναι δυνατόν να συναντήσει κανείς κατά την εφαρμογή των μεθόδων αυτών. Έτσι παρέχεται η δυνατότητα στους ασκούμενους να εφαρμόζουν και οποιαδήποτε άλλη μέθοδο, που αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία.

Ο Συγγραφέας.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956



ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

1.1 Εισαγωγή.

Οι χημικές διεργασίες που πρέπει να γίνουν κάθε φορά, καθορίζουν τη μορφή ή και πολλές φορές την ιδιομορφία που έχει ένα χημικό εργαστήριο.

Τα χημικά εργαστήρια (ή και απλώς εργαστήρια) ανάλογα με το σκοπό, για τον οποίο προορίζονται, είναι δυνατόν να καταταγούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

1) Στα **αναλυτικά** εργαστήρια, που σκοπός τους είναι ο έλεγχος διαφόρων υλικών.

2) Στα ***χημικά*** εργαστήρια διαφόρων βιομηχανιών, με τα οποία μπορούμε να ρυθμίσομε τη λειτουργία των βιομηχανιών αυτών. Η ρύθμιση επιτυγχάνεται με τον έλεγχο των πρώτων υλών, καθώς και των ενδιαμέσων και των τελικών προϊόντων της βιομηχανίας.

3) Στα ***ερευνητικά*** εργαστήρια, στα οποία αναζητούνται νέες μέθοδοι ελέγχου διαφόρων σωμάτων, επιτυγχάνονται νέοι τρόποι σχηματισμού τους και ακόμη δημιουργούνται νέες χημικές ενώσεις.

Τα χημικά εργαστήρια και των τριών κατηγοριών ελάχιστα διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις αίθουσες και τις βασικές εγκαταστάσεις. Αυτό συμβαίνει, γιατί οι διαφορές τους περιορίζονται κυρίως στις κατάλληλες συσκευές και όργανα, που είναι απαραίτητα για να επιτευχθεί ο σκοπός κάθε χημικού εργαστηρίου.

1.2 Περιγραφή χημικού εργαστηρίου.

Βασικά το χημικό εργαστήριο περιλαμβάνει μία ή και περισσότερες κύριες αίθουσες, καθώς και άλλους μικρότερους βοηθητικούς χώρους, όπως παρασκευαστήριο, αίθουσα ζυγών, γραφείο, αποθήκη. Επί πλέον μπορεί να υπάρχουν ιδιαίτερες αίθουσες, όπου θα τοποθετούνται ορισμένες συσκευές μεγάλης αξίας και διάφορα πολύπλοκα όργανα, ώστε να εξασφαλίζεται η σωστή λειτουργία τους.

Στην κύρια αίθουσα ενός σύγχρονου χημικού εργαστηρίου (σχ. 1.2α), υπάρχουν τραπέζια εργασίας (πάγκοι), τα οποία έχουν εγκαταστάσεις παροχής φωταερίου (ή άλλου καυσίμου αερίου), παροχής και αποχετεύσεως νερού, ρευματολήπτες (πρίζες) συνεχούς και εναλλασσόμενου ρεύματος. Τα εργαστήρια που έχουν πληρέστε-

ρο εξοπλισμό, διαθέτουν και εγκατάσταση πεπιεσμένου αέρα, ακόμη και εγκατάσταση δημιουργίας κενού.

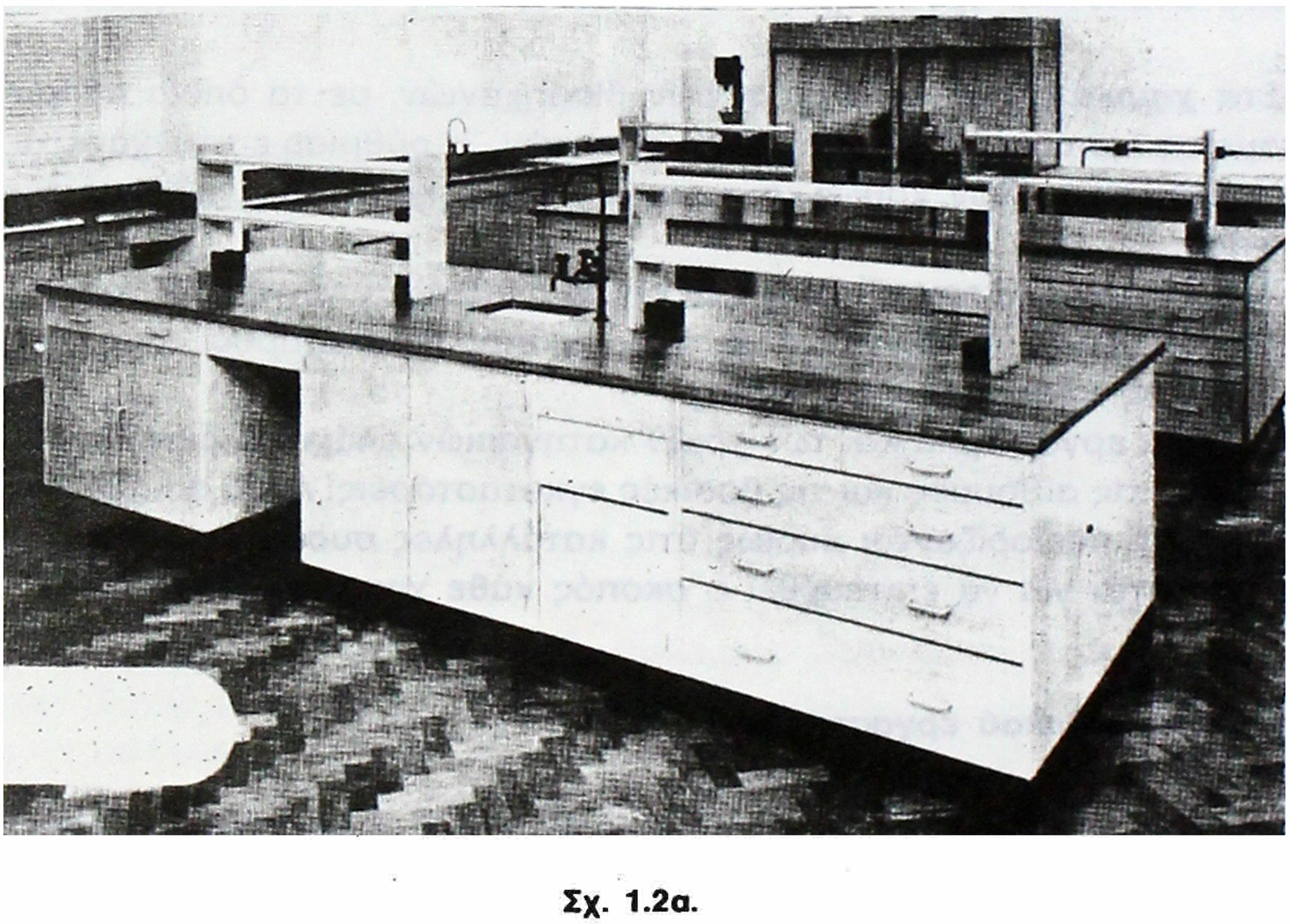
Οι πάγκοι συνοδεύονται από προθήκες (εταζέρες), όπου τοποθετούνται τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται συχνότερα.

Στις κύριες αίθουσες, συνήθως σε ορισμένη θέση στον τοίχο, υπάρχουν και ειδικοί πάγκοι, πάνω στους οποίους έχει τοποθετηθεί πλαίσιο με τζάμι στις ελεύθερες πλευρές τους, ώστε ο χώρος αυτός, πάνω από τον πάγκο, να είναι απομονωμένος από το υπόλοιπο εργαστήριο. Οι χώροι αυτοί, είναι συνδεμένοι με σωλήνες-αγωγούς απομυζήσεως και απαγωγής των ατμών και των αερίων που αναπτύσσονται μέσα τους. Γι' αυτό τα τμήματα αυτά του εργαστηρίου καλούνται ***απαγωγοί.*** Όπως είναι ευνόητο, στους απαγωγούς εκτελείται κάθε χημική εργασία, από την οποία σχηματίζονται ατμοί ή αέρια επιβλαβή στην υγεία.

Η απαγωγή των επιβλαβών ατμών και αερίων έξω από τους απαγωγούς στον ελεύθερο αέρα, επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:

1) Με φλόγα φωταερίου, που καίει στη βάση του αγωγού-σωλήνα. Τα αέρια μέσα στο σωλήνα θερμαίνονται από τη φλόγα, οπότε διαστέλλονται και έτσι, λόγω της διαστολής, δημιουργείται συνεχής ελκυσμός τους προς την έξοδο του σωλήνα.

2) Με ειδικό αναρροφητήρα αερίων εφοδιασμένο με οξύμαχα πτερύγια. Ο αναρροφητήρας τοποθετείται δίπλα στην έξοδο του σωλήνα-αγωγού και λειτουργεί με ηλεκτρικό κινητήρα.

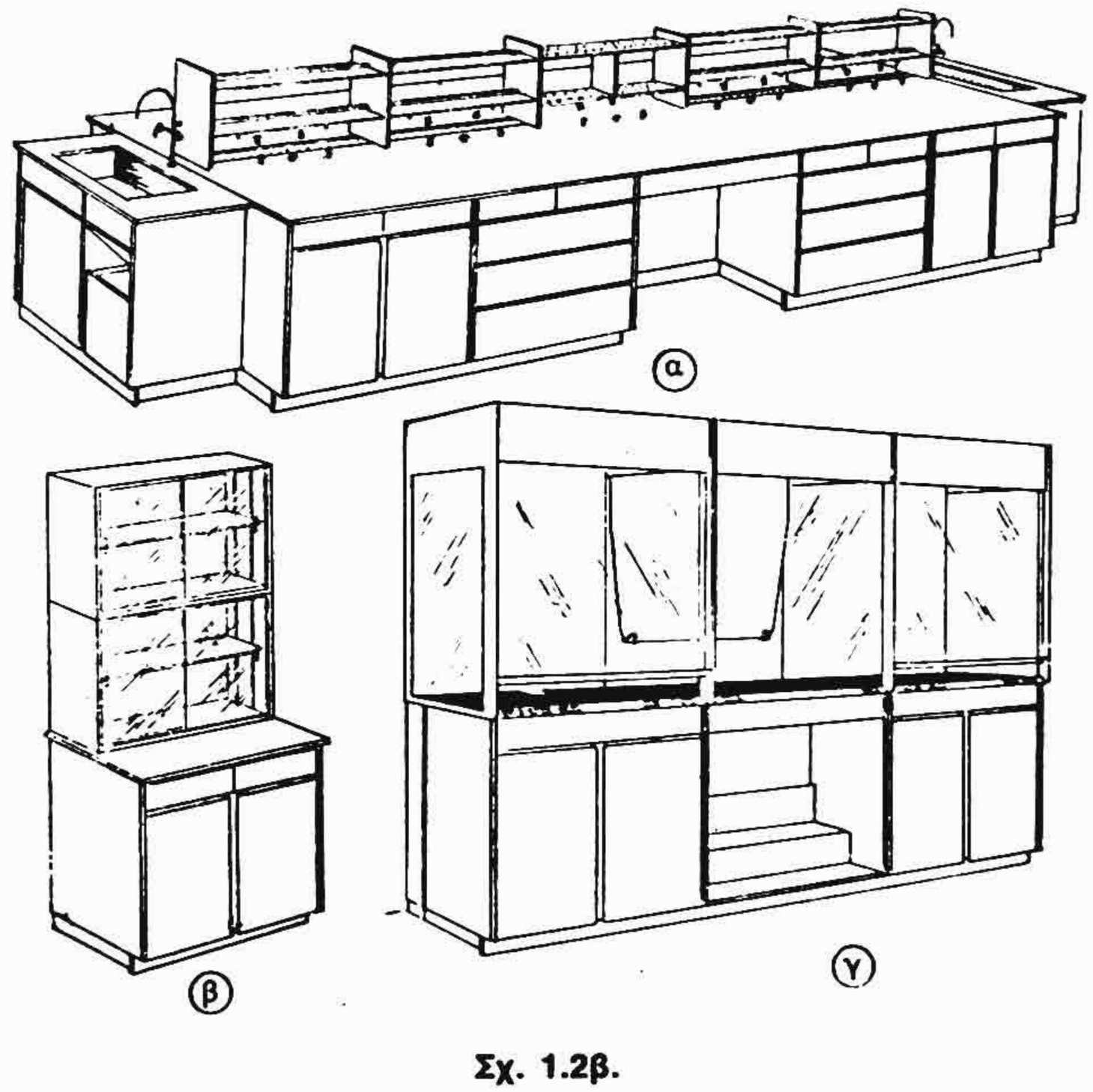


Σχ. 1.2α.
Χημικό εργαστήριο.

Και στην κύρια αίθουσα και στους ειδικούς βοηθητικούς χώρους υπάρχουν ειδικές προθήκες και ερμάρια (ντουλάπια) (σχ. 1.2β), όπου φυλάγονται διάφορες χημικές ουσίες και όργανα, με τα οποία είναι εφοδιασμένο κάθε εργαστήριο. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια καλούνται ***χημικά αντιδραστήρια*** ή

και απλώς ***αντιδραστήρια.*** Περισσότερα για τα αντιδραστήρια αναφέρονται στην παράγραφο 15.2.

Συνήθως η κύρια αίθουσα κάθε εργαστηρίου συγκοινωνεί με άλλη μικρή ***αίθουσα ζυγών,*** όπου είναι εγκατεστημένοι οι ειδικοί ζυγοί, ζυγαριές που χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια. Οι ζυγοί αυτοί περιγράφονται λεπτομερώς στην παράγραφο 5.4.



Σχ. 1.2β.
α) Τραπέζι εργασίας (πάγκος). β) Ερμάρια και προθήκη. γ) Απαγωγός.

1.3 Ασφάλεια κατά την εργασία στο εργαστήριο.

Όποιος εργάζεται σε χημικό εργαστήριο πρέπει να έχει υπ' όψη του ότι είναι δυνατόν ορισμένες συνθήκες εργασίας να προκαλέσουν κίνδυνο σωματικής ή και υλικής βλάβης. Πρέπει λοιπόν οι εργαζόμενοι να παίρνουν πάντοτε ορισμένες προφυλάξεις για να αποφεύγουν ατυχήματα, αλλά και να γνωρίζουν πώς θα αντιμετωπίσουν ένα ατύχημα.

Γι' αυτό θα αναφέρομε στη συνέχεια τις απαραίτητες γενικές προφυλάξεις και τον τρόπο αντιμετωπίσεως, τουλάχιστο στην αρχή, των συνηθεστέρων ατυχημάτων, που μπορεί να συμβούν σε ένα χημικό εργαστήριο.

α) Δηλητηρίαση.

Οι περισσότερες χημικές ουσίες, με τις οποίες έρχεται σ' επαφή ο εργαζόμενος στο χημικό εργαστήριο, είναι ισχυρά δηλητήρια όταν τις καταπιούμε. Επομένως για την πρόληψη δηλητηριάσεως, ***είναι απαραίτητο το προσεκτικό πλύσιμο των χεριών*** με σαπούνι κατά την αποχώρηση από το εργαστήριο ή και πριν από κάθε γεύμα κλπ.

Επίσης άλλος ***απαράβατος κανόνας,*** όχι μόνο για την πρόληψη ατυχήματος αλλά και για την καλή εργασία, είναι η απόλυτη τάξη ως προς τα διάφορα χημικά αντιδραστήρια. Πρέπει οπωσδήποτε σε κάθε φιάλη να είναι γραμμένο τι περιέχει με μεγάλα γράμματα, ώστε να αναγνωρίζεται και από μακριά. Ποτέ να μην τοποθετείται, ***έστω και προσωρινά,*** ένα αντιδραστήριο σε φιάλη με επιγραφή άλλου αντιδραστηρίου.

Σε περίπτωση δηλητηριάσεως πρέπει ***το ταχύτερο*** να ειδοποιήσει κάποιος το Σταθμό Α' Βοηθειών, ***αναφέροντας και το είδος του δηλητηρίου.***

Στον Πίνακα 1.3.1 αναγράφονται τα αντίδοτα για δηλητηριάσεις που προκαλούν τα συνηθέστερα χημικά αντιδραστήρια είτε για περιπτώσεις εισπνοής δηλητηριωδών αερίων και ατμών είτε για περιπτώσεις τυχαίας λήψεως από το στόμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.1.

Δηλητήριο Χημικό αντιδραστήριο	Αντίδοτο - Πρώτη αντιμετώπιση
Αλκάλια καυστικά	Χορηγείται διάλυμα ξιδιού (100g σε κάθε λίτρο νερού). Όχι πλύση στομάχου.
Ανιλίνη (εισπνοή ατμών)	Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου.
Άνθρακα μονοξείδιο	Εισπνοή καθαρού αέρα. Σε οξεία δηλητηρίαση: αφαίμαξη - μετάγγιση αίματος.
Αμμωνία	Βλ. αλκάλια καυστικά.
Αντιμονίου ενώσεις	Πλύση στομάχου με διάλυμα ταννίνης 5-10%.
Άργυρος νιτρικός	Πλύση στομάχου με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10-20% ή με λευκωματούχο νερό[1] .
Αρσενικού ενώσεις	Πλύση στομάχου και ιατρική περίθαλψη.
Αρσενικούχο υδρογόνο	Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου. Τεχνητή αναπνοή.
Ασετυλίνη (ακετυλένιο)	Όπως στο αρσενικούχο υδρογόνο.
Βαρίου ενώσεις	Πλύση του στομάχου με θειικό νάτριο 20 έως 50‰, ή με θειικό μαγνήσιο.
Βενζίνη (εισπνοή ατμών)	Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου.
Βρώμιο (εισπνοή ατμών)	Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου. Πλύση του στομάχου με διτανθρακικό νάτριο (2 κουταλιές σε 1 λίτρο νερό). Χορήγηση γάλακτος ή λευκωματούχου νερού[1] .
Θειικό οξύ	Απαγορεύεται η πλύση του στομάχου και η χορήγηση διτανθρακικού νατρίου ή ανθρακικού καλίου. Χορηγείται σαπωνούχο νερό, λάδι ή γάλα με κεκαυμένη μαγνησία κατόπιν ιατρική περίθαλψη.
Ιώδιο	Πλύση του στομάχου με διάλυμα κόλλας ή αμύλου 10%.
Κυανιούχο κάλιο	Πλύση του στομάχου με διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου 2% ή οξυζενέ 2% ή διάλυμα θειοθειικού νατρίου 3%. Επί κωματώδους καταστάσεως, ενδοφλέβια ένεση 100 - 200 ml διαλύματος κυανού του μεθυλενίου 1%.

Συνεχίζεται

1. Λευκωματούχο νερό: 3 λευκώματα (ασπράδια) αυγού σε 1 λίτρο νερό.

Συνέχεια πίνακα 1.3.1

Δηλητήριο Χημικό αντιδραστήριο	Αντίδοτο - Πρώτη αντιμετώπιση
Μολύβδου ενώσεις	Πλύση στομάχου με διάλυμα θειικού μαγνησίου ή θειικού νατρίου 50‰.
Νιτρικό οξύ	Απαγορεύεται πλύση του στομάχου, χορηγείται κεκαυμένη μαγνησία με νερό, ή σαπωνούχο νερό ή και εν ανάγκη κιμωλία.
Οξαλικό οξύ και άλατά του	Πλύση στομάχου με ασβέστιο νερό. Χορηγείται γάλα με ασβεστοσάκχαρο ή ασβέστιο νερό.
Οξικό οξύ	Πλύση του στομάχου με θειική μαγνησία ή σαπωνούχο διάλυμα. Χορηγείται κιμωλία ή άλλη αλκαλική σκόνη (δισανθρακικό νάτριο).
Υδραργύρου ενώσεις	Εμετικά. Πλύση του στομάχου με λευκωματούχο νερό[1] (βλ. άργυρος νιτρικός).
Υδρόθειο	Εισπνοή καθαρού αέρα ή οξυγόνου, τεχνητή αναπνοή, αφαίμαξη, μετάγγιση ή ένεση ορού.
Υδροφθόριο	***Επί εισπνοής:*** Καθαρός αέρας, οξυγόνο, αφαίμαξη - όχι τεχνητή αναπνοή. ***Επί καταπόσεως*** (διαλύματος υδροφθορίου ή φθοριούχων αλάτων): Πλύση στομάχου με λευκωματούχο νερό (βλ. άργυρος νιτρικός). Χορήγηση χλωριούχου ή γλυκονικού ασβεστίου (1:30), ομοίως γάλακτος, πάγου.
Υδροχλώριο	Όχι πλύση του στομάχου. Χορήγηση σαπωνούχου νερού ή κεκαυμένης μαγνησίας με νερό ή γάλα. Όχι δισανθρακικό νάτριο.
Χαλκού ενώσεις	Πλύση του στομάχου με λευκωματούχο νερό (βλ. νιτρικός άργυρος). Όχι γάλα και λιπαρές ουσίες.
Χλώριο	Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου, μικρής ποσότητας αμμωνίας.

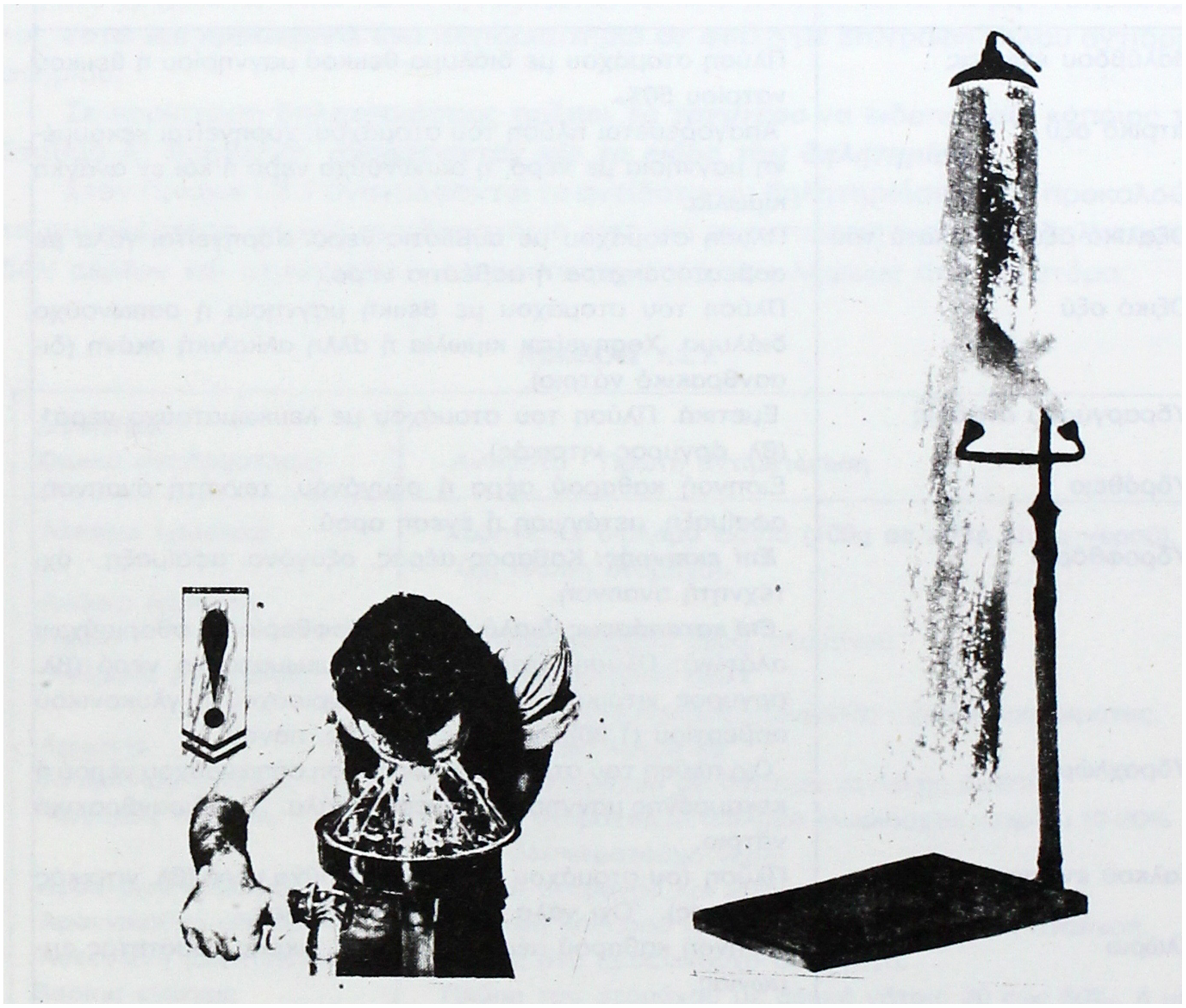
β) Εξωτερικές βλάβες από τα χημικά αντιδραστήρια.

Εκτός της εσωτερικής δηλητηριάσεως πολλά αντιδραστήρια μπορούν να προκαλέσουν και εξωτερικές βλάβες σε διάφορα μέρη του σώματος. Έτσι, άλλα ερεθίζουν τα μάτια ενώ άλλα καίουν το δέρμα. Για όσους χρησιμοποιούν αντιδραστήρια που ερεθίζουν τα μάτια είναι απαραίτητη η χρήση προστατευτικών γυαλιών. Σε ατυχήματα αυτού του είδους συνιστάται γενικά η άμεση πλύση του μέρους που ερεθίστηκε με άφθονο νερό και κατόπιν, εάν είναι ανάγκη, η ιατρική περίθαλψη.

Για την άμεση αντιμετώπιση τέτοιων ατυχημάτων υπάρχουν στα χημικά εργαστήρια ειδικοί καταιονητήρες (εκτοξευτές νερού), εγκαταστημένοι σε νιπτήρα, με τους οποίους ταχύτατα εκπλένονται οι οφθαλμοί και ολόκληρο το πρόσωπο (σχ. 1.3α). Μπορεί ακόμη να υπάρχουν παρόμοιες εγκαταστάσεις για ολόκληρο το σώμα (σχ. 1.3β).

Επίσης με άφθονο νερό πρέπει να αντιμετωπίζονται τα διάφορα οξέα ή και άλλα χημικά αντιδραστήρια, όταν χύνονται είτε στους πάγκους είτε στο δάπεδο της αίθουσας.

Αυτονόητο είναι ότι ο εργαζόμενος σε χημικό εργαστήριο πρέπει για την προφύλαξη των ενδυμάτων του από τα χημικά αντιδραστήρια[1] να φορεί προστατευτικό χιτώνα (μπλούζα).



Σχ. 1.3α. **Σχ. 1.3β.**

Ειδικοί καταιονητήρες νερού, χημικού εργαστηρίου.

γ) Εγκαύματα - εγκοπές.

Από τα συνηθέστερα ατυχήματα στα χημικά εργαστήρια είναι τα ελαφρά εγκαύματα καθώς και οι ελαφρές εγκοπές που προκαλούνται ως επί το πλείστον από γυάλινα όργανα που σπάζουν. Τα ατυχήματα αυτά αντιμετωπίζονται με τις συνήθεις μεθόδους. Επομένως σε κάθε χημικό εργαστήριο πρέπει απαραιτήτως να υπάρχει μικρό πρόχειρο φαρμακείο με τα απαραίτητα φάρμακα, γάζες, επιδέσμους κλπ. Πάντως για τα τυχόν βαρύτερα ατυχήματα πρέπει να καλούμε το Σταθμό Α' Βοηθειών.

---

1. Τα οξέα γενικά αλλοιώνουν συνήθως το χρώμα του υφάσματος, τα διαλύματα καυστικών αλκαλίων διαλύουν το μαλλί, το δε θειικό οξύ, όταν είναι πυκνό (ή και αραιό, το οποίο όμως με την εξάτμιση του νερού στο ύφασμα γίνεται επίσης πυκνό), κατακαίει οποιοδήποτε ύφασμα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

Για την πρόληψη μικροτραυματισμών από το σπάσιμο γυάλινων αντικειμένων, πρέπει να έχομε πάντοτε υπ' όψη, ότι απαιτείται μεγάλη προσοχή όταν εφαρμόζομε κάποια δύναμη σε γυάλινα όργανα. Π.χ. όταν πιέζομε ένα γυάλινο σωλήνα, για να περάσει από τρύπα σε φελλό ή ελαστικό ίσης διαμέτρου, πρέπει να τον κρατάμε με κάποιο ύφασμα, γιατί διαφορετικά μπορεί να τραυματισθούμε στο χέρι από το σπάσιμο του σωλήνα, που είναι συνηθέστατο φαινόμενο.

δ) Πυρκαγιά - έκρηξη.

Ο εργαζόμενος σε χημικό εργαστήριο πρέπει να έχει υπ' όψη του τον κίνδυνο πυρκαγιάς, γιατί πολλά αντιδραστήρια είναι εύφλεκτα και μερικά είναι και εκρηκτικά.

Ο κίνδυνος όμως εκρήξεως στα χημικά εργαστήρια οφείλεται συνήθως σε τυχαία ή και από αμέλεια διαφυγή φωταερίου ή άλλου καυσίμου αερίου μέσα στην αίθουσα του εργαστηρίου. Το καύσιμο αέριο που διαφεύγει όταν αναμιχθεί με τον αέρα (μεταξύ ορισμένων ορίων αναλογίας, Πίνακας 1.3.2), σχηματίζει εκρηκτικό μίγμα, το οποίον με οποιαδήποτε φλόγα ή και σπινθήρα εκρήγνυται. Χρειάζεται

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.2.

Όρια αναλογίας όγκων των κυριοτέρων καυσίμων αερίων-αέρα μεταξύ των οποίων με φλόγα ή σπινθήρα το μίγμα αναφλέγεται ταχύτατα και συνήθως εκρήγνυται

Καύσιμο αέριο	Όγκος % καυσίμου σε μίγμα με αέρα υπό συνήθη πίεση και θερμοκρασία.	
	Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
Υδρογόνο	9.4	65.2
Μεθάνιο	6.26	11.91
Προπάνιο	2.37	9.5
Βουτάνιο	1.86	8.41
Ακετυλένιο (ασετυλίνη)	3.5	52.3
Φωταέριο	9.8	24.8
Μονοξείδιο του άνθρακα	15.65	70.9

λοιπόν πολύ μεγάλη προσοχή στην καλή λειτουργία των στροφίγγων του φωταερίου, συνιστάται δε, μετά την παύση της εργασίας, να διακόπτεται η παροχή τόσον αυτού, όσον και του ηλεκτρικού ρεύματος (να κλείνονται οι γενικοί διακόπτες).

Για την πρώτη αντιμετώπιση της πυρκαγιάς υπάρχουν σε διάφορες εμφανείς και προσιτές θέσεις του εργαστηρίου μικροί πυροσβεστήρες, στους οποίους αναγράφεται ο απλός τρόπος χρήσεώς τους. Ακόμη στις κύριες αίθουσες των εργαστηρίων πρέπει να υπάρχουν μικρές μόνο ποσότητες από τα εύφλεκτα αντιδραστήρια, όσες είναι απαραίτητες για τις διάφορες εργασίες. Οι μεγαλύτερες ποσότητες των ευφλέκτων αυτών αντιδραστηρίων πρέπει να φυλάγονται σε ιδιαίτερους χώρους-αποθήκες, όπου παίρνονται ειδικά μέτρα προστασίας τους από πυρκαγιά.

1.4 Βασικές χημικές διεργασίες.

Οι χημικές διεργασίες, οι οποίες επιτελούνται σε κάθε χημικό εργαστήριο, χωρίζονται ως προς τον τρόπο εργασίας σε δύο κατηγορίες: τις υγροχημικές και τις πυροχημικές.

α) Υγροχημικές.

Μεταξύ των μέσων, τα οποία βοηθούν να εκδηλωθεί η χημική συγγένεια μεταξύ διαφόρων σωμάτων και να δημιουργηθούν έτσι χημικά φαινόμενα, είναι η αύξηση των σημείων επαφής μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων και μάλιστα αποτελεί βασικό παράγοντα για τη δημιουργία των χημικών φαινομένων. Επειδή τα υγρά, όταν αναμειγνύονται, έχουν μεταξύ τους πλήρη και τελεία επαφή, οι χημικοί επιζητούν κατά κανόνα να χρησιμοποιούν τις διάφορες ουσίες υπό μορφή υγρών. Επομένως, ακόμη και όταν πρόκειται για στερεές ουσίες, επιδιώκομε να τις διαλύσομε σε νερό και να χρησιμοποιήσομε τα υδατικά διαλύματα. Εάν η στερεή ουσία δεν διαλύεται στο νερό, εκλέγομε το κατάλληλο υγρό αντιδραστήριο, στο οποίο διαλύεται η ουσία και έτσι πάλι χρησιμοποιούμε, αντί της στερεής ουσίας, το διάλυμα.

Οι χημικές διεργασίες που γίνονται με τη χρήση των διαλυμάτων αυτών καλούνται ***υγροχημικές.*** Οι υγροχημικές δράσεις είναι οι πιο συνηθισμένες στα χημικά εργαστήρια.

β) Πυροχημικές.

Υπάρχουν όμως και σώματα αδιάλυτα και στο νερό και σ' άλλα υγρά χημικά αντιδραστήρια. Στην περίπτωση αυτή η εκδήλωση της χημικής συγγένειας των σωμάτων αυτών επιτυγχάνεται αφού τα πυρώσομε μέχρι να λειώσουν. Τότε στη ρευστή κατάσταση που θα βρίσκονται γίνονται πάλι τα χημικά φαινόμενα. Οι χημικές αυτές διεργασίες καλούνται ***πυροχημικές***[1].

---

1. Στις πυροχημικές δράσεις κατατάσσονται, εκτός των όσων αναφέρθηκαν παραπάνω, και δράσεις χρωματισμού της φλόγας με εισαγωγή σ' αυτήν ενώσεων διαφόρων μετάλλων. Το θέμα αυτό θα αναπτυχθεί στο 2ο Μέρος του βιβλίου (Κεφάλ. 17).

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΒΑΣΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

2.1 Κατάταξη βασικών χημικών οργάνων.

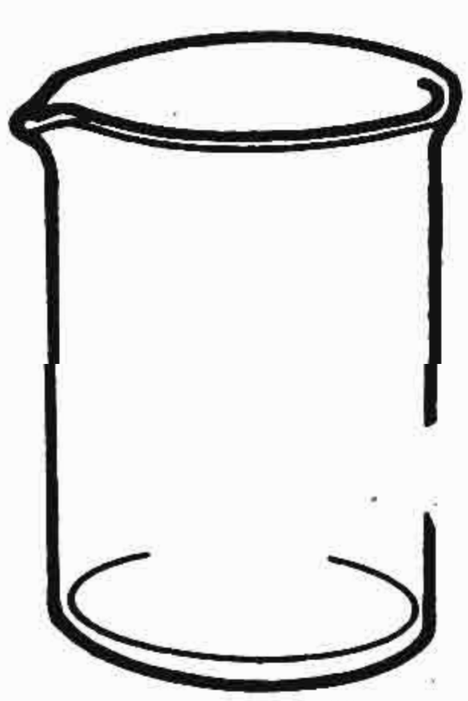
Για την πραγματοποίηση των διαφόρων χημικών διεργασιών τα χημικά εργαστήρια είναι εξοπλισμένα με διάφορα χημικά όργανα. Εκτός ορισμένων οργάνων και συσκευών, που χρησιμοποιούνται για τον ειδικό σκοπό, για τον οποίον προορίζεται το ειδικό χημικό εργαστήριο, τα υπόλοιπα όργανα και συσκευές είναι ως επί το πλείστον απαραίτητα για όλα τα χημικά εργαστήρια.

Από όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως [παράγρ. 1.4(α)], προκύπτει ότι τα περισσότερα όργανα χρειάζονται για τις υγροχημικές δράσεις.

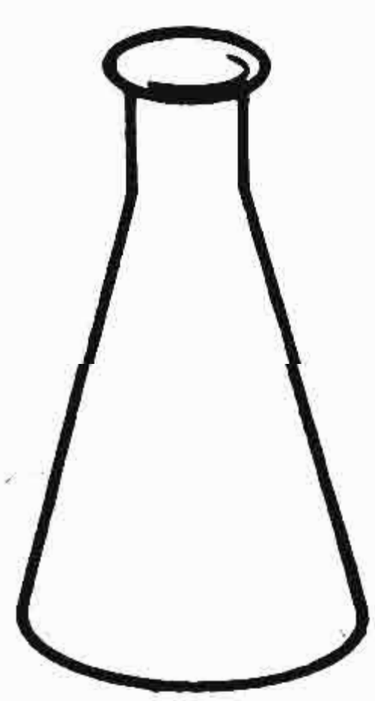
Τα χημικά όργανα κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

1) Όργανα, στα οποία γίνονται οι χημικές δράσεις.

2) Όργανα βοηθητικά για την επίτευξη των χημικών δράσεων, π.χ. όργανα θερμάνσεως, πυρώσεως κλπ., ακόμη και όργανα στηρίξεως των οργάνων της πρώτης κατηγορίας.



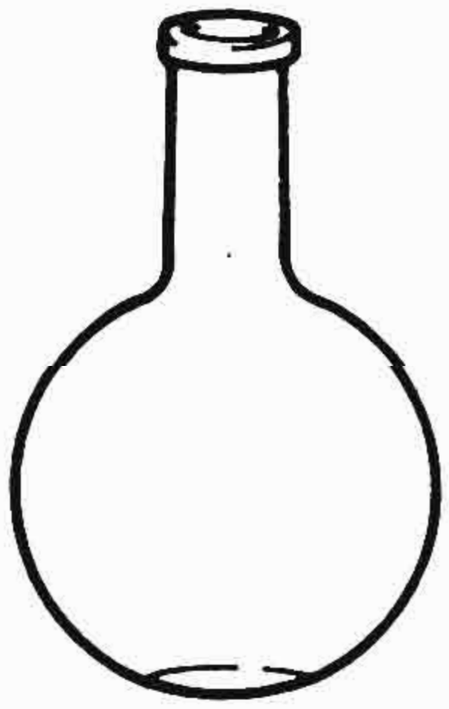
Σχ. 2.1α.
Ποτήρι ζέσεως (βρασμού).



Σχ. 2.1β.
Κωνική φιάλη.

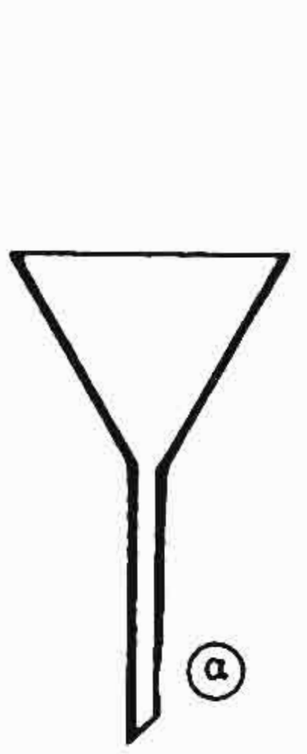


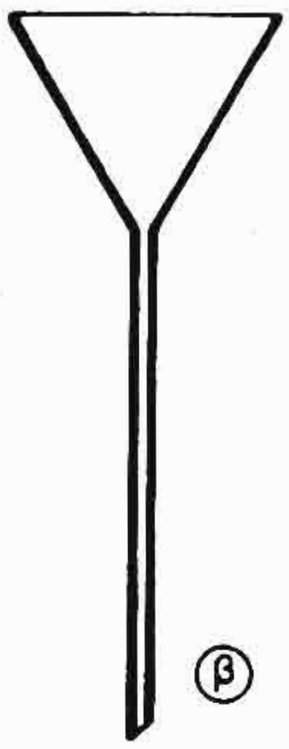
Σχ. 2.1γ.
Δοκιμ. σωλήνας.



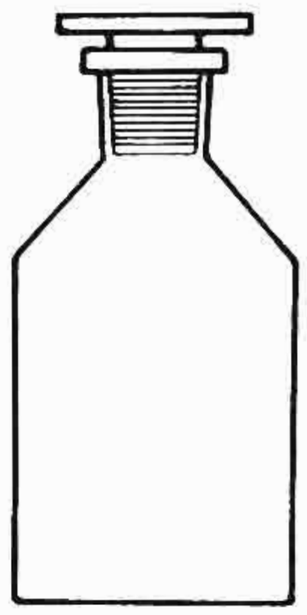
Σχ. 2.1δ.
Σφαιρική φιάλη.

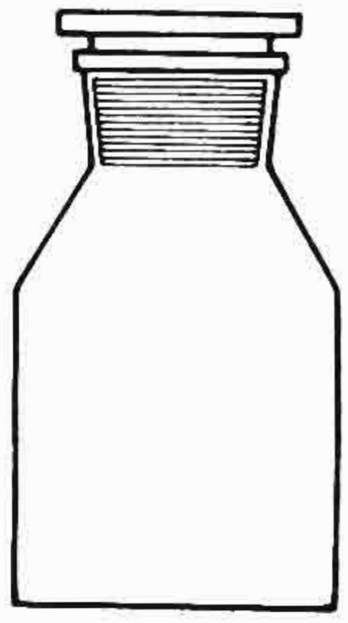
Στα σχήματα 2.1α ως 2.1η και στα 2.1ιβ, 2.1ιδ εικονίζονται μερικά από τα συνηθέστερα βασικά όργανα της 1ης κατηγορίας και στα σχήματα 2.1θ ως 2.1ιγ εκτός του 2.1ιβ, μερικά της 2ης.



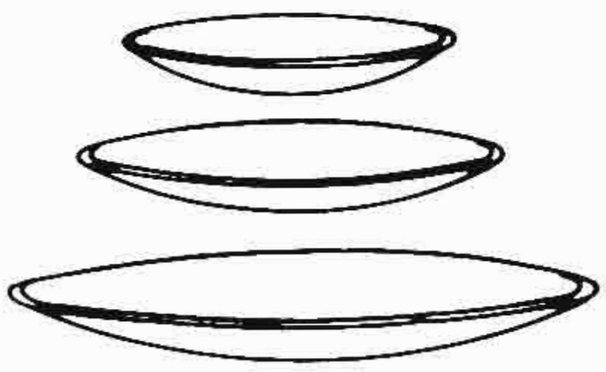


Σχ. 2.1ε.
Χωνιά:
α) Κοινό. β) Ταχείας διηθήσεως.

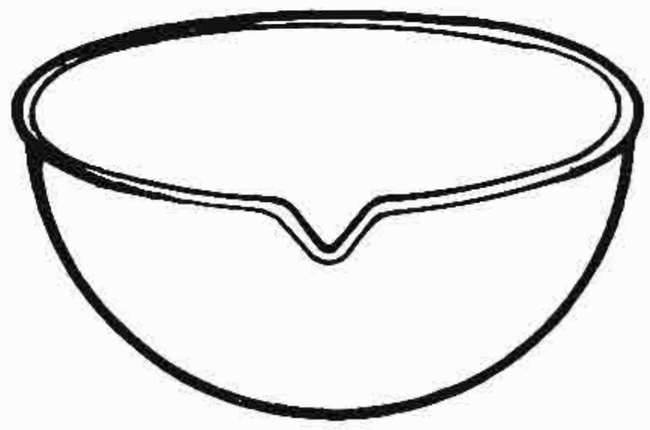




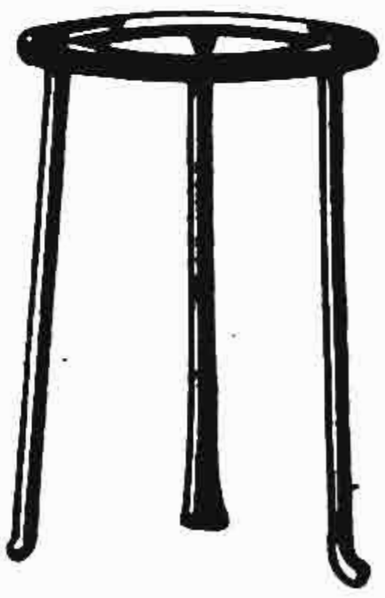
Σχ. 2.1στ.
Φιάλες αντιδραστηρίων:
α) Με στενό λαιμό (για υγρά αντιδραστήρια).
β) Με πλατύ λαιμό (για στερεά αντιδραστήρια).



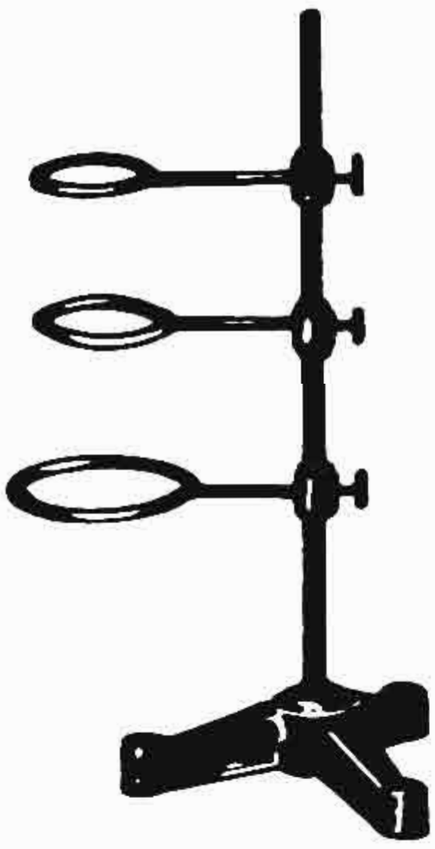
Σχ. 2.1ζ.
Γυαλιά ρολογιού διαφόρων διαμέτρων.



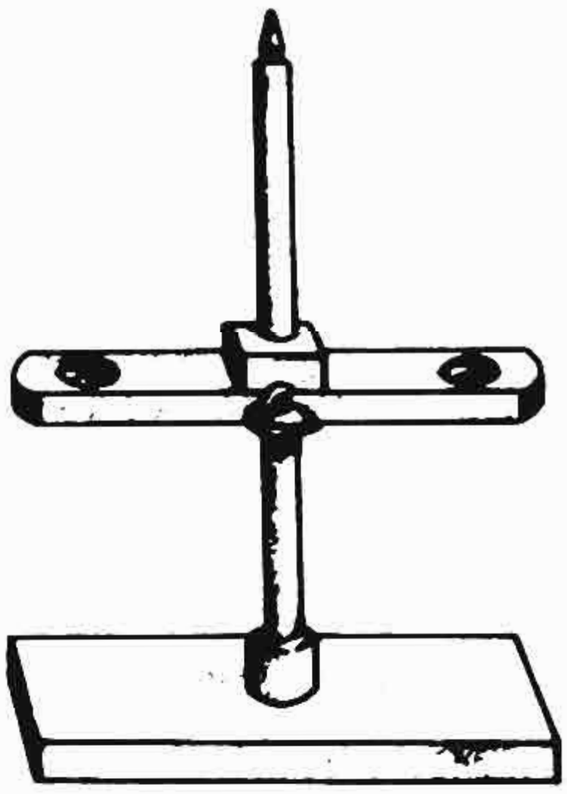
Σχ. 2.1η.
Κάψα πορσελάνης.



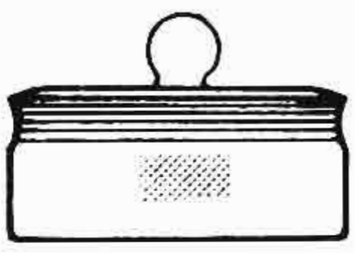
Σχ. 2.1θ.
Τρίποδας σιδερένιος.



Σχ. 2.1ι.
Στήριγμα σιδερένιο με 3 δακτύλιους.

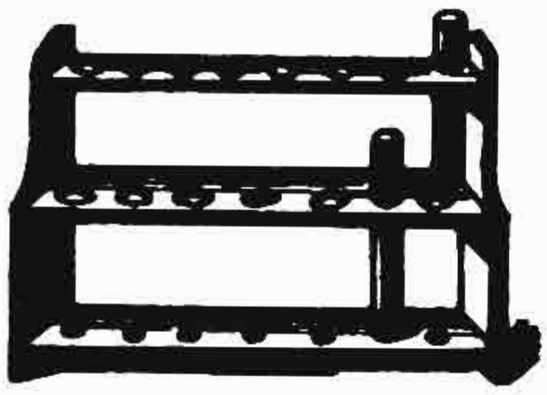


Σχ. 2.1ια.
Στήριγμα χωνιού ξύλινο.

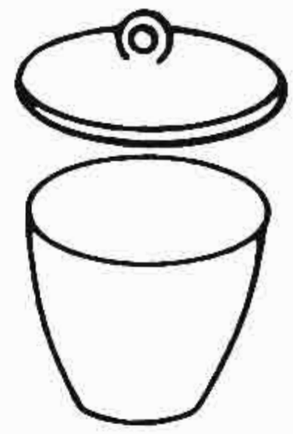


Σχ. 2.1ιβ.
Φιαλίδιο ζυγίσεως.

Τα υπόλοιπα βασικά όργανα με τα σχήματά τους και την ακριβή χρήση τους περιγράφονται σε επόμενα κεφάλαια (2 ως και 13).



Σχ. 2.1ιγ.
Στήριγμα δοκιμαστικών σωλήνων ξύλινο.

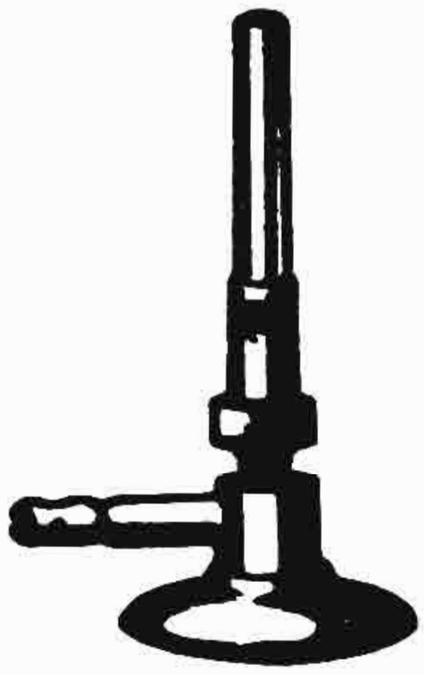


Σχ. 2.1ιδ.
Χωνευτήριο πορσελάνης με πώμα.

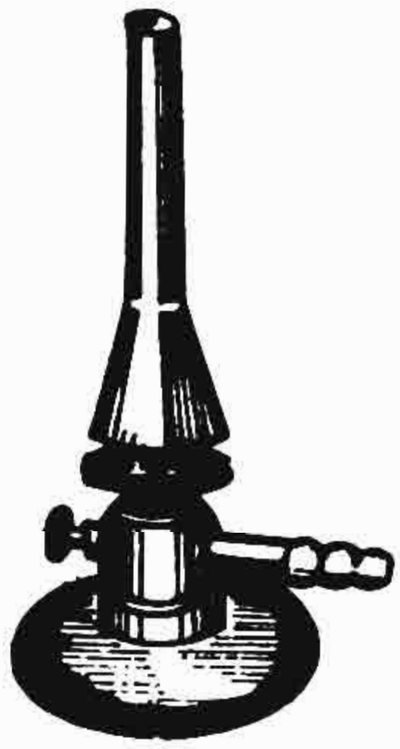
2.2 Υλικά κατασκευής χημικών οργάνων.

Το συνηθέστερο υλικό, από το οποίο κατασκευάζονται τα περισσότερα χημικά όργανα, μέσα στα οποία γίνονται οι χημικές δράσεις (της 1ης κατηγορίας), είναι γυαλί ειδικής ποιότητας, γιατί πρέπει να αντέχουν στα διάφορα χημικά αντιδραστήρια, ιδίως στα διαλύματα των καυστικών αλκαλίων, τα οποία γρήγορα προσβάλλουν το κοινό γυαλί. Ακόμη τα όργανα αυτά πρέπει να χρησιμοποιούνται με ορισμένο τρόπο (παράγρ. 2.3), για να αντέχουν και στη μεταβολή της θερμοκρασίας (σχ. 2.1α, έως και 2.1δ).

Άλλο υλικό για την κατασκευή των χημικών οργάνων είναι η πορσελάνη, η οποία υπερέχει από το γυαλί και στη μηχανική αντοχή, δηλαδή στα χτυπήματα και στην αντοχή σε ψηλές θερμοκρασίες, αφού έχει πολύ ψηλότερο σημείο τήξεως (σχ. 2.1η και 2.1ιδ).



Σχ. 2.2α.
Λύχνος φωταερίου τύπου Bunsen.



Σχ. 2.2β.
Καυστήρας φωταερίου τύπου Teclu.

Από τα οξέα το μόνο που προσβάλλει το γυαλί και την πορσελάνη είναι το υδροφθορικό[1]. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται σκεύη από πλατίνα.

---

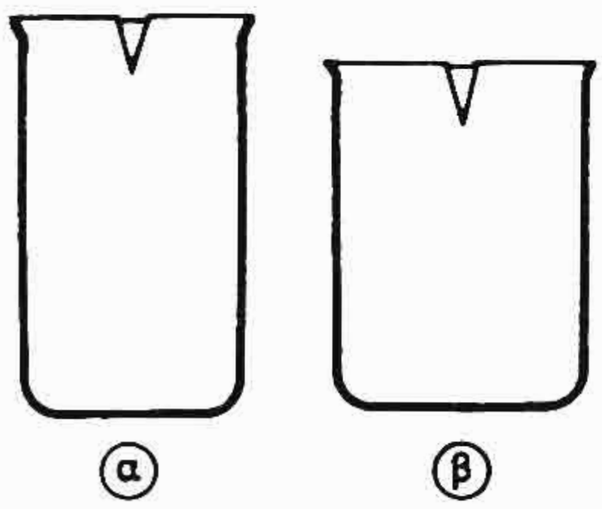
1. Αυτό είναι διάλυμα του αερίου υδροφθορίου σε νερό (H_2F_2).

Ακόμη χρησιμοποιούνται σπανιότερα σε ειδικές περιπτώσεις και όργανα από άλλα υλικά, όπως π.χ. από λειωμένο χαλαζία, τελευταία δε όπου είναι δυνατόν, το γυαλί έχει αντικατασταθεί από πλαστική ύλη, όπως ως π.χ. σε φιάλες στερεών και υγρών αντιδραστηρίων κ.ά.

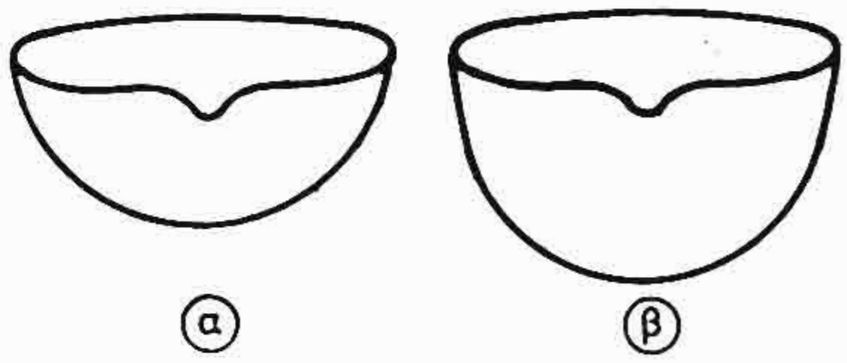
Τα λοιπά βοηθητικά όργανα (της 2ας κατηγορίας) είναι κυρίως μεταλλικά, από σίδερο, χαλκό, ή ορείχαλκο κλπ. (σχ. 2.1ι, 2.1θ, 2.2α, 2.2β), ορισμένα δε και από άλλα υλικά π.χ. ξύλο (σχ. 2.1ια, 2.1γ).

2.3 Γενικές οδηγίες χρήσεως γυάλινων οργάνων.

Κάθε είδος χημικού οργάνου υπάρχει σε διάφορα μεγέθη, χαρακτηρίζεται δε από το σχήμα το οποίο πολλές φορές διαφέρει στις αναλογίες (π.χ. σχ. 2.3α, 2.3β), κυρίως όμως από τη 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 οργάνου χαράσσεται ή αποτυπώνεται με ανεξίτηλο τρόπο επάνω του και εκφράζεται σε χιλιοστά του λίτρου (χιλιοστόλιτρα, m*l*)[1]. Για όργανα μεγαλύτερης χωρητικότητας χρησιμοποιείται ως μονάδα όγκου το λίτρο (*l* ή L).

Από τα διάφορα μεγέθη κάθε οργάνου χρησιμοποιείται κάθε φορά το πιο κατάλληλο, ανάλογα με τον όγκο του υγρού ή το βάρος του υλικού, που πρόκειται να υποστεί την ορισμένη κατεργασία. Π.χ. ποτήρια ζέσεως υπάρχουν των πιο κάτω μεγεθών:

25, 50, 100, 150, 200, 250, 400, 500, 600 και 800 m*l*, επίσης δε 1, 1.5, 2 και 5 L.

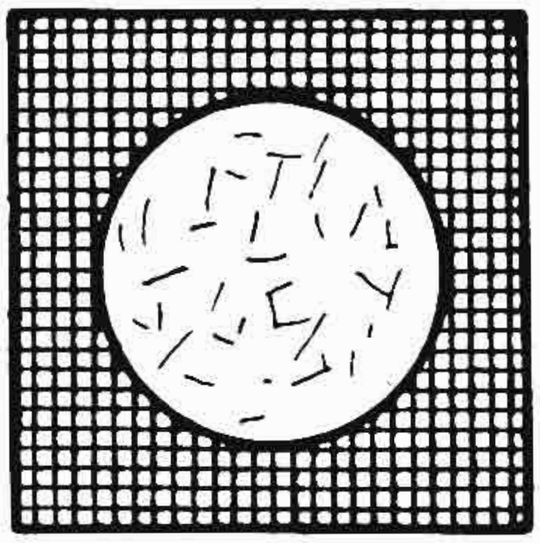
Έτσι όταν θέλομε να βράσομε ένα διάλυμα έστω όγκου 230 m*l*, θα χρησιμοποιήσομε ποτήρι ζέσεως των 400 και όχι των 250 m*l*, γιατί κατά το βρασμό θα τινάζονται

---

1. Παλαιότερα χρησιμοποιόταν στη Χημεία ως μονάδα όγκου το κυβικό εκατοστόμετρο (cm^3 ή ccm ή c.c). Σήμερα όμως συνήθως χρησιμοποιείται το χιλιοστόλιτρο (ml) το οποίο είναι σχεδόν ίσο με το cm^3.
   Η μεταξύ τους ελάχιστη διαφορά προέκυψε από το ότι ο όγκος ενός χιλιόγραμμου νερού θερμοκρασίας 4° C δεν είναι ακριβώς 1000 cm^3, αλλά όπως βρέθηκε ύστερα από ακριβέστερες μετρήσεις 1,000028 cm^3. Επομένως η σχέση μεταξύ χιλιοστόλιτρου και κυβικού εκατοστόμετρου είναι: 1 ml = 1,000028 cm^3.

έξω από το ποτήρι σταγονίδια του διαλύματος, αν χρησιμοποιήσομε το μικρότερο σκεύος.

Τα γυάλινα χημικά σκεύη, πλην των φιαλών αντιδραστηρίων [σχ. 2.1στ (α), (β)], μπορούν να θερμανθούν, χωρίς να σπάσουν. Αυτό επιτυγχάνεται, όταν η θέρμανση γίνει μέσω σιδερένιου πλέγματος με αμίαντο στο μέσο (σχ. 2.3γ). Έτσι η μετάδοση της θερμότητας από τη φλόγα στο χημικό σκεύος είναι ομαλή και γίνεται με την ίδια ταχύτητα και τον ίδιο τρόπο σ' όλη την επιφάνεια του οργάνου. Για την ασφαλή όμως θέρμανση των γυάλινων οργάνων, εκτός της χρησιμοποιήσεως του πλέγματος με αμίαντο, είναι ***απαραίτητο*** το γυάλινο σκεύος να είναι στην εξωτερική του



Σχ. 2.3γ.
Πλέγμα αμίαντου.

επιφάνεια τελείως στεγνό, δηλαδή χωρίς σταγονίδια νερού. Διαφορετικά οι σταγόνες νερού εμποδίζουν την ομοιόμορφη θέρμανση του γυαλιού στο σημείο εκείνο, οπότε το γυαλί θα διασταλεί ανομοιόμορφα και θα σπάσει.

Συνήθως τα γυάλινα όργανα που είναι πιο λεπτά αντέχουν περισσότερο στη θέρμανση, επειδή, λόγω του μικρού πάχους των τοιχωμάτων, θερμαίνονται περισσότερο ομοιόμορφα.

Πολλά χημικά όργανα έχουν πώματα ή στρόφιγγες που κατά την κατασκευή τους, η προσαρμογή τους γίνεται σε κάθε όργανο χωριστά, με τη βοήθεια πολύ λεπτής σκόνης σμύριδας.

Γι' αυτό κάθε πώμα ή στρόφιγγα από αυτά, που τότε λέγονται ***εσμυρισμένα,*** εφαρμόζει ακριβώς μόνο στο όργανο, στο οποίο ανήκει και όχι σε άλλο, έστω και αν έχει το ίδιο σχήμα και μέγεθος. Επομένως, αν δεν φροντίσομε να μη μπερδεύονται μεταξύ τους τα πώματα των διαφόρων π.χ. φιαλών, τότε τα όργανα αχρηστεύονται, γιατί τα ξένα πώματα δεν θα εφαρμόζουν ακριβώς και τα υγρά θα διαρρέουν.

Τώρα κατασκευάζονται όργανα, στα οποία τα μέρη που έχουν σμυριδωθεί έχουν ορισμένες διαστάσεις, απόλυτα τις ίδιες, για κάθε είδος και μέγεθος οργάνου, ώστε όλα να εφαρμόζουν απολύτως. Τα όργανα αυτά ανήκουν στην κατηγορία των «μετά προτύπων εσμυρισμένων προσαρμογών»[1] και είναι πολύ ακριβότερα. Επίσης σήμερα χρησιμοποιούνται στρόφιγγες και πώματα από «τεφλόν», τα οποία εφαρμόζουν τελείως στα σμυριδωμένα στόμια και στις υποδοχές των χημικών οργάνων.

---

1. Εις τους καταλόγους παραγγελιών χημικών οργάνων φέρονται ως Normschliff-Glasgerätte.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

2.4 Καθαρισμός και πλύσιμο των χημικών οργάνων.

Είναι αυτονόητο ότι τα διάφορα χημικά όργανα πριν χρησιμοποιηθούν πρέπει να είναι απολύτως καθαρά από ***χημική άποψη,*** δηλαδή να μην περιέχουν καμιά ξένη ουσία ή σώμα. Γιατί οποιαδήποτε άλλη ουσία ή σώμα, και σ' ελάχιστη ποσότητα, είναι δυνατόν να αλλοιώσει σημαντικά το αποτέλεσμα της εργασίας. Ένας από τους βασικούς παράγοντες επομένως για την καλή και σωστή εκτέλεση της εργασίας είναι η απόλυτη καθαρότητα των οργάνων, που θα χρησιμοποιηθούν. Ιδίως μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται για όργανα που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί και είναι δυνατόν να έχουν απομείνει μέσα τους ***κολλημένα υπολείμματα*** ουσιών από την προηγούμενη εργασία.

Ο καθαρισμός τους στις περιπτώσεις αυτές επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας διάφορα μέσα και τρίβοντάς τα με ειδική ψήκτρα (σχ. 2.4α, 2.4β). Ο μηχανικός καθαρισμός με άλλα μέσα, όπως π.χ. τρίβοντάς τα με άμμο, πρέπει να αποφεύγεται, γιατί η άμμος είναι σκληρότερη από το γυαλί και έτσι το χαράζει. Συνηθέστερο μέσο καθαρισμού είναι το τρίψιμο με την ειδική ψήκτρα μαζύ με κοινό νερό.



Σχ. 2.4α.
Ψήκτρα δοκιμαστικών σωλήνων.



Σχ. 2.4β.
Ψήκτρα μεγαλυτέρων χημικών οργάνων.

Δραστικότερα υγρά καθαρισμού[1] είναι το ακάθαρτο υδροχλωρικό οξύ (κοινώς σπίρτο του άλατος), και το διάλυμα καυστικής σόδας. Ακόμη δραστικότερο είναι το «χρωμοθειικό οξύ». Αυτό παρασκευάζεται αν προσθέσομε σε κορεσμένο διάλυμα διχρωμικού καλίου (παράγρ. 9.2) πυκνό θειικό οξύ κατά μικρές δόσεις και με συνεχή ανάδευση[2], σε όγκο δε περίπου ¾ του όγκου του διαλύματος του διχρωμικού καλίου. Όλα αυτά τα υγρά καθαρισμού, μετά τη χρήση τους, δεν αχρηστεύονται, αλλά φυλάγονται σε ειδική το καθένα φιάλη για να ξαναχρησιμοποιηθούν.

Μεγάλη επιτυχία, ως υλικά καθαρισμού, παρουσιάζουν επίσης τα διάφορα απορρυπαντικά που κυκλοφορούν σήμερα, Ρολ (Rol), Τάιντ (Tide) κλπ. τα οποία έχουν και το πλεονέκτημα να αφαιρούν από την επιφάνεια των οργάνων το λίπος κι έτσι η επιφάνεια αυτή διαβρέχεται τελείως από τα διαλύματα. Δηλαδή δεν συγκρατούνται τότε σταγόνες του διαλύματος στα διάφορα μέρη της επιφάνειας του σκεύους, και έτσι διευκολύνεται πολύ η εργασία. Κατά γενικό κανόνα μετά τον καθαρισμό των οργάνων με τα χημικά αντιδραστήρια ή τα απορρυπαντικά, πρέπει να τα πλένομε καλά με κοινό νερό και μετά, τρεις φορές με απεσταγμένο.

Σε όργανα με μικρό άνοιγμα, όπως κωνικές ή σφαιρικές φιάλες (σχ. 2.1β και

---

1. Η ψήκτρα προσβάλλεται και φθείρεται από τα υγρά αυτά και γιαυτό δεν χρησιμοποιείται μαζί μ' αυτά.
2. Προσοχή! το θειικό οξύ πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα του διχρωμικού καλίου και όχι αντίθετα.

2.1δ), που χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή ή φύλαξη αερίων ή και διαλυμάτων τους (όπως υδροθείου, αμμωνίας κ.α.), παρατηρείται ότι, και μετά το πλύσιμο απομένει ορισμένος όγκος του αερίου μέσα στο όργανο. Για να εκτοπισθούν αυτά τα αέρια τα γεμίζομε μια ή δύο φορές με κοινό νερό. Τότε μόνο το αέριο που είναι μέσα στα όργανα (όσος όγκος απ' αυτό δεν διαλύεται στο νερό) αναγκάζεται από το νερό να εκτοπισθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΝΕΡΟ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟ

3.1 Νερό απεσταγμένο και χρήση του.

Όπως αναφέραμε στην παράγρ. 1.4(α), όσα σώματα διαλύονται στο νερό, τα διαλύομε και χρησιμοποιούμε στο εργαστήριο τα υδατικά τους διαλύματα. Στα χημικά εργαστήρια χρησιμοποιείται ***πάντοτε*** το χημικώς καθαρό νερό, που ανταποκρίνεται στο χημικό τύπο H_2O. Ο λόγος είναι φανερός. Το φυσικό κοινό νερό, το πόσιμο, περιέχει εκτός από αέρια, και πολλά άλατα διαλυμένα, κυρίως δε άλατα ασβεστίου και μαγνησίου με μορφή οξίνων ανθρακικών αλάτων, αλλά και άλλα όπως σιδήρου, νατρίου, σε μικρότερες ποσότητες, ακόμη δε ιόντα χλωρίου, θειικά κ.ά. Όλα λοιπόν αυτά τα συστατικά του κοινού νερού προκαλούν σχεδόν πάντοτε ανεπιθύμητες χημικές δράσεις, οι οποίες καθιστούν το νερό αυτό ακατάλληλο να χρησιμοποιηθεί στα χημικά εργαστήρια.

Το κατάλληλο για τα εργαστήρια χημικώς καθαρό νερό μπορεί να ληφθεί με δύο μεθόδους:

1) Με απόσταξη του κοινού νερού.

2) Με αφαλάτωσή του, δηλαδή με απομάκρυνση των αλάτων, η οποία επιτυγχάνεται όταν το νερό περάσει από ειδικές ρητίνες (ιονοεναλλακτικές ή ιοντοεναλλακτικές). Το νερό που παίρνομε και με τις δύο αυτές μεθόδους καλείται ***απεσταγμένο,*** θεωρείται ότι δεν περιέχει άλατα διαλυμένα και είναι κατάλληλο για τα χημικά εργαστήρια[1].

Από δω και πέρα όπου στο βιβλίο αυτό γίνεται λόγος για νερό, εννοείται απεσταγμένο νερό.

3.2 Υδροβολέας.

Για το πλύσιμο διαφόρων σωμάτων και χημικών οργάνων με απεσταγμένο νερό,

---

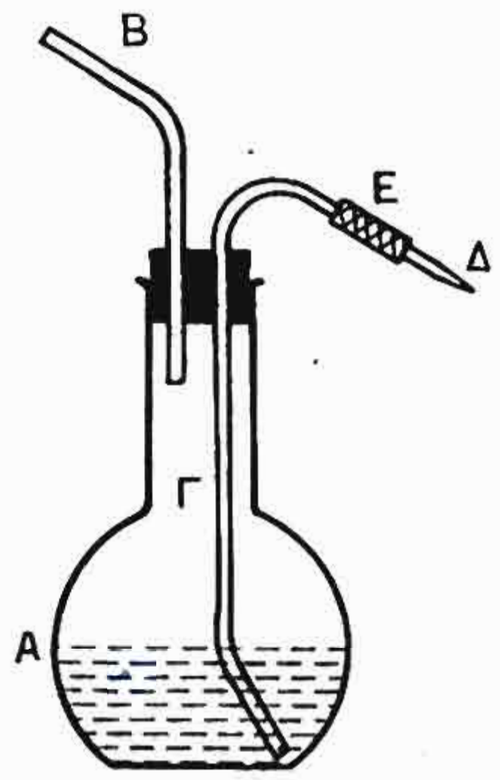
1. Στην πραγματικότητα περιέχει ακόμα ελάχιστα ίχνη αλάτων, τα οποία όμως, επειδή υπάρχουν σε πολύ ελάχιστη ποσότητα δεν επηρεάζουν καθόλου τις συνηθισμένες εργασίες. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις, όπου απαιτείται εξαιρετικής καθαρότητας νερό, αποστάζεται πάλι (δις-απεσταγμένο νερό), ή και περισσότερες φορές σε ειδικές αποστακτικές συσκευές, κυρίως από χαλαζία.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

αλλά και για άλλες εργασίες όπου χρησιμοποιείται νερό, υπάρχει ειδικό όργανο, ο ***υδροβολέας*** (σχ. 3.2).

Ο υδροβολέας αποτελείται από σφαιρική φιάλη Α, χωρητικότητας 1 L ή και μικρότερης. Από το πώμα της φιάλης διέρχονται ο κεκαμμένος σωλήνας Β, ο οποίος φθάνει λίγο μόνο κάτω από το πώμα, και ο σωλήνας Γ κεκαμμένος, όπως δείχνει το σχήμα. Ο σωλήνας αυτός μέσα στη φιάλη φθάνει σχεδόν μέχρι τον πυθμένα, στο εξωτερικό δε άκρο του συνδέεται με τον ελαστικό σωλήνα Ε προς το γυάλινο ακροφύσιο (μπεκ) Δ. Πρώτα πλένομε ολόκληρο τον υδροβολέα με απεσταγμένο νερό και ύστερα γεμίζομε τη φιάλη Α πάλι με απεσταγμένο νερό, λίγο περισσότερο από τα 3/4 της φιάλης.

Η χρήση του υδροβολέα είναι διπλή. Έτσι, αν τον αναστρέψομε, συγκρατώντας το πώμα με τον αντίχειρα, εκρέει από το σωλήνα Β άφθονο το απεσταγμένο νερό. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε είτε να αραιώσομε διαλύματα, κατευθύνοντας το νερό που τρέχει προς τα ***τοιχώματα*** του σκεύους[1], είτε να πλύνομε άλλα χημικά όργανα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το καλό πλύσιμο δεν απαιτεί μεγάλους όγκους νερού. Αρκεί να βρέξομε όλη την εσωτερική επιφάνεια του οργάνου με νερό και μετά να το χύσομε· αυτό επαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές. Όταν θέλομε λίγη ποσότητα απεσταγμένου νερού χρησιμοποιούμε τον υδροβολέα διαφορετικά. Αυτό γίνεται είτε όταν θέλομε να πλύνομε μικρά χημικά όργανα είτε σε ορισμένες χημικές διεργασίες όπως π.χ. το πλύσιμο ιζημάτων (παράγρ. 10.1). Ο τρόπος αυτός της χρήσεως του υδροβολέα, είναι ο εξής: Φυσάμε με το στόμα από το σωλήνα Β (σχ. 3.2), οπότε λόγω πιέσεως πάνω στην επιφάνεια του νερού μέσα στη φιάλη Α, εκτοξεύεται νερό από το ακροφύσιο Δ.



Σχ. 3.2.
Υδροβολέας.

Ακόμη μπορούμε, τοποθετώντας το δείκτη του χεριού μας στο ακροφύσιο Δ, να δώσομε στο νερό που εκτοξεύεται όποια κατεύθυνση θέλομε.

Απαιτείται ασφαλώς, για να το επιτύχομε αυτό, κάποια εξάσκηση. Είναι όμως απαραίτητο, για έναν καλό χειριστή των χημικών οργάνων, να έχει την ικανότητα αυτή στο δεξί χέρι.

---

1. Έτσι εξασφαλίζεται η ομαλή προσθήκη νερού στο διάλυμα και δεν τινάζονται σταγόνες.

Πολλές φορές απαιτείται να χρησιμοποιηθεί στον υδροβολέα ζεστό ή και βραστό νερό. Τότε θερμαίνομε ολόκληρο τον υδροβολέα, τηρώντας τις γενικές προφυλάξεις που αναφέραμε (παράγρ. 2.3). Πρέπει όμως να τονισθεί επί πλέον ότι:

1) Ποτέ δεν πρέπει ο όγκος του νερού κατά τη θέρμανση να υπερβαίνει τα 3/4 έως 4/5 της όλης χωρητικότητας της φιάλης Α (σχ. 3.2), γιατί υπάρχει κίνδυνος κατά τη θέρμανση να εκτιναχθεί το νερό[1].

2) Κατά τη θέρμανση ο υδροβολέας δεν πρέπει να είναι πωματισμένος για τον ιδιο λόγο. Το πώμα με τους σωλήνες δεν αφαιρείται τελείως από τη φιάλη, αλλ' απλως στηρίζεται πλαγίως επάνω στο χείλος του λαιμού της φιάλης.

---

1. Αυτό συμβαίνει γιατί, λόγω του σφαιρικού σχήματος της φιάλης, όταν γεμίσει με υγρό, περιορίζεται στο ελάχιστο η ελεύθερη επιφάνεια του υγρού και έτσι παρεμποδίζεται ο ελεύθερος βρασμός.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΓΚΟΥ ΥΓΡΩΝ

4.1 Ογκομετρικά όργανα και τρόπος χρήσεώς τους.

Οι υγροχημικές δράσεις, όπως είπαμε στην παράγρ. 1.4(α), είναι οι πιο συνηθισμένες και επομένως μ' αυτές απασχολούνται περισσότερο όσοι εργάζονται στα χημικά εργαστήρια. Για να γίνει όμως σωστά μια υγροχημική δράση, πρέπει να γίνει σωστά η μέτρηση του όγκου των υγρών και των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται. Αυτό εξ άλλου είναι ***εντελώς απαραίτητο*** στις ογκομετρικές ποσοτικές αναλύσεις, για να έχομε σωστά αποτελέσματα.

Για τη μέτρηση του όγκου των υγρών χρησιμοποιούνται διάφορα όργανα, που ονομάζονται ογκομετρικά. Πριν περιγράψομε τα κυριότερα απ' αυτά και τον τρόπο χρήσεώς τους, θα δώσομε μερικές απαραίτητες γενικές οδηγίες για όλα τα ογκομετρικά όργανα, ώστε να αποφεύγονται ορισμένα σφάλματα κατά τη χρήση τους.

Κατ' αρχήν τα όργανα αυτά πρέπει να είναι εσωτερικά απολύτως καθαρά και να διαβρέχονται τελείως από το νερό (παράγρ. 2.4), γιατί διαφορετικά:

1) Όταν αδειάζομε από το ογκομετρικό όργανο μια ποσότητα διαλύματος, τότε ένα μέρος του υγρού συγκρατείται, με τη μορφή σταγόνων, στα τοιχώματα του οργάνου, με αποτέλεσμα ο όγκος του διαλύματος που αδειάζει να γίνεται μικρότερος.

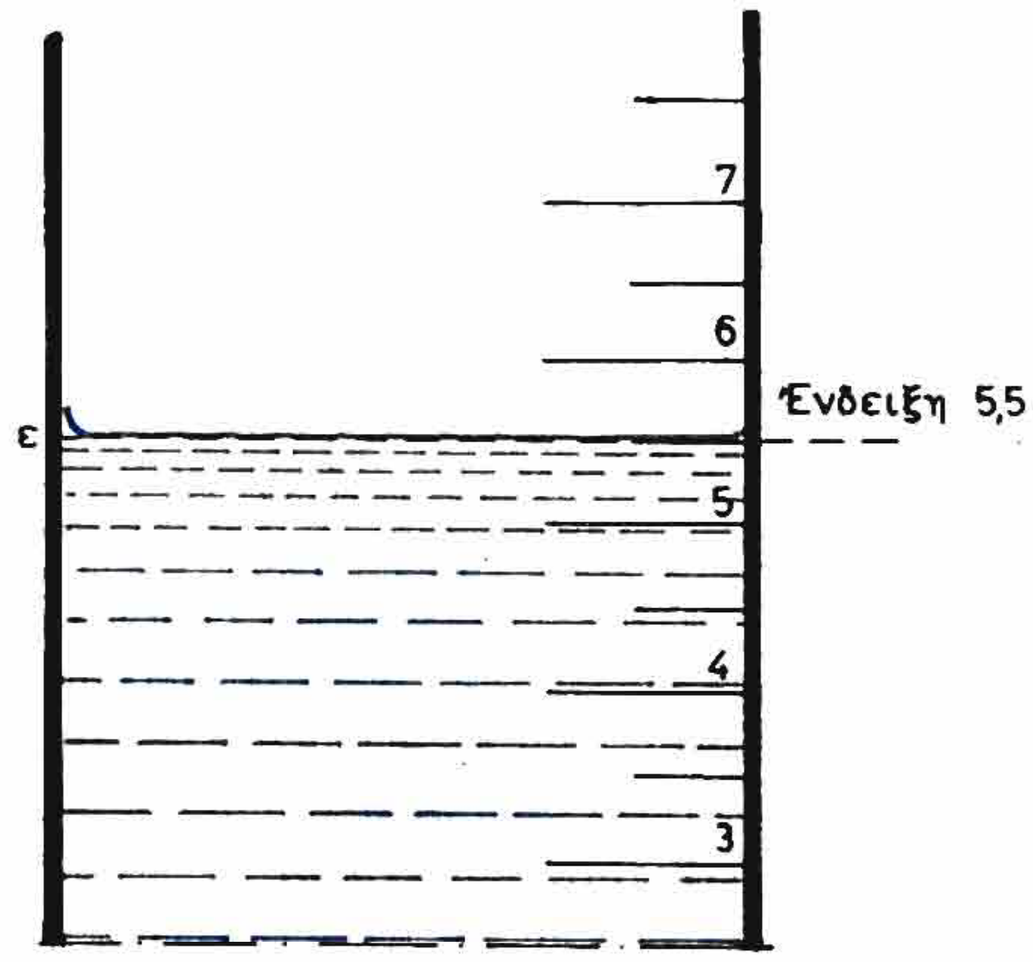
2) Όταν μετράμε τον όγκο ενός υγρού μέσα σ' ένα ογκομετρικό όργανο, τότε πάλι στα τοιχώματα του οργάνου, που είναι ακριβώς πάνω από την επιφάνεια του υγρού, συγκρατείται με τη μορφή σταγόνων επί πλέον υγρό, κι έτσι ο όγκος του διαλύματος γίνεται μεγαλύτερος απ' όσο θέλομε.

Ένα άλλο που πρέπει να έχομε υπ' όψη μας είναι να μη βάζομε θερμά διαλύματα σε ογκομετρικά όργανα και ιδίως σε ογκομετρικές φιάλες, σιφώνια και προχοΐδες (βλ. επόμενες παραγράφους). Ο λόγος είναι ότι τα όργανα αυτά έχουν βαθμολογηθεί σε συνηθισμένη θερμοκρασία, κυρίως στους 20° C, η οποία και αναγράφεται στα περισσότερα όργανα. Όταν λοιπόν τέτοιο όργανο το γεμίσομε με θερμό υγρό, τότε εξ αιτίας της διαστολής του γυαλιού το όργανο διογκώνεται ελαφρά και έτσι μεταβάλλεται η χωρητικότητά του. Ακόμη δε και εάν τα ψύξομε και πάλι στους 20° C δεν είναι βέβαιο ότι με τη συστολή θα επανέλθει απολύτως στον όγκο που είχε το όργανο πριν θερμανθεί.

Τέλος πρέπει πάντοτε να ακολουθούμε το σωστό τρόπο για να γεμίσομε με υγρό ένα ογκομετρικό σκεύος ή για να μετρήσομε τον όγκο ενός υγρού.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

Για το σκοπό αυτό σε κάθε όργανο υπάρχουν οριζόντιες χαραγές που καθεμία δείχνει τον όγκο που αντιστοιχεί στο σημείο εκείνο· ο όγκος αναγράφεται δίπλα σε κάθε χαραγή και συνήθως εκφράζεται σε m*l* (παράγρ. 2.3). Για να αντιστοιχεί ακριβώς ο όγκος του περιεχόμενου υγρού προς την ένδειξη της χαραγής πρέπει η εφαπτομένη του κάτω μέρους της επιφάνειας του υγρού να συμπίπτει με τη χαραγή (σχ. 4.1).



Σχ. 4.1.
Καθορισμός όγκου με ογκομετρικό όργανο. Η εφαπτομένη ε του κάτω μέρους της επιφάνειας του υγρού συμπίπτει με την ένδειξη 5,5 του οργάνου.

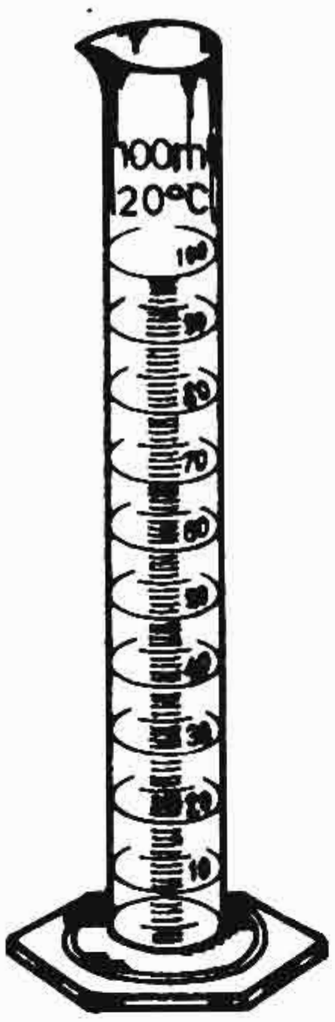
4.2 Ογκομετρικοί κύλινδροι.

Τα όργανα αυτά είναι διαφόρων μεγεθών και χρησιμεύουν για να καθορίσομε τον όγκο υγρού που θέλομε να αδειάσομε σε άλλο όργανο (σχ. 4.2). Δηλαδή είναι βαθμολογημένα έτσι, ώστε αν η εφαπτομένη του κάτω μέρους της επιφάνειας του περιεχόμενου υγρού, συμπίμπτει με τη χαραγή π.χ. των 90 ml, αυτό σημαίνει όχι ότι περιέχονται μέσα στο όργανο 90 m*l*, αλλά ότι, αν αδειάσομε τον κύλινδρο, θα εκρεύσουν 90 ml υγρού. Η μέτρηση του όγκου με τους κύλινδρους δεν είναι απολύτως ακριβής, παρουσιάζει δε σφάλμα περίπου 1% του μετρούμενου όγκου. Σε πολλές περιπτώσεις, όπου η απόλυτη ακρίβεια δεν είναι απαραίτητη, η χρήση τους δίνει αποτελέσματα απολύτως ικανοποιητικά. Εάν όμως απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιούνται τα σιφώνια (παράγρ. 4.4), ή οι προχοΐδες (παράγρ. 4.5).

4.3 Ογκομετρικές φιάλες.

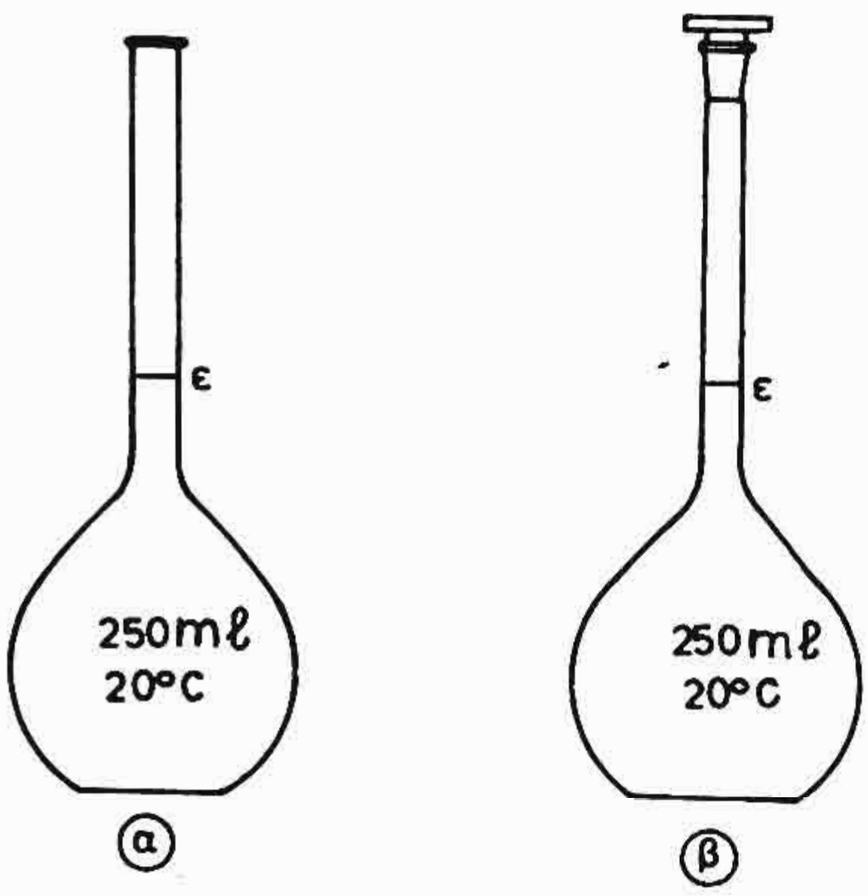
Με τις ογκομετρικές φιάλες μπορούμε να μετρήσομε τον όγκο υγρών με μεγάλη ακρίβεια και ιδίως, όταν τηρήσομε τις γενικές οδηγίες καθαρότητας, θερμοκρασίας υγρού κλπ. (παράγρ. 4.1).

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954



Σχ. 4.2.
Ογκομετρικός κύλινδρος
100 m*l*.

Τα όργανα αυτά υπάρχουν σε διάφορα μεγέθη, από 10 m*l* έως και 5 L. Είναι βαθμολογημένα έτσι, ώστε όταν γεμίσουν με υγρό μέχρι τη χαραγή π.χ. (σχ. 4.3α) που υπάρχει στο λαιμό της φιάλης (όπως περιγράψαμε στην παράγρ. 4.1), τότε ο όγκος του υγρού που περιέχεται είναι όσος αναγράφεται επάνω στη φιάλη. Η μεγάλη ακρίβεια της μετρήσεως φαίνεται και από το ότι μία μόνο σταγόνα υγρού[1], εάν προστεθεί επί πλέον, προκαλεί φανερή ανύψωση της επιφάνειας του υγρού.



Σχ. 4.3α.
Ογκομετρικές φιάλες.
α) Χωρίς πώμα. β) Με πώμα σμυριδωμένο.



Σχ. 4.3β.

Ειδική περίπτωση. Υπάρχουν και ογκομετρικές φιάλες, οι οποίες φέρουν στο λαιμό, αντί μιας, δύο χαραγές με τα γράμματα Α και Ε (σχ. 4.3β). Οι φιάλες αυτές

---

1. Μία σταγόνα νερού, που σχηματίζεται στα συνήθη όργανα του χημείου (σταγονόμετρα, σιφώνια κλπ.) έχει όγκο περίπου 0,05 ml.

είναι διπλής χρήσεως: μέχρι την πρώτη χαραγή Ε δείχνουν τον ορισμένο όγκο που περιέχει η φιάλη, όπως ακριβώς και οι άλλες με μία χαραγή. Εάν όμως γεμίσει η φιάλη μέχρι τη δεύτερη χαραγή Α, που είναι ψηλότερα, αυτό σημαίνει ότι αν αδειάσομε τη φιάλη σε άλλο δοχείο, θα πάρομε όγκο υγρού ίσο με τον όγκο που αναγράφεται στη φιάλη· δηλαδή η χρήση αυτή είναι όμοια με τη χρήση των κυλίνδρων, μόνο που με τις φιάλες η μέτρηση γίνεται με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια.

4.4 Σιφώνια.

Τα σιφώνια χρησιμοποιούνται για να πάρομε ορισμένο όγκο υγρού, όπως και οι κύλινδροι, αλλά με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια απ' αυτούς.

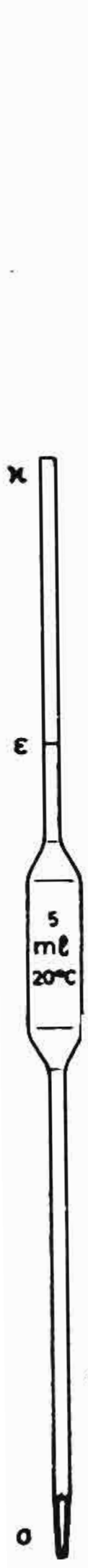
α) Σιφώνια εκροής.

Αποτελούνται από γυάλινο λεπτό σωλήνα διογκωμένο στο μέσο που το κατώτερο άκρο του καταλήγει σε στένωμα. Στο ανώτερο τμήμα του σωλήνα υπάρχει χαραγή για την ακριβή μέτρηση του όγκου (σχ. 4.4α).

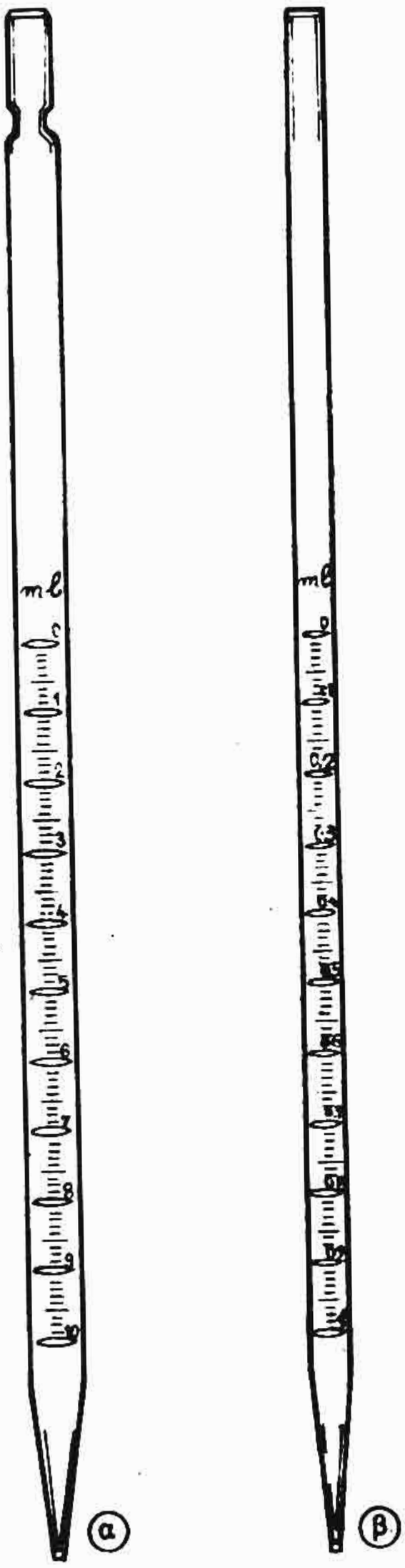
Ο τρόπος της χρήσεώς τους είναι απλός. Γίνεται με το στόμα αναρρόφηση του υγρού που θέλομε να μετρήσομε από το πάνω στέλεχος του σιφωνίου, ενώ το κατώτερο λεπτό άκρο του είναι βυθισμένο στο υγρό. 'Οταν με την αναρρόφηση το υγρό μέσα στο σιφώνιο υπερβεί λίγο τη χαραγή ε (σχ. 4.4α), φράσσομε με το δάκτυλο το άκρο κ· ύστερα ελαττώνοντας ελαφρά την πίεση του δακτύλου αφήνομε να εκρεύσει διάλυμα έως ότου η εφαπτομένη του κάτω μέρους της επιφάνειας του υγρού φθάσει στο ύψος της χαραγής ε. Τότε βγάζομε το σιφώνιο από το δοχείο του διαλύματος και αφήνομε το υγρό που έχει πια μετρηθεί να εκρεύσει ήρεμα σε άλλο δοχείο. Στο τέλος της εκροής παραμένει στο άκρο του σιφωνίου μια περίπου σταγόνα του διαλύματος. Αυτή αναγκάζεται να εκρεύσει, αν κλείσομε το άνω άκρο κ του σιφωνίου με το δάκτυλο και με την παλάμη του άλλου χεριού θερμάνομε λίγο το εξόγκωμα του σιφωνίου. Το ίδιο επιτυγχάνομε όταν κατά την εκροή ακουμπήσομε το άκρο σ του σιφωνίου στο εσωτερικό τοίχωμα του δοχείου, στο οποίο αδειάζομε το υγρό, αρκεί να κρατήσομε σε επαφή το σιφώνιο με το τοίχωμα του δοχείου επί 20″ μετά την εκροή του υγρού. Τότε θεωρείται ότι το σιφώνιο έχει αδειάσει τελείως.

Κάθε εργαζόμενος πρέπει να χρησιμοποιεί τα σιφώνια πάντοτε κατά τον ίδιο τρόπο, δηλαδή ένα από τους δύο που αναφέραμε, οπότε θα μπορέσει να καθορίσει ακριβώς τον όγκο του υγρού. Γιατί αν π.χ. κατά την εφαρμογή του 2ου τρόπου περιμένει περισσότερη ώρα, συνεχώς θα συγκεντρώνεται διάλυμα από τα εσωτερικά τοιχώματα του σιφωνίου με αποτέλεσμα να εκρεύσει μεγαλύτερος όγκος υγρού απ' όσο θέλομε, και τούτο γιατί η βαθμολογία του οργάνου γίνεται μ' αυτόν τον τρόπο.

Επίσης, με κανένα τρόπο δεν πρέπει να επιδιώκομε να αδειάσει το σιφώνιο πιο γρήγορα (π.χ. φυσώντας με το στόμα), γιατί έτσι δεν θα προλάβει να εκρεύσει όλος ο όγκος του υγρού (παραμένει δηλαδή ένα μέρος του στα τοιχώματα του σιφωνίου) και επομένως η μέτρηση του όγκου είναι εσφαλμένη. Εξ άλλου αν φυσήσομε με το στόμα το επάνω μέρος του σιφωνίου θα ρυπανθεί με σάλιο, οπότε θα παύσει να διαβρέχεται από τα υδατικά διαλύματα· αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να συγκρατηθούν σταγόνες διαλύματος μέσα στο σιφώνιο κι έτσι να γίνει λανθασμένη μέτρηση



Σχ. 4.4α.
Σιφώνιο εκροής.



Σχ. 4.4β.
Σιφώνια αριθμημένα: α) Ολική χωρητικότητα 10 ml με υποδιαιρέσεις 0,1 ml. β) Ολική χωρητικότητα 1 ml με υποδιαιρέσεις 0,01 ml.

του όγκου. Επομένως η απόλυτη καθαρότητα και η διαβροχή της εσωτερικής επιφάνειας των σιφωνίων με νερό είναι απαραίτητη για τη σωστή μέτρηση του όγκου.

Σπανιότερα χρησιμοποιούνται και σιφώνια διπλής χαραγής, τα οποία φέρουν και στο κατώτερο στέλεχος, λίγο πάνω από το άκρο σ και άλλη χαραγή. Όταν μετράμε τον όγκο με αυτά τα σιφώνια, πρέπει να σταματήσομε την εκροή πιέζοντας το δάκτυλό μας στο κ, όταν η επιφάνεια του υγρού φθάσει στη δεύτερη χαραγή.

β) Σιφώνια αριθμημένα.

Αυτά διαφέρουν από τα προηγούμενα, καθ' όσον αποτελούνται από αριθμημένο επιμήκη σωλήνα. Μπορούμε πιέζοντας το δάκτυλο στο επάνω άκρο του σωλήνα να σταματήσομε την εκροή του διαλύματος, όταν εκρεύσει ο όγκος που θέλομε. Ο

όγκος αυτός καθορίζεται από την ένδειξη της χαραγής, η οποία συμπίπτει με το κάτω μέρος της επιφάνειας του υγρού.

Συνήθως με τα μεγαλύτερα σιφώνια της κατηγορίας αυτής μπορούμε να μετρήσομε μέχρι 10 m*l*, είναι δε υποδιαιρεμένα σε 0,10 m*l* (σχ. 4.4β). Υπάρχουν επίσης σιφώνια συνολικού όγκου 0,01 m*l* υποδιαιρεμένα σε μικρότερα κλάσματα όγκου.

4.5 Προχοΐδες.

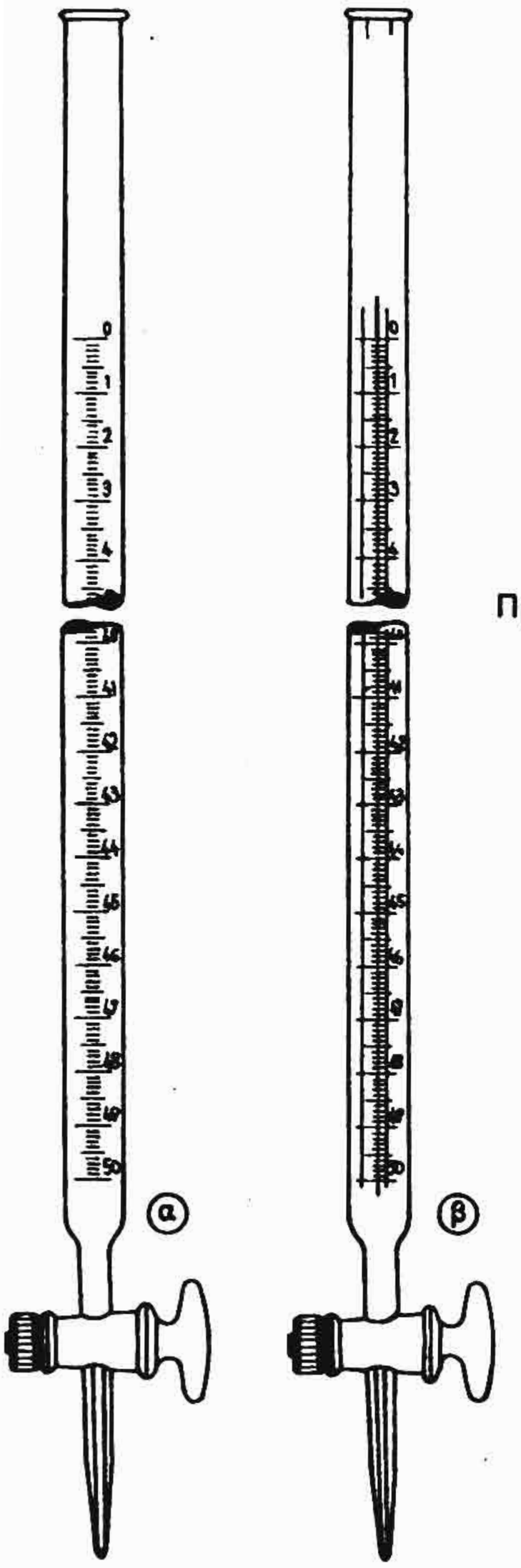
Οι προχοΐδες μπορεί να θεωρηθούν σιφώνια αριθμημένα που χωρούν 25 m*l* ή συνηθέστερα 50 m*l*, με ειδική στρόφιγγα στο κάτω άκρο [σχ. 4.5α(α)]. Με τη στρόφιγγα μπορούμε να διακόπτομε την εκροή του υγρού και να μετράμε τον όγκο που εκρέει με ακρίβεια μιας σταγόνας (όγκου περίπου 0,05 m*l*). Οι προχοΐδες χρησιμοποιούνται για να καθορίσομε τον όγκο ενός διαλύματος που χρειάζεται για να γίνει μια αντίδραση.

Υπάρχει η κατηγορία των προχοΐδων «Schellbach» [σχ. 4.5α(β)] οι οποίες έχουν στο πίσω μέρος άσπρη ταινία, που στο μέσο της και καθ' όλο το μήκος είναι κυανή. Με το φως που προσπίπτει η επιφάνεια του υγρού παίρνει τη μορφή του σχήματος 4.5β. Το σημείο σ θεωρείται ως σημείο της επάνω επιφάνειας του υγρού.

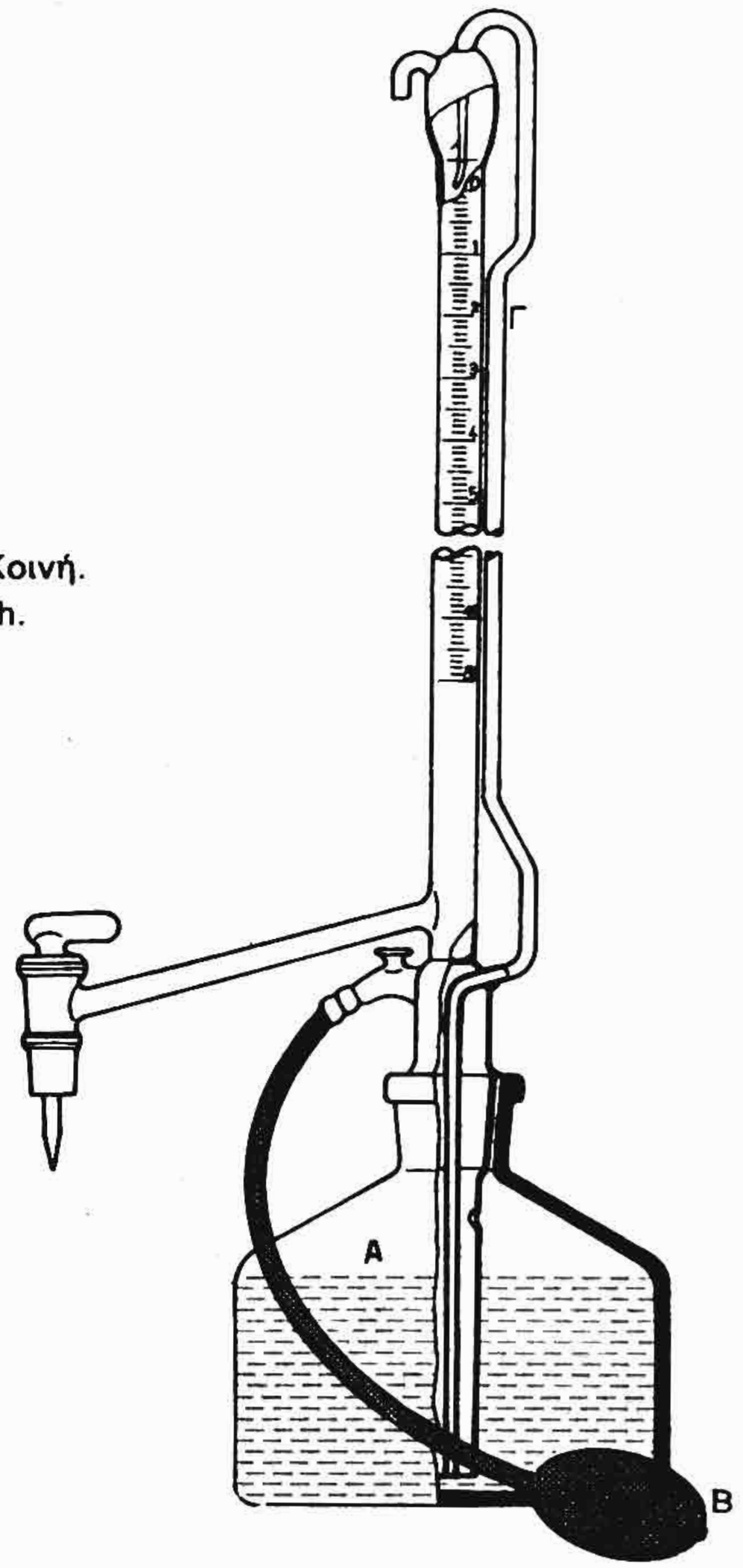
Για να μετρήσομε σωστά με τις προχοΐδες, πρέπει να έχομε υπ' όψη μας και όσα έχομε αναφέρει για τα άλλα ογκομετρικά όργανα.

Τέλος υπάρχουν και προχοΐδες που γεμίζουν αυτομάτως και είναι συνδεμένες με δοχεία 1 ή 2 L (σχ. 4.5γ). Στα δοχεία αυτά υπάρχει το διάλυμα, με το οποίο αυτομάτως γεμίζει η προχοΐδα. Το γέμισμα πραγματοποιείται με συμπίεση του αέρα που βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του διαλύματος στο δοχείο Α (σχ. 4.5γ), μέσω του ελαστικού απίου Β.

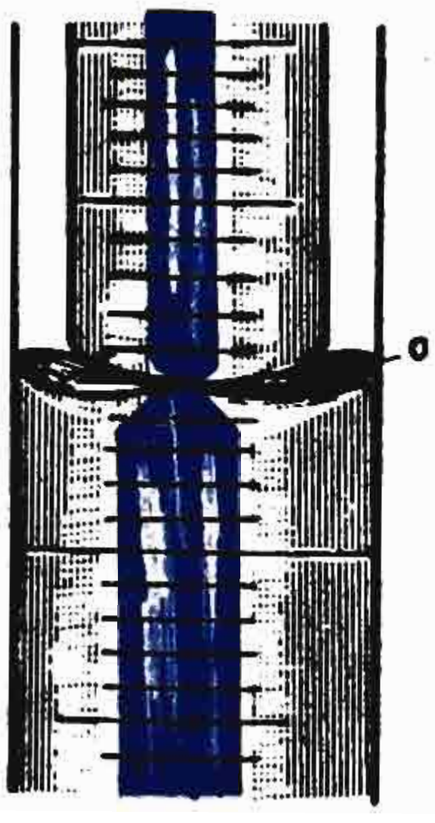
Όταν γεμίζουν οι προχοΐδες αυτές, η στάθμη του διαλύματος φθάνει πάντοτε ακριβώς μέχρι το μηδέν της κλίμακας της προχοΐδας· αυτό γίνεται επειδή το διάλυμα που εισάγεται επί πλέον επαναφέρεται με τον πλευρικό σίφωνα Γ στο δοχείο Α.



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



Σχ. 4.5γ.
Προχοΐδα αυτόματης πληρώσεως.



Σχ. 4.5β.
Προχοΐδα Schellbach στην περιοχή της στάθμης του υγρού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΜΕΤΡΗΣΗ ΒΑΡΟΥΣ

5.1 Ζύγισμα. Γενικά.

Είναι αυτονόητο ότι η μέτρηση του βάρους διαφόρων σωμάτων έχει μεγάλη σημασία για τις διάφορες εργασίες των χημικών εργαστηρίων. Πολύ σπάνια είναι δυνατόν να τελειώσει μια εργασία στο εργαστήριο, χωρίς να χρειασθεί να βρεθεί το βάρος ενός σώματος. Αυτό άλλωστε θα γίνει αντιληπτό κατά την εκτέλεση των ασκήσεων στα επόμενα κεφάλαια.

Για να μετρήσομε το βάρος χρησιμοποιούμε ζυγαριές (ζυγούς). Πρέπει από την αρχή να τονισθεί ότι δεν υπάρχει ζυγαριά που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ίδια για όλες τις περιπτώσεις που θα παρουσιασθούν σε ένα χημικό εργαστήριο. Κι αυτό, γιατί ανάλογα με το βάρος που πρέπει να ζυγισθεί χρησιμοποιείται ζυγαριά ικανή να το ζυγίσει (σηκώσει). Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι, όσο μεγαλύτερο βάρος μπορεί να ζυγίσει μια ζυγαριά τόσο μικρότερη είναι η ακρίβειά της (Πίνακας 5.1.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1.1.
Κατηγορίες ζυγαριών χημικών εργαστηρίων

α/α	Κατηγορία	Ικανότητα ζυγίσματος		Ακρίβεια ζυγίσματος
		από	έως	σε g
1	Κοινή ζυγαριά	2 kg	5 kg	0.1 ως 0.5
2	Ημιαναλυτική (φαρμακευτική) ζυγαριά	100 g	200 g	0.003 ως 0.2
3	Χημική ή αναλυτική ζυγαριά (μακροζυγός)	150 g	200 g	0.0001
4	Χημικός ημιμικροζυγός	50 g	100 g	0.00001
5	Χημικός μικροζυγός	10 g	20 g	0.000001

5.2 Κατηγορίες ζυγαριών.

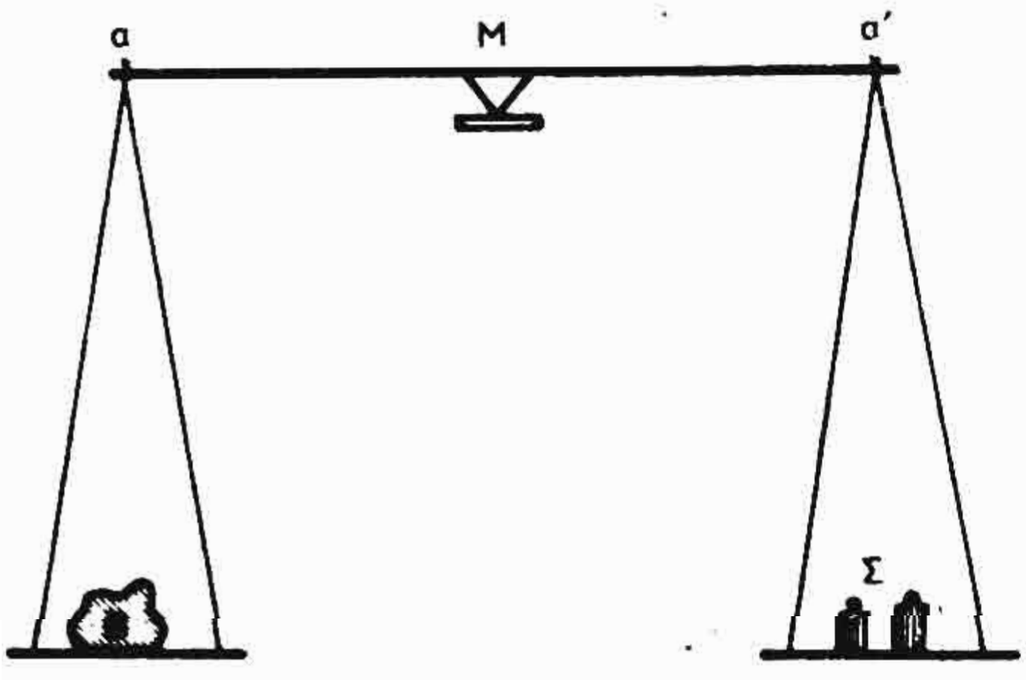
Τα βάρη, που ζυγίζονται συνήθως στα χημικά εργαστήρια, κυμαίνονται από λίγα mg ως λίγα kg. Στον Πίνακα 5.1.1 αναφέρονται οι κατηγορίες ζυγαριών που

χρησιμοποιούνται, το μέγιστο βάρος που μπορεί να ζυγίσει κάθε κατηγορία και η ακρίβεια της κάθε ζυγαριάς.

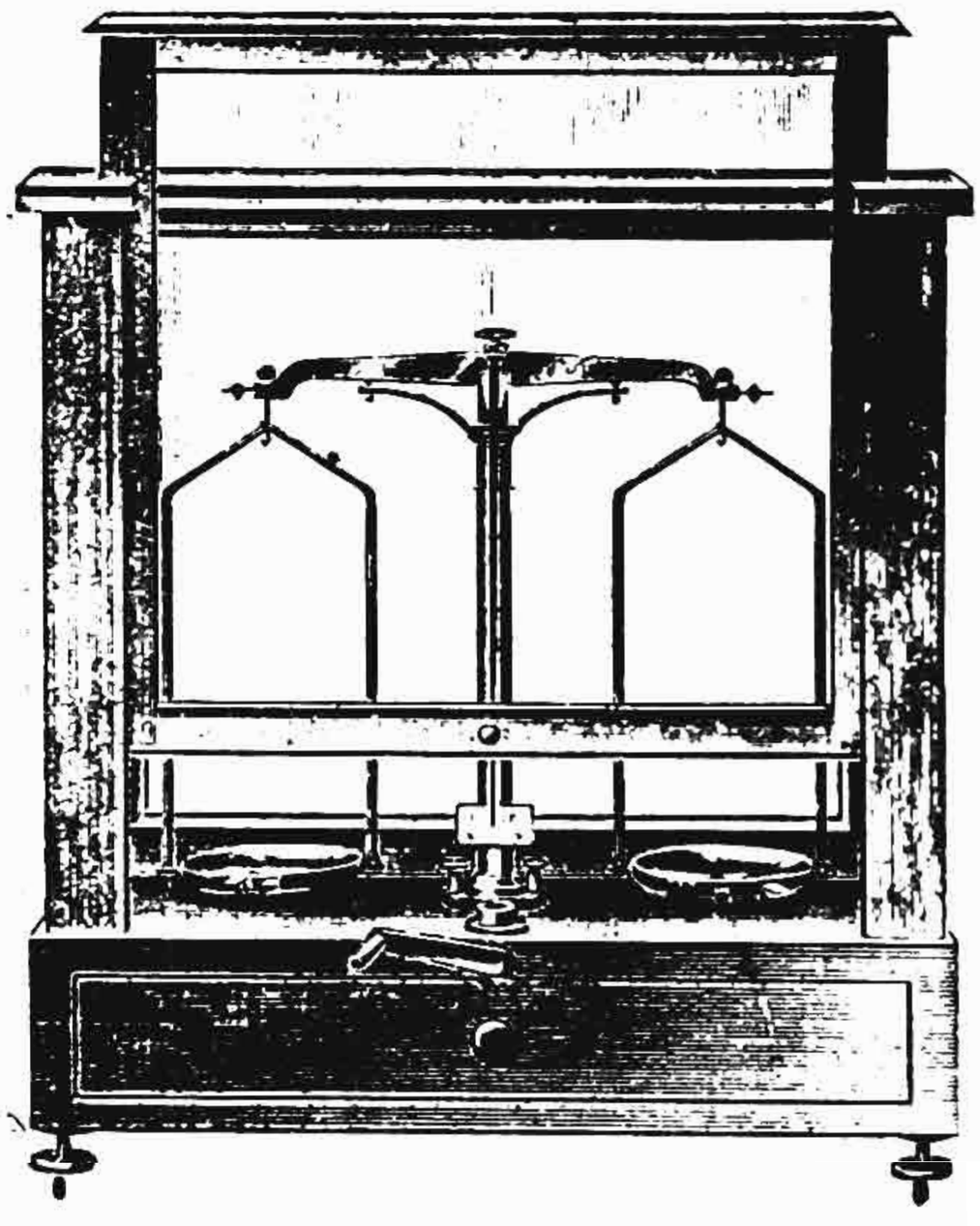
Στα περισσότερα χημικά εργαστήρια είναι απαραίτητο να υπάρχει μια τουλάχιστον ζυγαριά απ' τις κατηγορίες 1, 2 και 3. Οι ζυγαριές των άλλων κατηγοριών χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις και απαιτούν μεγάλη φροντίδα για την καλή λειτουργία τους, ιδίως οι μικροζυγοί, οι οποίοι πρέπει να τοποθετούνται σε ειδικές αίθουσες με σταθερή θερμοκρασία και υγρασία. Πρέπει ακόμα να τονισθεί ότι, εκτός από ορισμένους τύπους μικροζυγών, οι ζυγαριές των άλλων κατηγοριών βασίζονται στην εφαρμογή του μοχλού που είναι γνωστός από τη Φυσική. Έτσι στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμόζεται η εξής σχέση ισορροπίας:

Έστω ράβδος αα' που μπορεί να αιωρείται κατά το μέσο της Μ (σχ. 5.2). Στις δύο άκρες της κρεμάμε από ένα ισοβαρή δίσκο· στον ένα δίσκο υπάρχει ένα αντικείμενο βάρους Β, ενώ, στον άλλο σταθμά Σ. Για να ισορροπήσει η ράβδος (φάλαγγα) αα' σε οριζόντια θέση, πρέπει τα σταθμά Σ να έχουν το ίδιο βάρος με το αντικείμενο Β.

Σημείωση. Ουσιαστικά με τον τρόπο αυτόν προσδιορίζεται η μάζα Μ του σώματος Β. Γιατί από τις σχέσεις $B = Mg$ και $\Sigma = mg$ (όπου m η μάζα των σταθμών και g η επιτάχυνση της βαρύτητας) προκύπτει ότι $M = m$, οπότε για την περίπτωση αυτή το βάρος και η μάζα εκφράζονται με τον ίδιο αριθμό.



Σχ. 5.2.



Σχ. 5.3.
Συνηθισμένη φαρμακευτική ζυγαριά.

5.3 Ημιαναλυτική (φαρμακευτική) ζυγαριά.

Η ζυγαριά αυτή χρησιμοποιείται όταν η ακρίβεια του ζυγίσματος δεν χρειάζεται να είναι μεγαλύτερη από 0.001 g που είναι αρκετή για πολλές εργασίες.

Χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι φαρμακευτικών ζυγαριών από τους πιο απλούς με δύο δίσκους (σχ. 5.3), μέχρι τους πιο σύνθετους. Αυτοί οι σύνθετοι δεν έχουν μεγαλύτερη ακρίβεια, αλλά πλεονεκτούν στο ότι το ζύγισμα είναι πιο εύκολο, γιατί γίνεται χωρίς σταθμά και η ένδειξη του βάρους διαβάζεται πάνω σε μικρή

γυάλινη επιφάνεια όπου προβάλλεται. Από την άλλη πλευρά όμως η τιμή αυτών των ζυγαριών είναι μεγαλύτερη.

Οι όροι που είναι απαραίτητοι για να επιτύχομε ακρίβεια στο ζύγισμα πρέπει να τηρούνται με μεγάλη σχολαστικότητα σε όλες τις ζυγαριές· οι όροι αυτοί αναφέρονται λεπτομερώς στην περιγραφή και τη χρήση της κυριότερης για τα χημικά εργαστήρια αναλυτικής ζυγαριάς (παράγρ. 5.4).

5.4 Αναλυτική ζυγαριά.

Με τη ζυγαριά αυτή μπορούμε να ζυγίσομε σώματα βάρους μέχρι 150-200 g με προσέγγιση 1/10 mg (0,0001 g). Η λειτουργία της βασίζεται στην αρχή του μοχλού που αναφέραμε προηγουμένως (παράγρ. 5.2).

α) Λειτουργία και χρησιμοποίηση της αναλυτικής ζυγαριάς.

Για να έχει η αναλυτική ζυγαριά μεγάλη ευαισθησία, δηλαδή για να αποκλίνει η φάλαγγά της από την οριζόντια θέση, ακόμη κι αν τοποθετήσομε ελάχιστο βάρος πρέπει να τηρούνται οι εξής συνθήκες:

1) Το κινούμενο σύστημα του ζυγού να είναι όσο γίνεται ελαφρότερο.

2) Το κέντρο βάρους του να είναι όσο γίνεται πλησιέστερα στο σημείο εξαρτήσεως της φάλαγγας.

3) Το μήκος των μοχλοβραχιόνων της φάλαγγας να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερο.

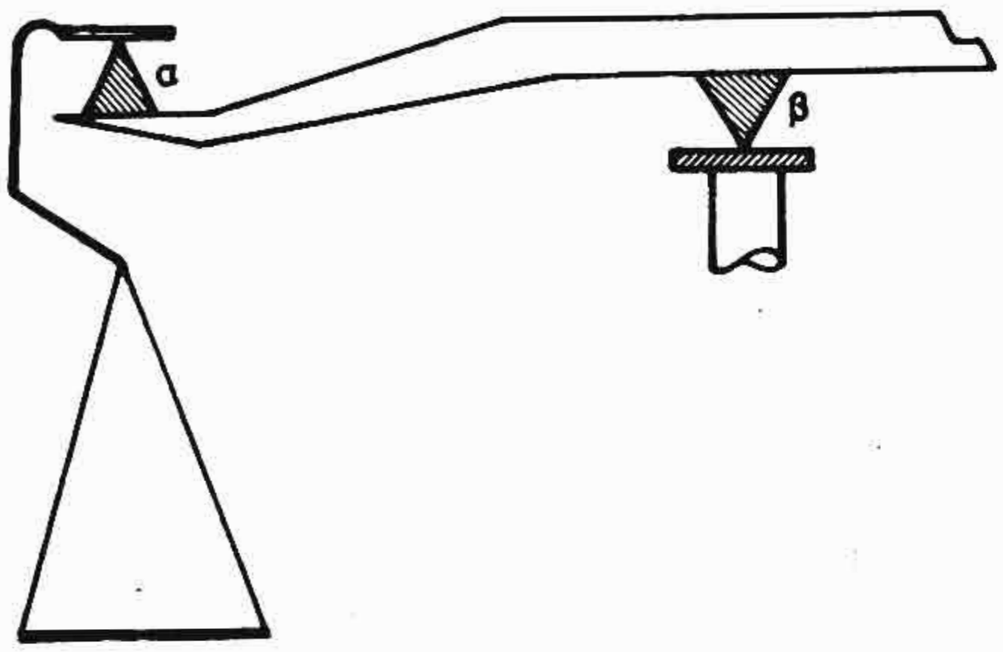
4) Η τριβή των διαφόρων σημείων εξαρτήσεως να είναι η πιο μικρή που μπορεί να γίνει.

Γι' αυτό οι φάλαγγες κατασκευάζονται από ειδικό υλικό και με κατάλληλο σχήμα, ώστε παρά τη λεπτότητα και το μήκος τους να παρουσιάζουν ελαφρότητα και ακαμψία κατά τη φόρτιση της ζυγαριάς με το σώμα που θα ζυγίσομε και τα σταθμά. Εξ άλλου και τα σημεία ταλαντώσεως και στηρίξεως της φάλαγγας και των δίσκων α,β,γ (σχ. 5.4α και 5.4β) κατασκευάζονται με πρίσματα από σκληρό χάλυβα ή από αχάτη τριγωνικής τομής. Η οξεία ακμή κάθε πρίσματος εφάπτεται σε επίπεδη και εντελώς λεία επιφάνεια από υλικό ανάλογο με το υλικό του πρίσματος.

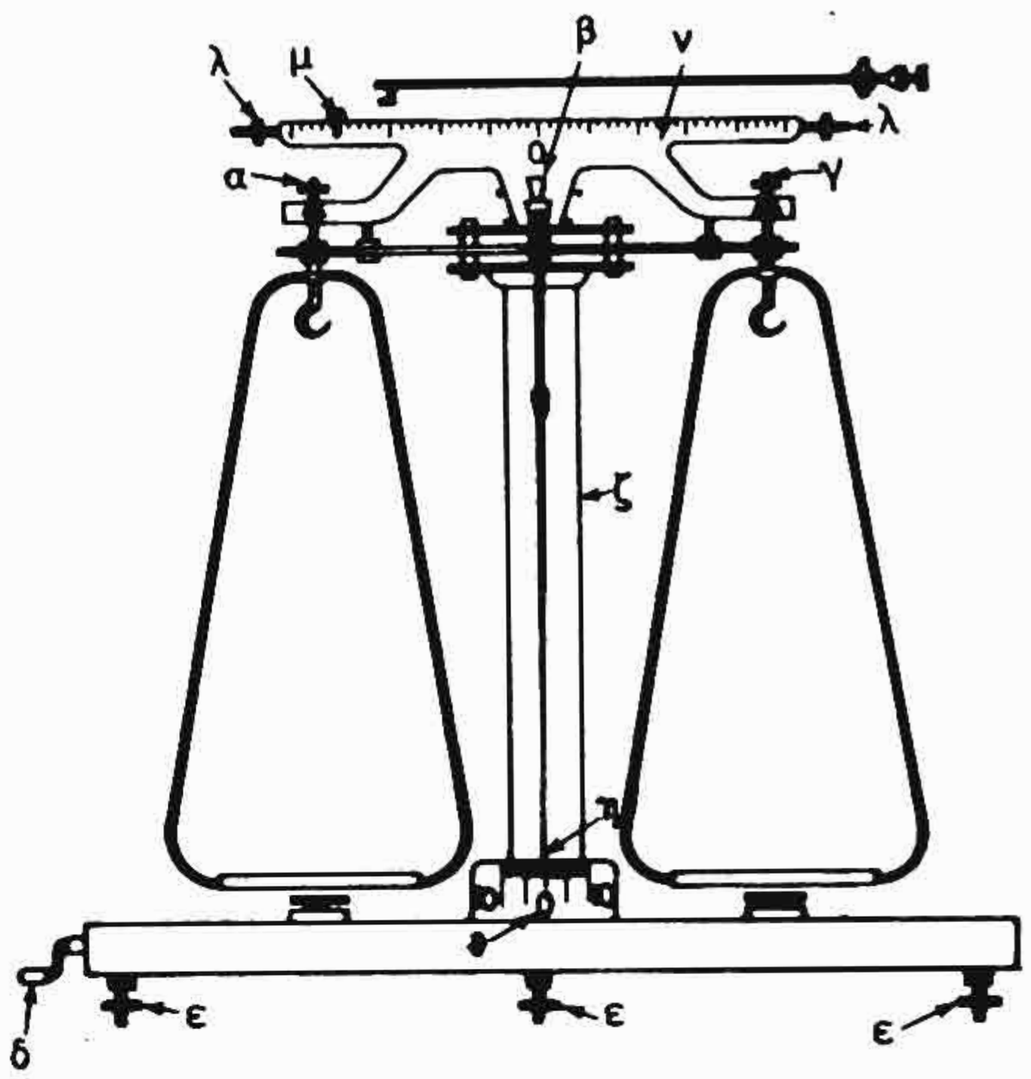
Για να μην φθείρονται οι ακμές των πρισμάτων, πράγμα που θα απορρύθμιζε τη ζυγαριά, υπάρχει ειδικός μοχλός, με τον οποίο ακινητοποιείται η φάλαγγα και όλο το σύστημα του ζυγού που αιωρείται. Μ' αυτόν τον τρόπο μπορούμε να επιτρέπομε τη λειτουργία της ζυγαριάς, δηλαδή την αιώρησή της, μόνο μετά την τοποθέτηση των σταθμών και του αντικείμενου που θέλομε να ζυγίσομε, ενώ τον άλλο χρόνο η φάλαγγα δεν μπορεί να ταλαντωθεί. Στο σχήμα 5.4β στη βάση του ζυγού υπάρχει η λαβή δ, η οποία κινεί το μοχλό, οπότε διακόπτεται η επαφή των ακμών των πρισμάτων α,β,γ με τις επίπεδες επιφάνειες περιστροφής τους.

Για να προστατεύεται ολόκληρη η ζυγαριά από υγρασία, ρεύμα αέρα κατά το ζύγισμα και τις μεταβολές της θερμοκρασίας, είναι τοποθετημένη μέσα γυάλινο πλαίσιο με θυρίδες (σχ. 5.4γ).

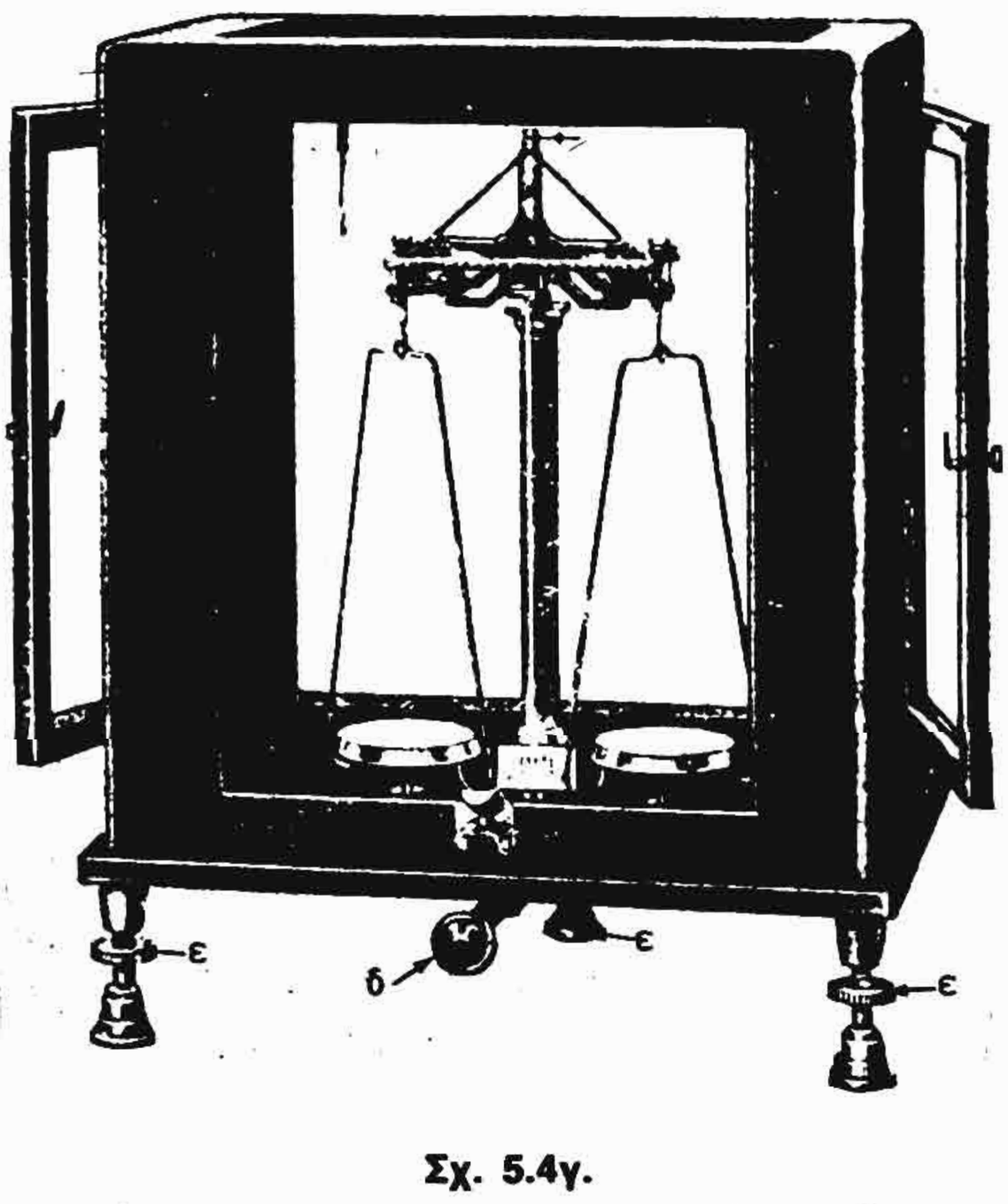
Στη βάση της ζυγαριάς υπάρχουν τρεις κανονιστικοί κοχλίες ε (σχ. 5.4β και 5.4γ), με τους οποίους ρυθμίζομε τη θέση της ώστε να είναι οριζόντια. Για να ελέγχομε την οριζοντιότητα της ζυγαριάς υπάρχει νήμα στάθμης πίσω από το



Σχ. 5.4α.
Σχηματική παράσταση αναρτήσεως φάλαγγας αναλυτικής ζυγαριάς.



Σχ. 5.4β.
Μηχανισμός συνηθισμένης αναλυτικής ζυγαριάς.



Σχ. 5.4γ.
Συνηθισμένος απλός αναλυτικός ζυγός.

κατακόρυφο στήριγμα της φάλαγγας (σχ. 5.4β) ή υδροστατική στάθμη προσαρμοσμένη στη βάση της ζυγαριάς είτε και σ' άλλο σημείο.

Η ζυγαριά τοποθετείται πάνω σε σταθερή οριζόντια επιφάνεια, συνήθως σε ιδιαίτερη μικρή αίθουσα, δίπλα στο κυρίως χημικό εργαστήριο, χωρίς υγρασία και

επιβλαβείς ατμούς. Μεγάλη σημασία για την καλή λειτουργία της ζυγαριάς,δηλαδή για το σωστό ζύγισμα, έχει η σταθερότητα της επιφάνειας πάνω στην οποία είναι τοποθετημένη. Γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται εντοιχισμένες πλάκες από μάρμαρο ή φορμάϊκα. Ο ασφαλέστερος όμως τρόπος είναι η χρησιμοποίηση τραπεζιών σχήματος Π που τα πόδια τους στηρίζονται μέσα σε δοχεία με άμμο. Έτσι οποιοσδήποτε κραδασμός του δαπέδου σβήνει (δεν μεταδίδεται) και έτσι δεν επηρεάζει καθόλου τη ζυγαριά.

Άλλη επίσης απαραίτητη συνθήκη για την καλή λειτουργία της ζυγαριάς είναι η διατήρηση σ' αυτήν ατμόσφαιρας χωρίς υγρασία. Αυτό το επιτυγχάνομε τοποθετώντας μέσα στο γυάλινο πλαίσιο μικρά δοχεία με κατάλληλο ξηραντικό μέσο. Συνήθως χρησιμοποιείται άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο είτε πηκτή πυριτικού οξέος (silica-gel)[1] με δείκτη υγρασίας [παράγρ. 8.3(α)].

Τα σώματα, που θέλομε να ζυγίσομε τα τοποθετούμε ***πάντοτε*** στον αριστερό δίσκο του ζυγού και τα σταθμά στο δεξιό. ***Ποτέ*** ένα σώμα δεν τοποθετείται κατ' ευθείαν στο δίσκο, αλλά πάντοτε πάνω σε κάποιον υποδοχέα, όπως γυαλί ρολογιού (σχ. 2.1ζ), λεμβίο ζυγίσεως (σχ. 5.4δ) ή και φιαλίδιο ζυγίσεως (σχ. 2.1ιβ). Ακόμη ως υποδοχείς σωμάτων για ζύγισμα χρησιμοποιούνται ειδικά ελαφρά κυκλικά τεμάχια είτε από πλαστική ύλη, είτε από ειδικό αδιάβροχο χαρτί.

Οι υποδοχείς αυτοί ζυγίζονται πρώτα άδειοι και κατόπιν μαζύ με το σώμα· ύστερα αφαιρούμε το βάρος του υποδοχέα και βρίσκομε το ακριβές βάρος του σώματος.

Είναι όμως απαραίτητο τα σώματα, που θα ζυγισθούν,να είναι απολύτως ξηρά, γιατί διαφορετικά λόγω της ξηρής ατμόσφαιρας του ζυγού, θα χάνουν συνεχώς την υγρασία τους, με αποτέλεσμα το βάρος τους συνεχώς να ελαττώνεται και να μην μπορούμε να βρούμε το ακριβές βάρος τους. Γι' αυτό σώματα με υγρασία (ή και υγρά) ζυγίζονται απαραίτητα μέσα σε ξηρά φιαλίδια ζυγίσεως κλεισμένα που τα έχομε ζυγίσει από πριν (σχ. 2.1ιβ)[2].

Η ζυγαριά πρέπει να προφυλάσσεται επιμελώς από απότομες κρούσεις και να χρησιμοποιείται με ήρεμες και όχι απότομες κινήσεις, για να μην απορρυθμίζεται.

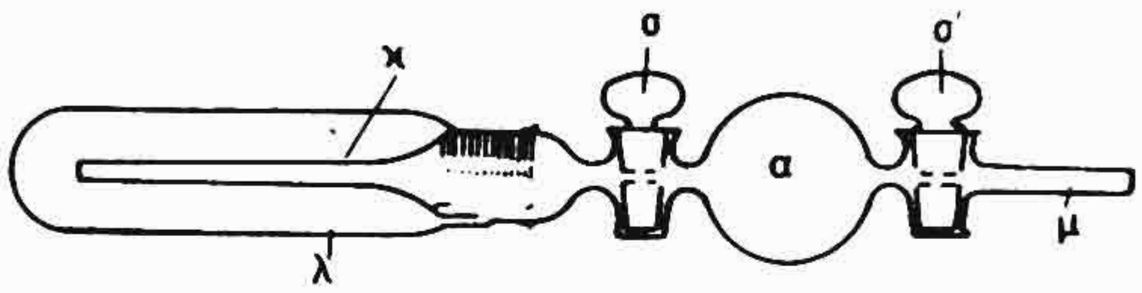
---

1. Όταν το χλωριούχο ασβέστιο με την απορρόφηση υγρασίας διαρρεύσει, πρέπει να αντικατασταθεί. Επίσης, όταν ο κυανός δείκτης υγρασίας (αν χρησιμοποιείται το Silica-gel) γίνει ρόδινος (σημείο κορεσμού του υλικού με υγρασία), πρέπει να αναγεννηθεί, όπως περιγράφεται στην παράγρ. 8.3(α).
2. Ειδικότερα για υγρά και ιδίως όταν αυτά είναι διαβρωτικά, χρησιμοποιούνται ειδικές μικρές συσκευές, όπως η του σχήματος 5.4ε. Αφαιρούμε τον προστατευτικό σωλήνα λ, βυθίζομε το άκρο κ της συσκευής στο διαβρωτικό υγρό, ανοίγομε τις στρόφιγγες σσ', οπότε αναρροφάται διά του μ στην κεντρική κοιλότητα α ποσότητα από το υγρό που θα ζυγίσομε. Η αναρρόφηση επιτυγχάνεται με την προσαρμογή στο κ ελαστικού απίου. Κλείνομε τις στρόφιγγες σσ', αφαιρούμε το ελαστικό άπιο, προσαρμόζομε τον προστατευτικό σωλήνα λ και ζυγίζομε τη συσκευή μαζύ με το υγρό.
Κατόπιν αφαιρούμε το σωλήνα λ, φέρομε τη συσκευή πάνω από ένα ποτήρι ζέσεως, ανοίγομε τις στρόφιγγες σσ', οπότε εκρέει από το κ το υγρό που αναρροφήθηκε. Κλείνομε πάλι τις στρόφιγγες σσ', προσαρμόζομε το σωλήνα λ και ζυγίζομε ξανά τη συσκευή. Η διαφορά των δύο ζυγίσεων ισούται με το βάρος του υγρού.



Σχ. 5.4δ.

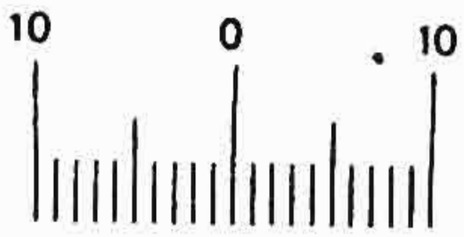
Λεμβίο ζυγίσεως από γυαλί ή πορσελάνη.



Σχ. 5.4ε.

Επίσης πρέπει να διατηρείται απόλυτα καθαρή.

Πριν από κάθε ζύγισμα γίνεται έλεγχος της ισορροπίας του όλου συστήματος του ζυγού[1] ως εξής: Ελευθερώνομε το κινητό σύστημά του με το μοχλό δ (σχ. 5.4β και 5.4γ) και αφήνομε τη φάλαγγα να αιωρείται. Κατά την αιώρηση της φάλαγγας, παρακολουθούμε την ταλάντωση του δείκτη η, ο οποίος είναι σταθερά συνδεμένος με τη φάλαγγα και κινείται μπροστά από την κλίμακα θ, η οποία στη μέση της έχει το 0 και δεξιά κι αριστερά από 10 υποδιαιρέσεις (σχ. 5.4στ). Ο ζυγός βρίσκεται σε ισορροπία όταν η φάλαγγα και ο δείκτης εκτελούν κίνηση που σβήνει ομαλά. Για να



Σχ. 5.4στ.

βεβαιωθούμε παρατηρούμε τρεις διαδοχικές αποκλίσεις του δείκτη πάνω στην κλίμακα θ (σχ. 5.4β). Για να υπάρχει ισορροπία, πρέπει το ημιάθροισμα της 1ης και 3ης αποκλίσεως του δείκτη να ισούται με τη 2η απόκλιση· π.χ. αν οι διαδοχικές αποκλίσεις είναι 7, 6 και 5 ή 7, 6 1/2 και 6 θα είναι:

Για το 1ο παράδειγμα το ημιάθροισμα της 1ης και 3ης αποκλίσεως:

$$\frac{7 + 5}{2} = 6 \text{ ίσο προς την 2η απόκλιση}$$

Ομοίως και για το 2ο παράδειγμα: $\frac{7 + 6}{2} = 6\ 1/2$.

Αν όμως κατά τον έλεγχο δεν διαπιστωθεί ισορροπία, σημαίνει ότι προς την

---

1. Πρέπει να τονισθεί ότι τόσο ο έλεγχος της ισορροπίας του ζυγού όσο και το ζύγισμα πρέπει να πραγματοποιηθούν με το γυάλινο πλαίσιό τους τελείως κλειστό, γιατί και το ελάχιστο ρεύμα αέρα επηρεάζει πάρα πολύ την ισορροπία του.

πλευρά της μικρότερης αποκλίσεως το σύστημα είναι βαρύτερο από το σύστημα της άλλης πλευράς. Τότε με κατάλληλη μικρή περιστροφή ενός κοχλία λ απ' αυτούς που βρίσκονται στη φάλαγγα (σχ. 5.4β), προστίθεται ή αφαιρείται βάρος καθώς ο κοχλίας μετατοπίζεται προς τη μια πλευρά της φάλαγγας, έως ότου επιτευχθεί η ισορροπία.

Μετά τον έλεγχο της ισορροπίας τοποθετούμε το σώμα που θέλομε να ζυγίσομε στον αριστερό δίσκο και τα σταθμά στο δεξιό διαδοχικά από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο. Μετά από κάθε προσθήκη σταθμών ελευθερώνομε τη φάλαγγα με το μοχλό δ για να εξακριβώσομε αν χρειάζεται να προσθέσομε κι άλλα σταθμά ή να αφαιρέσομε, έως ότου τα σταθμά του δίσκου αντιστοιχούν προς το βάρος (σε γραμμάρια, δέκατα και εκατοστά) του ζυγιζόμενου σώματος[1].

Η τοποθέτηση και αφαίρεση των σταθμών στη ζυγαριά γίνεται πάντοτε με τη λαβίδα που περιέχει κάθε κουτί σταθμών, ως επίσης με ειδική λαβίδα των αντικειμένων που είναι για ζύγισμα.

Με τον τρόπο αυτό καθορίζεται ότι το βάρος του σώματος είναι βαρύτερο από τα σταθμά του δίσκου, όχι όμως περισσότερο από 0,01 g γιατί διαφορετικά θα τοποθετούσαμε και άλλα σταθμά.

Για να βρούμε το ακριβές βάρος του σώματος χρησιμοποιούμε κατόπιν τον ***ιππέα*** μ (σχ. 5.4β) που αποτελείται από σύρμα πλατίνας βάρους ακριβώς 0,01 g. Ο ιππέας μπορεί με το μοχλό ν να μετακινηθεί και να τοποθετηθεί σε οποιοδήποτε σημείο της φάλαγγας. Έτσι, αν τοποθετηθεί σε σημείο ακριβώς πάνω από το σημείο στηρίξεως του πρίσματος γ, προστίθεται στα σταθμά βάρος ακριβώς 0,01 g, ενώ αν τοποθετηθεί στο μέσο της μεταξύ β και γ αποστάσεως, προστίθεται στα σταθμά το 1/2 του προηγούμενου βάρους, δηλαδή 0,0050 g κ.ο.κ.

Μετακινούμε λοιπόν τον ιππέα πάνω στη φάλαγγα, μέχρις ότου ο ζυγός ισορροπήσει (έλεγχος με τις αποκλίσεις του δείκτη). Το ακριβές βάρος, το οποίο τότε προστίθεται στα σταθμά με τον ιππέα, βρίσκεται εύκολα από τη θέση του πάνω στη φάλαγγα, δεδομένου ότι η φάλαγγα είναι υποδιαιρεμένη μεταξύ β και γ (σχ. 5.4β) σε 100 ίσα μέρη, ώστε αν π.χ. ο ιππέας βρίσκεται στην εικονιζόμενη θέση (σχ. 5.4ζ), τότε σύμφωνα με όσα είπαμε πρέπει να προστεθούν σταθμά του δίσκου 0,0036 g.

---

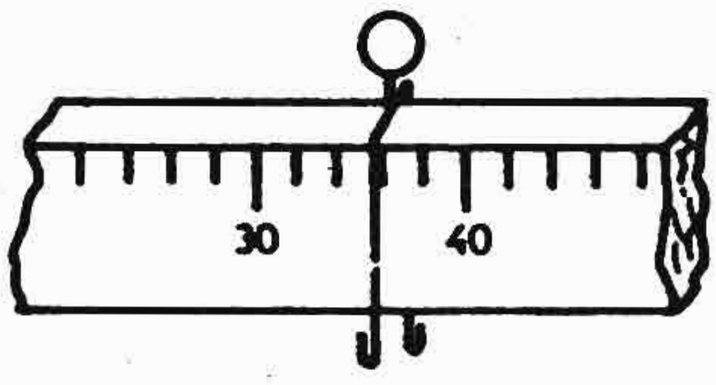
1. Το ζύγισμα διευκολύνεται πάρα πολύ όταν το σώμα ζυγισθεί ιδιαίτερα σε φαρμακευτικό ζυγό (όπου το ζύγισμα με ακρίβεια εκατοστού του γραμμαρίου γίνεται γρήγορα,και έτσι τοποθετούμε τα αντίστοιχα σταθμά κατευθείαν στον αναλυτικό ζυγό.
Πρέπει να σημειωθεί ότι η τοποθέτηση σταθμών του ίδιου βάρους περισσοτέρων από ένα (π.χ. 2 τεμάχια των 10 g) στον ίδιο δίσκο πρέπει να γίνει με ***καθορισμένη σειρά*** και με την ίδια σειρά να ξανατοποθετούνται στην ίδια το καθένα θέση του κουτιού. Έτσι αποφεύγονται σφάλματα κατά το ζύγισμα ενός αντικειμένου σε δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους, όταν χρησιμοποιηθούν την πρώτη φορά το ένα από τα 2 όμοια σταθμά και την άλλη φορά το άλλο, γιατί μπορεί αυτά τα 2 να παρουσιάζουν μικρή διαφορά βάρους μεταξύ τους. Αν όμως χρησιμοποιηθεί και τις δύο φορές το ίδιο σταθμό το σφάλμα αναιρείται, γιατί τελικά ενδιαφέρει σχεδόν πάντοτε όχι το βάρος του σώματος, έστω ενός χωνευτηρίου κενού, που θα καθορισθεί με το πρώτο ζύγισμα; αλλά της ουσίας, που θα τοποθετηθεί μέσα στο χωνευτήριο και θα υπολογισθεί από τη διαφορά του πρώτου ζυγίσματος από το δεύτερο του ίδιου χωνευτηρίου μαζύ με την ουσία που θα περιέχει.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

Έτσι το ακριβές βάρος του σώματος αυτού θα το βρούμε αν προσθέσομε το 0,0036 στα σταθμά του δίσκου[1].

Π.χ. αν για την ισορροπία απαιτούνται τα εξής σταθμά:

1 των 10 g	αντίστοιχου	βάρους	10.00 g
1 των 2 g	»	»	2.00 g
1 των 1 g	»	»	1.00 g
1 των 0,50 g	»	»	0.50 g
2 των 0,20 g	»	»	0.40 g
1 των 0,05 g	»	»	0.05 g
1 των 0,01 g	»	»	0.01 g
Και ο ιππέας είναι τοποθετημένος			
όπως στὸ σχήμα 5.4ζ με αντίστοιχο βάρος			0.0036 g
τότε το σώμα θα έχει βάρος			
το άθροισμά τους, δηλαδή:			13.9636 g



Σχ. 5.4ζ.

β) Βελτιωμένοι τύποι αναλυτικών ζυγών.

Επειδή για την επίτευξη ισορροπίας της ζυγαριάς χρειάζεται κάποιος χρόνος σε κάθε ζύγισμα (3′ ως 4′ απασχόληση ἐνός πεπειραμένου), οι διάφοροι κατασκευαστές ζυγών επιδιώκουν με διάφορες τροποποιήσεις ή και συμπληρώσεις του βασικού αναλυτικού ζυγού, να συντομεύσουν όσο γίνεται περισσότερο το χρόνο του ζυγίσματος. Βέβαια έτσι επιβαρύνεται η τιμή των ζυγών, η ακρίβειά τους όμως (0.0001 g) παραμένει η ίδια.

Παρακάτω αναφέρονται τύποι ζυγών με τις κυριότερες βελτιώσεις.

Ζυγοί με συστήματα αποσβέσεως ταλαντώσεων.

Οι ζυγοί αυτοί έχουν σε κάθε άκρο της φάλαγγας, πάνω από τους δίσκους, αναρτημένους ελαφρούς κενούς μεταλλικούς κύλινδρους, χωρίς την κάτω βάση. Κάθε κύλινδρος βυθίζεται σε άλλο κύλινδρο με λίγο μεγαλύτερη διάμετρο, που είναι ανοικτός μόνο στην επάνω βάση και προσαρμοσμένος σταθερά στο κατακόρυφο στήριγμα της φάλαγγας (σχ. 5.4η).

Όταν ελευθερωθεί η φάλαγγα και αιωρείται, κάθε αναρτημένος κύλινδρος

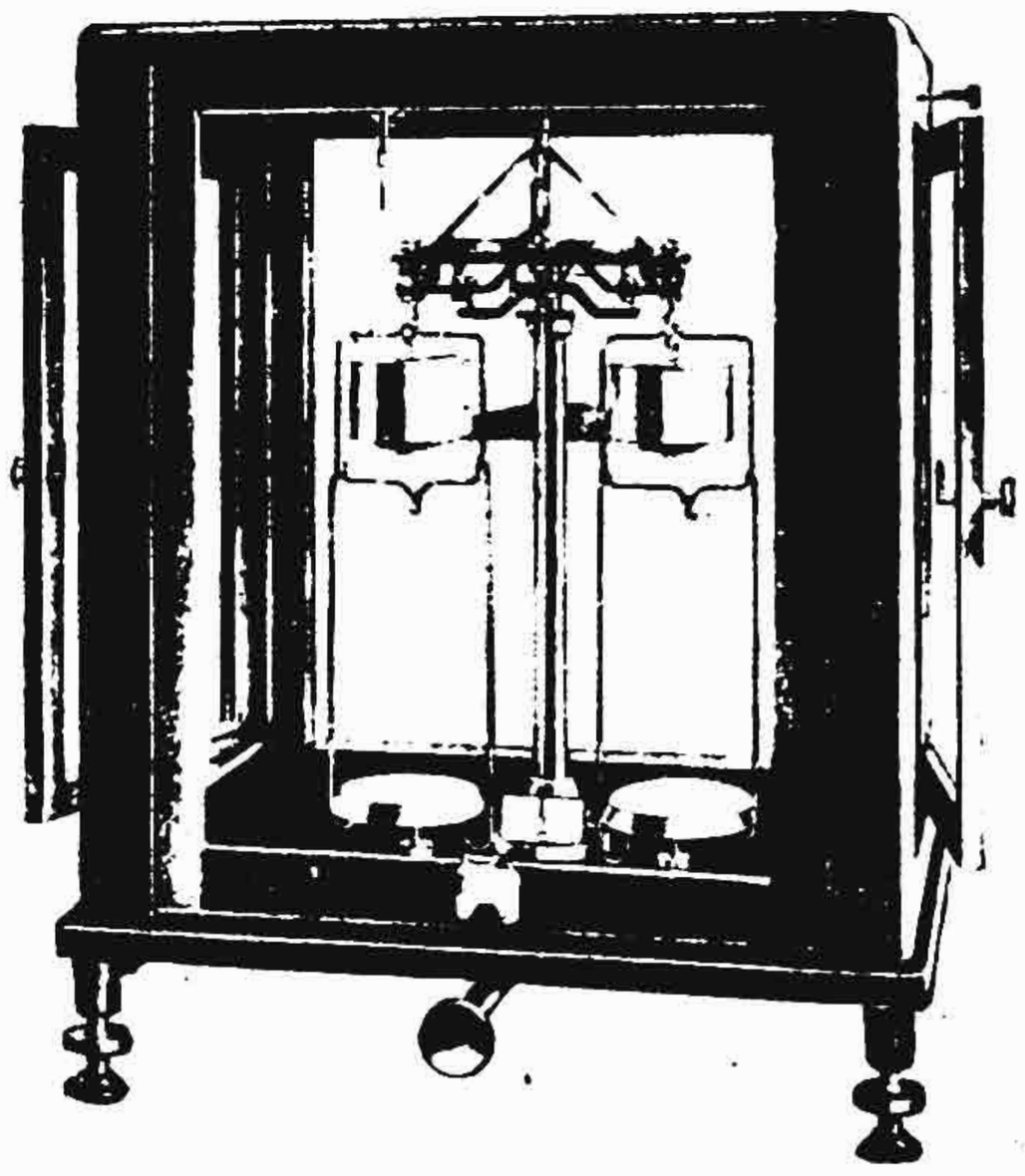
---

1. Για να αποφύγομε το σφάλμα, υπολογίζομε το βάρος των σταθμών του δίσκου δύο φορές με διαφορετικό τρόπο κάθε φορά: Πρώτα το υπολογίζομε από τα σταθμά που λείπουν από το κουτί τους (συνήθως, κάτω από τη θέση κάθε σταθμού στο κουτί αναγράφεται το βάρος του, όπως αναγράφεται και πάνω σε κάθε σταθμό). Το αποτέλεσμα το γράφομε στο σχετικό τετράδιο ζυγίσεων. Μετράμε κατόπιν τα σταθμά του δίσκου και ελέγχομε αν τα δύο αποτελέσματα είναι ίδια.

ολισθαίνει[1] μέσα στον σταθερό, χωρίς να εφάπτονται, οπότε λόγω της αντιστάσεως του αέρα στην ολίσθηση αυτή, παύει η ταλάντωση της φάλαγγας.

Στους ζυγούς αυτούς δεν χρησιμοποιείται ιππέας, γιατί, όταν τοποθετηθούν όλα τα σταθμά που χρειάζονται, η φάλαγγα αποκλίνει από την οριζόντια θέση· η απόκλιση δε αυτή είναι ανάλογη με τη διαφορά του βάρους μεταξύ των σταθμών και του σώματος. Ο δείκτης, ο οποίος είναι συνδεμένος σταθερά με τη φάλαγγα, αποκλίνει και αυτός πάνω στη βαθμολογημένη κλίμακα κατά την ίδια γωνία που αποκλίνει και η φάλαγγα, ανάλογη δηλαδή προς τη διαφορά βάρους μεταξύ των σταθμών και του σώματος.

Τη διαφορά αυτή τη διαβάζομε από τη θέση του δείκτη πάνω στην κλίμακα με φακό που έχει προσαρμοσθεί κατάλληλα. Με την κλίμακα αυτή μπορεί να ζυγισθεί μέγιστο βάρος 0.0100 g, κι έτσι καλύπτονται όλες οι σχετικές υποδιαιρέσεις, όπως στην περίπτωση του ιππέα.



Σχ. 5.4η.
Ζυγός με σύστημα αποσβέσεως ταλαντώσεων.

Κατά τα λοιπά, η τοποθέτηση των σταθμών γίνεται όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 5.4(α).

Ζυγοί ημιαυτόματης φορτίσεως.

Μία άλλη βελτίωση είναι η αυτόματη τοποθέτηση και αφαίρεση των σταθμών που ζυγίζουν λιγότερο από 1 γραμμάριο.

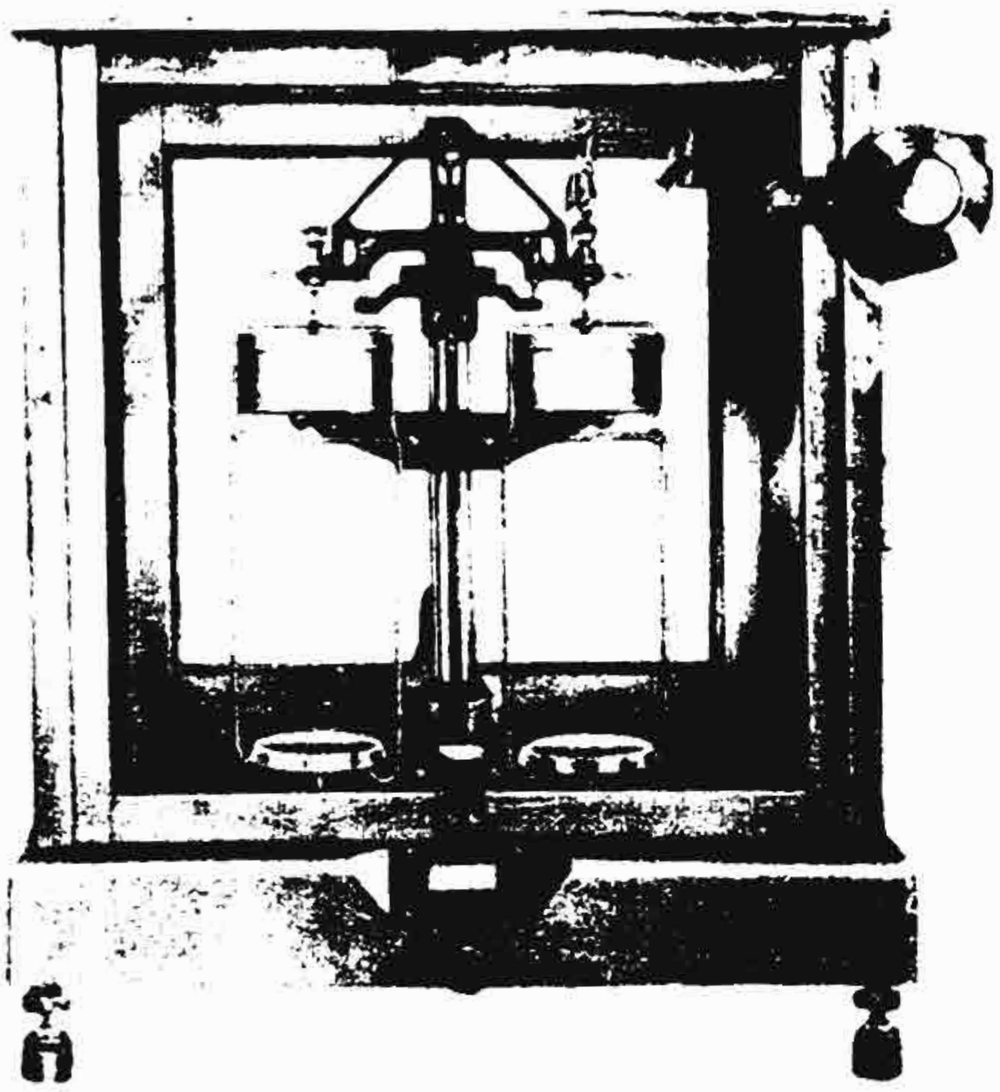
Τα σταθμά αυτά, με μορφή συρματίνων δακτυλίων, είναι αναρτημένα σε κατάλληλους μοχλούς πάνω από το άκρο της δεξιάς φάλαγγας της ζυγαριάς. Οι μοχλοί αυτοί καταλήγουν στο απ' έξω δεξιό μέρος του γυάλινου προστατευτικού

---

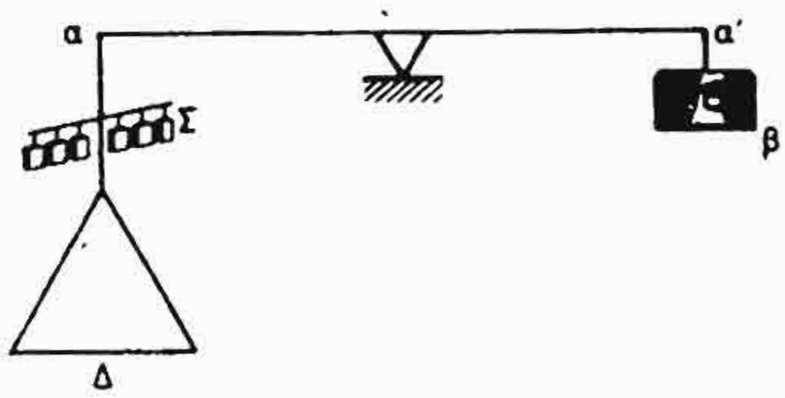
1. Ο ένας βυθίζεται μέσα, ενώ ο άλλος ανεβαίνει.

πλαισίου· από εκεί μπορούμε στρέφοντάς τους κατάλληλα να προσθέτομε (ή να αφαιρούμε) τα σταθμά αυτά πάνω σε στέλεχος προσαρμοσμένο ακριβώς στο άκρο της φάλαγγας (σχ. 5.4θ).

Τα άλλα σταθμά που ζυγίζουν ακέραια γραμμάρια τοποθετούνται και αφαιρούνται με το χέρι.



Σχ. 5.4θ.
Ζυγός ημιαυτόματης φορτίσεως.



Σχ. 5.4ι.

Αυτόματοι ζυγοί με ένα δίσκο.

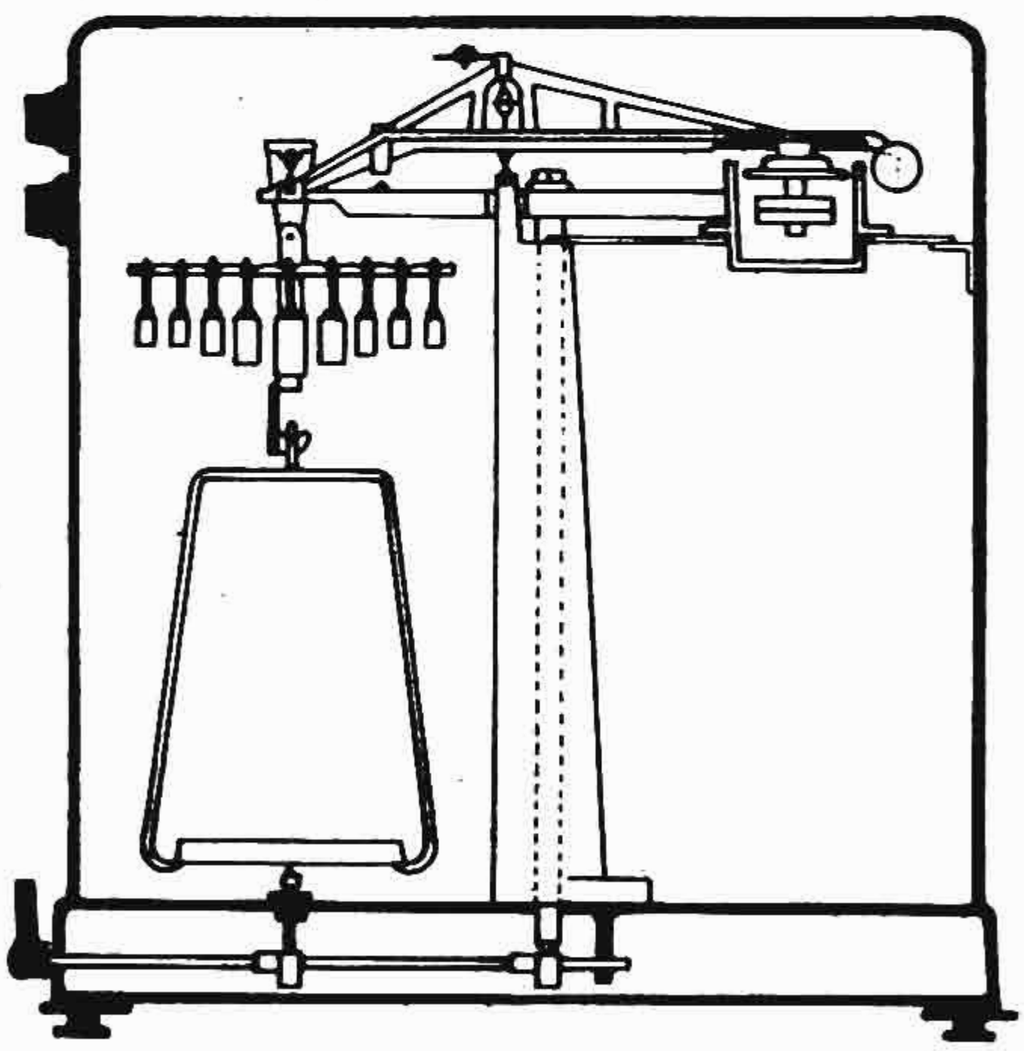
Στις ζυγαριές αυτές το ζύγισμα γίνεται πιο γρήγορα αλλά είναι ακριβότερες από τις άλλες. Η βασική αρχή λειτουργίας τους φαίνεται στο σχήμα 5.4ι. Από το ένα άκρο της φάλαγγας αα′ είναι αναρτημένος ο δίσκος Δ και πάνω απ' αυτόν σε ειδικο οριζόντιο στέλεχος όλα τα σταθμά Σ που χρησιμοποιούνται συνήθως στους αναλυτικούς ζυγούς. Από το άλλο άκρο α′ είναι αναρτημένο κυλινδρικό βάρος Β το *οποίο* ισορροπεί το δίσκο Δ, μαζύ με τα αναρτημένα σταθμά Σ. Το βάρος Β είναι δυνατόν να ολισθαίνει μέσα σε κοίλο κύλινδρο β, για την απόσβεση των αιωρήσεω''.

Αν στο δίσκο Δ τοποθετηθεί το σώμα που θέλομε να ζυγίσομε τότε για να επανέλθει η ισορροπία του ζυγού, πρέπει να αφαιρεθούν από τα αναρτημένα σταθμά τόσα όσο είναι το βάρος του σώματος. Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλους μοχλούς, που μπορούμε να τους χειριζόμαστε με κουμπιά τοποθετημένα στο μπροστινό μέρος του προστατευτικού πλαισίου του ζυγού όπου σημειώνονται τα σταθμά που αφαιρούμε για να ισορροπήσει η φάλαγγα κι έτσι υπολογίζομε το βάρος του σώματος. Τομή ενός αυτόματου αναλυτικού ζυγού φαίνεται στο σχήμα 5.4ια.

Δεν αναφέρομε εδώ συγκεκριμένες λεπτομέρειες ως προς την ακριβή θέση των μοχλών χειρισμού, των κοχλιών επαναφοράς της ισορροπίας του ζυγού αν διαταραχθεί κλπ., γιατί όλα αυτά διαφέρουν ως προς τη θέση τόσο σε ζυγούς

διαφόρων εργοστασίων κατασκευής όσο και σε διάφορους τύπους του ίδιου εργοστασίου. Πάντως κάθε ζυγός συνοδεύεται με σχετικές οδηγίες χρήσεως ως προς τις λεπτομέρειες αυτές[1].

Πρέπει όμως και πάλι να τονισθεί ότι όλες οι συνθήκες και οι άλλες προφυλάξεις, που αναγράφονται λεπτομερώς στην παράγραφο 5.4(α), όπως η αποφυγή κραδασμών, ο έλεγχος της ισορροπίας του ζυγού πριν από κάθε ζύγισμα, η διατήρηση ξηρής ατμόσφαιρας μέσα στο προστατευτικό πλαίσιο των ζυγών κλπ., είναι απαραίτητο να τηρούνται με μεγάλη σχολαστικότητα για όλους γενικώς τους τύπους των ζυγών. Κι αυτό γιατί η διαφορά μεταξύ του κλασσικού αναλυτικού ζυγού και των διαφόρων βελτιωμένων τύπων βρίσκεται μόνο στην τοποθέτηση και την αφαίρεση των σταθμών.



Σχ. 5.4ια.
Τομή αυτόματου ζυγού με ένα δίσκο.

5.5 Ασκήσεις ζυγίσεως.

Για να εξοικειωθούν οι ασκούμενοι με τη χρήση του ζυγού, πρέπει να ζυγισθούν διαδοχικά 8 ως 10 χημικά όργανα[2] από αυτά που χρησιμοποιούνται συνήθως για ζύγισμα όπως είναι γυαλιά ρολογιού με διάμετρο όχι μεγαλύτερη από τη διάμετρο του δίσκου του ζυγού, φιαλίδια ζυγίσεως, χωνευτήρια πορσελάνης με και χωρίς πώμα, μικρά κρυσταλλωτήρια, ποτήρια ζέσεως κλπ.

Τα όργανα αυτά πριν από το ζύγισμα πρέπει να είναι απολύτως καθαρά, ώστε να μην επικαθίσουν κατά το ζύγισμα ακαθαρσίες στο δίσκο του ζυγού, οι οποίες θα αλλάξουν και την

---

1. Νεώτερες αυτόματες ζυγαριές έχουν και άλλες ευκολίες κατά το ζύγισμα όπως π.χ. κατευθείαν ανάγνωση στο ζυγό του καθαρού βάρους του ζυγιζόμενου σώματος (αφού αφαιρέσομε το βάρος του σκεύους μέσα στο οποίο βρίσκεται το προς ζύγιση σώμα).
2. Ο αριθμός αυτός είναι απαραίτητος για κλασσικό αναλυτικό ζυγό. Για ζυγούς βελτιωμένου τύπου μπορεί να περιορισθεί σε 4 έως 5.

ισορροπία του, ακόμη δε πρέπει να είναι και ξηρά. Γι' αυτό όταν πλυθούν με αποσταγμένο νερό (παράγρ. 2.4) πρέπει να τοποθετηθούν σε ***πυριατήριο*** (παράγρ. 8.2) επί 1 ως 1 ½ ώρα και σε θερμοκρασία 105°C ως 110°C[1] και ύστερα τουλάχιστον επί 30′ για να ψυχθούν[2] μέσα σε ξηραντήρια (παράγρ. 8.3).

Κάθε ασκούμενος πρέπει να τηρεί ιδιαίτερο τετράδιο, μικρού σχετικά σχήματος, όπου θα αναγράφονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

5.6 Ειδικό βάρος των σωμάτων (Γενικά).

Όπως είναι γνωστό από τη Φυσική, ***πυκνότητα*** ενός σώματος είναι η μάζα, που περιέχεται στη μονάδα του όγκου του σώματος και ***ειδικό βάρος*** είναι το βάρος του σώματος που περιέχεται στη μονάδα του όγκου του.

Όταν η μάζα εκφράζεται σε γραμμάρια μάζας και το βάρος σε γραμμάρια βάρους, τότε η πυκνότητα και το ειδικό βάρος εκφράζονται με τον ίδιο αριθμό και επομένως οι όροι αυτοί χρησιμοποιούνται χωρίς διάκριση, προκειμένου περί υγρών και στερεών. Στα αέρια όμως, δεν πρέπει να συγχέεται η πυκνότητά τους με το ειδικό βάρος τους, γιατί η σύγκριση του βάρους τους γίνεται προς το βάρος ίσου όγκου αέρα.

Από αυτά είναι φανερό ότι, αν ο όγκος ενός σώματος, υγρού ή στερεού, που έχει βάρος Bg (γραμμάρια), είναι $V cm^3$, το ειδικό του βάρος ε.β. θα είναι:

$$\varepsilon.\beta = \frac{B}{V} \quad (\sigma\varepsilon\ g/cm^3) \qquad [\sigma\chi\acute{\varepsilon}\sigma\eta\ (1)]$$

Όπως δε το βάρος νερού ίσου όγκου προς το ανωτέρω σώμα, ήτοι $V cm^3$, είναι Vg, είναι δυνατο να υπολογίσομε το ε.β. του σώματος αυτού, με την ίδια σχέση (1), όπου αντί του όγκου V θα βάλομε το βάρος ίσου προς αυτόν όγκου νερού[3].

Το ε.β. των υγρών κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 2 g/cm^3, ενώ των στερεών μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο[4].

5.7 Προσδιορισμός ειδικού βάρους υγρών.

α) Με αραιόμετρα - πυκνόμετρα.

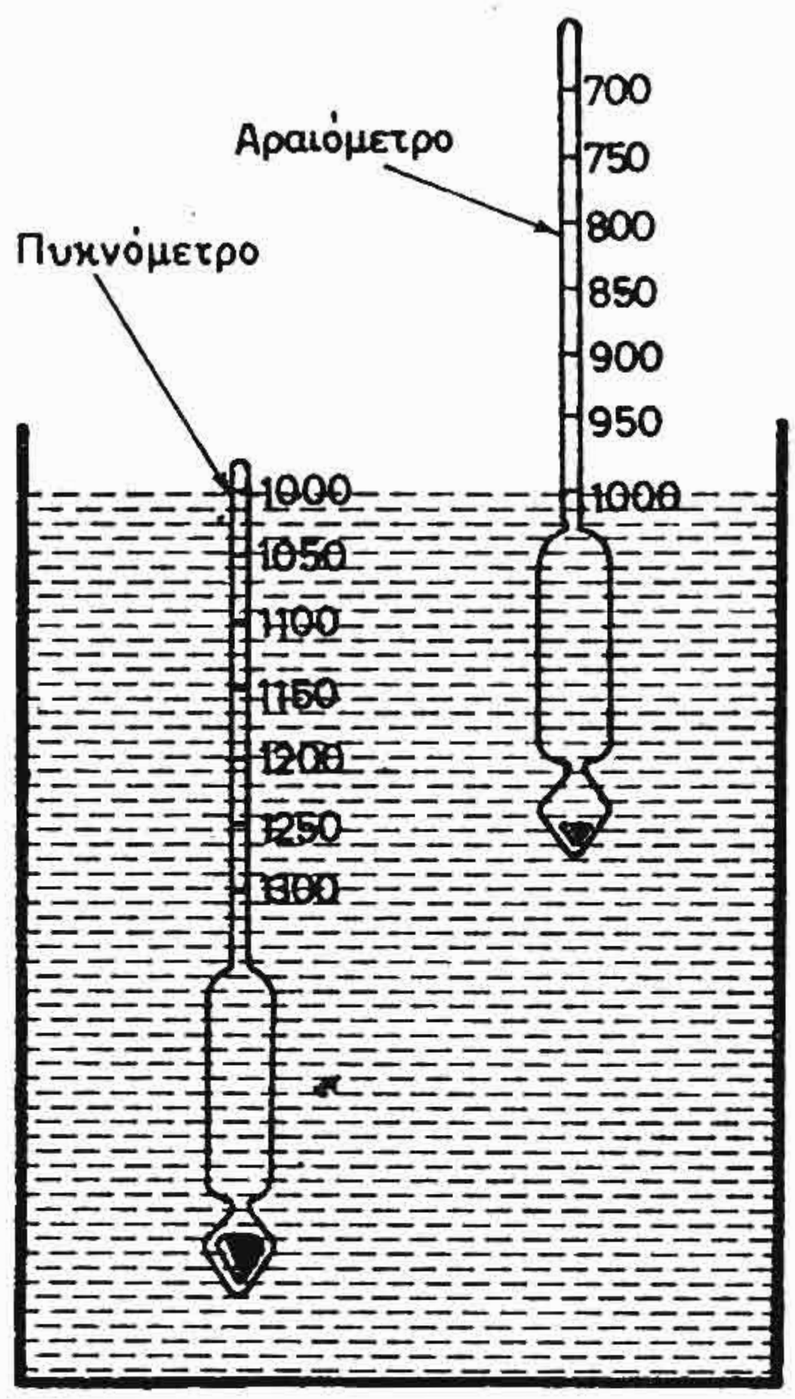
Τα όργανα αυτά αποτελούνται από στενό γυάλινο σωλήνα, που στο κάτω μέρος

---

1. Τα σκεύη από πορσελάνη αντί να τοποθετηθούν στο πυριατήριο μπορεί να πυρωθούν κατ' ευθείαν σε φλόγα λύχνου (οξειδωτική) περίπου επί 10′ και μετά να τοποθετηθούν στον ξηραντήρα για να ψυχθούν επί 35′ ως 40′.
2. Το ζύγισμα, έστω και λίγο μόνο θερμών αντικειμένων, παρέχει αποτελέσματα εσφαλμένα (ελαφρότερα).
3. Λαμβάνετα νερό θερμοκρασίας 4° C, στην οποία έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα.
4. Από τα υγρά μόνο ο υδράργυρος έχει ε.β. 13,6 g/cm^3 ενώ από τα στερεά, σε ορισμένα μέταλλα υπερβαίνει τα 20 g/cm^3.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

φέρει διόγκωση πού καταλήγει σε έρμα (σχ. 5.7α), ώστε όταν τα βυθίζομε σε υγρό να παραμένουν κατακόρυφα.



Σχ. 5.7α.
Πυκνόμετρο - Αραιόμετρο.

Το όργανο, όταν το αφήσομε σε υγρό, θα βυθισθεί μέχρι το σημείο όπου το βάρος του υγρού που εκτοπίζει θα ισορροπήσει το βάρος του οργάνου, ώστε μέσα σε υγρό με μικρότερο ε.β. θα βυθιστεί περισσότερο. Έτσι στο λεπτό στέλεχος του οργάνου που είναι βαθμολογημένο καθ' όλο το μήκος του, μπορούμε να διαβάσομε κατ'ευθείαν το ε.β. του υγρού στην ένδειξη του σημείου μέχρι του οποίου είναι βυθισμένο.

Για μεγαλύτερη ακρίβεια αντί ενός οργάνου με πολύ μεγάλο στέλεχος, υπάρχει στο εμπόριο σειρά οργάνων (σχ. 5.7β) κάθε ένα από τα οποία μπορεί να μετρήσει ειδικό βάρος ορισμένης περιοχής:

π.χ. από ε.β. 0,700 ως 0,810
άλλο από ε.β. 0,800 ως 0,910 κ.ο.κ.
μέχρι από ε.β. 1,800 ως 2,000 με ακρίβεια (υποδιαιρέσεις) 0,001 ε.β.

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι επειδή τα υγρά διαστέλλονται από τη θερμότητα, αλλάζει τότε και το ειδικό βάρος τους. Γι' αυτό το ε.β. των υγρών μετριέται κατά συνθήκη στους 20°C[1].

Επομένως για να βρούμε σωστό αποτέλεσμα πρέπει μαζύ με την ανάγνωση του αραιομέτρου να μετρήσομε ***ταυτόχρονα*** και τη θερμοκρασία του υγρού, με

---

1. Παλαιότερα υπολογιζόταν στους 15° C.

ιδιαίτερο θερμόμετρο και κατόπιν από ειδικούς για κάθε υγρό πίνακες κάνομε τη σχετική διόρθωση του ε.β.

Εκτός της σημασίας που έχει το ε.β. των υγρών σωμάτων για τον έλεγχο της καθαρότητάς τους, η μέτρηση του ε.β. των διαλυμάτων παρουσιάζει μέγιστο ενδιαφέρον, γιατί το ε.β. των διαλυμάτων μεταβάλλεται (συνήθως αυξάνει), όταν αυξάνει η περιεκτικότητα των ουσιών που είναι διαλυμένες σ' αυτά.

Έτσι μετρώντας απλώς το ε.β. ενός διαλύματος βρίσκομε αμέσως την περιεκτικότητά του ως προς το διαλυμένο σώμα, από ειδικούς πίνακες που αναγράφουν για κάθε σώμα την αντιστοιχία της περιεκτικότητάς του και του ε.β. στα διαλύματά του. Τέτοιοι πίνακες διαλυμάτων των κυριοτέρων αντιδραστηρίων HCl, HNO_3, H_2SO_4, NH_3, NaOH, KOH, υπάρχουν στο τέλος του βιβλίου (πίνακες II, III, IV, V, VI και VII).



Σχ. 5.7β.
Κουτί με πλήρη σειρά αραιομέτρων.

Κλίμακα Baumé.

Για καλύτερη διάκριση του ε.β. υγρών που έχουν γειτονικές τιμές ε.β., ο Baumé κατάρτισε, για τα πυκνότερα από το νερό υγρά, αυθαίρετη κλίμακα εξ ίσων διαιρέσεων μεταξύ σημείου βυθίσεων στο νερό των πυκνομέτρων ως μονάδας, δηλαδή 1, διαλύματος NaCl 12% έως 15%, και επεκτάσεως των διαιρέσεων έως περίπου το 70.

Τα πυκνόμετρα έχουν συνήθως στο στέλεχός τους και τις ενδείξεις του ε.β. και τις ενδείξεις B°, όπως συμβολίζεται η κλίμακα Baumé. Στο τέλος του βιβλίου αναγράφεται πίνακας αντιστοιχίας βαθμών B° και ε.β. (Πίνακας I).

β) Με τον υδροστατικό ζυγό του Mohr.

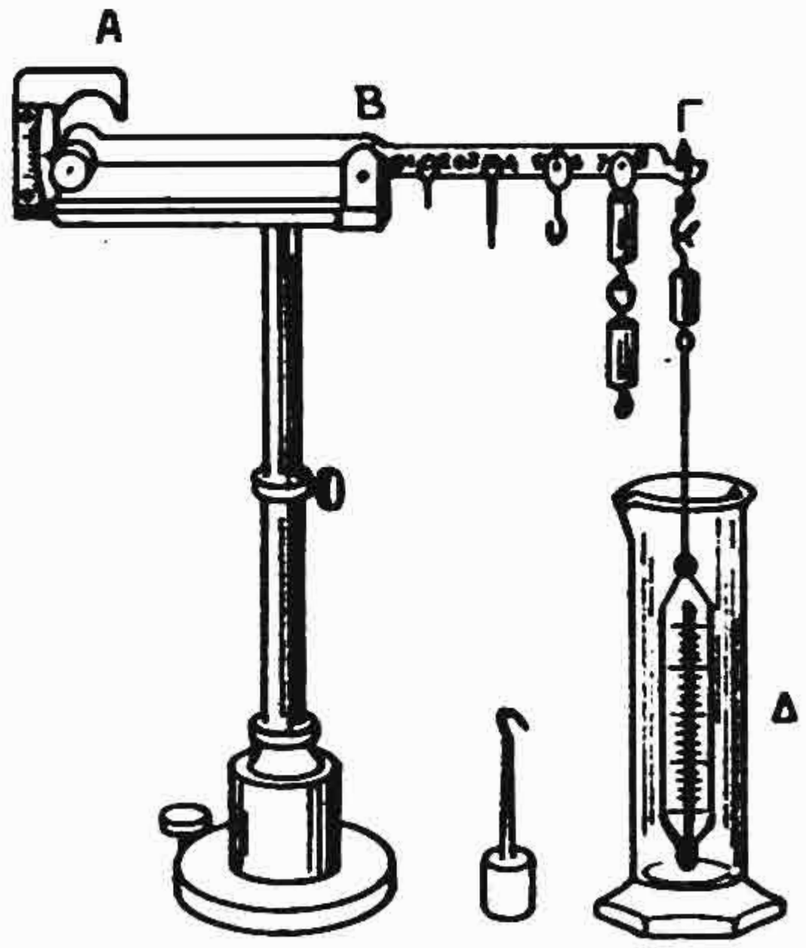
Ο υδροστατικός ζυγός του Mohr εικονίζεται στο σχήμα 5.7γ.

Η φάλαγγα ΑΓ μπορεί να περιστρέφεται γύρω από το Β. Το αντίβαρο Α

ισορροπεί στον αέρα το βάρος του πλωτήρα-θερμομέτρου Δ, που χρησιμεύει για τη μέτρηση ταυτόχρονα της ανώσεως και της θερμοκρασίας των διαφόρων υγρών.

Για να μετρήσομε το ε.β. υγρού, ελέγχομε στην αρχή με ειδικό κοχλία την ισορροπία της φάλαγγας στον αέρα (οριζοντιότητα) και κατόπιν βυθίζομε τον πλωτήρα μέσα στο υγρό που θέλομε να μετρήσομε το ειδικό βάρος του.

Κατόπιν προσθέτομε στο άκρο Γ ή σε κατάλληλες ενδιάμεσες θέσεις της φάλαγγας ΒΓ, σταθμά που φέρουν ειδικά άγκιστρα ή έχουν τη μορφή ιππέα (σχ. 5.4ζ), μέχρις ότου το βάρος τους αντισταθμήσει την άνωση και η φάλαγγα ΑΓ ισορροπήσει εκ νέου.



Σχ. 5.7γ.
Υδροστατικός ζυγός Mohr.

Ο υπολογισμός σε g του βάρους που απαιτείται για την αντιστάθμιση της ανώσεως υπολογίζεται από το βάρος των σταθμών και από την απόσταση του καθενός από το άκρο Γ, κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως γίνεται κατά τη χρήση του ιππέα στους αναλυτικούς ζυγούς [παράγρ. 5.4(α)].

Ο πλωτήρας-θερμόμετρο Δ, έχει ακριβώς ορισμένο όγκο, συνήθως $10cm^3$ και φυσικά εκτοπίζει ίσον όγκο υγρού, του οποίου το βάρος είναι ίσο προς την άνωση, ώστε, σύμφωνα με την εξίσωση (1) (παράγρ. 5.6) το ε.β. του υγρού το βρίσκομε διαιρώντας το βάρος που απαιτείται για την εξισορρόπηση της ανώσεως διά του 10.

Σε ορισμένους υδροστατικούς ζυγούς, τα σταθμά και ο πλωτήρας είναι υπολογισμένα κατά τρόπο που να δίνουν κατ' ευθείαν το ε.β. του υγρού.

Και στην περίπτωση του υδροστατικού ζυγού, είναι απαραίτητη η διόρθωση του ε.β., όπως και στην περίπτωση των αραιομέτρων, αν η θερμοκρασία του υγρού, που τη μετράμε ταυτόχρονα με τον πλωτήρα-θερμόμετρο Δ, είναι διαφορετική από τους 20°C.

Σημείωση. Η ανάρτηση του πλωτήρα γίνεται με λεπτότατο επιπλατινωμένο σύρμα, που ο μέσα στο υγρό όγκος του είναι αμελητέος.

γ) Με τη λήκυθο.

Η λήκυθος (σχ. 5.7δ), είναι γυάλινο φιαλίδιο με εσμυρισμένο πώμα (παράγρ. 2.3). Το πώμα έχει στο μέσο του κατακόρυφο σωλήνα με πολύ μικρή διάμετρο. Η χωρητικότητα της ληκύθου (μαζύ με το σωλήνα του πώματος) είναι ***ακριβώς*** καθορισμένη, συνήθως 50cm^3 (ή και m*l*).

Στην αρχή ζυγίζομε τη λήκυθο[1] κενή και κατόπιν την εκπωματίζομε, τη γεμίζομε με το υγρό που θέλομε να μετρήσομε το ε.β. του και την πωματίζομε ***απότομα,*** οπότε το υγρό γεμίζει τελείως το όργανο και το λεπτό σωλήνα του πώματος. Κατόπιν καθαρίζομε τη λήκυθο εξωτερικά και τη ζυγίζομε πάλι.



Σχ. 5.7δ.
Λήκυθος.

Από το νέο βάρος αφαιρούμε το βάρος της ληκύθου κενής, και έτσι βρίσκομε το ακριβές βάρος των 50cm^3 του υγρού, έστω δε ότι είναι Bg. Τότε το ειδικό βάρος του υγρού θα είναι:

$$\text{ε.β.} = \frac{B}{50} \quad (\text{σε } g/cm^3)$$

Και εδώ πρέπει να λάβομε υπ' όψη τη θερμοκρασία του υγρού κατά τη μέτρηση. Υπάρχουν λήκυθοι που έχουν στο πώμα θερμόμετρο για τη σχετική διόρθωση [παράγρ. 5.7(α)]· διαφορετικά πρέπει να φροντίσομε το υγρό κατά τη μέτρηση να έχει θερμοκρασία 20°C.

5.8 Προσδιορισμός ειδικού βάρους στερεών.

α) Από το σχήμα.

Όταν το στερεό έχει συγκεκριμένο γεωμετρικό σχήμα, ώστε να μπορούμε να υπολογίσομε τον όγκο του (π.χ. είναι κύβος, ή ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο ή πρίσμα κλπ.), το ζυγίζομε και διαιρώντας το βάρος του (σε g) διά όγκου του (σε cm^3) βρίσκομε το ε.β. του.

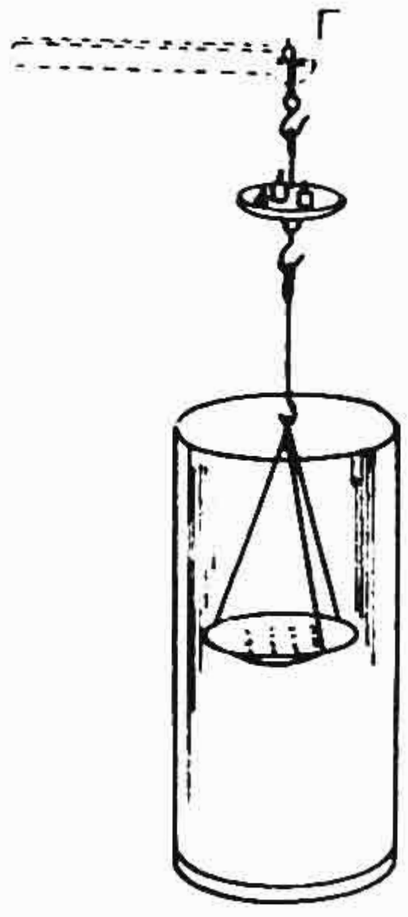
---

1. Για τα ζυγίσματα με τη λήκυθο χρησιμοποιούμε ***πάντοτε*** τον αναλυτικό ζυγό.

β) Με την άνωση.

Με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούμε ειδικό δίσκο (σχ. 5.8), που αντικαθιστά τον πλωτήρα-θερμόμετρο Δ στον υδροστατικό ζυγό του Mohr.

Μετά την ισορροπία του ζυγού στον αέρα, τοποθετούμε στο δίσκο ένα κομμάτι στερεού σώματος ζυγισμένο, έστω βάρους Bg. Κατόπιν βυθίζομε το δίσκο με το κομμάτι μέσα στο νερό και εξισορροπούμε την άνωση με σταθμά [όπως στην περίπτωση των υγρών, παράγρ. 5.7(β)], έστω δε το βάρος τους κ.



Σχ. 5.8.
Εξάρτημα ζυγού Mohr για τη μέτρηση ε.β. στερεών.

Τότε (παράγρ. 5.6), το ε.β. του στερεού θα είναι:

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

Σημείωση. Η μέθοδος εφαρμόζεται για στερεά που δεν έχουν πόρους.

γ) Με τη λήκυθο.

Η μέθοδος είναι πολύ ακριβής, και μπορούμε με αυτή να προσδιορίσομε και σε ελάχιστο βάρος, το ε.β. στερεού σώματος, ακόμη και όταν βρίσκεται με τη μορφή σκόνης.

Ζυγίζομε ακριβώς στον αναλυτικό ζυγό μια ποσότητα στερεού σώματος (έστω ότι είναι 8,1651 g) και την τοποθετούμε μέσα στη λήκυθο (σχ. 5.7δ). Κατόπιν γεμίζομε τη λήκυθο με νερό και τη ζυγίζομε και έστω ότι έχει βάρος Mg.

Το νερό που προσθέσαμε θα είναι λιγότερο σε όγκο (άρα και σε βάρος) από τα 50 cm^3 που είναι ο όγκος της ληκύθου· και θα είναι τόσο λιγότερο όσος είναι ο όγκος του στερεού που βρίσκεται μέσα στη λήκυθο. Αν λοιπόν από το βάρος M αφαιρέσομε το βάρος της ληκύθου κενής μαζύ με το βάρος του στερεού, βρίσκομε

το βάρος του νερού, που περιέχει η λήκυθος αυτή. Έστω ότι το νερό που μένει στη λήκυθο είναι 47,45 g ή 47,45 cm^3. Τότε ο όγκος του στερεού θα είναι:
50 — 47,45 = 2,55 cm^3 και το ε.β. αυτού θα είναι:

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

Σημείωση. Αν το στερεό σώμα διαλύεται στο νερό η μέτρηση γίνεται με άλλο υγρό στο οποίο το στερεό δεν διαλύεται και κατόπιν γίνεται η σχετική διόρθωση του ε.β.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΘΕΡΜΑΝΣΗ - ΠΥΡΩΣΗ

6.1 Γενικά.

Από τα κυριότερα μέσα, με τα 'οποία υποβοηθείται η εκδήλωση της χημικής συγγένειας μεταξύ των διαφόρων σωμάτων και επομένως και η δημιουργία χημικών φαινομένων, είναι η αύξηση της θερμοκρασίας των σωμάτων αυτών. Και αν μεν η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας φθάνει περίπου μέχρι 400°C ως 500°C, ομιλούμε περί «θερμάνσεως» των σωμάτων αυτών, σε ψηλότερες δε θερμοκρασίες περί «πυρώσεως».

Για την ύψωση της θερμοκρασίας των σωμάτων στα χημικά εργαστήρια χρησιμοποιείται κατά πρώτο λόγο η θερμική ενέργεια της φλόγας και κατόπιν η ηλεκτρική ενέργεια[1].

6.2 Φλόγα.

Γενικά η φλόγα δημιουργείται όταν ένα καύσιμο αέριο ή ατμός καίγεται από ένα άλλο αέριο καυσιγόνο. Εκτός από ειδικές περιπτώσεις, συνήθως στα εργαστήρια ως καύσιμο αέριο χρησιμοποιείται το φωταέριο, κι αν δεν υπάρχει, βουτάνιο[2] ή βενζίνα[3] και ως καυσιγόνο χρησιμοποιείται ο κοινός ατμοσφαιρικός αέρας.

Ο ατμοσφαιρικός αέρας με το οξυγόνο[4] συντελεί στην καύση των καυσίμων αερίων, και τη θερμότητα, που εκλύεται κατά την καύση αυτή, την εκμεταλλευόμαστε με ειδικά όργανα τους καυστήρες (ή λύχνους).

'Ολα τα είδη των καυστήρων αποτελούνται βασικά από μεταλλικό σωλήνα Σ (σχ. 6.2α), στο άκρο του οποίου αναφλέγεται το μίγμα καύσιμου αερίου-αέρα, όπου και δημιουργείται η φλόγα. Από το κάτω άκρο προσφυσάται μέσα από το στένωμα σ φωταέριο και από το παρακείμενο άνοιγμα α, που μπορεί να μικραίνει όσο θέλομε,

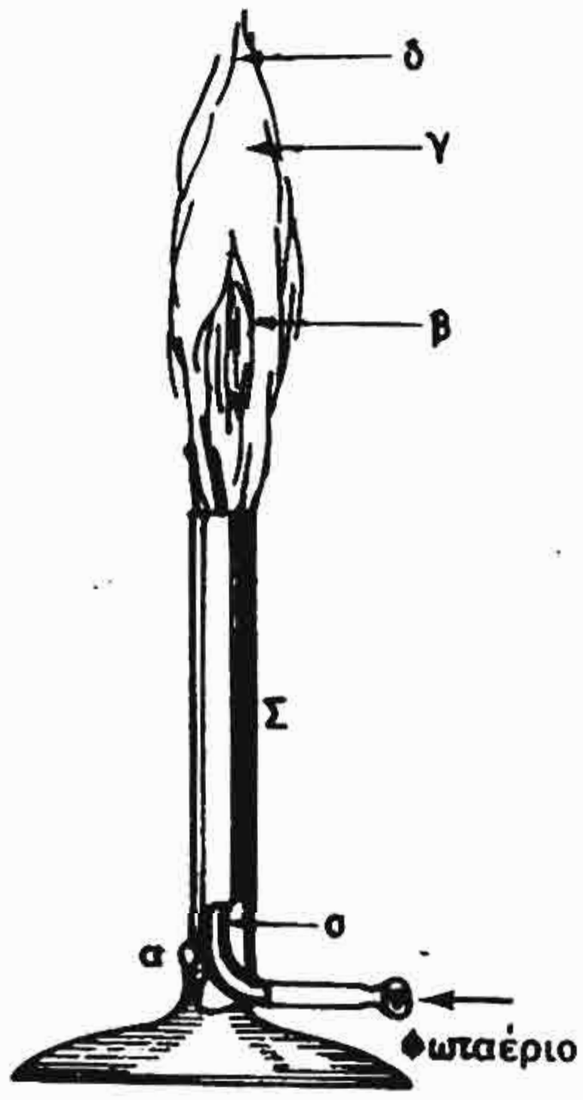
---

1. Σήμερα, για τις πυρώσεις χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά η ηλεκτρική ενέργεια.
2. Στο εμπόριο φέρονται υπό πίεση σε μικρές χαλύβδινες φιάλες μίγματα καυσίμων αερίων κυρίως από βουτάνιο, με διάφορες ονομασίες (Πετρογκάζ, Ατζιπγκάζ κλπ.).
3. Χρησιμοποείται με τη μορφή ατμών που παράγονται σε ειδική εγκατάσταση αεριογόνου.
4. 'Οπως ξέρομε από τη Χημεία, ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελείται από μίγμα κυρίως οξυγόνου και αζώτου σε αναλογία όγκων περίπου 1:4 αντίστοιχα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

εισέρχεται λόγω του δημιουργούμενου κενού, ατμοσφαιρικός αέρας. Το κενό αυτό δημιουργείται κυρίως λόγω της ταχύτητας, με την οποία εκφεύγει από το στένωμα σ προς το επάνω άκρο του καυστήρα το καύσιμο αέριο, κι έτσι παρασύρει και τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ο αέρας αυτός συμβάλλει με το οξυγόνο του στην καύση τού καύσιμου αερίου και το μίγμα αναφλέγεται στο επάνω άκρο του καυστήρα, δεδομένου ότι το οξυγόνο του αέρα, που βρίσκεται σ' επαφή με την εξωτερική επιφάνεια της φλόγας, είναι ανεπαρκές για την τέλεια καύση του καύσιμου αερίου.

Άμεση συνέπεια αυτού είναι ότι, αν περιορισθεί ο αέρας που εισέρχεται από τη βάση του καυστήρα ή αν διακοπεί η είσοδός του με την τέλεια απόφραξη της τρύπας α, η φλόγα γίνεται φωτεινή. Αυτό συμβαίνει, επειδή το οξυγόνο δεν επαρκεί για την τέλεια καύση του καυσίμου. Έτσι μεταξύ των προϊόντων, που σχηματίζονται στη φλόγα, από αυτή την ατελή καύση, υπάρχει και άνθρακας σε πάρα πολύ μικρά κομματάκια, ο οποίος καθώς διαπυρώνεται στη φλόγα φωτοβολεί. Αν σ' αυτή τη φωτεινή φλόγα εισαχθεί λευκό ψυχρό αντικείμενο π.χ. από πορσελάνη, ο άνθρακας επικάθεται στην πορσελάνη με τη μορφή αιθάλης (καπνιάς) και τη μαυρίζει. Γι' αυτό η φωτεινή αυτή φλόγα καλείται ***αιθαλίζουσα φλόγα.*** Αντίθετα, αν μεγαλώσει, δηλαδή ανοιχθεί περισσότερο η τρύπα α, τότε ο αέρας που εισέρχεται δημιουργεί περίσσεια οξυγόνου, οπότε η καύση του καυσίμου γίνεται τέλεια. Έτσι η φλόγα γίνεται σχεδόν άχρωμη ή ελαφρά κυανή και σχηματίζει δύο κώνους (σχ. 6.2α).



Σχ. 6.2α.

Από τους κώνους αυτούς ο εσωτερικός β αποτελείται από άκαυστο ακόμη μίγμα καύσιμου αερίου και αέρα, ο δε εξωτερικός γ αποτελεί το χώρο, όπου συντελείται η καύση. Η φλόγα αυτή, επειδή η καύση του καυσίμου είναι τέλεια, είναι πιο θερμή από την αιθαλίζουσα. Εξ άλλου, επειδή έχει ψηλή θερμοκρασία και περίσσεια οξυγόνου, παρουσιάζει οξειδωτικές ιδιότητες[1] και ονομάζεται ***οξειδωτική***

1. Για τις οξειδωτικές και αναγωγικές ιδιότητες των σωμάτων βλέπε σχετικό κεφάλαιο στη θεωρία της Χημείας.

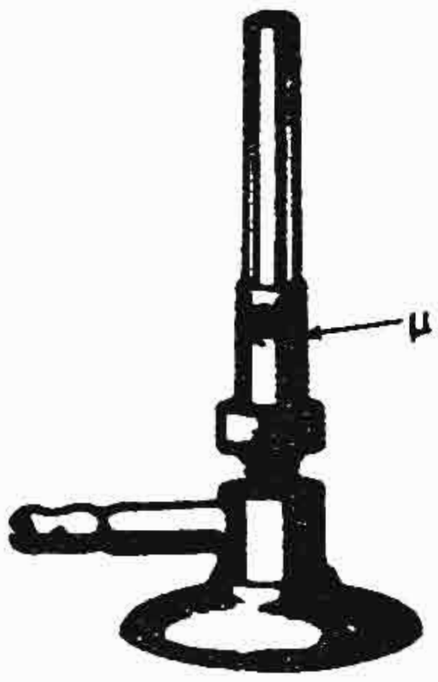
φλόγα. Αντίθετα η αιθαλίζουσα φλόγα λόγω του διάπυρου άνθρακα, που είναι σώμα αναγωγικό, και της ελλείψεως οξυγόνου παρουσιάζει αναγωγικές ιδιότητες και λέγεται ***αναγωγική.***

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε κάθε οξειδωτική φλόγα το θερμότερο σημείο της βρίσκεται λίγο κάτω από την κορυφή του εξωτερικού κώνου της (στο σχήμα 6.2α κοντά στο σημείο δ).

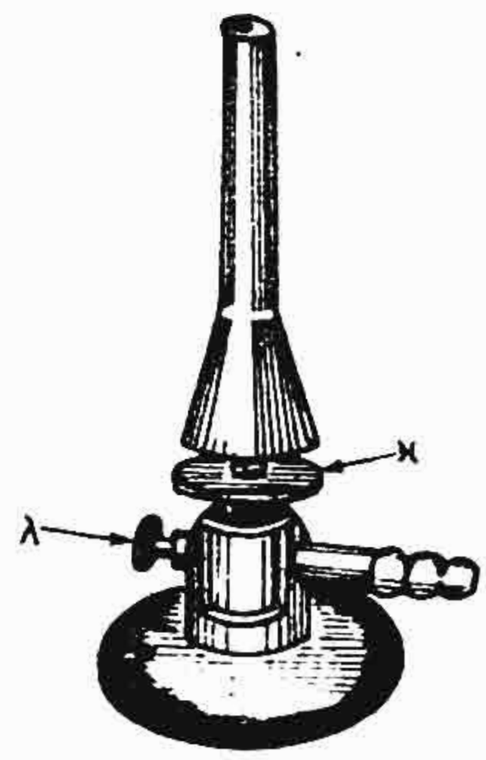
Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στη φλόγα κυμαίνεται πολύ και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι το είδος του καύσιμου αερίου και η πίεσή του, η σχέση του προς τον ατμοσφαιρικό αέρα κατά την καύση, η μορφή και το μέγεθος του καυστήρα κλπ.[1].

Είδη καυστήρων και χρήση τους.

Γενικά η μορφή των καυστήρων είναι όπως την περιγράψαμε παραπάνω (παράγρ. 6.2). Κυρίως διαφορές παρουσιάζονται στο μέγεθός τους, με ανάλογη επίδραση στο μήκος της φλόγας, π.χ. σχήμα 6.2β και 6.2γ, όπου εικονίζονται οι συνηθέστεροι τύποι για τα χημικά εργαστήρια[2].



Σχ. 6.2β.
Συνηθισμένος καυστήρας τύπου Μπούνσεν (Bunsen).



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

Στο λύχνο Bunsen (σχ. 6.2β) ο εξωτερικός μανδύας μ, που περιστρέφεται ελεύθερα, έχει μια τρύπα που έχει την ίδια διάμετρο και βρίσκεται στο ίδιο ύψος με την αντίστοιχη τρύπα α του καυστήρα (σχ. 6.2α). Έτσι, περιστρέφοντας το μανδύα μ μπορούμε να περιορισομε όσο θέλομε την εισροή ατμοσφαιρικού αέρα ή και να τη διακόψομε τελείως· στην πρώτη περίπτωση θα δημιουργηθεί οξειδωτική φλόγα και στη δεύτερη αναγωγική (αιθαλίζουσα).

Στον καυστήρα τύπου Teclu η ρύθμιση της εισροής αέρα επιτυγχάνεται με το δίσκο κ· όταν τον περιστρέψομε προσεγγίζει το κάτω ανοικτό μέρος του καυστήρα, μέχρις ότου έλθει σε τέλεια επαφή με το υπεράνω τμήμα του καυστήρα οπότε

---

1. Ενδεικτικά μόνο αναφέρεται ότι στους συνηθισμένους καυστήρες φωταερίου η αναπτυσσόμενη θερμοκρασία μπορεί, ανάλογα με τις συνθήκες, να κυμαίνεται περίπου μεταξύ 750°C και 1250°C.
2. Υπενθυμίζεται ότι οι καυστήρες ονομάζονται και λύχνοι.

αποκλείεται τελείως η είσοδος αέρα. Ακόμη φέρει πλάγια τον κοχλία λ με τον οποίο ρυθμίζεται και η εισαγωγή του καύσιμου αερίου.

Οι καυστήρες φωταερίου στο επάνω άκρο τους είναι τελείως ανοικτοί, ενώ οι αντίστοιχοι για άλλα καύσιμα αέριά φέρουν στο επάνω άκρο τους μεταλλικό πλέγμα.

Μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται στο άναμμα των καυστήρων. ***Πρέπει, όταν φθάσει το καύσιμο αέριο στο επάνω άκρο του καυστήρα, να βρει φλόγα σπίρτου, αναπτήρα ή και σπινθήρα[1] για να αναφλεγεί αμέσως.*** Γιατί, αν περάσει χρόνος από το άνοιγμα του διακόπτη του καυσίμου, π.χ. του φωταερίου, μέχρι την προσαγωγή φλόγας για το άναμμα του καυστήρα, υπάρχει μεγάλος κίνδυνος το φωταέριο που διαφεύγει κατά το διάστημα αυτό να σχηματίσει εκρηκτικό μίγμα με τον αέρα που είναι πάνω από τον καυστήρα [παράγρ. 1.3(δ)] και έτσι να προκληθεί έκρηξη. Επίσης κατά το άναμμα του καυστήρα η είσοδος του αέρα κοντά στη βάση του ***πρέπει να είναι κλειστή[2].*** Σχηματίζεται τότε αιθαλίζουσα φλόγα, ρυθμίζεται κατόπιν το επιθυμητό ύψος της φλόγας με το διακόπτη του φωταερίου (ή του οποιουδήποτε άλλου καυσίμου) ***και κατόπιν*** ανοίγεται σιγά-σιγά η είσοδος του αέρα από τη βάση του καυστήρα για να δημιουργηθεί η οξειδωτική φλόγα.

Πρέπει να σημιεωθεί ότι εκτός σπανίων περιπτώσεων, όπως σε λίγες πυροχημικές αντιδράσεις [παράγρ. 1.4(β)], όπου χρησιμοποιείται η αιθαλίζουσα (αναγωγική) φλόγα, σε όλες τις άλλες μόνο η οξειδωτική φλόγα χρησιμοποιείται. Η φλόγα εκτός του ότι είναι και θερμότερη δεν προκαλεί τη δημιουργία αιθάλης στα όργανα που θερμαίνονται με τη φλόγα αυτή.

6.3 Ηλεκτρικές συσκευές πυρώσεως.

Για την πύρωση σε ψηλές σχετικά θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται σήμερα σχεδόν αποκλειστικά ηλεκτρικές συσκευές (καμίνια) διαφόρων τύπων και μεγεθών.

Στα χημικά εργαστήρια τα υλικά που θέλομε να πυρώσομε συνήθως έχουν μικρό βάρος (λίγα γραμμάρια ή και μικρότερο) και συνήθως πυρώνονται μέσα σε χωνευτήρια από προσελάνη ή πυρίμαχο υλικό ή και πλατίνα. Επομένως τα ηλεκτρικά καμίνια που είναι κατάλληλα για τα χημικά εργαστήρια πρέπει να χωρούν ένα ή και περισσότερα χωνευτήρια συνηθισμένου μεγέθους (σχ. 6.3α και σχ. 6.3β). Επίσης χρησιμοποιούνται και καμίνια όπως αυτό του σχήματος 6.3γ, στα οποία ο θερμαινόμενος χώρος βρίσκεται σε οριζόντια θέση (μυφλοκάμινοι)· αυτά έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα από τα άλλα.

Τα συνηθισμένα μικρά ηλεκτρικά καμίνια χωνευτηρίων θερμαίνονται με ηλεκτρική αντίσταση και χρειάζονται χρονικό διάστημα 3/4 περίπου της ώρας, για να αποκτήσουν τη μέγιστη θερμοκρασία, στην οποία διατηρούνται όσο διάστημα είναι

---

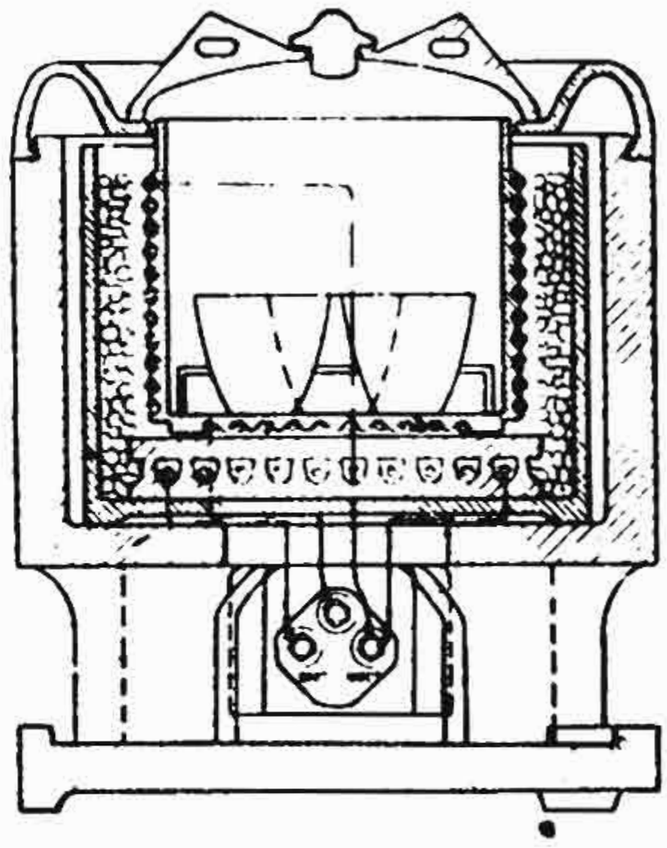
1. Σπινθήρες προκαλούνται με ειδικά όργανα που είναι εφοδιασμένα με πέτρες αναπτήρων.
2. Αν αντιθέτως πλησιάσομε φλόγα στον καυστήρα, ενώ είναι ανοικτή η είσοδος του αέρα κοντά στη βάση του, τότε το άναμμα δεν θα γίνει όπως πρέπει, δηλαδή στο επάνω άκρο του καυστήρα, αλλά θα γίνει στο εσωτερικό του ακριβώς πάνω από το στένωμα εισαγωγής του καυσίμου (πάνω από το σ, σχ. 6.2α). Η φλόγα τότε σπανίως βγαίνει έξω από το στόμιο του καυστήρα και επομένως πρακτικά είναι άχρηστη, ενώ εξ άλλου ο καυστήρας διαπυρώνεται έντονα με αποτέλεσμα να φθαρεί.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

συνδεμένα με την πρίζα. Έτσι στο καμίνι του σχήματος 6.3α η μέγιστη αναπτυσσόμενη θερμοκρασία ανέρχεται σε 1150°C, ενώ το καμίνι του σχήματος 6.3β διαθέτει δύο χωριστές αντιστάσεις, οι οποίες παρεμβάλλονται στο κύκλωμα του ηλεκτρικού ρεύματος με ειδικό διακόπτη. Με τη μια μόνο αντίσταση το καμίνι αποκτά μέγιστη θερμοκρασία 850°C, ενώ και με τις δυο η θερμοκρασία του καμινιού ανέρχεται στους 1000°C. Είναι ακόμη δυνατόν ένα ηλεκτρικό καμίνι, να διαθέτει ειδικό



Σχ. 6.3α.
Ηλεκτρικό καμίνι χωρητικότητας ενός χωνευτηρίου.



Σχ. 6.3β.
Ηλεκτρικό καμίνι χωρητικότητας 4 έως 5 χωνευτηρίων.



Σχ. 6.3γ.
Μυφλοκάμινος με θερμορρυθμιστή και θερμοστάτη.

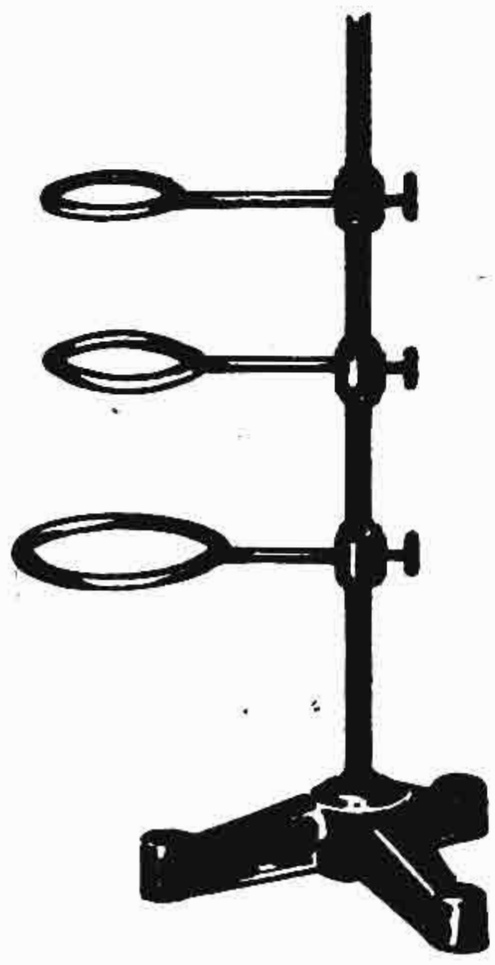
σύστημα θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή όπως του σχήματος 6.3γ. Με το σύστημα αυτό ρυθμίζεται η θέρμανση του καμινιού έτσι, ώστε η θερμοκρασία να σταματά σε οποιοδήποτε επιθυμητό σημείο της κλίμακας, από τη συνηθισμένη θερμοκρασία

μέχρι τη μέγιστη δυνατή και να παραμείνει σταθερή όσο χρόνο χρειάζεται[1]. Εκτός απ' αυτά υπάρχουν και καμίνια υψηλοτέρων θερμοκρασιών, π.χ. που η θερμοκρασία τους υπερβαίνει τους 1400°C, χρησιμοποιούνται όμως μόνο σε ειδικές περιπτώσεις.

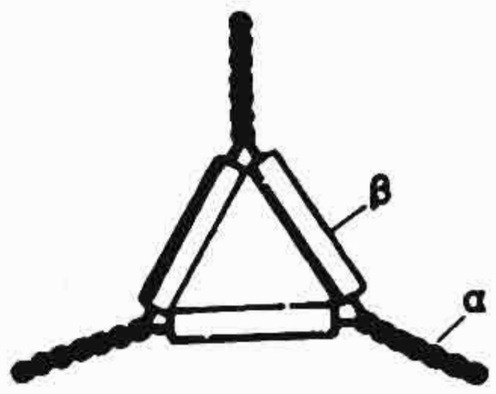
6.4 Βοηθητικά όργανα κατά τη θέρμανση-πύρωση.

Για τη χρησιμοποίηση των καυστήρων κατά τη θέρμανοη-πύρωση των διαφόρων σωμάτων χρειαζόμαστε και ορισμένα βοηθητικά όργανα.

Έτσι για τη θέρμανση υγρών και διαλυμάτων μέσα σε ποτήρι ζέσεως (σχ. 2.1α, 2.3α) ή σε άλλα χημικά όργανα, τοποθετούμε τα όργανα πάνω σε πλέγμα αμίαντου (σχ. 2.3γ) που βρίσκεται σε σιδερένιο τρίποδα (σχ.2.1θ), κάτω από το οποίο καίει λύχνος Bunsen. Υπενθυμίζομε όσες προφυλάξεις αναφέραμε για τον τρόπο της ασφαλούς θερμάνσεως των οργάνων από γυαλί (παράγρ. 2.3), και του υδροβολέα (παράγρ. 3.2). Βοηθητικά όργανα πυρώσεως είναι τα σιδερένια στηρίγματα (στατίφ), με σιδερένιους δακτύλιους, οι οποίοι μπορούν να ολισθαίνουν κατά μήκος του στηρίγματος και να σταθεροποιούνται με κοχλία στο επιθυμητό ύψος (σχ. 6.4α).



Σχ. 6.4α.
Στήριγμα σιδερένιο με δακτύλιο.



Σχ. 6.4β.
Τρίγωνο πυρώσεως: α) Σύρμα.
β) Πυρίμαχο υλικό.

Στους δακτύλιους τοποθετούνται τρίγωνα πυρώσεως (σχ. 6.4β) από πυρίμαχο υλικό πορσελάνη ή και χαλαζία με μορφή μικρών σωλήνων που συγκρατούνται όπως δείχνει το σχήμα. Στο τρίγωνο αυτό τοποθετούνται χωνευτήρια που περιέχουν το υλικό που θέλομε να πυρώσομε ενώ από κάτω τοποθετούμε λύχνο Bunsen, ή αν

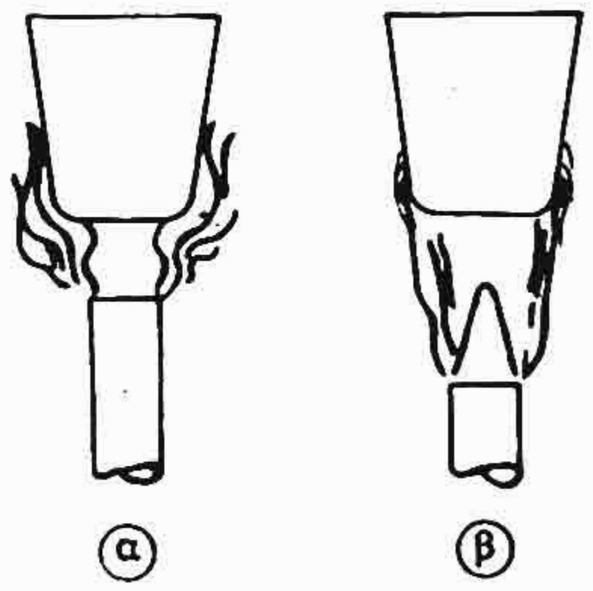
---

1. Με το σύστημα αυτό θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή είναι εφοδιασμένες, εκτός από ορισμένα ηλεκτρικά καμίνια, και πολλές άλλες ηλεκτρικές συσκευές, όπως θα αναφερθεί στα επόμενα, π.χ. ηλεκτρικά πυριατήρια κλπ.

απαιτείται πύρωση σε ψηλότερη θερμοκρασία, λύχνο Teclu.

Κατά την πύρωση υλικών μέσα σε χωνευτήρια με καυστήρες πρέπει να ρυθμίζομε το ύψος του σιδερένιου δακτύλιου, ο οποίος φέρει το τρίγωνο με το χωνευτήριο κατά τρόπο, ώστε το χωνευτήριο να εφάπτεται στον εξωτερικό μόνο κώνο της φλόγας και όχι στον εσωτερικό, ο οποίος αποτελείται, όπως είναι γνωστό (παράγρ. 6.2), από ψυχρό άκαυστο μίγμα καύσιμου και καυσιγόνου αερίου (σχ. 6.4γ).

Για να μεταφέρομε τα θερμά ακόμη χωνευτήρια ή άλλα χημικά όργανα από τους καυστήρες ή τα καμίνια στον ξηραντήρα για να ψυχθούν, χρησιμοποιούμε ειδικές μεταλλικές πυρολαβίδες μήκους 15cm τουλάχιστον[1].



Σχ. 6.4γ.
Θέση χωνευτηρίου πάνω στη φλόγα: α) Εσφαλμένη. β) Σωστή.

6.5 Αλλοιώσεις σωμάτων κατά τη θέρμανση και πύρωση.

Κατά τη θέρμανση και πύρωσή τους τα διάφορα σώματα παθαίνουν πολλές αλλοιώσεις. Παρακάτω περιγράφονται οι κυριότερες και συνηθέστερες απ' αυτές.

Έτσι τα πτητικά σώματα, όταν η θερμοκρασία φθάσει στο σ.ζ. του καθενός, εξατμίζονται και έτσι απομακρύνονται από το υπόλοιπο υλικό, το οποίο θερμαίνεται ή πυρώνεται. Επομένως ένα υλικό θερμαινόμενο απαλλάσσεται απο την υγρασία που τυχόν περιέχει σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από το σ.ζ. του νερού, δηλαδή στους 105°C ως 110°C. Με περισσότερη θέρμανση (μέχρι περίπου 250°C) τα υλικά

---

1. Οι πυρολαβίδες κατασκευάζονται συνήθως από κοινό χάλυβα επινικελωμένο ή επιχρωμιωμένο είτε από νικέλιο. Στα χημικά όμως εργαστήρια τα όργανα αυτά προσβάλλονται με την πάροδο του χρόνου από την επίδραση των χημικών αντιδραστηρίων (όπως ατμών οξέων κλπ.). Τελείως αμετάβλητες από την επίδραση των αντιδραστηρίων (υπό μορφή ατμών) είναι οι λαβίδες, που κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα της κατηγορίας «8/18», δηλαδή χάλυβα με 8% νικέλιο και 18% χρώμιο. Εκτός από τις λαβίδες και άλλα μεταλλικά βοηθητικά όργανα όπως σπαθίδες (σπάτουλες), κοχλιάρια κλπ. είναι απολύτως ανθεκτικά στη διάβρωση, όταν είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα «8/18». Τα όργανα από τον ανοξείδωτο αυτό χάλυβα διακρίνονται από τα άλλα γιατί φέρουν τους αριθμούς «8/18» χαραγμένους πάνω τους ή τα στοιχεία «V2A».

απαλλάσσονται από το κρυσταλλικό νερό[1] που τυχόν περιέχουν και μεταβάλλονται σε άνυδρες ενώσεις.

Αν η θέρμανση συνεχισθεί, αρχίζουν να δημιουργούνται φαινόμενα χημικής διασπάσεως, εφ' όσον φυσικά το σώμα μπορεί να διασπασθεί. Τέτοια σώματα είναι όσα περιέχουν π.χ. χημικώς ενωμένο νερό, τα οποία διασπώνται σε νερό που εξατμίζεται και στον αντίστοιχο ανυδρίτη[2]. Η απομάκρυνση του χημικώς ενωμένου νερού απαιτεί μερικές φορές ψηλές σχετικά θερμοκρασίες 700°C ως 900°C.

Άλλη διάσπαση επέρχεται κατά την πύρωση των ανθρακικών ενώσεων [από τα ανθρακικά άλατα το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3) και το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) δεν διασπώνται, αλλά λειώνουν] οπότε εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα και απομένει οξείδιο του αντίστοιχου μετάλλου. Ακόμη ορισμένες θειικές ενώσεις με έντονη πύρωση σε ψηλή θερμοκρασία παθαίνουν μερική διάσπαση και εκλύεται τριοξείδιο του θείου (SO_3).

Όσες οργανικές ενώσεις δεν είναι πτητικές διασπώνται κατά την πύρωση (αυτό συμβαίνει, όταν η πύρωση γίνεται χωρίς επαρκή ποσότητα αέρα, γιατί διαφορετικά καίγονται πλήρως) και εκλύονται διάφορα πτητικά προϊόντα, ενώ ταυτόχρονα αποβάλλεται άνθρακας (απανθράκωση οργανικών ενώσεων). Ο άνθρακας που αποβάλλεται αν πυρωθεί κι άλλο στον αέρα καίγεται τελείως, οπότε σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO_2).

Κατά την πύρωση μετάλλων ή κραμάτων αυτά λειώνουν όταν η θερμοκρασία φθάσει στο αντίστοιχο σημείο τήξεως (σ.τ.). Η θέρμανση και κατόπιν, αν απαιτείται, η πύρωση στερεών ουσιών πρέπει να γίνονται πάντοτε με βαθμιαία ανύψωση της θερμοκρασίας. Διαφορετικά η απότομη έκλυση ατμών και αερίων που προέρχονται, όπως είπαμε από τη θέρμανση ή την πύρωση του υλικού, προκαλεί απώλειες του υλικού λόγω εκτινάξεων, και είναι εξ άλλου σχετικά επικίνδυνη λόγω της ψηλής θερμοκρασίας του υλικού που εκτινάσσεται.

Ο χρόνος της αποπερατώσεως κάθε αλλοιώσεως κατά την πύρωση ενός υλικού, είναι αντιστρόφως ανάλογος προς την ελεύθερη επιφάνεια και τη λεπτότητα του υλικού. Δηλαδή το ίδιο βάρος του ίδιου υλικού απαιτεί πολύ μικρότερο χρόνο για να υποστεί μιαν από τις διεργασίες που αναφέραμε, όταν είναι λεπτότερα τριμμένο και τοποθετηθεί σε χωνευτήριο μεγαλύτερης διαμέτρου.

---

1. Όπως είναι γνωστό από τη Χημεία, ***κρυσταλλικό νερό*** ονομάζεται το νερό που συμβάλλει στο σχηματισμό των ενύδρων κρυσταλλικών ενώσεων, π.χ. της γαλαζόπετρας ($CuSO_4 + 5H_2O$) του ένυδρου γύψου ($CaSO_4 + 2H_2O$) κλπ. Η συμβολή αυτή γίνεται με ορισμένο αριθμό μορίων νερού σε κάθε περίπτωση για ένα μόριο χημικής ενώσεως. Ο συμβολισμός του κρυσταλλικού νερού γίνεται είτε με το +, όπως πιο πάνω, είτε με τελεία, π.χ. $CuSO_4.5H_2O$ και $CaSO_4.2H_2O$.
2. Επίσης είναι γνωστό από τη Χημεία ότι τα υδροξείδια των μετάλλων και τα περισσότερα οξέα που περιέχουν και οξυγόνο, όταν πυρωθούν διασπώνται σε νερό και τον αντίστοιχο ανυδρίτη, π.χ.:

   υδροξείδιο του ασβεστίου: $Ca(OH)_2 \rightarrow H_2O + CaO$

   πυριτικό οξύ: $H_2SiO_3 \rightarrow H_2O + SiO_2$

   Το νερό, το οποίο χημικως ενωμένο με τα οξείδια των μετάλλων αποτελεί τις βάσεις, ενώ με τα οξείδια των αμετάλλων αποτελεί τα οξέα (οξυγονικά), καλείται ***χημικώς ενωμένο νερό.***

6.6 Ασκήσεις.

1) Απανθράκωση-εκτέφρωση διηθητικού χαρτιού.

Ένα κομμάτι διηθητικό χαρτί διαστάσεων 8×8 cm το διπλώνομε, ώστε να έχει το μικρότερο δυνατό όγκο και το τοποθετούμε μέσα σ' ένα χωνευτήριο πάνω από μικρή φλόγα μήκους όχι μεγαλύτερου από 1cm . Στην αρχή η κυτταρίνη του χαρτιού αρχίζει να διασπάται, ενώ εκλύονται οργανικές πτητικές ενώσεις με μορφή καπνού' και απομένει μέσα στο χωνευτήριο άνθρακας. Η διεργασία αυτή ονομάζεται ***απανθράκωση.*** Οι εκλυόμενες πτητικές οργανικές ενώσεις, καθώς βρίσκονται σ' επαφή με τα τοιχώματα του χωνευτηρίου και μάλιστα στα πιο ψυχρά μέρη του. παθαίνουν νέα διάσπαση με αποτέλεσμα την αποβολή άνθρακα πάνω στα τοιχώματα του χωνευτηρίου με τη μορφή μαύρου επικαθίσματος (καπνιάς).

Όταν η απανθράκωση του διηθητικού χαρτιού ολοκληρωθει (πράγμα που το καταλαβαίνουμε όταν παύσουν να εκλύονται καπνοί από.το χωνευτήριο), κρατάμε το χωνευτήριο ελαφρά κεκλιμένο (για να διευκολυνθεί η είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα) και το πυρώνομε με την πιο ισχυρή οξειδωτική φλόγα του λύχνου. Έτσι συντελείται η καύση και του άνθρακα που προήλθε από τη διάσπαση της κυτταρίνης και αυτού που επικάθησε στα τοιχώματα του χωνευτηρίου. Το υλικό που απομένει μέσα στο χωνευτήριο μετά την πύρωση αποτελείται από ανόργανα συστατικά του χαρτιού, που δεν μπορεί να καούν, και ονομάζεται ***τέφρα·*** η διεργασία αυτή μετά την απανθράκωση ονομάζεται ***εκτέφρωση.***

2) Πύρωση ασβεστόλιθου ή μαρμάρου.

Τοποθετούμε ένα μικρό κομμάτι ασβεστόλιθο ή μάρμαρο βάρους 1-2 g μέσα σ' ένα χωνευτήριο από πορσελάνη και το βάζομε σ' ένα ηλεκτρικό καμίνι. Εκεί το πυρώνομε επί 45′ ως 1 ώρα στην πιο μεγάλη θερμοκρασία του καμινιού (περίπου 1100°C). Κατά την πύρωση το υλικό διασπάται και σχηματίζεται άσβεστος (CaO) με σύγχρονη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα[2].

Κατόπιν το χωνευτήριο το τοποθετούμε σκεπασμένο με το πώμα μέσα σε ξηραντήρα για να ψυχθεί. Το σκέπασμα με το πώμα γίνεται για πολλούς λόγους (παράγρ. 8.3) αλλά στην περίπτωση αυτή είναι απαραίτητο για να μην απορροφήσει η άσβεστος διοξείδιο του άνθρακα από τον αέρα, οπότε θα σχηματιζόταν ανθρακικό ασβέστιο. Η μετατροπή του ασβεστόλιθου ή του μαρμάρου σε άσβεστο μπορεί να ελεγχθεί εύκολα. Για το σκοπό αυτό μετά την ψύξη διαβρέχομε το υπόλειμμα που έχει μείνει στο χωνευτήριο με σταγόνες νερό, οπότε η άσβεστος διογκώνεται και αποκτά μεγάλη θερμοκρασία και κατόπιν, με την προσθήκη κι άλλου νερού, μετατρέπεται τελικά σε υδροξείδιο του ασβεστίου (σβήσιμο του ασβέστη). Η χημική εξίσωση είναι:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Επίσης αν προσθέσομε ένα δείκτη, π.χ. σταγόνες διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης, το τελικό προϊόν χρωματίζεται έντονα κόκκινο εξ αιτίας της βάσεως του υδροξειδίου του ασβεστίου $Ca(OH)_2$ που σχηματίζεται (βλ. στη Χημεία τις ιδιότητες των βάσεων).

---

1. Αν η φλόγα του λύχνου είναι μεγαλύτερη, τότε τα αέρια που εξέρχονται από το χωνευτήριο αναφλέγονται, πράγμα ανεπιθύμητο, γιατί η ανάφλεξη αυτή συνοδεύεται από απώλειες του υλικού χωνευτηρίου, το οποίο παρασύρεται με το αέριο της φλόγας.

2. Κατά τα γνωστά από τη Χημεία, ο ασβεστόλιθος και το μάρμαρο αποτελούνται κατά βάση από ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$), και η διάσπασή τους κατά την πύρωση γίνεται κατά την εξίσωση:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΕΞΑΤΜΙΣΗ

7.1 Γενικά.

Στα χημικά εργαστήρια παρουσιάζεται πολύ συχνά η ανάγκη να συμπυκνώσομε ορισμένα διαλύματα. Αυτό κυρίως το επιτυγχάνομε με σιγανή και παρατεταμένη θέρμανση του διαλύματος, οπότε εξατμίζεται μέρος του διαλυτικού μέσου και ελαττώνεται ο όγκος του υπόλοιπου διαλύματος (όπως, θα δούμε στην παράγρ. 9.1 ***διαλυτικό μέσο ή διαλύτης*** είναι το υγρό, μέσα στο οποίο βρίσκεται διαλυμένο ένα σώμα). Αυτό βεβαίως γίνεται με την προϋπόθεση ότι τα διαλυμένα σώματα δεν εξατμίζονται και αυτά μαζί με το διαλυτικό μέσο. Κατά γενικό κανόνα τα στερεά σώματα που είναι διαλυμένα σε υδατικά διαλύματα δεν εξατμίζονται κατά την εξάτμιση του διαλυτικού μέσου (νερού), όταν θερμάνομε τα διαλύματα, ενώ απομακρύνονται, τουλάχιστον εν μέρει, τα διαλυμένα αέρια και ατμοί. Επομένως, κατά την εξάτμιση ενός διαλύματος παραμένει μεν στο διάλυμα ακριβώς το ίδιο βάρος του διαλυμένου σώματος, όσο ήταν πριν από την εξάτμιση, αλλ' όμως, επειδή με την εξάτμιση ελαττώνεται ο όγκος του διαλύματος, η επί τοις % αναλογία του διαλυμένου σώματος, ή με άλλους λόγους η περιεκτικότητα του διαλύματος ως προς το διαλυμένο σώμα, αυξάνεται. Η εξάτμιση μπορεί να συνεχισθεί μέχρι να απομακρυνθεί εντελώς το διαλυτικό μέσο, οπότε στο σκεύος της εξατμίσεως απομένει το αρχικά διαλυμένο σώμα σε στερεή κατάσταση. Το στερεό σώμα που απομένει μετά την εξάτμιση λέγεται ***στερεό υπόλειμμα*** και η διεργασία αυτή ***εξάτμιση μέχρι ξηρού.***

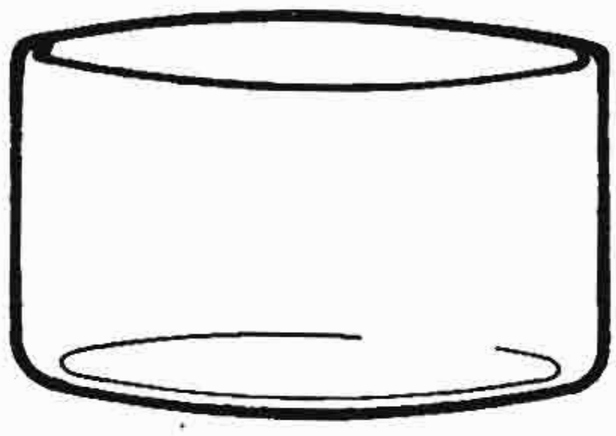
Για να συντομευθεί ο χρόνος της εξατμίσεως, που είναι μια από τις πιο αργές διεργασίες των χημικών εργαστηρίων, πρέπει να τηρούνται γενικά οι εξής όροι:

1) Η θέρμανση του διαλύματος να γίνεται σε θερμοκρασία κατά το δυνατό πλησιέστερη προς το σ.ζ. του διαλυτικού μέσου και πάντως χαμηλότερη απ' αυτό. Αυτό, γιατί από τη μία πρέπει ***οπωσδήποτε*** να αποφευχθεί ο βρασμός του διαλύματος, ο οποίος επιφέρει απώλειες λόγω εκτινάξεως σταγονιδίων, και από την άλλη η θερμοκρασία του διαλύματος πρέπει να είναι κατά το δυνατόν ψηλότερη, ώστε η ταχύτητα εξατμίσεως να είναι η μεγαλύτερη δυνατή.

2) Η επιφάνεια του υγρού να είναι σχετικά με τον όγκο του όσο γίνεται μεγαλύτερη. Γιαυτό ενδεδειγμένα χημικά όργανα για την εξάτμιση είναι όσα έχουν μεγάλη διάμετρο και χαμηλό ύψος, όπως κάψες (σχ. 2.3β) κρυσταλλωτήρια (σχ. 7.1) και άλλα παρόμοια.

3) Να γίνεται καλή απορρόφηση των αερίων στο χώρο της εξατμίσεως για να απομακρύνονται οι αναπτυσσόμενοι ατμοί. Διαφορετικά ο κορεσμός του χώρου της

εξατμίσεως με ατμούς επιβραδύνει σημαντικά την εξάτμιση. Έτσι είναι προτιμότερο η εξάτμιση να γίνει μέσα σε απαγωγό που λειτουργεί καλά. Αυτό είναι ***απαραίτητο,*** όταν μεταξύ των εξατμιζομένων ατμών υπάρχουν και ατμοί ή αέρια επιβλαβή ή διαβρωτικά, όπως αέρια, ατμοί οξέων κλπ.



Σχ. 7.1.
Κρυσταλλωτήριο.

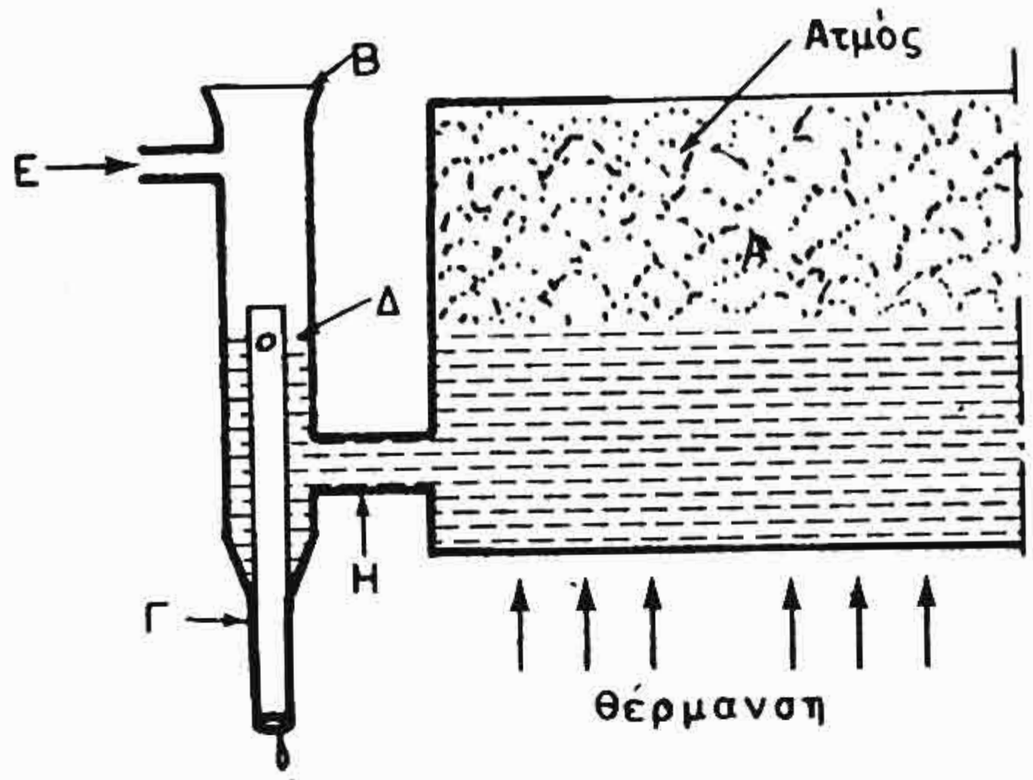
7.2 Ατμόλουτρο.

Επειδή τα συνηθέστερα διαλύματα είναι υδατικά, δηλαδή περιέχουν ως διαλυτικό μέσο το νερό, για την εξάτμισή του χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές, τα ***ατμόλουτρα.*** Στις συσκευές αυτές η θέρμανση των διαλυμάτων γίνεται με υδρατμούς (σε συνηθισμένη πίεση) που παράγονται από το βρασμό κοινού νερού. Έτσι η θερμοκρασία του ατμού, ενώ είναι κοντά στους 100° C, ουδέποτε τους υπερβαίνει και επομένως το διάλυμα που θερμαίνεται μ' αυτόν τον τρόπο δεν υπάρχει ποτέ κίνδυνος να βράσει. Κι αυτό, γιατί η παρουσία των αλάτων στο διάλυμα προκαλεί (όπως ξέρομε από τη Φυσική) ανύψωση του σ.ζ. του διαλύματος, ώστε να χρειάζεται θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από τους 100° C για να βράσει το διάλυμα.

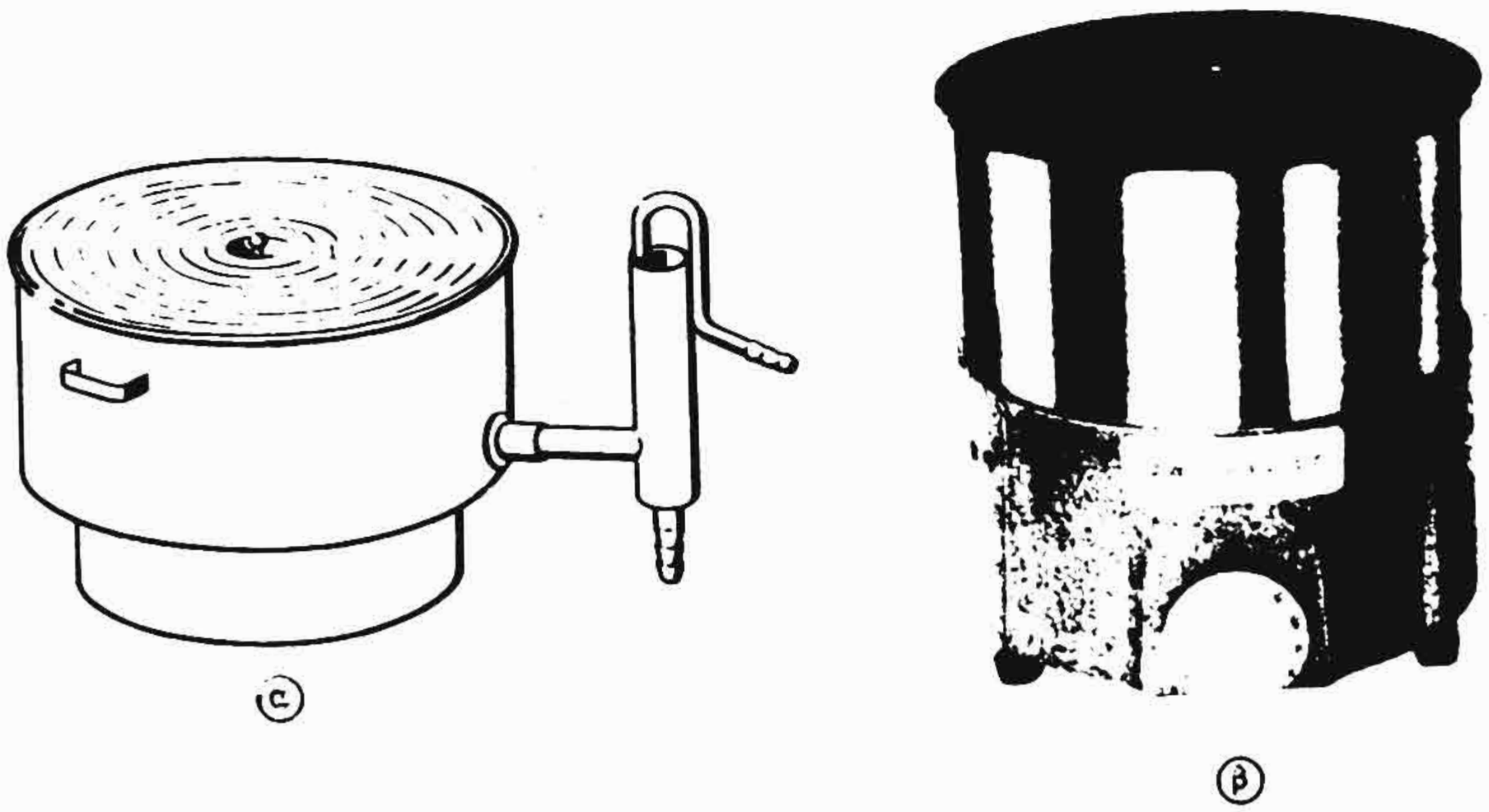
Τα ατμόλουτρα κατασκευάζονται κατά τρόπο, ώστε η αναπλήρωση του νερού που γίνεται υδρατμός να είναι συνεχής, κι έτσι δεν χρειάζεται καμιά παρακολούθηση για την καλή λειτουργία τους.

Το βασικό σύστημα με το οποίο επιτυγχάνεται αυτό φαίνεται στο σχ. 7.2α.

Το κυρίως δοχείο Α συνδέεται μέσω του πλευρικού σωλήνα Η προς τον κατακόρυφο και πλατύτερο σωλήνα Β, ο οποίος περιέχει στο κάτω μέρος του άλλο σωλήνα Γ πιο στενό. Ο σωλήνας αυτός Γ στο επάνω κλειστό άκρο του έχει μικρή τρύπα Δ και μπορεί να ανεβοκατεβαίνει όσο θέλομε μέσα στον Β. Από το σημείο Ε ή και από το επάνω ανοικτό στόμιο του Β εισάγεται νερό, το οποίο μέσω του σωλήνα Η τροφοδοτεί το δοχείο Α. Όταν το νερό μέσα στο Α φθάσει στο ύψος Δ (σύμφωνα με την αρχή των συγκοινωνούντων δοχείων), τότε το επί πλέον νερό που εισέρχεται από το Ε δεν φθάνει στο ατμόλουτρο Α, αλλά από την τρύπα Δ τρέχει έξω από το όργανο. Όταν εξάλλου το νερό στο Α βράσει και με την εξάτμιση ελαττωθεί, τότε η στάθμη κατεβαίνει και αντίστοιχα κατεβαίνει και στο Β. Τότε το νερό που εισέρχεται από το Ε δεν φθάνει μέχρι το Δ και έτσι εισέρχεται στο Α. Αυτό γίνεται μέχρι που η στάθμη στο Α και στο Β να φθάσει στο ύψος της τρύπας Δ.



Σχ. 7.2α.
Βασικό σύστημα τροφοδοσίας ατμόλουτρου με νερό.



Σχ. 7.2β.
Ατμόλουτρα: α) Με φλόγα. β) Ηλεκτρικό.

Έτσι, όταν η τροφοδότηση του οργάνου με νερό ρυθμισθεί, ώστε από το Γ να εκρέει ***συνεχώς*** ελάχιστο έστω νερό, είναι βέβαιο ότι παρά το βρασμό μέσα στο Α η στάθμη του νερού θα παραμένει πάντοτε σταθερή. Αποφεύγεται έτσι ο κίνδυνος εξατμίσεως του νερού που είναι μέσα στο ατμόλουτρο και της καταστροφής του οργάνου από τη θέρμανσή του χωρίς να έχει μέσα νερό. Το ύψος της στάθμης του νερού στο Α ρυθμίζεται κατά βούληση μετακινώντας τον Γ μέσα στο Β, οπότε αυξάνεται ή μειώνεται το ύψος, όπου βρίσκεται η τρύπα Δ.

Η θέρμανση των ατμολούτρων μπορεί να γίνει είτε με φλόγα, όπως στο σχήμα 7.2β(α), είτε με ηλεκτρισμό [σχ. 7.2β(β)]. Η θέρμανση με φλόγα επιτυγχάνει πολύ πιο γρήγορα την έναρξη του βρασμού του νερού.

Τα ατμόλουτρα καλύπτονται με κυκλικά στεφάνια, συνεχώς αυξανόμενης διαμέτρου, όπως φαίνεται στα σχήματα 7.2β(α) και 7.2β(β). Κάθε φορά αφαιρούνται κατά τη χρήση του ατμόλουτρου ανάλογα στεφάνια, ώστε το δημιουργούμενο κενό να καλύπτεται ακριβώς από τον πυθμένα του δοχείου, μέσα στο οποίο πρόκειται να εξατμισθεί το διάλυμα.

Για ομαδική εξάτμιση περισσοτέρων διαλυμάτων υπάρχουν ατμόλουτρα μεγαλύτερα, τα οποία διαθέτουν στην επιφάνειά τους περισσότερες θέσεις εξατμίσεως (2,4 και 6). Ακόμη υπάρχουν ηλεκτρικά ατμόλουτρα εφοδιασμένα με θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή (παράγρ. 6.3), με τον οποίο μπορούμε να ρυθμίσομε σε επιθυμητό σταθερό σημείο τη θερμοκρασία του νερού από 20° C ως 100° C. Αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως για την εξάτμιση διαλυμάτων σε οργανικούς διαλύτες (αιθέρα, χλωροφόρμιο κλπ.) που έχουν σ.ζ. σημαντικά κατώτερο από το σ.ζ. του νερού(τους 100°C).

7.3 Ελαιόλουτρο.

Για τη θέρμανση υλικών ή και εξάτμιση ορισμένων διαλυμάτων σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τους 100° C χρησιμοποιούνται τα ***ελαιόλουτρα.*** Αυτά στην απλούστερη μορφή τους είναι κάψες πορσελάνης ή και μεταλλικές, που περιέχουν κατά τα 3/4 του όγκου τους ορυκτέλαιο. Το δοχείο που περιέχει το υλικό που θέλομε να θερμάνομε βυθίζεται μέσα στο έλαιο μέχρις ένα σημείο λίγο ψηλότερα από τον πυθμένα του, το δε δοχείο που περιέχει το έλαιο θερμαίνεται από κάτω με οποιονδήποτε τρόπο (είτε με φλόγα είτε με ηλεκτρική πλάκα). Η θερμοκρασία του ελαιόλουτρου παρακολουθείται με θερμόμετρο που είναι στηριγμένο κατάλληλα, ώστε η λεκάνη του υδράργυρου του θερμομέτρου να βυθίζεται μέσα στο έλαιο.

Με τα ελαιόλουτρα η μέγιστη θερμοκρασία θερμάνσεως δεν μπορεί να υπερβεί το σημείο, κατά το οποίο το ορυκτέλαιο αναπτύσσει ατμούς που αναφλέγονται. Η θερμοκρασία αυτή κυμαίνεται γύρω στους 300° C.

Υπάρχουν και ηλεκτρικά ελαιόλουτρα εφοδιασμένα με θερμοστάτη και θερμορρυθμιστή με τα γνωστά ήδη πλεονεκτήματα.

7.4 Αερόλουτρο.

Αυτό αναφέρεται μάλλον στον τρόπο θερμάνσεως παρά σε ιδιαίτερο όργανο. Χρησιμοποιείται για την ηπιότερη θέρμανση και εξάτμιση υγρών με ψηλό σ.ζ. (πάνω από τους 100° C, π.χ. πυκνού θειικού οξέος) αντί της κατευθείαν θερμάνσεως πάνω σε φλόγα ή μέσω αμίαντου. Το αερόλουτρο γίνεται ως εξής: Στηρίζομε κατάλληλα το δοχείο με το υγρό που θέλομε να εξατμισθεί 1/2 ως 1 cm πάνω από την επιφάνεια πλέγματος αμίαντου που θερμαίνεται πάνω σε τρίποδα με φλόγα λύχνου· π.χ. μεταξύ του χωνευτηρίου του στηριγμένου πάνω στα βοηθητικά όργανα πυρώσεως (σχ. 6.4α και 6.4β) και της φλόγας λύχνου μπορεί να παρεμβληθεί τρίποδας με πλέγμα, το οποίο βρίσκεται σε απόσταση 1/2 ως 1 cm από τον πυθμένα του χωνευτηρίου. Έτσι η θέρμανση γίνεται όχι κατευθείαν με τη φλόγα αλλά μέσω του θερμαινόμενου αέρα μεταξύ πλέγματος και χωνευτηρίου, και είναι πολύ ηπιότερη.

Με το αερόλουτρο επιτυγχάνεται το ίδιο περίπου αποτέλεσμα όπως και στο ελαιόλουτρο. Το ελαιόλουτρο όμως έχει το μειονέκτημα ότι τα χημικά όργανα έρχονται σε επαφή με το ορυκτέλαιο πράγμα που είναι ανεπιθύμητο για την εκτέλεση ορισμένων διεργασιών όπως π.χ. στις περισσότερες χημικές αναλύσεις.

7.5 Αμμόλουτρο.

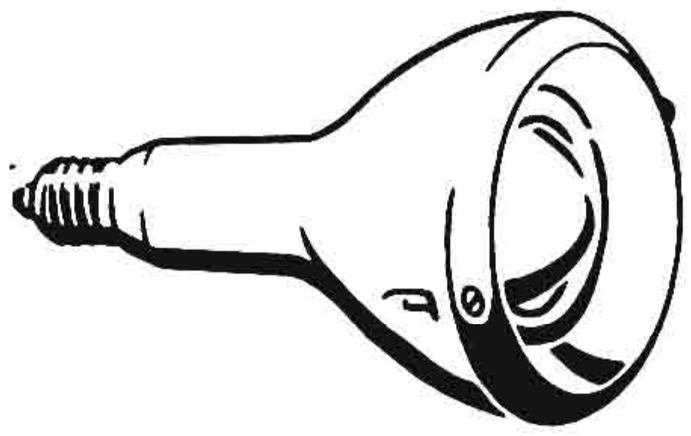
Άλλος τρόπος θερμάνσεως σε ακόμη ψηλότερες θερμοκρασίες, είναι η θέρμανση σε αμμόλουτρο. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται πολύ περισσότερο ομοιόμορφη θέρμανση παρά κατά τη χρησιμοποίηση κατευθείαν φλόγας[1].

Τόσο η συγκρότηση όσο και η λειτουργία του αμμόλουτρου είναι η ίδια ακριβώς όπως του ελαιόλουτρου (παράγρ. 7.3), με τη διαφορά ότι το ορυκτέλαιο εδώ αντικαθίσταται με άμμο. Και εδώ η θέρμανση μπορεί να γίνει και με φλόγα και με πλάκα ηλεκτρική. Η παρακολούθηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με θερμόμετρο, του οποίου η λεκάνη του υδράργυρου βυθίζεται στην άμμο σε σημείο κοντά στο θερμαινόμενο δοχείο. Η θερμοκρασία στα αμμόλουτρα μπορεί να υπερβεί τους 300° C. Χρησιμοποιούνται κυρίως για θέρμανση ή και εξάχνωση στερεών υλικών.

7.6 Εξάτμιση με υπέρυθρη ακτινοβολία.

Ένας διαφορετικός τρόπος εξατμίσεως διαλυμάτων είναι η χρήση λυχνιών που εκπέμπουν φως πλούσιο σε υπέρυθρες ακτίνες, οι οποίες όπως γνωρίζομε από τη Φυσική, παρέχουν μεγάλη θερμότητα.

Οι λυχνίες αυτές είτε είναι κλεισμένες σε ειδικό οξύμαχο περίβλημα (σχ. 7.6) είτε έχουν μορφή κύλινδρου με μεγάλη σχετικά διάμετρο και μικρό ύψος και



Σχ. 7.6.
Λυχνία υπέρυθρης ακτινοβολίας.

περιβάλλονται εξωτερικά με λειωμένο χαλαζία. Έτσι γίνονται απρόσβλητες από τους ατμούς των εξατμιζομένων οξέων. Είναι απαραίτητο να παρουσιάζουν την αντοχή αυτή έναντι των οξέων, γιατί κατά τη χρήση τους τοποθετούνται συνήθως

---

1. Αυτό είναι καταφανές προκειμένου για δοχεία με μεγάλο πυθμένα, οπότε είναι σχεδόν αδύνατη η ομοιόμορφη θέρμανσή τους με φλόγα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

πάνω ακριβώς από τα δοχεία που περιέχουν τα διαλύματα που θέλομε να εξατμισθούν. Η εξάτμιση με τη λυχνία αυτή γίνεται ήπια, είναι δε πολύ πιο γρήγορη απ' όσο με το ατμόλουτρο.

Οι λυχνίες αυτές είναι κατάλληλες για εξάτμιση οποιασδήποτε φύσεως διαλυμάτων, πλην εκείνων, που περιέχουν υδροφθορικό οξύ, το οποίο προσβάλλει το χαλαζία όπως και το γυαλί (παράγρ. 2.2).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΞΗΡΑΝΣΗ

8.1 Γενικά.

Τα διάφορα υλικά σώματα γενικά, είναι δυνατόν να συγκρατούν στη μάζα τους μικρή σχετικά ποσότητα νερού, το οποίο καλείται ***υγροσκοπικό*** νερό ή υγρασία[1]. Το συγκρατούμενο ποσοστό υγρασίας ποικίλλει, είναι όμως συνήθως μικρό και δεν είναι εκ πρώτης όψεως φανερό.

Από τα διάφορα υλικά σώματα τα στερεά μπορούν να συγκρατήσουν το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας, μερικές φορές μέχρι και 30% (βεβαίως, όταν γίνεται λόγος για την υγρασία, δεν εννοούμε περιπτώσεις, όπου το νερό είναι τόσο πολύ, ώστε το υλικό να έχει μορφή πολτού). Πολύ μικρότερο ποσοστό υγρασίας συγκρατούν τα υγρά, τα οποία δεν αναμιγνύονται με το νερό, ενώ τα αέρια μπορούν να περιλαμβάνουν και ποσοστό υγρασίας με τη μορφή υδρατμών.

Στις χημικές διεργασίες είναι δυνατόν να χρειασθεί η ***ξήρανση,*** δηλαδή η απομάκρυνση της υγρασίας από υλικά σώματα και των τριών φυσικών καταστάσεων. Συνηθέστερα όμως αντιμετωπίζεται η ξήρανση των στερεών σωμάτων.

8.2 Ξήρανση στερεών σωμάτων. Πυριατήριο.

Όπως αναφέραμε (παράγρ. 6.5), τα στερεά σώματα όταν θερμανθούν σε θερμοκρασία λίγο ανώτερη από τους 100° C, που ειναι το σ.ζ. του νερού απαλλάσσονται από την υγρασία γιατί το υγροσκοπικό νερό εξατμίζεται. Η θερμοκρασία που απαιτείται γιαυτό είναι 105° C ως 110° C, ο δε χρόνος, που πρέπει να παραμείνει ένα στερεό υλικό στη θερμοκρασία αυτή για να απαλλαγεί τελείως από την υγρασία ποικίλλει. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το ποσοστό της υγρασίας του σώματος, από το μέγεθος και την υφή των κόκκων του, από το συνολικό βάρος του στερεού και τέλος από τη μορφή του δοχείου, στο οποίο βρίσκεται. Όσο μικρότερο είναι το ποσοστό υγρασίας ενός σώματος, οι κόκκοι, το βάρος του, και όσο, τέλος, σε μεγαλύτερη επιφάνεια και μικρό ύψος κατανεμηθεί το υλικό που πρέπει να ξηράνομε τόσο λιγότερος χρόνος απαίτείται.

Ακόμη και η υφή των υλικών επηρεάζει το χρόνο ξηράνσεως, π.χ. για την

---

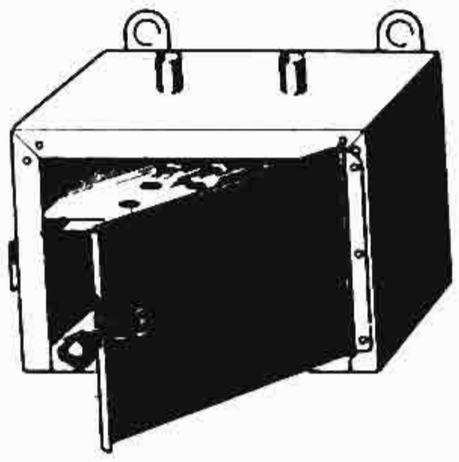
1. Υπενθυμίζομε τη γνωστή από τη χημεία διάκριση μεταξύ 1) υγροσκοπικού, 2) κρυσταλλικού και 3) χημικώς ενωμένου νερού (Παρατηρήσεις Κεφάλ. 6.5).

ξήρανση αργιλούχου χώματος χρειάζεται περισσότερος χρόνος παρά για τη θαλασσινή άμμο, και αν ακόμη υπάρχουν οι ίδιες ποσότητες και συνθήκες που αναφέραμε.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι 2 ως 3 g υλικού σε λεπτή σκόνη μέσα σε δοχείο διαμέτρου περίπου 6 cm χρειάζονται για τέλεια ξήρανση 1 ως 2 ώρες σε θερμοκρασία 105° C έως 110° C. Βεβαίως η θέρμανση σε ψηλότερη θερμοκρασία επιταχύνει πολύ το χρόνο της ξηράνσεως. Δεν επιτρέπεται όμως αυτό, παρά στις ελάχιστες περιπτώσεις, στις οποίες η αύξηση της θερμοκρασίας δεν πρόκειται να δημιουργήσει άλλες αλλοιώσεις, όπως απώλεια κρυσταλλικού νερού κλπ. (παράγρ. 6.5).

Οποιοδήποτε δοχείο, που παρουσιάζει μεγάλη διάμετρο σχετικά με το ύψος του, όπως κάψες, κρυσταλλωτήρια κ.ά., μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τοποθετήσομε το υλικό που θέλομε να ξηράνομε. Τα καταλληλότερα όμως σκεύη είναι τα φιαλίδια ζυγίσεως, γιατί, μετά την ξήρανση, είναι δυνατόν να κλεισθούν καλά με το πώμα τους έτσι, ώστε το υλικό να μην έχει τον κίνδυνο να υγρανθεί ξανά.

Για την ξήρανση των στερεών χρησιμοποιούνται ειδικά όργανα, τα οποία λέγονται ***πυριατήρια.*** Στην απλούστερη μορφή τους (τα παλαιότερα) αποτελούνται από ένα μικρό μεταλλικό θάλαμο με πλευρική θυρίδα, ο οποίος φέρει εσωτερικώς διάτρητο έλασμα πάνω στο οποίο τοποθετούνται τα δοχεία με τα υλικά που θέλομε να ξηράνομε (σχ. 8.2α). Τα πυριατήρια αυτά φέρουν στο επάνω μέρος δύο τρύπες στη μία από τις οποίες προσαρμόζομε θερμόμετρο[1] για να παρακολουθούμε τη



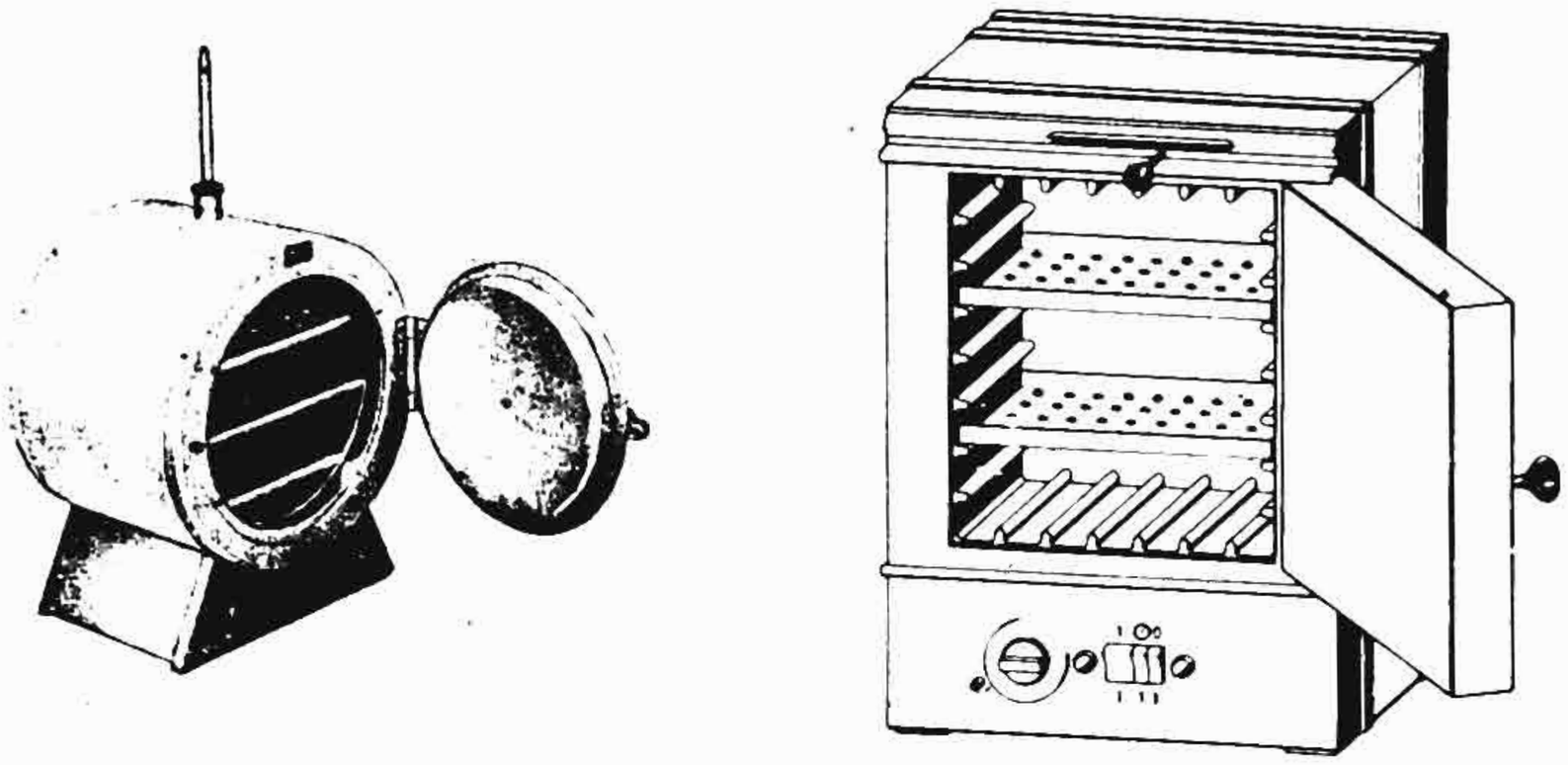
Σχ. 8.2α.
Πυριατήριο θερμαινόμενο με φλόγα.

θερμοκρασία ενώ από την άλλη εξέρχονται οι υδρατμοί που εκλύονται. Τα πυριατήρια αυτά θερμαίνονται από κάτω με λύχνο, έχουν όμως σήμερα σχεδόν εγκαταλειφθεί γιατί η χρήση τους παρουσιάζει πολλές δυσκολίες ως προς τη ρύθμιση της φλόγας, η οποία πρέπει να διατηρεί σταθερή στο όργανο την επιθυμητή θερμοκρασία. Συνεχείς π.χ. και μεγάλες μεταβολές της πιέσεως του φωταερίου, οι οποίες παρουσιάζονται σε πολύ σύντομα χρονικά διαστήματα, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας της φλόγας. Έτσι είναι απαραίτητο να παρακολουθείται συνεχώς η θερμοκρασία αυτών των πυριατη-

1. Η προσαρμογή του θερμόμετρου γίνεται έτσι, ώστε η λεκάνη υδράργυρου όταν βυθίζεται στο πυριατήριο να μην εφάπτεται σε μεταλλικό μέρος του οργάνου, γιατί τότε μόνο δείχνει την ακριβή θερμοκρασία του εσωτερικού χώρου.

ρίων, γιατί διαφορετικά οι μεγάλες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας θα προκαλέσουν πιθανώς την αλλοίωση του υλικού.

Τα σύγχρονα πυριατήρια θερμαίνονται με ηλεκτρική αντίσταση και είναι



Σχ. 8.2β.
Ηλεκτρικά πυριατήρια.

εφοδιασμένα με θερμοστάτη — θερμορρυθμιστή (παράγρ. 6.3) με κλίμακα θερμοκρασίας, από τη συνηθισμένη 20° C έως περίπου 200° C (σχ. 8.2β). Είναι από τα πιο χρήσιμα και εύχρηστα όργανα του εργαστηρίου που δεν απαιτούν άλλη φροντίδα πλην της συνδέσεώς τους με το ηλεκτρικό ρεύμα. Διατηρούν τη θερμοκρασία τους σταθερή χωρίς χρονικό περιορισμό και σε σημείο, το οποίο καθορίζεται με το σχετικό δείκτη του θερμορρυθμιστή.

8.3 Ξηραντήρας.

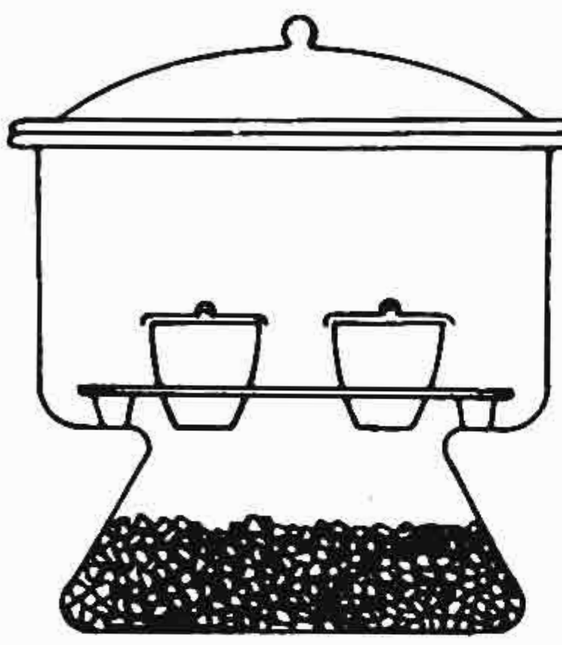
Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει πάντοτε ένα κυμαινόμενο ποσό υγρασίας. Όταν ένα σώμα ξηρό έλθει σ' επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, προσλαμβάνει υγρασία, έως ότου αυτή εξισωθεί προς την υγρασία του περιβάλλοντος. Γιαυτό για να μην προσλάβουν υγρασία τα υλικά που έχουν πυρωθεί ή ξηραθεί σε πυριατήριο τα τοποθετούμε μέσα σε ειδικά όργανα, τους ***ξηραντήρες.***

Οι ξηραντήρες (σχ. 8.3α) είναι γυάλινα σκεύη με μεγάλη σχετικά χωρητικότητα, τα οποία χωρίζονται οριζοντίως σε δύο τμήματα με μία διάτρητη πλάκα από πορσελάνη που τοποθετείται στο σημείο όπου ευρύνονται [σχ. 8.3β(α) ή (β)]. Στο κάτω μέρος τοποθετείται υλικό απ' αυτά που έχουν την τάση να απορροφούν υγρασία, δηλαδή ένα ***ξηραντικό μέσο.***

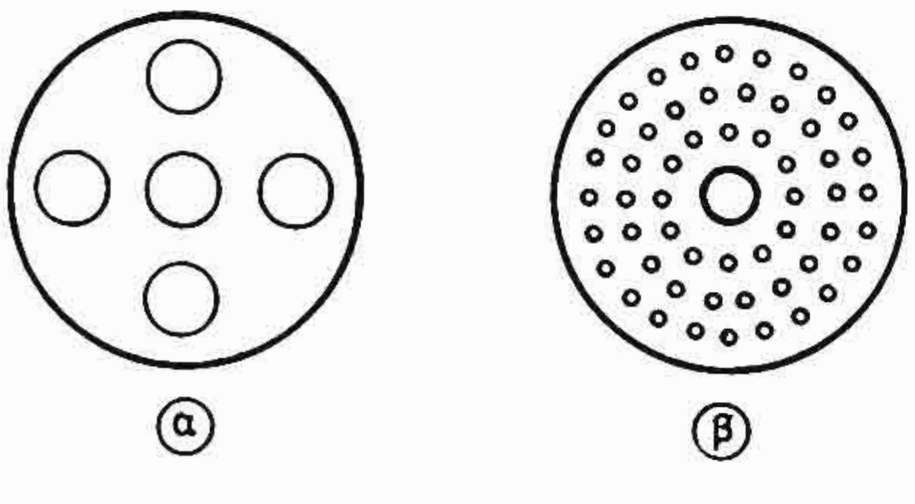
Το πώμα του ξηραντήρα, το οποίο καλύπτει το επάνω μέρος του έχει τα χείλη του εσμυρισμένα και έτσι εφαρμόζει αεροστεγώς. Τα εσμυρισμένα χείλη του ξηραντήρα επαλείφονται με λεπτότατο στρώμα βαζελίνης, η οποία καθιστά και το κλείσιμο του ξηραντήρα τέλειο, αλλά και το άνοιγμα διευκολύνεται πολύ με την ολίσθηση του πώματος, όπως δείχνει το σχήμα 8.3γ. Κατ' αυτόν τον τρόπο ο επάνω

χώρος του ξηραντήρα είναι σχετικά ξηρός[1], εφ' όσον το ξηραντικό υλικό βρίσκεται σε καλή κατάσταση και εξακολουθεί να έχει την τάση απορροφήσεως της υγρασίας.

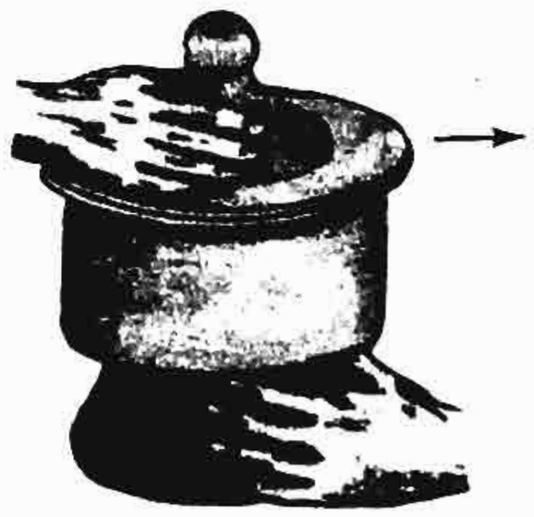
Η πλάκα του σχήματος 8.3β(α) έχει τρύπες με διάμετρο τόση, ώστε μέσα σ' αυτές να τοποθετούνται με ασφάλεια χωνευτήρια, ενώ η πλάκα (β) με τις μικρές τρύπες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιοδήποτε άλλο χημικό σκεύος, όπως φιαλίδια ζυγίσεως κ.ά.



Σχ. 8.3α.
Ξηραντήρας.



Σχ. 8.3β.
Πλάκες πορσελάνης για ξηραντήρες.



Σχ. 8.3γ.
Εκπωματισμός ξηραντήρα.

Για την καλή χρήση του ξηραντήρα πρέπει να τονισθούν τα εξής τρία σημεία:

1) Το άνοιγμα του ξηραντήρα, όπως είπαμε επιτυγχάνεται εύκολα και ακίνδυνα για τον ξηραντήρα μονο με ολίσθηση (σχ. 8.3γ).

2) Η μεταφορά του ξηραντήρα σε διάφορες θέσεις γίνεται με ασφάλεια, όταν τον κρατήσομε και με τα δύο χέρια από τα χείλη που εξέχουν μαζύ με τα χείλη του πώματός του.

3) Όταν τοποθετήσομε μέσα στον ξηραντήρα διάπυρο ή και απλώς θερμό αντικείμενο (ως π.χ. χωνευτήριο μετά την πύρωσή του), ο αέρας που είναι μέσα στον ξηραντήρα θερμαίνεται και διαστέλλεται. Γιαυτό κατά την πρώτη στιγμή της τοποθετήσεως του θερμού αντικειμένου ο αέρας τείνει να φύγει από τον ξηραντή-

---

1. Πρέπει να σημειωθεί ότι μετά από κάθε άνοιγμα του ξηραντήρα κατά τη χρήση του, εισέρχεται σ' αυτόν από το περιβάλλον και ποσοστό υγρασίας. Όταν η υγρασία του περιβάλλοντος είναι αρκετή, υπολογίζεται ότι η απορρόφηση από το ξηραντικό μέσο της υγρασίας που εισέρχεται στον ξηραντήρα κατά το άνοιγμά του, απαιτεί περίπου μια ώρα.

ρά, και εάν δεν δοθεί προσοχή, υπάρχει πιθανότητα ν' αποσπασθεί το πώμα και να σπάσει. Για να αποφύγομε αυτό το ενδεχόμενο πρέπει να διευκολύνομε την έξοδο του θερμαινόμενου αέρα από τον ξηραντήρα. Έτσι στην αρχή δεν κλείνομε τελείως το πώμα αλλά αφήνομε για λίγα δευτερόλεπτα ένα μικρό άνοιγμα, μέχρις ότου παύσει η υπερπίεση του αέρα μέσα στον ξηραντήρα. Αντίθετα κατά την ψύξη δημιουργείται υποπίεση του αέρα μέσα στον ξηραντήρα και απαιτείται προσοχή οταν τον ανοίγομε μετά την ψύξη. Γιατί κατά το απότομο άνοιγμα του ξηραντήρα η εισροή του αέρα σ' αυτόν, λόγω της υποπιέσεως στο εσωτερικό είναι τόσο βίαιη, ώστε πολλές φορές τα υλικά που είναι μέσα στα χωνευτήρια να παρασύρονται έξω απ' αυτά και να καλύπτουν όλο το χώρο του ξηραντήρα. Για να αποφευχθεί αυτό πρέπει να ανοίγομε τον ξηραντήρα πολύ σιγά, ώστε ο αέρας να εισέλθει όσο γίνεται πιο ήρεμα. Επίσης οπωσδήποτε πρέπει τα χωνευτήρια που τοποθετούνται στον ξηραντήρα μετά την πύρωση να είναι ***πάντοτε κλεισμένα με το πώμα τους.***

Ξηραντικά μέσα.

Ως ξηραντικά μέσα για τους ξηραντήρες χρησιμοποιούνται χημικές ενώσεις δύο κατηγοριών:

1) Ενώσεις που απορροφούν και συγκρατούν απλώς στη μάζα τους το νερό.

2) Άνυδρες ενώσεις, που απορροφούν την υγρασία γιατί έχουν την τάση να σχηματίζουν ένυδρες κρυσταλλικές ενώσεις (παράγρ. 6.5).

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν κυρίως η πηκτή πυριτικού οξέος (silica gel)[1], το πυκνό θειικό οξύ και η ενεργοποιημένη αλουμίνα. Στη δεύτερη κατηγορία το άνυδρο λειωμένο χλωριούχο ασβέστιο[2], ο άνυδρος γύψος (σικόν)[3] και η νατράσβεστος. Η τελευταία είναι μίγμα υδροξειδίου του νατρίου και κεκαυμένης ασβέστου (NaOH καί CaO), απορροφά δε πλην της υγρασίας και το διοξείδιο του άνθρακα.

Κάθε ξηραντικό μέσο χαρακτηρίζεται από το βαθμό ξηράνσεως που επιτυγχάνει στο χώρο του ξηραντήρα και από το βάρος της υγρασίας, που μπορεί να απορροφήσει 1 g απ' αυτό. Τα ξηραντικά μέσα της πρώτης κατηγορίας επιτυγχάνουν την ξήρανση του χώρου σε μεγαλύτερο βαθμό, απορροφούν όμως μικρότερο βάρος υγρασίας.

Τα περισσότερα ξηραντικά μέσα έχουν χρώμα λευκό. Ορισμένα κυρίως το κολλοειδές πυριτικό οξύ και το άνυδρο θειικό ασβέστιο, χρωματίζονται κυανοπράσινα με την προσθήκη ανύδρων αλάτων κοβαλτίου που έχουν αυτό το χρώμα. Με την απορρόφηση υγρασίας το άλας του κοβαλτίου ενυδατώνεται (προσλαμβάνει μόρια νερού για το σχηματισμό ένυδρου κρυσταλλικού άλατος), οπότε το χρώμα του γίνεται ρόδινο. Η αλλαγή του χρωματισμού αποτελεί ένδειξη ότι το ξηραντικό μέσο κοντεύει να κορεσθεί από υγρασία και ότι πρέπει να αντικατασταθεί. Το κορεσμένο ξηραντικό υλικό μπορεί να αποβάλει την υγρασία και να χρησιμοποιηθεί πάλι. Για να γίνει αυτό, το ξηραίνομε σε πυριατήριο σε 130° C έως 150° C, μέχρις ότου με την αφυδάτωση του άλατος του κοβαλτίου ξαναποκτήσει το κυανοπράσινο χρώμα.

Για το χλωριούχο ασβέστιο ένδειξη ότι έχει κορεσθεί και ότι πρέπει να

---

1. Κολλοειδές πυριτικό οξύ.
2. $CaCl_2$.
3. $CaSO_4$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

9.1 Γενικά.

Τα διάφορα υγρά έχουν την ιδιότητα να διαλύουν μέσα στη μάζα τους ορισμένα σώματα, π.χ. ποσότητα κοινής ζάχαρης διαλύεται μέσα στο νερό· το ίδιο συμβαίνει και με το κοινό μαγειρικό αλάτι (NaC*l*). Τα προϊόντα που σχηματίζονται από τη διάλυση των σωμάτων μέσα σε υγρό καλούνται ***διαλύματα,*** ενώ τα υγρά, στα οποία τα σώματα αυτά διαλύονται, καλούνται ***διαλύτες*** ή ***διαλυτικά μέσα*** (παράγρ. 7.1). Τα διαλύματα χαρακτηρίζονται από το διαλυτικό μέσο, π.χ. υδατικά, αν το διαλυτικό μέσο είναι το νερό, οινοπνευματικά[1], αν είναι το οινόπνευμα, αιθερικά, αν είναι ο αιθέρας κ.ο.κ. Το κυριότερο διαλυτικό μέσο είναι το νερό και επομένως τα υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Το βάρος του διαλυμένου σώματος (π.χ. του μαγειρικού αλατιού), το οποίο περιέχεται στη μονάδα του όγκου του διαλύματος καλείται ***συγκέντρωση*** του σώματος στο διάλυμα. Για πυκνότερα διαλύματα το βάρος του διαλυμένου σώματος, το οποίο περιέχεται σε 100 μέρη βάρους[2] του διαλύματος, καλείται ***περιεκτικότητα*** (‰ κατά βάρος) του διαλύματος ως προς το διαλυμένο σώμα. Για τα αραιά διαλύματα η περιεκτικότητά τους ως προς το διαλυμένο σώμα εκφράζεται συνήθως επί τοις χιλίοις (‰) κατ' όγκο, δηλαδή βάρος σε g (ή και mg) του διαλυμένου σώματος σε όγκο διαλύματος 1000 m*l* (1 L).

Τέλος, πρέπει να τονισθεί ότι τα διαλύματα είναι ομογενή υγρά χωρίς κανένα στερεό ή αιώρημα, τελείως διαυγή, όχι όμως υποχρεωτικά άχρωμα. Το χρώμα τους στα υδατικά διαλύματα εξαρτάται από το διαλυμένο σώμα.

9.2 Παρασκευή διαλυμάτων.

Για να παρασκευάσομε ένα διάλυμα, διαλύομε ορισμένη ζυγισμένη ποσότητα

---

1. Τα οινοπνευματικά λέγονται και αλκοολικά, γιατί το οινόπνευμα λέγεται και αλκοόλη αιθυλική.
2. Σε μερικές περιπτώσεις η περιεκτικότητα αναφέρεται όχι σε βάρος (δηλ. βάρος διαλυμένου σώματος σε 100 μέρη βάρους διαλύματος), αλλά σε όγκο διαλύματος, δηλαδή είναι τότε το βάρος του διαλυμένου σώματος σε 100 όγκους διαλύματος. Δεν γίνεται όμως σύγχυση, γιατί όπου χρησιμοποιείται, δηλώνεται ως περιεκτικότητα «κατ' όγκο».

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

του στερεού που θέλομε να διαλύσομε μέσα σε νερό ή άλλο διαλυτικό μέσο έτσι, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει τον όγκο που θα έχομε προκαθορίσει. Για να γίνει αυτό διαλύομε το σώμα σε όγκο διαλύτη λίγο μικρότερο από τον προκαθορισμένο και κατόπιν συμπληρώνομε το διάλυμα με διαλύτη μέχρι να φθάσει στον όγκο που θέλομε.

Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις (εκτός από τα διαλύματα, που χρησιμοποιούνται στις ογκομετρικές αναλύσεις) ακολουθούμε απλούστερο τρόπο για την παρασκευή διαλυμάτων: Την ορισμένη ζυγισμένη ποσότητα στερεού τη διαλύομε σε τόσο όγκο υγρού διαλύτη, όσος είναι ο προκαθορισμένος όγκος, που πρέπει να έχει το διάλυμα. Έτσι το διάλυμα που σχηματίζεται είναι ελάχιστα πιο αραιό από το αναμενόμενο (ιδίως για τα σχετικώς πυκνότερα διαλύματα), γιατί κατά τη διάλυση του στερεού σώματος, ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι ελάχιστα μεγαλύτερος από τον όγκο που είχε ο διαλύτης πριν από τη διάλυση. Η ελάχιστη όμως αυτή διαφορά δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα των συνηθισμένων χημικών διεργασιών.

Η διαφορά των δύο τρόπων παρασκευής διαλυμάτων γίνεται περισσότερο κατανοητή με παράδειγμα. Έστω ότι ζητείται η παρασκευή υδατικού διαλύματος ενός σώματος συνολικού όγκου 250 m*l* και περιεκτικότητας 4% κατ' όγκο.

1ος τρόπος. Ζυγίζονται $4 \times 250/100 = 10$ g του σώματος, διαλύονται περίπου σε 200 m*l* νερό και κατόπιν το διάλυμα συμπληρώνεται με νερό, μέχρις ότου φθάσει στον προκαθορισμένο όγκο των 250 m*l*. Ο τρόπος αυτός είναι απολύτως ακριβής.

2ος τρόπος. Διαλύονται κατ' ευθείαν τα 10 g του σώματος σε νερό όγκου 250 m*l*. Το τελικό όμως διάλυμα, που σχηματίζεται, δεν έχει όγκο 250 m*l*, αλλά μεγαλύτερο, π.χ. 251,5 m*l*.

Η ποσότητα του σώματος που κάθε φορά είναι αναγκαία καθορίζεται ανάλογα με τη χρήση του διαλύματος, το οποίο θα προκύψει και είτε υπολογίζεται θεωρητικά είτε απλούστερα βρίσκεται γραμμένη σε ειδικούς πίνακες για κάθε χρήση. Τέτοιοι βοηθητικοί πίνακες για τα συνηθέστερα διαλύματα υπάρχουν στις επόμενες σελίδες του βιβλίου. Για το ζύγισμα των στερεών ουσιών αρκεί συνήθως η ακρίβεια, την οποία παρέχει ο φαρμακευτικός ζυγός (παράγρ. 5.3).

Ο αναγκαίος όγκος του διαλυτικού μέσου μετριέται με ογκομετρικό κύλινδρο[1] (παράγρ. 4.2), και τοποθετείται μέσα σε ποτήρι ζέσεως ανάλογης χωρητικότητας, όπου κατόπιν προστίθεται και η ζυγισμένη ποσότητα του σώματος που θα διαλυθεί. Η διάλυση του σώματος υποβοηθείται συνήθως με θέρμανση. Το ποτήρι τοποθετείται πάνω σε πλέγμα που βρίσκεται σε τρίποδα και θερμαίνεται με μικρή φλόγα Bunsen[2], αφού ληφθούν όλες οι προφυλάξεις που αναφέραμε για τη θέρμανση γυαλίνων αντικειμένων (παράγρ. 2.3). Κατά τη θέρμανση αναδεύομε το υγρό με γυάλινη ράβδο[3] και το θερμαίνομε, έως ότου διαλυθεί το στερεό και σχηματισθεί

---

1. Εκτός από τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται στις ογκομετρικές αναλύσεις, τα οποία παρασκευάζονται μέσα σε ογκομετρικές φιάλες (βλ. Β' μέρος του βιβλίου).
2. Εάν ο διαλύτης δεν είναι το νερό, αλλά εύφλεκτο οργανικό υγρό, όπως π.χ. αιθέρας, οινόπνευμα κ.ά., η θέρμανση δεν πρέπει να γίνει με φλόγα γιατί υπάρχει κίνδυνος αναφλέξεως, αλλά με ατμόλουτρο θερμαινόμενο με ηλεκτρισμό.
3. Κατά την ανάδευση διαλυμάτων με γυάλινη ράβδο πρέπει να φροντίζομε, ώστε η ράβδος να μην κτυπά τα εσωτερικά τοιχώματα του ποτηριού, γιατι και αν ακόμη δεν σπάσει, πάντως χαράσσεται η εσωτερική του επιφάνεια και έτσι το ποτήρι αχρηστεύεται, για ορισμένες τουλάχιστον εργασίες, όπως π.χ. οι ποσοτικές αναλύσεις.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

διαγές διάλυμα, το οποίο αφού ψυχθεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

Μερικά σώματα έχουν τόσο μεγάλη τάση να διαλυθούν στο νερό ώστε διαλύονται αμέσως, όταν έλθουν σ' επαφή μαζύ του, και έτσι η θέρμανση καταντά περιττή.

Η διάλυση υγρών αντιδραστηρίων σε νερό, όπως συμβαίνει π.χ. κατά την παρασκευή αραιών οξέων από πυκνά διαλύματά τους, δεν είναι τίποτε άλλο παρά απλή αραίωση των διαλυμάτων των πυκνών οξέων με την προσθήκη απεσταγμένου νερού.

Για το σκοπό αυτό καθορίζεται πάλι, είτε θεωρητικά είτε από πίνακες, ο όγκος του διαλύματος του πυκνού οξέος, που τον μετράμε με κύλινδρο και τον αραιώνομε με απεσταγμένο νερό[1], ενώ συγχρόνως αναδεύομε, έως ότου το διάλυμα καταλάβει τον προκαθορισμένο τελικό όγκο του. Κατά την αραίωση των πυκνών διαλυμάτων των οξέων προκαλείται ανύψωση της θερμοκρασίας των παρασκευαζομένων αραιών διαλυμάτων, οπότε ο όγκος τους διαστέλλεται, ώστε μετά την ψύξη ο όγκος τους να είναι λίγο μικρότερος. Αυτό συμβαίνει γιατί η μέτρηση του όγκου γίνεται ενώ το διάλυμα είναι θερμό και έτσι μετά την ψύξη συστέλλεται και καταλαμβάνει μικρότερο όγκο. Στις περισσότερες περιπτώσεις το μικρό αυτό σφάλμα δεν ενοχλεί κατά τις εργασίες και δεν λαμβάνεται υπ' όψη. Για να επιτύχομε όμως, αν είναι απαραίτητο, στη συνέχεια αραίωση στον ακριβή συνολικό όγκο, πρέπει πρώτα να αφήσομε να ψυχθεί το διάλυμα και κατόπιν να συμπληρώσομε τον όγκο του προσθέτοντας απεσταγμένο νερό μέχρι να φθάσει στον όγκο που είχαμε καθορίσει απ' την αρχή. Η νέα προσθήκη του νερού δεν προκαλεί νέα θέρμανση του διαλύματος, γιατί αυτό έχει ήδη προηγουμένως αραιωθεί.

α) Υδατικά διαλύματα.

Στα χημικά εργαστήρια χρησιμοποιούνται πιο συχνά τα υδατικά διαλύματα. Για να τα παρασκευάσομε υπολογίζομε την περιεκτικότητά τους βάσει θεωρητικών δεδομένων, ανάλογα με τη χρήση, για την οποία προορίζονται.

Παρακάτω εξηγείται η θεωρητική αρχή, στην οποία βασίζεται κάθε τρόπος υπολογισμού της ποσότητας την οποία πρέπει να χρησιμοποιήσομε από κάθε ουσία για να παρασκευάσομε διάλυμα όγκου ενός λίτρου (1L). Επίσης παρατίθενται στην παράγραφο 9.2(δ) πίνακες της περιεκτικότητας διαλυμάτων των πιο συνηθισμένων αντιδραστηρίων. Έτσι η παρασκευή τους καθίσταται εύκολη βάσει του γενικού τρόπου, που αναφέραμε προηγουμένως (παράγρ. 9.2).

β) Κορεσμένα διαλύματα.

Κατά τη διαδοχική προσθήκη νέας κάθε φοράς ποσότητας ενός σώματος (π.χ. κοινού μαγειρικού αλατιού) σε ορισμένη ποσότητα νερού, παρατηρείται στην αρχή ότι το αλάτι διαλύεται συνεχώς και σχηματίζεται διάλυμα στο οποίο η συγκέντρωση (παράγρ. 9.1) του σώματος που περιέχεται στο διάλυμα αυξάνεται προοδευτικά. Η ικανότητα αυτή του νερού[2] να διαλύει και νέα συνεχώς ποσότητα δεν είναι

---

1. Εξαίρεση γίνεται κατά την αραίωση του πυκνού θειικού οξέος, η οποία πρέπει να γίνεται αντιστρόφως, δηλαδή προσθέτομε πυκνό θειικό οξύ σε νερό, λίγο-λίγο αναδεύοντάς το. Διαφορετικά, όπως γνωρίζομε από τη Χημεία, η αραίωση αποβαίνει πολύ επικίνδυνη λόγω εκτινάξεων.
2. Τα ίδια φαινόμενα παρατηρούνται όχι μόνο στο νερό αλλά και στους άλλους διαλύτες.

απεριόριστη. Όταν διαλυθεί μια ποσότητα, που είναι ορισμένη για κάθε σώμα, το νερό, όπως και κάθε άλλο διαλυτικό μέσο, δεν μπορεί να διαλύσει νέα ποσότητα του σώματος. Το διάλυμα τότε λέγεται ***κορεσμένο.***

Το βάρος κάθε σώματος, που βρίσκεται διαλυμένο σε 100 g κορεσμένου διαλύματος λέγεται ***διαλυτότητα*** του σώματος αυτού. Η διαλυτότητα ενός σώματος είναι διαφορετική στα διάφορα διαλυτικά μέσα. Επίσης η διαλυτότητα των σωμάτων αυξάνεται γενικά, όταν αυξάνει η θερμοκρασία του διαλύματος.

Από αυτά συμπεραίνομε ότι:

1) Κάθε διαλυτικό μέσο μπορεί να διαλύσει ένα σώμα σε οποιαδήποτε επιθυμητή αναλογία, η οποία όμως δεν υπερβαίνει την διαλυτότητά του στη θερμοκρασία, στην οποία γίνεται η διάλυση.

2) Το διάλυμα παραμένει διαυγές, εφ' όσον η περιεκτικότητα % κατά βάρος του διαλυμένου σώματος δεν υπερβαίνει τη διαλυτότητά του στη θερμοκρασία, την οποία έχει το διάλυμα.

Για να κατανοήσομε καλύτερα αυτά τα δύο θα εξετάσομε ένα συγκεκριμένο παράδειγμα: Έστω σώμα, του οποίου η διαλυτότητα στο νερό σε θερμοκρασία 70°C είναι 18, ενώ στους 20°C είναι 10. Αυτό σημαίνει ότι κατά το σχηματισμό 100 g κορεσμένου διαλύματος του σώματος αυτού στους 70°C θα διαλυθούν 18 g του σώματος. Εάν τώρα το διάλυμα αυτό που είναι κορεσμένο στους 70°C ψυχθεί στους 20°C, τότε το νερό δεν μπορεί να συγκρατήσει διαλυμένα και τα 18 g του σώματος, τα οποία διαλύθηκαν στους 70°C, παρά μόνο τα 10 g[1]. Η επί πλέον ποσότητα, δηλαδή 8 g, θα αποβληθεί μέσα στο διάλυμα με μορφή κρυστάλλων.

Από αυτά συνάγεται ο τρόπος της παρασκευής πραγματικά κορεσμένων διαλυμάτων. Μέσα σε ποτήρι ζέσεως μεγέθους ανάλογου προς τον επιθυμητό όγκο του διαλύματος, προσθέτομε τον καθορισμένο όγκο νερού, που τον έχουμε μετρήσει με ογκομετρικό κύλινδρο, και ποσότητα του σώματος που θέλομε να διαλύσομε, αφού τη ζυγίσομε σε φαρμακευτικό ζυγό.

Η ποσότητα αυτή πρέπει να είναι λίγο μεγαλύτερη (2 - 5 g) από αυτήν που υπολογίζεται θεωρητικά από τους πίνακες διαλυτότητας του σώματος στους 20°C. Π.χ. έστω ότι θέλομε να παρασκευάσομε 300 *ml* κορεσμένου διαλύματος στη συνήθη θερμοκρασία ενός σώματος. Από τους πίνακες βρίσκομε ότι η διαλυτότητα του σώματος στους 20°C είναι 10. Επομένως το βάρος του σώματος, που πρέπει να προστεθεί στα 300 *ml* νερού, είναι 300 × 10/100 = 30 (θεωρητικό) συν 5 επί πλέον = 35 g.

Το ποτήρι με το μίγμα νερού-στερεού το τοποθετούμε πάνω σε πλέγμα με τρίποδα και το θερμαίνομε, κατά τα γνωστά, με μικρή φλόγα λύχνου Bunsen αναδεύοντάς το με γυάλινη ράβδο, έως ότου το στερεό σώμα διαλυθεί ή διαφορετικά, παρατείνομε τη θέρμανση μέχρι να αρχίσει το διάλυμα να βράζει. Κατόπιν αφήνομε το διάλυμα να ψυχθεί, οπότε, όπως είπαμε, το επί πλέον ποσό που διαλύθηκε με τη θέρμανση αποβάλλεται εκ νέου, και το διάλυμα που είναι πάνω από αυτό είναι κορεσμένο.

Πρέπει να τονισθεί ότι μόνο με τον τρόπο αυτό είναι βέβαιο ότι το διάλυμα είναι πραγματικά κορεσμένο.

---

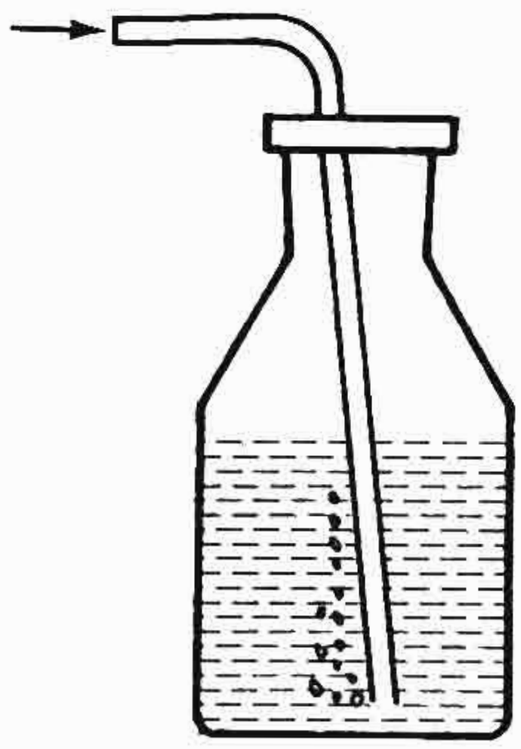
1. Όση δηλαδή είναι η διαλυτότητα του σώματος στους 20°C.

γ) Κορεσμένα διαλύματα αερίων.

Τα αέρια συνήθως παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό και γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματά τους κορεσμένα.

Η έκλυση ενός αερίου διαλυμένου στο νερό διευκολύνεται με τη θέρμανση και την ανατάραξη του διαλύματος· επομένως η συγκράτηση του αερίου στο διάλυμα απαιτεί μικρότερη θερμοκρασία και σχετική ηρεμία του διαλύματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι η διαλυτότητα των αερίων στο νερό αυξάνεται σημαντικά όταν αυξηθεί η πίεσή τους.

Για να παρασκευάσομε ένα κορεσμένο διάλυμα αερίου φέρνομε το αέριο σ' επαφή με το υγρό, μέχρι να κορεσθεί το υγρό, δηλαδή να μην διαλύει πια άλλη ποσότητα αερίου. Το αέριο διαβιβάζεται με μορφή μικρών φυσαλίδων μέσα στη μάζα του υγρού με καμπύλο γυάλινο σωλήνα (σχ. 9.2).



Σχ. 9.2.

Ο κορεσμός ενός διαλύματος με αέριο μπορεί να ελεγχθεί ως εξής: Διακόπτομε τη διαβίβαση του αερίου, πωματίζομε καλά τη φιάλη και την αναταράσσομε. Αν το υγρό έχει ήδη κορεσθεί από το αέριο, με την ανατάραξη εκλύεται ένα μέρος του και αυξάνει την πίεση του αερίου, που βρίσκεται μέσα στη φιάλη πάνω από τη στάθμη του υγρού. Τότε, αν ανοίξομε το πώμα της φιάλης πολύ σιγά και με προσοχή, καταλαβαίνομε εύκολα την προς τα έξω έκλυση του αερίου με μορφή φυσαλίδων ανάμεσα στο πώμα και στα χείλη της φιάλης λόγω της εσωτερικής υπερπιέσεώς του. Αντίθετα, αν το υγρό δεν έχει κορεσθεί με την ανατάραξη διαλύεται στο υγρό ένα μέρος του αερίου, που βρίσκεται στο επάνω μέρος της φιάλης και δημιουργείται υποπίεση. Έτσι κατά το προσεκτικό άνοιγμα της φιάλης παρατηρούμε ότι δημιουργείται εισροή του αέρα μέσα στη φιάλη και όχι έκλυση του αερίου προς τα έξω.

δ) Περιεκτικότητα συνηθεστέρων διαλυμάτων.

Στους Πίνακες 9.2.1, 9.2.2, και 9.2.3, που δείχνουν την περιεκτικότητα των πιο συνηθισμένων διαλυμάτων, αναγράφονται όλα τα στοιχεία που χρειάζονται για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων των διαφόρων σωμάτων.

Για τα πυκνά υγρά αντιδραστήρια αναγράφονται τα ε.β. τους καθώς και η % κατά βάρος περιεκτικότητά τους, ώστε να μπορεί να γίνει ο θεωρητικός υπολογισμός του όγκου τους, προκειμένου να παρασκευασθούν διαλύματα διαφορετικής

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.1.

Βοηθητικός Πίνακας παρασκευής αραιών οξέων και αμμωνίας

Πυκνά διαλύματα αντιδραστηρίων					Όγκος (m/) πυκνού αντιδραστηρίου που απαιτείται για παρασκευή 1 λίτρου αραιού διαλύματος	Κανονικότητα αραιού διαλύματος
Όνομα αντιδραστηρίου	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Ειδικό βάρος	Περιεκτικότητα % κατά βάρος		
Υδροχλωρικό οξύ	HCl	36,5	1,19	38	162	2N
Νιτρικό οξύ	HNO_3	63	1,40	67	135	»
Θειικό οξύ	H_2SO_4	98	1,84	96	56	»
Φωσφορικό οξύ	H_3PO_4	98	1,69	85	45,5	»
Υδροφθορικό οξύ	HF (ή H_2F_2)	20,01	1,13	40	Δεν αραιώνεται	
Οξικό οξύ	CH_3COOH	60	1,05	99,5	114	2N
Αμμωνία	NH_3	17	0,905	27	140	»
Αμμωνία	NH_3	17	0,91	24	156	»

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.2.

Βοηθητικός πίνακας για την παρασκευή διαλυμάτων στερεών χημικών αντιδραστηρίων

Χημικά αντιδραστήρια			Βάρος (g) αντιδραστηρίου που απαιτείται για παρασκευή 1 λίτρου διαλύματος	Κανονικότητα διαλύματος
Όνομα	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος		
Αμμώνιο ανθρακικό	$(NH_4)_2CO_3$	96,09	96,1	2N
Αμμώνιο οξαλικό	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142,12	35,5	N/2
Αμμώνιο χλωριούχο	NH_4Cl	53,50	107,0	2N
Αργιλίου-καλίου στυπτηρία	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474,40	79,1	N/2
Άργυρος νιτρικός	$AgNO_3$	169,89	17,0	N/10
Ασβέστιο χλωριούχο	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	219,1	109,5	N
Βάριο χλωριούχο	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244,31	122,2	N/2
Βισμούθιο νιτρικό[1]	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	484,11	80,7	»
Κάδμιο θειικό	$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	769,56	64,1	»
Κάλιο αρσενικικό	KH_2AsO_4	180,17	30,0	»
Κάλιο διχρωμικό	$K_2Cr_2O_7$	294,22	49,1	N
Κάλιο θειοκυανιούχο	KCNS	97,19	48,9	N/2
Κάλιο ιωδιούχο	KJ	166,01	83,1	»
Κάλιο κυανιούχο[2]	KCN	65,12	32,6	»

(Συνεχίζεται)

1. Η διάλυση του άλατος αυτού επιτυγχάνεται αν προσθέσομε πριν από την τελική αραίωση του διαλύματος και λίγο πυκνό νιτρικό οξύ, τόσο ώστε να σχηματίζεται τελικά αδιάλυτο σώμα.
2. Το σώμα αυτό είναι πολύ επικίνδυνο, γιατί όταν επιδράσει σ' αυτό οποιοδήποτε οξύ διασπάται με έκλυση αερίου υδροκυανίου (HCN), που είναι ***ισχυρότατο δηλητήριο.*** Γι' αυτό απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά τη χρήση του, δηλαδή τα διαλύματα, στα οποία θα προστεθεί, πρέπει να μην περιέχουν καθόλου οξέα. Επίσης η απόρριψη μετά τη χρήση υγρών, τα οποία περιέχουν κυανιούχα άλατα, πρέπει να γίνει σε λεκάνες αποχετεύσεως, όπου δεν έχουν προηγουμένως απορριφθεί οξέα, και οπωσδήποτε αφήνομε κατόπιν να τρέξει αρκετό νερό για να απομακρυνθούν τα διαλύματά τους.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.2.
Βοηθητικός πίνακας για την παρασκευή διαλυμάτων στερεών χημικών αντιδραστηρίων

Χημικά αντιδραστήρια			Βάρος (g) αντιδραστηρίου που απαιτείται για παρασκευή 1 λίτρου διαλύματος	Κανονικότητα διαλύματος
Όνομα	Χημικός τύπος	Μοριακό Βάρος		
Κάλιο νιτρώδες	KNO_2	85,16	85,2	N
Κάλιο σιδηροκυανιούχο	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	422,41	105,7	»
Καλίου υδροξείδιο	KOH	56,11	112,2	2N
Κασσίτερος διχλωριούχος[1]	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225,65	113,0	N
Κοβάλτιο νιτρικό	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,05	145,6	»
Μαγνήσιο θειικό	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246,50	123,3	»
Μαγγάνιο θειικό	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	223,12	55,8	N/2
Μόλυβδος οξικός	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	379,35	189,5	N
Νάτριο ανθρακικό	Na_2CO_3	106,00	106,0	2N
Νάτριο βρωμιούχο	$NaBr \cdot 2H_2O$	138,94	69,5	N/2
Νάτριο θειοθειικό	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,19	124,1	»
Νάτριο νιτρώδες	$NaNO_2$	69,00	69,0	N
Νάτριο οξικό	$NaCH_3COO \cdot 3H_2O$	136,09	136,1	»
Νατρίου υδροξείδιο	NaOH	40,00	80,0	2N
Νάτριο υποχλωριώδες	$NaOCl$	74,45	37,2	N
Νάτριο φωσφορικό	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	358,16	119,4	»
Νάτριο χλωριούχο	$NaCl$	58,45	58,5	»
Νικέλιο θειικό	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	280,86	70,2	N/2
Σίδηρος τριχλωριούχος	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270,32	90,1	N
Υδράργυρος (I) νιτρικός	$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	561,27	280,6	»
Υδράργ. (II) χλωριούχος[2]	$HgCl_2$	271,52	67,9	N/2
Χαλκός θειικός	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,69	62,5	»
Χρωμίου-καλίου στυπτηρία	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	499,43	83,3	»
Ψευδάργυρος θειικός	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287,56	71,9	»

περιεκτικότητας από αυτήν που αναγράφεται στον πίνακα 9.2.1. Για τον ίδιο λόγο αναφέρονται στους πίνακες ο χημικός τύπος και το μοριακό βάρος όλων των σωμάτων. Επίσης για όλα τα διαλύματα, πλην των κορεσμένων, αναφέρεται η (περίπου) κανονικότητά[3] τους για να γίνεται σύγκριση της ισοδυναμίας των διαλυμάτων.

---

1. Το σώμα αυτό διασπάται από το νερό οπότε σχηματίζεται λευκό αδιάλυτο βασικό άλας. Γι' αυτό για να παρασκευάσομε το διάλυμα του χλωριούχου κασσιτέρου, αντί να διαλύσομε το άλας σε νερό, το διαλύομε σε υδροχλωρικό οξύ πυκνό, αραιωμένο με νερό, σε αναλογία όγκων 40:60 αντιστοίχως (με τη βοήθεια ελαφρής θερμάνσεως).
2. Απαιτείται προσοχή κατά τη χρήση του σώματος αυτού, γιατί όταν το καταπιούμε αποτελεί ισχυρότατο δηλητήριο. Είναι το κοινώς λεγόμενο σουμπλιμέ.
3. Για την κανονικότητα των διαλυμάτων γνωρίζομε από τη Χημεία, αναφέρομε όμως περιληπτικά και στο βιβλίο αυτό [παράγρ. 9.2 (στ)]. Εδώ τονίζεται η ισοδυναμία, που έχουν σε όγκο τα διαλύματα με ίση κανονικότητα στις διάφορες χημικές αντιδράσεις.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.3.

Βοηθητικός πίνακας παρασκευής κορεσμένων διαλυμάτων ορισμένων αντιδραστηρίων[1]

Όνομα	Χημικός Τύπος	Περιεχόμενο βάρος (g) σε 100 g κορεσμένου διαλύματος (15°C) σε νερό	Απαιτούμενο βάρος σε g για την παρασκευή 100 g κορεσμένου διαλύματος
Ασβέστιο θειικό (γύψος)[2]	$CaSO_4 . 2H_2O$	0,26	1
Ασβεστίου υδροξείδιο[3]	$Ca(OH)_2$	0,17	0,5-1
Βαρίου υδροξείδιο[3]	$Ba(OH)_2 . 8H_2O$	5,95	7
Υδρόθειο[4]	H_2S	0,48	
Νερό βρωμιούχο[5]	Br_2	3,66	4-5
Νερό χλωριούχο[4]	Cl_2	0,73	

Τονίζεται ιδιαίτερα ότι η εργασία με πυκνά οξέα, π.χ. υδροχλωρικό, νιτρικό και υδροφθορικό, καθώς και με πυκνή αμμωνία, η παρασκευή υδροθείου, χλωρίου, καθώς και η χρήση του βρωμίου και του βρωμιούχου νερού, πρέπει να εκτελείται μέσα σε απαγωγούς που λειτουργούν καλά.

ε) Μοριακά διαλύματα.

Σε μερικές περιπτώσεις για να καθορίσομε εύκολα το βάρος των αντιδραστηρίων από τον όγκο των καταναλισκομένων διαλυμάτων τους κατά την ογκομέτρηση, χωρίς να μεσολαβήσουν πολλοί υπολογισμοί, παρασκευάζομε διαλύματα, τα οποία σε 1 λίτρο τους περιέχουν διαλυμένο το μοριόγραμμο κάθε αντιδραστηρίου. Τα διαλύματα αυτά καλούνται ***μοριακά*** και συμβολίζονται με το γράμμα M (Molar = Μοριακό). Εκτός απ' αυτά μπορεί να χρησιμοποιούνται και διαλύματα με διπλάσια συγκέντρωση, που λέγονται διπλάσια μοριακά (2 M), ή και με υποπολλαπλάσια ακόμη συγκέντρωση, όπως τα: δέκατο-μοριακά (0,1 M), εκατοστο-μοριακά (0,01 M) κ.ο.κ.

---

1. Τα αντιδραστήρια αυτά επειδή έχουν μικρή διαλυτότητα χρησιμοποιούνται ως κορεσμένα.
2. Το διάλυμα αυτό μετά την παρασκευή του [παράγρ. 9.2(β)] διηθείται [παράγρ. 10.3 (α)].
3. Τα διαλύματα αυτά μετά την παρασκευή και τη διήθησή τους, όπως στην προηγούμενη σημείωση, πρέπει να προφυλάσσονται από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας, γιατί το απορροφούν και σχηματίζουν αδιάλυτα ανθρακικά άλατα.
4. Το υδρόθειο και το χλώριο παρασκευάζονται ιδιαίτερα σε χωριστές συσκευές [παράγρ. 13.2 (β) και 13.2 (ε)] και κάθε αέριο διαβιβάζεται σε νερό μέχρι αυτό να κορεσθεί [παράγρ. 9.2 (γ)].
5. Προστίθενται 4 έως 5 g ή 1 έως 2 m*l* του υγρού βρωμίου (μέσα σε απόγωγό που λειτουργεί καλά) κατ' ευθείαν σε 100 m*l* νερό μέσα σε φιάλη, η οποία αφού πωματισθεί καλά αναταράσσεται δυνατά.

στ) Κανονικά διαλύματα.

Όπως είναι γνωστό από τη Χημεία, ***κανονικό*** διάλυμα μιας ουσίας λέγεται το διάλυμα, το οποίο σε 1 λίτρο του (1000 m*l*) περιέχει 1 γραμμοϊσοδύναμο του συστατικού της ουσίας, με το οποίο αυτή δρα. Γραμμοϊσοδύναμο ενός σώματος είναι το βάρος του σε γραμμάρια, το οποίο μπορεί να αντικατασταθεί σε μια ένωση ή να ενωθεί με 1 g υδρογόνου (ή και 8 g οξυγόνου)[1]. Τα κανονικά διαλύματα συμβολίζονται με το γράμμα N (Normal = Κανονικό).

Εκτός απ' αυτά χρησιμοποιούνται και διαλύματα, που έχουν μέχρι πενταπλάσια συγκέντρωση όπως τα: διπλάσια κανονικά (2N), τριπλάσια κανονικά (3N), τετραπλάσια κανονικά (4N) και πενταπλάσια κανονικά (5N). Ακόμη, και συνηθέστερα, χρησιμοποιούνται διαλύματα με υποπολλαπλάσια συγκέντρωση από τα κανονικά, όπως τα: δέκατο-κανονικά (0,1 N ή N/10), τα εκατοστοκανονικά (0,01N ή N/100) και τα χιλιοστο-κανονικά (0,001 N ή N/1000). Τα διαλύματα αυτά περιέχουν σε ένα λίτρο τους διαλυμένη πολλαπλάσια ή υποπολλαπλάσια αντιστοίχως ποσότητα από ότι τα κανονικά διαλύματα. Π.χ. διάλυμα 0,5 N ή N/2 (μισό-κανονικό) μιας ενώσεως περιέχει σε 1 λίτρο του το μισό του βάρους της ενώσεως, την οποία θα περιείχε το κανονικό διάλυμα.

Είναι τεράστια η χρησιμότητα των κανονικών διαλυμάτων, ιδίως για τις ογκομετρικές αναλύσεις. Και τούτο γιατί, όπως αναφέραμε πριν, είναι κατά τέτοιο τρόπο θεωρητικά υπολογισμένη η περιεκτικότητά τους, ώστε τα διαλύματα ίσης κανονικότητας να είναι μεταξύ τους από χημική άποψη ***ισοδύναμα.*** Αυτό σημαίνει ότι αντιδρούν κατά τις διάφορες μεταξύ τους χημικές δράσεις ***ακριβώς κατ' ίσους όγκους,*** χωρίς να περισσεύει αντιδραστήριο ούτε από το ένα, ούτε από το άλλο διάλυμα. Π.χ. 7,35 m*l* ενός N/10 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος εξουδετερώνονται ακριβώς από 7,35 m*l* διαλύματος N/10 υδροξειδίου του νατρίου ή και οποιασδήποτε άλλης βάσεως της ίδιας κανονικότητας N/10. Ακόμη τα ίδια 7,35 m*l* του N/10 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος εξουδετερώνονται από ακριβώς 73,5 m*l* διαλύματος N/100 οποιασδήποτε βάσεως, έστω π.χ. υδροξειδίου του βαρίου $Ba(OH)_2$, κ.ο.κ. Η ισοδυναμία αυτή των διαλυμάτων με ίση κανονικότητα ισχύει για όλες τις μεταξύ τους χημικές δράσεις.

Θα εξετάσομε τώρα μερικά παραδείγματα υπολογισμού του γραμμοϊσοδύναμου διαφόρων σωμάτων, το οποίο πρέπει να περιέχεται σε 1 λίτρο κανονικού διαλύματος αυτού.

1) Κανονικά διαλύματα οξέων.

Στα οξέα, όπου το συστατικό που δρα είναι το περιέχομενο υδρογόνο, το γραμμοϊσοδύναμό τους είναι το μοριόγραμμό[2] τους, διαιρεμένο διά του αριθμού των ατόμων υδρογόνου, τα οποία περιέχονται στο μόριο. Έτσι για το υδροχλωρικό οξύ: HC*l*, (MB. 36,5) το γραμμοϊσοδύναμο θα είναι:

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

---

1. Τα 8 g οξυγόνου αποτελούν το γραμμοϊσοδύναμό του, όπως εύκολα προκύπτει από τη σχέση: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, από την οποία προκύπτει η κατά βάρος αναλογία: 4 + 32 = 36, άρα 1 g H_2 ενώνεται με 8 g O_2.
2. Υπενθυμίζεται ότι μοριόγραμμο ενός σώματος είναι το μοριακό βάρος εκφρασμένο σε γραμμάρια.

Για το θειικό οξύ, H_2SO_4, (Μ.Β. 98), το γραμμοϊσοδύναμο θα είναι: 98/2 = 49 g.

2) Κανονικά διαλύματα βάσεων.

Οι βάσεις δρουν με τις ρίζες υδροξυλίου (OH), κάθε μια από τις οποίες μπορεί να ενωθεί με 1 g υδρογόνου, όπως δείχνει η εξίσωση:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Άρα το γραμμοϊσοδύναμο των βάσεων περιέχει ένα υδροξύλιο και ισούται με το μοριόγραμμό τους διαιρεμένο διά του αριθμού των ριζών υδροξυλίου που περιέχονται στο μόριό τους. Π.χ. του υδροξειδίου του νατρίου NaOH, (Μ.Β. 40), το γραμμοϊσοδύναμο θα είναι 40/1 = 40 κ.ο.κ.

3) Κανονικά διαλύματα αλάτων (μη οξειδωτικών ή αναγωγικών).

Στις ενώσεις αυτές, που η δράση τους οφείλεται στα κατιόντα των μετάλλων[1], το γραμμοϊσοδύναμό τους βρίσκεται αν διαιρέσομε το μοριακό βάρος του διά του σθένους όλων των ατόμων του μετάλλου, τα οποία περιέχονται στο μόριο. Π.χ. το γραμμοϊσοδύναμο του θειικού χαλκού, $CuSO_4.5H_2O$, (Μ.Β. 249,74) είναι 249,74/2 = 124,87, γιατί ο χαλκός στην ένωση αυτή είναι δισθενής. Το γραμμοϊσοδύναμο του θειικού αργιλίου, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, (Μ.Β. 668,4) είναι 668,4/6 = 11,4 G, γιατί στο μόριό του υπάρχουν 2 άτομα Al, που το καθένα έχει σθένος 3, δηλαδή 2 × 3 = 6.

4) Κανονικά διαλύματα σωμάτων οξειδωτικών-αναγωγικών.

Η δράση των σωμάτων αυτών οφείλεται στην ικανότητά τους να προκαλούν με ορισμένες συνθήκες, άλλα απ' αυτά οξείδωση και άλλα αναγωγή[2].

Στα οξειδωτικά σώματα το γραμμοϊσοδύναμο είναι το βάρος τους, που παρουσιάζει την ίδια οξειδωτική ισχύ με το γραμμοϊσοδύναμο του οξυγόνου. Στα αναγωγικά σώματα το γραμμοϊσοδύναμο είναι το βάρος τους, που παρουσιάζει την ίδια αναγωγική ισχύ με το γραμμοϊσοδύναμο του υδρογόνου (δηλαδή με 1 g υδρογόνου).

Έτσι π.χ. γραμμοϊσοδύναμο του διχρωμικού καλίου, $K_2Cr_2O_7$, (Μ.Β. 294,5) όταν δρα ως οξειδωτικό μέσο, είναι το 1/6 του Μ.Β. αυτού, δηλαδή 294/6 = 49,1 g. Γιατί το ποσό αυτό παρέχει την ίδια οξειδωτική ισχύ την οποία παρέχει 1 γραμμοϊσοδύναμο (δηλαδή 8 g) οξυγόνου. Π.Χ. οξείδωση 55,84 g σιδήρου δισθενούς (Fe^{++}) προς τρισθενή (Fe^{+++}) μπορεί να γίνει είτε από 8 g οξυγόνου είτε από 49,1 g διχρωμικού καλίου, υπό ορισμένες φυσικά για κάθε περίπτωση συνθήκες. Σημειωτέον ότι για το ίδιο σώμα, το διχρωμικό κάλιο, $K_2Cr_2O_7$, όταν δεν δρα οξειδωτικά αλλά με τα κατιόντα του καλίου, το γραμμοϊσοδύναμο, όπως είπαμε στην παράγραφο 9.2στ (3) θα είναι Μ.Β./2, δηλαδή:

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

---

1. Όταν η δράση των αλάτων οφείλεται στα ανιόντα τους, τόσο το σκεπτικό όσο και ο υπολογισμός των γραμμοϊσοδυνάμων είναι παρόμοια όπως των κατιόντων.
2. Τα φαινόμενα αυτά θεωρούνται γνωστά από τη Χημεία.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.4.
Βοηθητικός πίνακας για την παρασκευή κανονικών διαλυμάτων

Χημικά αντιδραστήρια			Τελικά διαλύματα	
Όνομα	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Βάρος σε (g) αντιδραστηρίου που απαιτείται για την παρασκευή 1 λίτρου διαλύματος	Κανονικότητα διαλύματος
Υδροχλωρικό οξύ	HCl	36,47	36,47	N
Υδροχλωρικό οξύ	HCl	36,47	3,647	N/10
Θειικό οξύ	H_2SO_4	98,08	4,904	»
Υδροξείδιο του καλίου[1]	KOH	56,11	5,611	»
Υδροξείδιο του νατρίου[1]	NaOH	40,00	4,00	»
Υπερμαγγανικό κάλιο	$KMnO_4$	158,04	3,161	»
Οξαλικό οξύ	$\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}2H_2O$	126,07	6,31	»
Ιώδιο	J_2	253,84	12,691	»
Θειοθειικό νάτριο	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,19	24,819	»
Άργυρος νιτρικός	$AgNO_3$	169,89	16,989	»
Θειοκυανιούχο αμμώνιο	NH_4SCN	76,13	7,613	»
Βρωμικό κάλιο	$KBrO_3$	167,02	2,784	»
Διχρωμικό κάλιο	$K_2Cr_2O_7$	294,22	4,91	»

Στον Πίνακα 9.2.4 αναγράφονται τα βάρη που απαιτούνται για το σχηματισμό κανονικών διαλυμάτων, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται κυρίως στις ογκομετρικές αναλύσεις, αναγράφεται δε και το αντίστοιχο κάθε φορά μοριακό βάρος. Πλην όμως, επειδή απαιτείται μεγάλη ακρίβεια τα διαλύματα αυτά υποβάλλονται, μετά την παρασκευή τους, σε ιδιαίτερη το καθένα χημική ανάλυση, για να καθορισθεί η ακριβής περιεκτικότητά τους.

Ακόμη, για μερικά απ' αυτά, απαιτείται ειδικός τρόπος διαλύσεως, όπως είναι τα N/10 διαλύματα ιωδίου, υπερμαγγανικού καλίου και θειοθειικού νατρίου. Για το υδροχλωρικό και θειικό οξύ χρησιμοποιείται ορισμένος από το καθένα όγκος (από τα πυκνά διαλύματά τους) που περιέχει το βάρος καθαρού αντιδραστηρίου, που αναφέρεται στον Πίνακα.

Όλα αυτά θα αναγραφούν λεπτομερώς στα περί Ογκομετρίας κεφάλαια 21 έως και 25 του βιβλίου.

ζ) Εμπειρικά διαλύματα.

Υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις, όπου η περιεκτικότητα των διαλυμάτων καθορίζεται όχι θεωρητικά, αλλά αντιθέτως πρακτικά, ώστε χρησιμοποιώντας αυτά τα διαλύματα να μη χρειάζεται να κάνομε κανένα υπολογισμό για να εξαχθεί το άποτέλεσμα της μετρήσεως.

---

1. Με τα αντιδραστήρια αυτά παρασκευάζονται όχι μόνο υδατικά αλλά και οινοπνευματικά διαλύματα.

Αυτό επιτυγχάνεται εάν η περιεκτικότητα ενός διαλύματος για κάθε ml του αντιστοιχεί σε ορισμένο μέγεθος (συνήθως στη μονάδα) ενός συστατικού, το οποίο πρέπει να προσδιορισθεί με το διάλυμα αυτό. Π.χ. κατά τον προσδιορισμό της σκληρότητας του νερού (δηλαδή των περιεχομένων διαλυμένων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου) με ένα διάλυμα αντιδραστηρίου, είναι δυνατόν η περιεκτικότητα του διαλύματος αυτού να αντιστοιχεί σε 1 βαθμό σκληρότητας νερού για ορισμένο όγκο του π.χ. διά κάθε ml αυτού. Τότε, αν κατά τον προσδιορισμό καταναλωθούν έστω 20,5 ml από το αντιδραστήριο, η σκληρότητα του νερού είναι 20,5 βαθμών σκληρότητας (χωρίς άλλο υπολογισμό). Τα διαλύματα αυτά καλούνται ***εμπειρικά.***

η) Διαλύματα σε οργανικούς διαλύτες.

Για τα διαλύματα αυτά ισχύουν όλα όσα αναφέραμε προηγουμένως και για τα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα.

Γενική παρατήρηση είναι ότι η διαλυτότητα των ανοργάνων ενώσεων στους οργανικούς διαλύτες είναι σχετικά περιορισμένη, αντίθετα με ό,τι συμβαίνει στα οργανικά σώματα τα περισσότερα από τα οποία διαλύονται στους οργανικούς διαλύτες και όχι στο νερό.

Τονίζεται και πάλι ότι μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται κατά τη θέρμανσή τους, γιατί έχουν συνήθως χαμηλό σ.ζ. (κάτω από 100° C) και είναι σώματα πολύ εύφλεκτα. Γιαυτό η θέρμανσή τους πρέπει να γίνεται σε ατμόλουτρο ηλεκτρικό [σχ. 7.2β(β)].

θ) Ρυθμιστικά διαλύματα.

Σε πολλές περιπτώσεις χημικών διεργασιών είναι απαραίτητο η ισχύς της οξύτητας ή της αλκαλικότητας ενός διαλύματος να έχει ορισμένη τιμή, δηλαδή ορισμένο pH[1] .

Με τα ρυθμιστικά διαλύματα μπορούμε να μεταβάλομε το pH των διαλυμάτων

Διαλύματα	$[H^+]$	pH	Αντίδραση
1N NCl	10^0	0	
N/10 HCl	10^{-1}	1	πολύ όξινη
N/100 HCl	10^{-2}	2	
N/1000 HCl	10^{-3}	3	
H_2O	10^{-7}	7	ουδέτερη
N/100 NaOH	10^{-12}	12	
N/10 NaOH	10^{-13}	13	πολύ αλκαλική
1N NaOH	10^{-14}	14	

Σημείωση: Για pH 4 έως 7 η αντίδραση είναι ασθενώς όξινη και για pH 7 έως 11 είναι ασθενώς αλκαλική.

1. Το σύμβολο αυτό, όπως γνωρίζομε από τη Χημεία, χρησιμοποιείται για να εκφράζει το μέτρο της ενεργούς οξύτητας του διαλύματος και ισούται προς τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκεντρώσεως των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος (H^+), ήτοι $pH = -\log (H^+)$. Οι τιμές που μπορεί να λάβει το pH, κυμαίνονται από 0 έως 14. Παρακάτω δίνεται πίνακας αντιστοιχίας συγκεντρώσεως κατιόντων υδρογόνου, διαλυμάτων υδροχλωρικού οξέος και υδροξειδίου του νατρίου, και τιμών του pH τους.

μέχρι να αποκτήσουν την τιμή που θέλομε.

Αποδεικνύεται θεωρητικά ότι διαλύματα μειγμάτων ασθενών οξέων με άλατα των ιδίων οξέων, π.χ. οξικού οξέος με οξικό νάτριο, CH_3COOH και CH_3COONa, όταν προστεθούν σε όξινα διαλύματα μπορούν να ελαττώσουν την ενεργό οξύτητα, δηλαδή να αυξήσουν το pH τους.

Ακόμη υπολογίζοντας την ποσότητα του άλατος που απαιτείται μπορούμε να παρασκευάσομε διαλύματα με την επιθυμητή κάθε φορά τιμή pH. Τα διαλύματα αυτά, όταν προστεθούν σε διαλύματα που έχουν διαφορετική ενεργό οξύτητα, τους προσδίδουν τη δική τους τιμή pH, η οποία παραμένει σταθερή έστω και αν αραιωθούν τα διαλύματα αυτά. Τα διαλύματα αυτά λέγονται, όπως είπαμε ρυθμιστικά, αρκεί δε η προσθήκη 3 έως 5 ml απ' αυτά για να ρυθμίσομε στην επιθυμητή τιμή pH ένα διάλυμα όγκου 100 έως 150 ml.

Η ικανότητα των ρυθμιστικών διαλυμάτων για τη ρύθμιση του pH ενός διαλύματος δεν είναι απεριόριστη, και προϋποθέτει ότι τα διαλύματα που θέλομε να ρυθμίσομε δεν είναι πολύ όξινα ή πολύ αλκαλικά. Διαφορετικά πρέπει πρώτα να περιορίσομε τη μεγάλη οξύτητα του διαλύματος με την προσθήκη μιας βάσεως ή τη μεγάλη αλκαλικότητα με την προσθήκη οξέος· κατόπιν ρυθμίζομε το pH του διαλύματος που προέκυψε με την προσθήκη του κατάλληλου ρυθμιστικού διαλύματος.

Ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων διαφόρων τιμών pH είναι οργανικά οξέα μετά των δια καλίου και νατρίου αλάτων τους, μονόξινα και δισόξινα φωσφορικά άλατα, αμμωνία και χλωριούχο αμμώνιο κ.ά. (Πίνακας XI στο τέλος του βιβλίου).

9.3 Ασκήσεις.

Οι κυρίως εργαστηριακές ασκήσεις αρχίζουν από την παρασκευή διαλυμάτων, γιατί η παρασκευή αυτή περιλαμβάνει την εξάσκηση στη χρήση του υδροβολέα, στη ζύγιση (σε φαρμακευτικό στην αρχή ζυγό), στη μέτρηση όγκων υγρών με τους κυλίνδρους και ίσως στη θέρμανση των διαλυμάτων. Έτσι συνιστάται η παρασκευή από κάθε ασκούμενο 200 ml για καθένα από τα εξής αντιδραστήρια:

Αραιό	υδροχλωρικό	οξύ	
»	νιτρικό	»	κατά τις οδηγίες του Πίνακα 9.2.1.
»	θειικό	»	
αραιή	αμμωνία		

Επίσης αραιό υδροξείδιο του νατρίου ή υδροξείδιο του καλίου κατά τις οδηγίες του Πίνακα 9.2.2. Τα αντιδραστήρια αυτά θα παραμείνουν για ατομική χρήση του κάθε ασκούμενου.

Από τα λοιπά αντιδραστήρια που έχουν μικρότερη κατανάλωση από τα προηγούμενα απαιτούνται περίπου 200 ml για μια ομάδα 20 ασκουμένων, μπορεί δε να ανατεθεί η παρασκευή τους κατά τις οδηγίες του Πίνακα 9.2.2 σε κάθε ομάδα (1 έως 2 αντιδραστήρια για κάθε ασκούμενο). Τα γενικά αυτά αντιδραστήρια που χρειάζονται για τις ασκήσεις, που θα ακολουθήσουν είναι τα εξής:

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

νιτρικός άργυρος
διχρωμικό κάλιο
ιωδιούχο κάλιο
σιδηροκυανιούχο κάλιο
θειικό μαγγάνιο
θειικό μαγνήσιο
οξικός μόλυβδος
φωσφορικό νάτριο
τριχλωριούχος σίδηρος

θειικός χαλκός
στυπτηρία αργιλίου
(ή θειικό αργίλιο)
χλωριούχο βάριο
οξαλικό αμμώνιο
χλωριούχο αμμώνιο
ανθρακικό νάτριο
διχλωριούχος υδράργυρος
διχλωριούχος κασσίτερος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ - ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΓΡΟΥ

10.1 Γενικές αρχές.

Μία από τις θεμελιώδεις χημικές διεργασίες είναι η μετατροπή μιας ουσίας, που βρίσκεται διαλυμένη σε ένα διάλυμα, σε άλλη ουσία αδιάλυτη. Η διεργασία αυτή καλείται ***καταβύθιση*** (ή και καθίζηση) και επιτυγχάνεται συνήθως με προσθήκη στο διάλυμα ενός άλλου διαλύματος (του αντιδραστηρίου). Το αδιάλυτο σώμα, το οποίο σχηματίζεται, λέγεται ***ίζημα*** ή ***υπόστημα.***

Με την καταβύθιση επιδιώκομε έναν από τους εξής δύο σκοπούς:

1) Να ελέγξομε ποιοτικά το διάλυμα, δηλαδή να εξετάσομε αν περιέχει ορισμένα σώματα. Αυτό γίνεται με την προσθήκη ενός αντιδραστηρίου στο διάλυμα, οπότε παρατηρούμε αν σχηματίζεται ή όχι ίζημα. Στην περίπτωση που σχηματισθεί ίζημα εξετάζομε τις ιδιότητές του, όπως το χρώμα του, πού διαλύεται κ.ά.

Απ' αυτά συμπεραίνομε αν στο αρχικό διάλυμα υπάρχει κι άλλο σώμα και ποιο.

Οι εργασίες αυτές εκτελούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες (σχ. 2.1γ), όπου όγκος 1 έως 3 *ml* κάθε διαλύματος απ' αυτά που παρασκευάζονται με τις οδηγίες των Πινάκων 9.2.1, 9.2.2 και 9.2.3 είναι αρκετός για τη δημιουργία ιζήματος. Το αντιδραστήριο που κάθε φορά είναι κατάλληλο πρέπει να προστίθεται σε όγκο περίπου ίσο με τον όγκο του διαλύματος. Στην περίπτωση αυτή δεν είναι απαραίτητη η μέτρηση του όγκου των διαλυμάτων με κύλινδρο ή σιφώνιο, αλλά αρκεί η προσωπική εκτίμηση καθενός του όγκου των δοκιμαστικών σωλήνων. Ακόμη, επειδή η διατομή των δοκιμαστικών σωλήνων, οι οποίοι έχουν ύψος 16 cm είναι περίπου 1 cm^2, χωρίς μεγάλο σφάλμα μπορεί να θεωρηθεί ότι κάθε 1 cm ύψους αυτού αντιστοιχεί σε όγκο 1 cm^3 ή 1 *ml*.

Ιδιαίτερα πρέπει να προσέξομε, εάν απαιτείται θέρμανση του δοκιμαστικού σωλήνα. Η θέρμανση αυτή μπορεί να γίνει με πλήρη ασφάλεια, τοποθετώντας το δοκιμαστικό σωλήνα κατευθείαν μέσα στην οξειδωτική φλόγα λύχνου Bunsen, αν τηρήσομε τις εξής προφυλάξεις:

α) Ο δοκιμαστικός σωλήνας εξωτερικά να είναι ξηρός (στεγνός), γιατί διαφορετικά θα σπάσει.

β) Το υγρό να μην υπερβαίνει το 1/3 περίπου της χωρητικότητας του δοκιμαστικού σωλήνα, γιατί διαφορετικά, επειδή η επιφάνεια της στάθμης του υγρού είναι μικρή, δεν είναι δυνατόν να βράσει ομαλά, αλλά τινάζεται και εκτοξεύεται σε μεγάλη απόσταση. Γιαυτό πρέπει κατά τη θέρμανση δοκιμαστικού

σωλήνα να φροντίζομε ***πάντοτε,*** ώστε το στόμιό του να κατευθύνεται προς εκεί που δεν υπάρχουν άνθρωποι.

γ) Κατά τη διάρκεια της θερμάνσεως πρέπει να συγκρατούμε το δοκιμαστικό σωλήνα στη φλόγα με το χέρι κρατώντας τον με ειδική ξύλινη ή μεταλλική λαβίδα. Πρέπει επίσης το υγρό να ανακινείται διαρκώς, γιατί διαφορετικά τινάζεται έστω και αν ο όγκος του είναι μικρός.

2) Ο δεύτερος σκοπός της καταβυθίσεως είναι να αποχωρίσομε διαλυμένα σώματα.

Σε πολλές περιπτώσεις δεν αρκεί η καταβύθιση αλλά απαιτείται να διαχωρίσομε το ίζημα από το υπόλοιπο διάλυμα και να το περισυλλέξομε. Τότε η καταβύθιση πραγματοποιείται σε ποτήρια ζέσεως με μέγεθος ανάλογο, ώστε να χωράει και το διάλυμα στο οποίο θα γίνει η καταβύθιση, και το αντιδραστήριο που θα προσθέσομε (παράγρ. 2.3). Το αντιδραστήριο προστίθεται λίγο-λίγο κατά μήκος των εσωτερικών τοιχωμάτων του ποτηριού ζέσεως (προς αποφυγή εκτινάξεων του υγρού) αναδεύοντας συνέχεια το διάλυμα με γυάλινη ράβδο. Η ποσότητα αντιδραστηρίου που είναι απαραίτητη για την καταβύθιση, πρέπει να είναι πάντοτε λίγο περισσότερη απ' αυτήν που θεωρητικά χρειάζεται.

Εάν δεν μπορούμε να καθορίσομε από πριν την ποσότητα του αντιδραστηρίου, τη βρίσκομε δοκιμαστικά ως εξής: Μετά από κάθε προσθήκη μικρής ποσότητας αντιδραστηρίου το αναδεύομε και αφήνομε το υγρό να ηρεμήσει οπότε, το ίζημα που σχηματίζεται κατακάθεται και συγκεντρώνεται στον πυθμένα του ποτηριού. Προσθέτομε τότε μερικές σταγόνες αντιδραστηρίου στο διαυγές διάλυμα που είναι πάνω από το ίζημα και, αν σχηματισθεί ίζημα, επαναλαμβάνομε την καταβύθιση, όπως πριν, με νέα ποσότητα αντιδραστηρίου, μέχρις ότου δεν σχηματίζεται (με τη δοκιμή που αναφέραμε) νέο ίζημα.

Τα ιζήματα που σχηματίζονται κατά την καταβύθιση είναι είτε ***κρυσταλλικά,*** είτε ***πηγματώδη.*** Τα πηγματώδη λέγονται και κολλοειδή (από το όνομα της κόλλας).

Τα κρυσταλλικά αποτελούνται από συναθροίσματα κρυστάλλων άλλοτε πολύ μικρού μεγέθους (μικροκρυσταλλικά), άλλοτε μεγαλύτερου, ανάλογα με τις συνθήκες της καταβυθίσεως και το είδος του ιζήματος· π.χ. η καταβύθιση από αραιότερα διαλύματα και η παραμονή τους σε ηρεμία επί μακρό σχετικά χρόνο (αρκετές ώρες), συντελούν στο σχηματισμό μεγαλοκρυσταλλικών ιζημάτων. Τα πηγματώδη ή κολλοειδή ιζήματα αποτελούνται από συσσωματώματα αδιαλύτων σωμάτων με τη μορφή θρόμβων ή πηγμάτων.

Μετά την καταβύθιση του ιζήματος το διαχωρίζομε από το υπόλοιπο διάλυμα και το εκπλένομε για να απαλλαγεί από το διάλυμα, με το οποίο είναι διαποτισμένο, ώστε να πάρομε τελικά το ίζημα καθαρό.

Ο διαχωρισμός αυτός πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη φροντίδα, γιατί παρουσιάζει δυσκολίες, όπως θα δούμε παρακάτω, και επιτυγχάνεται μηχανικώς με διάφορους τρόπους που θα περιγράψομε.

Για την έκπλυση των ιζημάτων σε λίγες μόνο περιπτώσεις χρησιμοποιείται το καθαρό νερό για τους εξής δύο λόγους κυρίως:

1) Κανένα σώμα δεν είναι τελείως αδιάλυτο στο νερό και επομένως διαλύεται οπωσδήποτε ένα μικρό ποσό ιζήματος. Για να περιορισθεί στο ελάχιστο η διάλυση αυτή του ιζήματος, χρησιμοποιείται ως υγρό πλύσεως συνήθως νερό που περιέχει μικρή ποσότητα (περίπου 1%) από το αντιδραστήριο της καταβυθίσεως.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

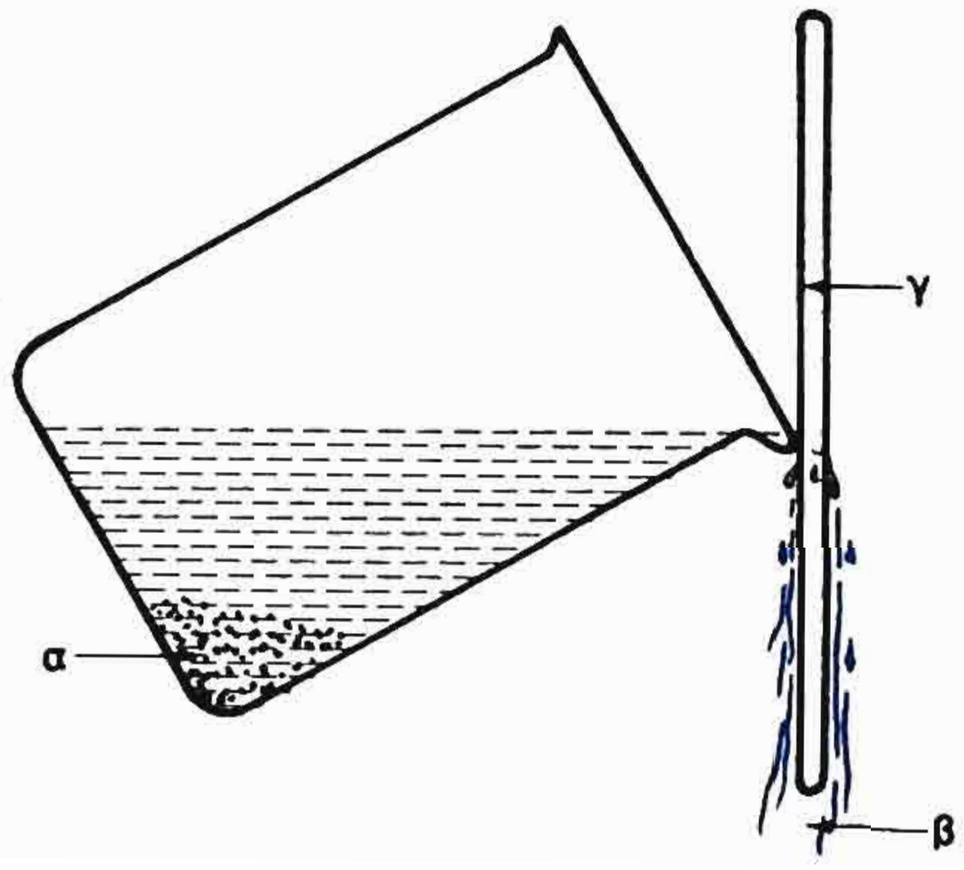
2) Ορισμένα ιζήματα (τα πηγματώδη) όταν πλένονται με καθαρό νερό παίρνουν τη μορφή ψευδοδιαλύματος και ο διαχωρισμός τους αποβαίνει αδύνατος. Αν όμως το υγρό πλύσεως περιέχει ορισμένα οξέα ή άλατα, τότε τα ιζήματα διατηρούνται στη μορφή των πηγμάτων, πράγμα που καθιστά δυνατό και σχετικά εύκολο και το διαχωρισμό και την πλύση των ιζημάτων.

Για τους λόγους αυτούς, για κάθε ίζημα χρειάζεται και το κατάλληλο υγρό πλύσεως.

10.2. Απόχυση.

Για να διαχωρίσομε ένα ίζημα με απόχυση, αφήνομε το ποτήρι ζέσεως, στο οποίο έγινε η καταβύθιση, σε ηρεμία, οπότε το ίζημα συγκεντρώνεται στον πυθμένα του σκεύους. Τότε χύνομε ήρεμα το υγρό που είναι πάνω από το ίζημα με τη βοήθεια γιάλινης ράβδου (σχ. 10.2) κατά τρόπο, ώστε να μην παρασυρθεί και ίζημα μαζύ με το διάλυμα.

Εάν το ίζημα χρειάζεται πλύσιμο προσθέτομε μετά την απόχυση του διαλύματος υγρό πλύσεως στο ποτήρι, αναδεύομε το ίζημα με τη ράβδο, το αφήνομε σε ηρεμία να συγκεντρωθεί πάλι στον πυθμένα του ποτηριού και χύνομε το υγρό ξανά με τον ίδιο τρόπο.



Σχ. 10.2.
Απόχυση: α) Ίζημα. β) Υγρό αποχεόμενο. γ) Ραβδί γυάλινο.

Η απόχυση είναι μέθοδος διαχωρισμού ιζήματος, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυρίως για τα κρυσταλλικά ιζήματα και όχι για τα πηγματώδη. Αυτό συμβαίνει, γιατί λόγω του μεγάλου όγκου των πηγματωδών ιζημάτων η συσσωμάτωσή τους στον πυθμένα δεν γίνεται τέλεια και έτσι παρασύρονται εύκολα μαζύ με το υγρό που χύνομε. Πάντως μικρή απώλεια ιζήματος με τη μέθοδο αυτή είναι αναπόφευκτη, και γιαυτό, όταν πρέπει να περισυλλέξομε το ίζημα, πρέπει να εφαρμόζομε άλλη μέθοδο.

Παράδειγμα: Έχομε 15 έως 20 m*l* χλωριούχο ασβέστιο (Πίνακας 9.2.2) μέσα σε

ένα ποτήρι ζέσεως των 250 m*l* το αραιώνομε στο 2/πλάσιο έως 3/πλάσιο με νερό και το θερμαίνομε ελαφρά. Κατόπιν προσθέτομε διάλυμα ανθρακικού αμμωνίου λίγο-λίγο, όπως περιγράψαμε παραπάνω (παράγρ. 10.1) ενώ συγχρόνως το αναδεύομε. Το ίζημα ανθρακικού ασβεστίου[1] που θα σχηματισθεί το αφήνομε επί 1/2 ώρα περίπου για να κατακαθήσει και κατόπιν χύνομε το υγρό που είναι από πάνω.

10.3 Διήθηση με διηθητικό χαρτί.

Με τον τρόπο αυτό τα ιζήματα συγκρατούνται πάνω σε ειδικό πορώδες χαρτί, τοποθετημένο σε γυάλινο χωνί, που επιτρέπει όμως να περάσει το διάλυμα. Η μέθοδος λέγεται ***διήθηση,*** το ειδικό χαρτί ***διηθητικό χαρτί*** και το υγρό που περνά μέσα από το χαρτί και είναι πια διαυγές λέγεται ***διήθημα.***

Το διηθητικό χαρτί αποτελείται από ίνες καθαρής κυτταρίνης και είναι ανθεκτικό στην επίδραση των διαλυμάτων των διαφόρων αντιδραστηρίων, ακόμη και των αραιών οξέων και βάσεων. Αντίθετα δεν αντέχει στην επίδραση των πυκνών οξέων και βάσεων. Υπάρχουν τρεις κυρίως κατηγορίες διηθητικού χαρτιού, ανάλογα με το μέγεθος που έχουν οι πόροι του και χρησιμοποιούνται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων του ιζήματος, τα οποία πρέπει να συγκρατηθούν, δηλαδή:

1) Διηθητικό χαρτί ***μελανής ταινίας*** ή ***πολύ μαλακό*** με πόρους μεγάλου μεγέθους, κατάλληλο για ιζήματα μεγαλοκρυσταλλικά και γενικώς με μεγάλα συσσωματώματα.

2) Διηθητικό χαρτί ***λευκής ταινίας, μαλακό*** ή ***χαρτί οξαλικού ασβεστίου*** κατάλληλο για διήθηση του οξαλικού ασβεστίου και των περισσοτέρων ιζημάτων, που έχουν το ίδιο περίπου μέγεθος κόκκων.

3) Διηθητικό χαρτί ***κυανής ταινίας, σκληρό*** ή ***θειικού βαρίου*** κατάλληλο για το θειικό βάριο, $BaSO_4$, και για μερικά άλλα ιζήματα, όπως ο θειικός μόλυβδος, $PbSO_4$, τα οποία είναι πάρα πολύ μικροκρυσταλλικά.

Το διηθητικό χαρτί και των τριών κατηγοριών διατίθεται είτε σε φύλλα πλευράς 50 έως 60 cm είτε σε κουτιά, τα οποία περιέχουν 100 φύλλα κυκλικά, διαμέτρου συνήθως 9 ή 11 cm.

Το χαρτί που είναι στα κουτιά είναι διηθητικό χαρτί ***ορισμένης τέφρας.*** Δηλαδή κάθε φύλλο έχει μετά την εκτέφρωσή του ορισμένο βάρος τέφρας, π.χ. η τέφρα κάθε φύλλου διαμέτρου 9 cm έχει βάρος 0,00005 g. Τα φύλλα αυτά χρησιμοποιούνται για τους σταθμικούς προσδιορισμούς (βλέπε κεφάλ. 20 στο Β' μέρος του βιβλίου).

---

1. Η αντίδραση, που γίνεται, είναι:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{CaCO_3} + 2NH_4Cl$$

---

* ***Σημείωση:*** Τα ιζήματα στις χημικές αντιδράσεις υπογραμμίζονται, αναγράφεται δε συνήθως και το χρώμα τους.

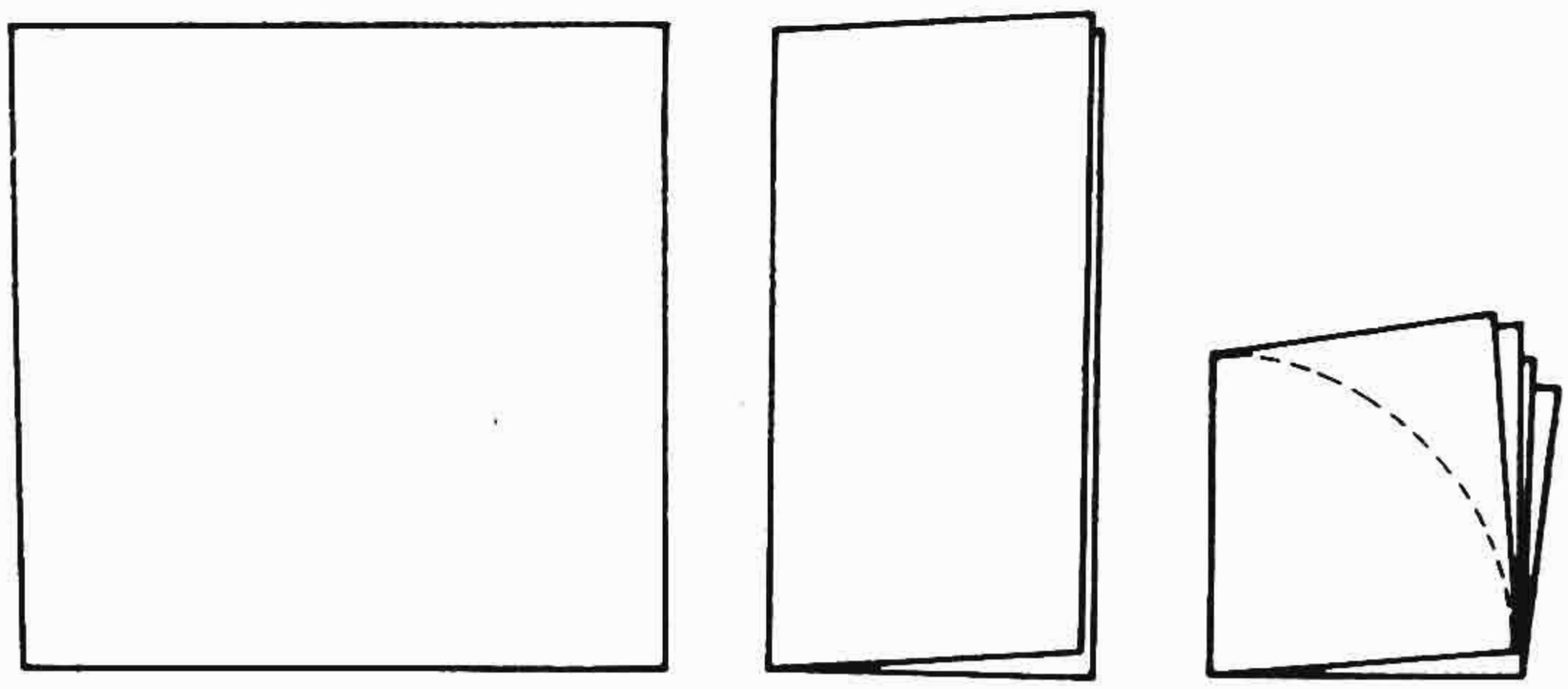
α) Διήθηση με κοινό χωνί.

Αυτός ο τρόπος είναι κατάλληλος για όλες τις περιπτώσεις που χρησιμοποιούμε διηθητικό χαρτί, εκτός αν θέλομε να περισυλλέξομε πλήρως ολόκληρο το ίζημα, όπως συμβαίνει στους σταθμικούς προσδιορισμούς.

Το μέγεθος του χωνιού και του διηθητικού χαρτιού που θα τοποθετήσομε μέσα πρέπει να είναι ανάλογο ***όχι με τον όγκο του υγρού,*** που θα διηθήσομε, αλλά με τον ***όγκο του ιζήματος,*** που θα περισυλλέξομε.

Η τοποθέτηση του διηθητικού χαρτιού μέσα στο χωνί μπορεί να γίνει με τους εξής δύο τρόπους:

1) Διαμόρφωση απλού ηθμού[1]. Κόβομε από ένα φύλλο διηθητικού χαρτιού ένα τετράγωνο με πλευρά ανάλογη προς το μέγεθος του χωνιού και το διπλώνομε δύο φορές, ώστε να γίνει τετραπλό (σχ. 10.3α). Κόβομε τις 4 άκρες στρογγυλά κατά ένα τεταρτοκύκλιο περίπου, όπως δείχνει η διακεκομμένη γραμμή του σχήματος 10.3α. Τοποθετούμε τον ηθμό μέσα στο χωνί κατά τρόπο ώστε το ένα από τα τεταρτοκύκλια να καλύπτει τη μισή κωνική επιφάνεια του χωνιού ενώ τα άλλα 3 τεταρτοκύκλια



Σχ. 10.3α.
Διαμόρφωση ηθμού από διηθητικό χαρτί για κοινό χωνί.

την άλλη μισή (σχ. 10.3β). Ύστερα τον βρέχομε με νερό και τον πιέζομε με τα δάκτυλα, ώστε να γίνει τέλεια επαφή του χαρτιού με τα εσωτερικά τοιχώματα του χωνιού. Η τέλεια αυτή επαφή είναι απαραίτητη γιατί η τυχόν παρεμβολή αέρα μεταξύ του διηθητικού χαρτιού και των τοιχωμάτων του χωνιού παρεμποδίζει τη δίοδο του υγρού και έτσι δυσχεραίνεται η διήθηση και επιβραδύνεται πολύ. Ο ηθμός που φτιάξαμε μ' αυτό τον τρόπο πρέπει, όχι μόνο να μην εξέχει από τα επάνω χείλη του χωνιού, αλλά αντίθετα το επάνω άκρο του ηθμού πρέπει να είναι 0,5 έως 1 cm χαμηλότερα από τα τείχη του χωνιού (σχ. 10.3γ).

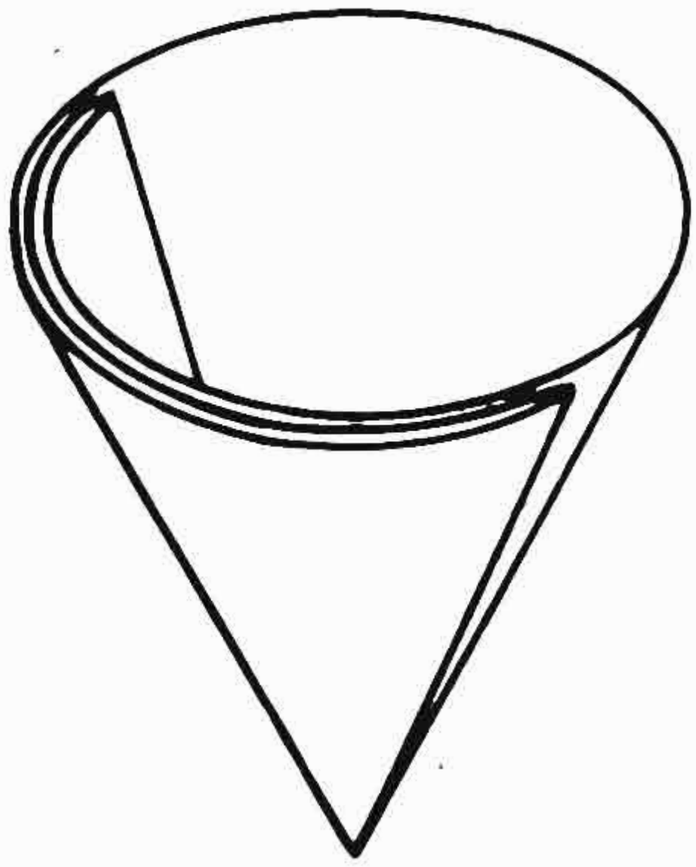
Ο υποδοχέας, συνήθως ποτήρι ζέσεως, μέσα στο οποίο θα εκρέει από το χωνί το διήθημα, τοποθετείται έτσι που το κάτω άκρο του χωνιού να εφάπτεται στο

---

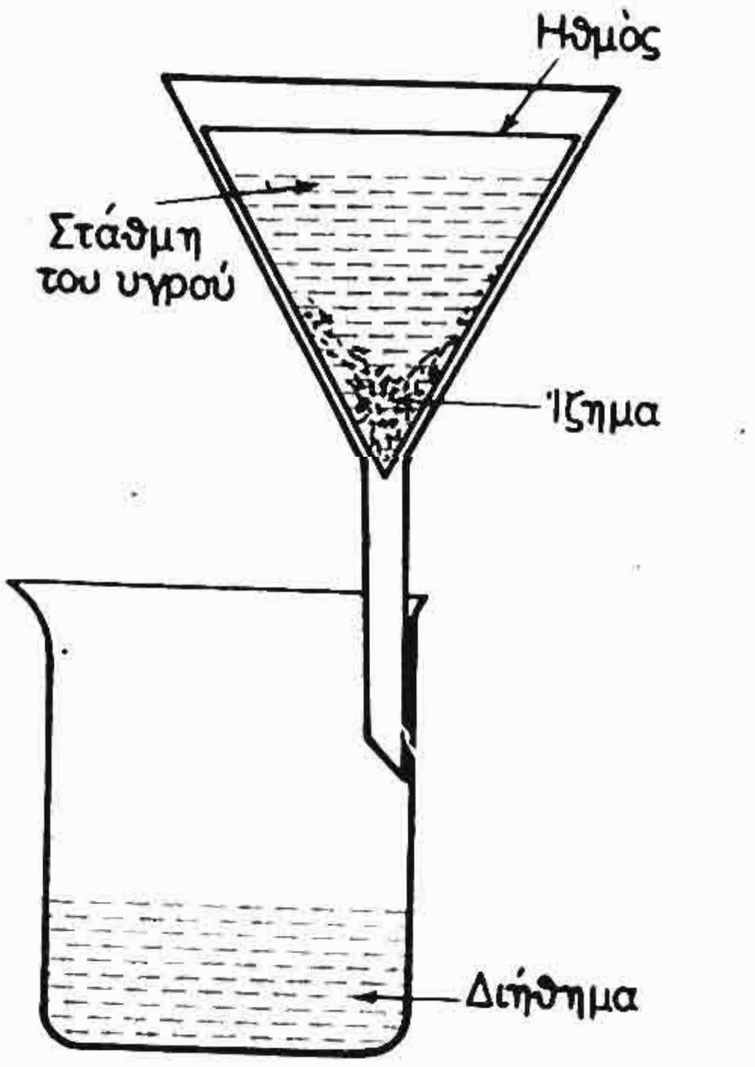
1. Έτσι ονομάζεται το μέσο, με το οποίο επιτυγχάνεται η διήθηση. Στην προκειμένη περίπτωση ο ηθμός διαμορφώνεται με διηθητικό χαρτί.

εσωτερικό τοίχωμα του υποδοχέα (σχ. 10.3γ). Έτσι αποφεύγεται η εκτίναξη διαλύματος κατά τη διήθηση.

Η διήθηση ιζήματος επιτυγχάνεται ***πάντοτε*** με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου. Εφαρμόζομε την ίδια τεχνική όπως και κατά την απόχυση (σχ. 10.2), μόνο που το υγρό πάνω από το ίζημα το χύνομε με τη βοήθεια της γιάλινης ράβδου που τοποθετείται κατακόρυφα πάνω από τον ηθμό. Κατόπιν προσθέτομε στο ποτήρι λίγο υγρό πλύσεως, το αναταράσσομε και ρίχνομε στο χωνί και το ίζημα. Κατά τη διήθηση, προσέχομε ώστε η στάθμη του υγρού μέσα στο χωνί να είναι τουλάχιστον 0,5 έως 1 cm ***κάτω*** από το άκρο του ηθμού (σχ. 10.3γ).

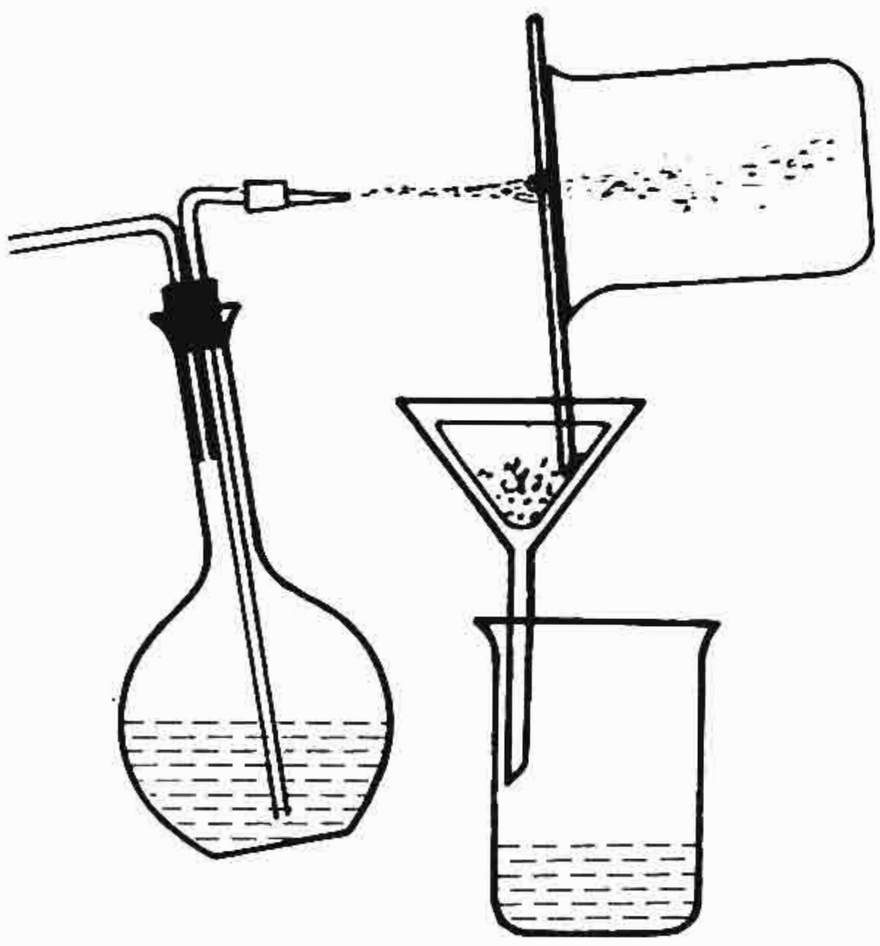


Σχ. 10.3β.
Πώς τοποθετείται ηθμός μέσα σε χωνί.

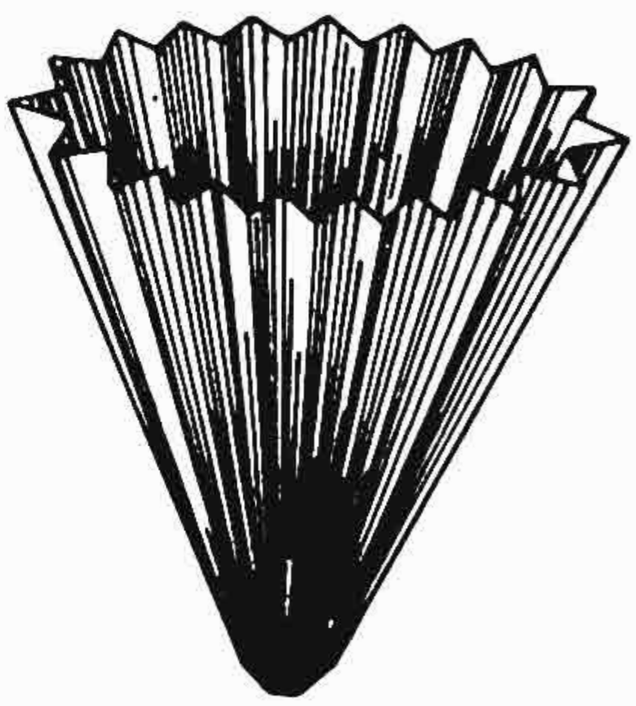


Σχ. 10.3γ.
Σωστή θέση ηθμού μέσα στο χωνί και του χωνιού ως προς υποδοχέα (ποτήρι ζέσεως).

Η ράβδος μετά από κάθε διήθηση τοποθετείται πλαγίως μέσα στο ποτήρι της καταβυθίσεως του ιζήματος. Τέλος για να συγκεντρώσομε μέσα στον ηθμό όλο το ίζημα, που απομένει στο ποτήρι καταβυθίσεως, φέρνομε το ποτήρι με τη ράβδο με το ένα χέρι πάνω από το χωνί, και με τον υδροβολέα, που τον κρατάμε με το άλλο χέρι, εκτοξεύομε νερό, το οποίο παρασύρει το ίζημα από το ποτήρι καταβυθίσεως στον ηθμό (σχ. 10.3δ).



Σχ. 10.3δ.
Μεταφορά στον ηθμό του ιζήματος που απομένει στο δοχείο καταβυθίσεως.



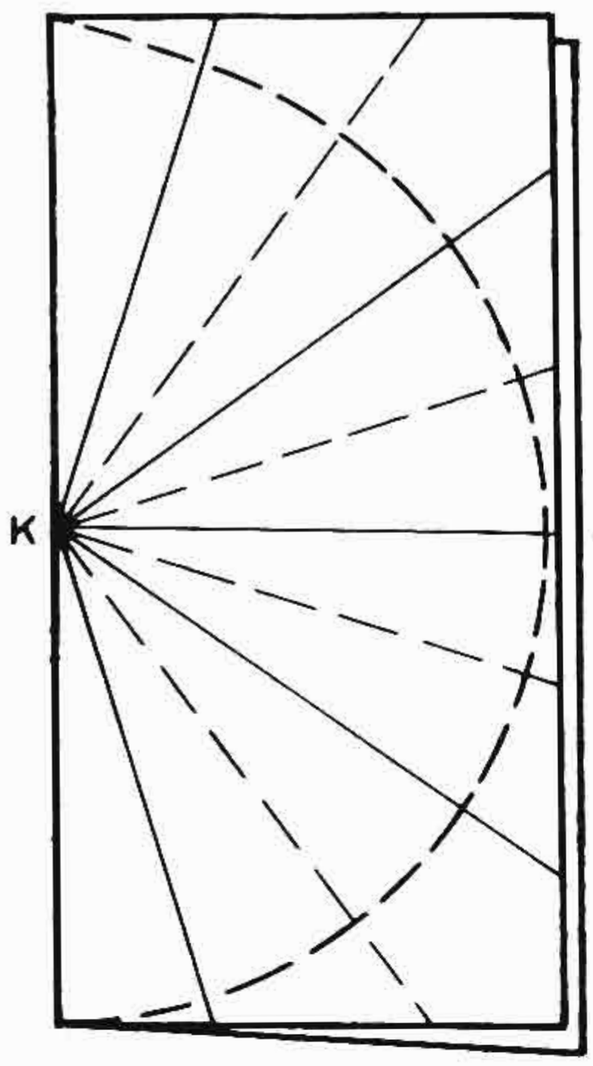
Σχ. 10.3ε.
Πτυχωτός ηθμός.

2) Ηθμός πτυχωτός: Η μορφή του ηθμού αυτού εικονίζεται στο σχήμα 10.3ε. Μπορούμε να τον φτιάξομε ως εξής: Ένα τετράγωνο κομμάτι διηθητικό χαρτί το διπλώνομε στη μέση (σχ. 10.3στ) και κατόπιν το διπλώνομε στις ευθείες γραμμές (κανονικές και διακεκομμένες) που ξεκινούν από το Κ, αλλά εναλλάξ προς τη μια και κατόπιν προς την αντίθετη κατεύθυνση, αρχίζοντας από τη μέση (γραμμή Κα). Τέλος κόβομε τις άκρες πάνω στην καμπύλη διακεκομμένη γραμμή.

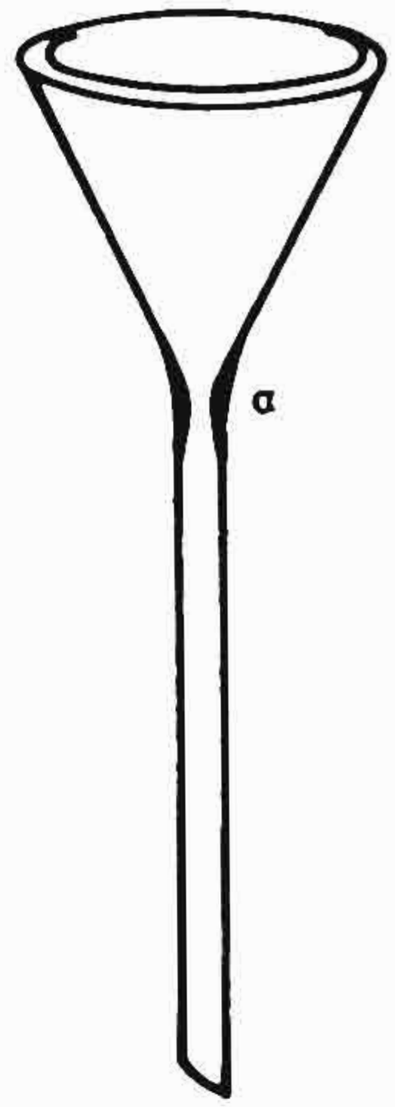
Ο πτυχωτός ηθμός επιταχύνει πολύ τη διήθηση, επειδή η επιφάνεια του χαρτιού μέσω της οποίας διέρχεται το υγρό είναι μεγαλύτερη από ό,τι στον απλό ηθμό. Πλην όμως, ακριβώς για τους ίδιους λόγους, είναι ακατάλληλος για περισυλλογή ιζημάτων, που καταμερίζονται έτσι σε μεγάλη επιφάνεια και επί πλέον δυσχεραίνεται και η πλύση των ιζημάτων.

Γιαυτό ο πτυχωτός ηθμός χρησιμοποιείται όταν θέλομε να απομακρύνομε ένα ίζημα άχρηστο και μας χρειάζεται μόνο το διάλυμα (διήθημα).

Στο εμπόριο προσφέρονται και έτοιμοι πτυχωτοί ηθμοί διαφόρων διαμέτρων. μεγάλους σχετικά χώρους. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διηθήσεις μεγάλου όγκου ιζημάτων, όπου ίσως οι υδραντλίες δεν επαρκούν.



Σχ. 10.3στ.
Διαμόρφωση πτυχωτού ηθμού.



Σχ. 10.3ζ.
Χωνί ταχείας διηθήσεως.

β) Διήθηση με χωνί ταχείας διηθήσεως.

Τα χωνιά ταχείας διηθήσεως διαφέρουν από τα κοινά κυρίως ως προς τις διαστάσεις του στελέχους εκροής (σχ. 10.3ζ), το οποίο έχει μεγαλύτερο μήκος, μικρότερη διάμετρο και συνήθως έχει στο επάνω μέρος του στένωμα α (σχ. 10.3ζ). Η κατασκευή τους αυτή διευκολύνει λόγω τριχοειδών φαινομένων την ταχεία δίοδο του διηθήματος και επιταχύνει έτσι τη διήθηση. Τα χωνιά αυτά χρησιμοποιούνται στην ποσοτική ανάλυση, όπου γίνεται κατεργασία μικρών σχετικά όγκων ιζημάτων και πρέπει μετά τη διήθηση να πλυθούν πολύ καλά. Στις ποσοτικές αυτές αναλύσεις χρησιμοποιούνται πάντοτε ηθμοί με τέφρα ορισμένου βάρους (παράγρ. 10.3).

Η τοποθέτηση του ηθμού και η όλη τεχνική της διηθήσεως είναι ακριβώς η ίδια, όπως στους κοινούς ηθμούς [σχ. 10.3 (α)]. Προσέχομε μόνο ορισμένες λεπτομέρειες, που θα αναφερθούν στο Β′ μέρος του βιβλίου (παράγρ. 20.3).

10.4 Διήθηση με τη βοήθεια κενού.

Η διήθηση μεγάλου όγκου ιζημάτων, όπως συναντάται σε περιπτώσεις παρασκευασμάτων, ή και μικρού μεν όγκου, αλλά που διηθούνται δύσκολα, επιταχύνεται πολύ με τη βοήθεια κενού.

α) Σχηματισμός κενού.

Στα χημικά εργαστήρια χρησιμοποιούμε δύο τρόπους για να σχηματίσομε κενό: περιστροφική αντλία και υδραντλία.

Οι περιστροφικές αντλίες κενού βασίζονται σε γνωστές αρχές της Φυσικής και κινούνται σε ηλεκτρικό κινητήρα που είναι προσαρμοσμένος στο ίδιο πλαίσιο με την αντλία. Είναι όργανα, με τα οποία επιτυγχάνεται πολύ ψηλό κενό και γιαυτό χρησιμοποιούνται περισσότερο για ειδικές εργασίες, όπως η δημιουργία κενού σε

Για όλες σχεδόν τις περιπτώσεις διηθήσεως με κενό αρκεί το κενό, που δημιουργεί η υδραντλία, όργανο πολύ απλό και σχετικά φθηνό.

Η αρχή, στην οποία βασίζονται οι αντλίες αυτές, είτε γιάλινες είτε μεταλλικές, φαίνεται στο σχήμα 10.4α. Το στόμιο α συνδέεται σταθερά με κρουνό νερού πάνω από λεκάνη αποχετεύσεως, ενώ το β συνδέεται με το χώρο, όπου πρέπει να δημιουργηθεί το κενό. Η σύνδεση αυτή πρέπει να γίνει με ελαστικούς ***σωλήνες κενού*** ειδικά ενισχυμένους στο πάχος, για να μην παθαίνουν, λόγω του κενού παραμορφώσεις και συμπιέσεις στα τοιχώματά τους. Το νερό που τρέχει από τον κρουνό, αφού περάσει από ένα στένωμα κοντά στο γ, οπότε αυξάνεται έτσι η ταχύτητα ροής του, αναγκάζεται να κινηθεί μέσα σ' ένα άλλον ανεξάρτητο σωλήνα που γίνεται πλατύτερος προς το κάτω μέρος και να εξέλθει από το κάτω μέρος της αντλίας προς την αποχέτευση. Το νερό κατά τη ροή του κοντά στο γ παρασύρει μαζύ του συνεχώς, λόγω της ταχύτητάς του, αέρα από το χώρο δ. Τον αέρα αυτόν τείνει να αναπληρώσει αέρας που εισέρχεται από το β, γιατί ο υπόλοιπος χώρος είναι κλειστός και έτσι δημιουργείται το επιθυμητό κενό.

β) Διήθηση σε κενό.

Το σκεύος, όπου γίνεται η διήθηση (χωνί ή ειδικό χωνευτήριο κ.ά.), προσαρμόζεται είτε στο στόμιο ***κωνικής φιάλης κενού*** [σχ. 10.4β (α)], είτε στο στόμιο της ειδικής συσκευής κενού [σχ. 10.4β(β)]. Και τα δύο όργανα είναι από ειδικό γυαλί που αντέχει στη διαφορά ατμοσφαιρικής πιέσεως και του κενού που δημιουργείται μέσα του. Έχουν πλευρικό σωλήνα, με τον οποίο συνδέονται προς την αντλία του κενού.

Μέσα στην ειδική συσκευή κενού [σχ. 10.4β(β)] μπορούμε να τοποθετήσομε ποτήρι ζέσεως για την περισυλλογή του εκρέοντος διηθήματος.

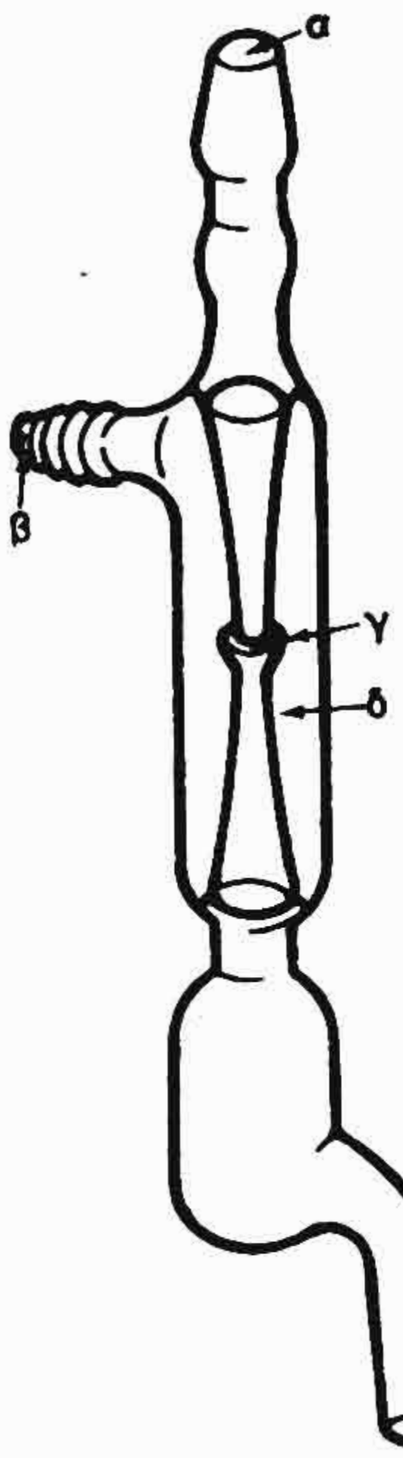
Κατά τη χρήση του κενού πρέπει ***πάντοτε, πριν κλείσομε τον κρουνό*** του νερού, ***να αποσυνδέσομε προηγουμένως το σωλήνα κενού*** του πλευρικού σωλήνα της συσκευής και κατόπιν να κλείσομε τον κρουνό του νερού. Διαφορετικά προς εξισορρόπηση του κενού δημιουργείται αναρρόφηση νερού από την αντλία μέσα στη συσκευή κενού κι έτσι το νερό αναμειγνύεται με το διήθημα.

Με πιο απλό τρόπο επιτυγχάνεται επίσης ασφαλής διήθηση αν μεταξύ της συσκευής διηθήσεως και της αντλίας κενού παρεμβάλομε σωλήνα με κάθετη πλευρική στρόφιγγα (σχ. 10.4γ). Έτσι, πριν κλείσομε τον κρουνό του νερου ανοίγομε σιγά τη στρόφιγγα Σ, η οποία κατά τη διάρκεια της διηθήσεως παραμένει κλειστή, κι έτσι αποκαθίσταται ισορροπία πιέσεως μέσα στη συσκευή κενού· κλείνομε κατόπιν τον κρουνό νερού, οπότε αποφεύγεται αναρρόφησή του στη συσκευή κενού.

Σε καθεμιά από τις δύο συσκευές (σχ. 10.4β) μπορεί να προσαρμοσθεί είτε κοινό χωνί είτε ειδικό χωνευτήρι με πορώδη ή διάτρητο πυθμένα ή και ειδικό χωνί Μπούχνερ (Buchner).

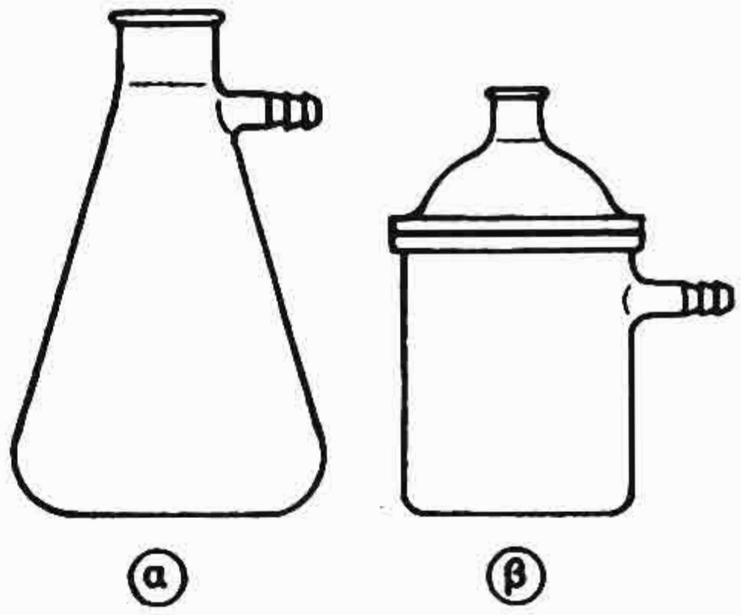
γ) Διήθηση σε κενό με κοινό χωνί.

Όσα αναφέραμε προηγουμένως για τη διήθηση με κοινό χωνί [παράγρ. 10.3(α)] ως προς την τέλεια εφαρμογή του ηθμού κλπ. ισχύουν απολύτως και για την περίπτωση του κενού, με μιαν απαραίτητη προσθήκη όμως: μεταξύ χωνιού και

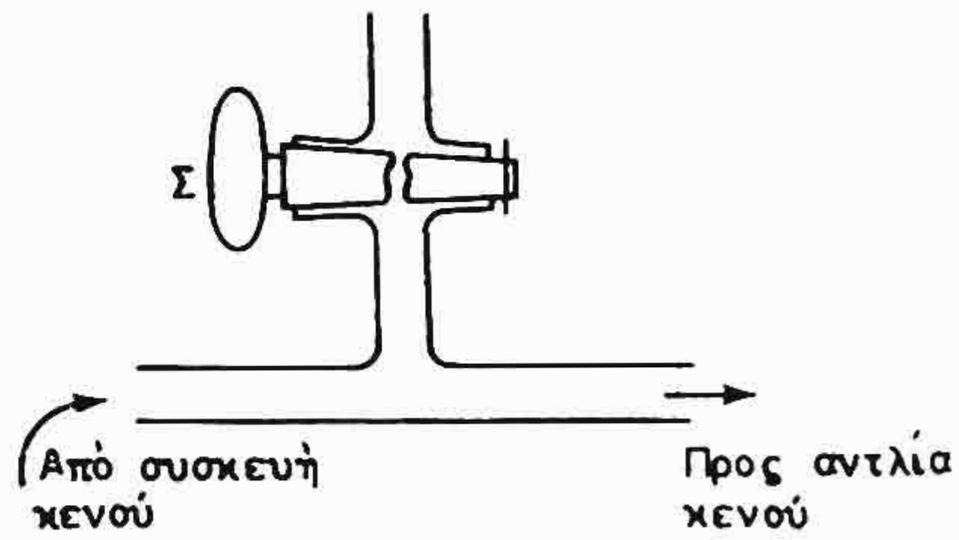


Σχ. 10.4α.
Υδραντλία κενού.

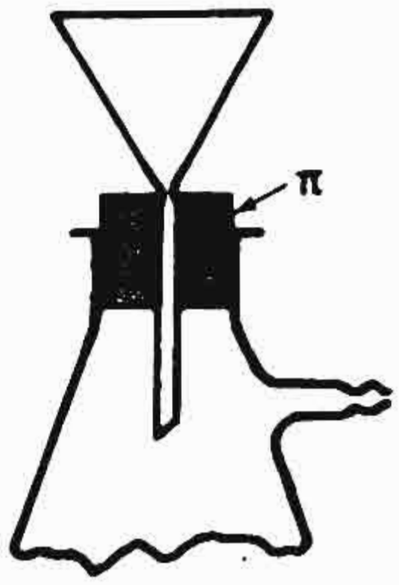
Σχ. 10.4δ.



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



Σχ. 10.4γ.



Σχ. 10.4ε.
Προσαρμογή χωνιού στο στόμιο κωνικής φιάλης κενού με ελαστικό πώμα (π).

ηθμού παρεμβάλομε διάτρητο κώνο πλατινένιο με μικρές τρύπες (σχ. 10.4δ). Η παρεμβολή του κώνου είναι απαραίτητη γιατί χωρίς αυτόν ο ηθμός οπωσδήποτε θα σχίσει εξαιτίας του κενού.

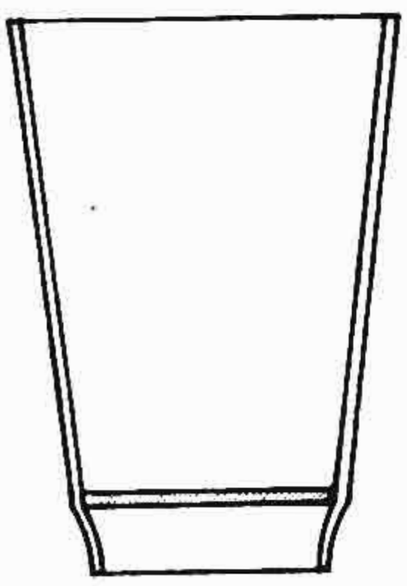
Η προσαρμογή του χωνιού και των άλλων μέσων διηθήσεως (χωνευτηρίων κλπ.) στο στόμιο των συσκευών κενού γίνεται με πώμα ελαστικού (σχ. 10.4ε) ή και ελαστικούς δακτύλιους [σχ. 10.4ζ (λ)].

δ) Διήθηση σε κενό με σκεύος πορώδους πυθμένα.

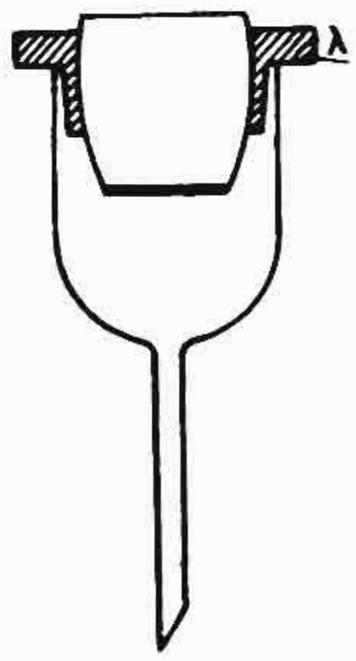
Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε ειδικά σκεύη-χωνευτήρια συνήθως γυάλινα

(ή από πορσελάνη) με πορώδη πυθμένα (σχ. 10.4στ), τα οποία προσαρμόζονται στις συσκευές κενού με ειδικό υποδοχέα γυάλινο (σχ. 10.4ζ, 10.4η). Τα σκεύη αυτά ονομάζονται ***γυάλινοι ηθμοί.***

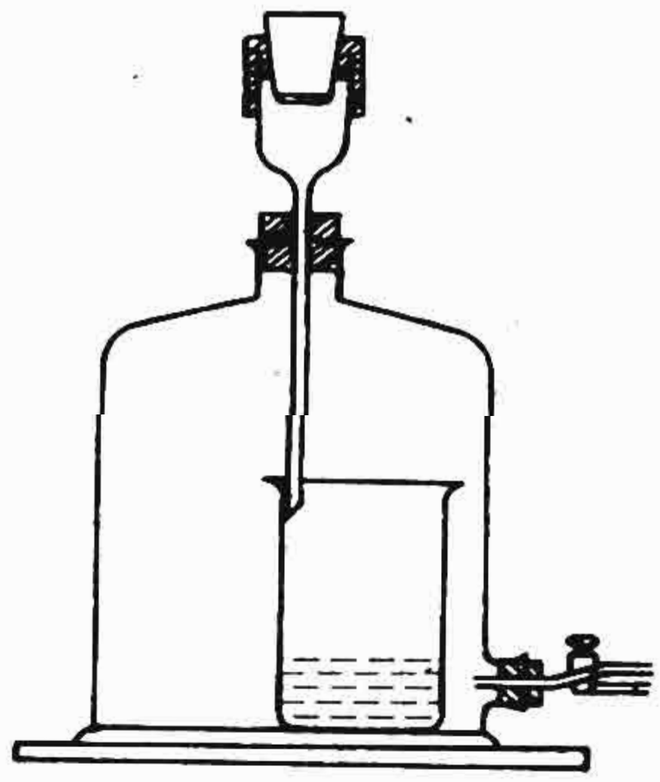
Τα χωνευτήρια αυτά δεν επιδέχονται πύρωση, αλλά μόνο θέρμανση μέχρι 200° C ως 300° C. Γιαυτό η διήθηση αυτή χρησιμοποιείται σε ποσοτικές αναλύσεις πάρα πολύ για να διηθήσομε όμως ιζήματα, που μετά τη διήθηση δεν πρέπει να θερμανθούν πάνω από τη θερμοκρασία των 200-300° C. Χωνευτήρια αυτού του είδους με πόρους διαφόρων μεγεθών υπάρχουν στο εμπόριο και χαρακτηρίζονται με τους αριθμούς 1, 2, 3, ... με συνεχώς μικρότερου μεγέθους πόρους όσο αυξάνει ο αριθμός. Έτσι για τα συνηθισμένα ιζήματα κατάλληλα χωνευτήρια είναι τα υπ' αριθμ. 3, ενώ για πολύ λεπτοκοκκώδη ιζήματα τα υπ' αριθμ. 4. Για όλα τα ιζήματα και



Σχ. 10.4στ.
Γυάλινο χωνευτήριο με πορώδη πυθμένα (γυάλινος ηθμός).

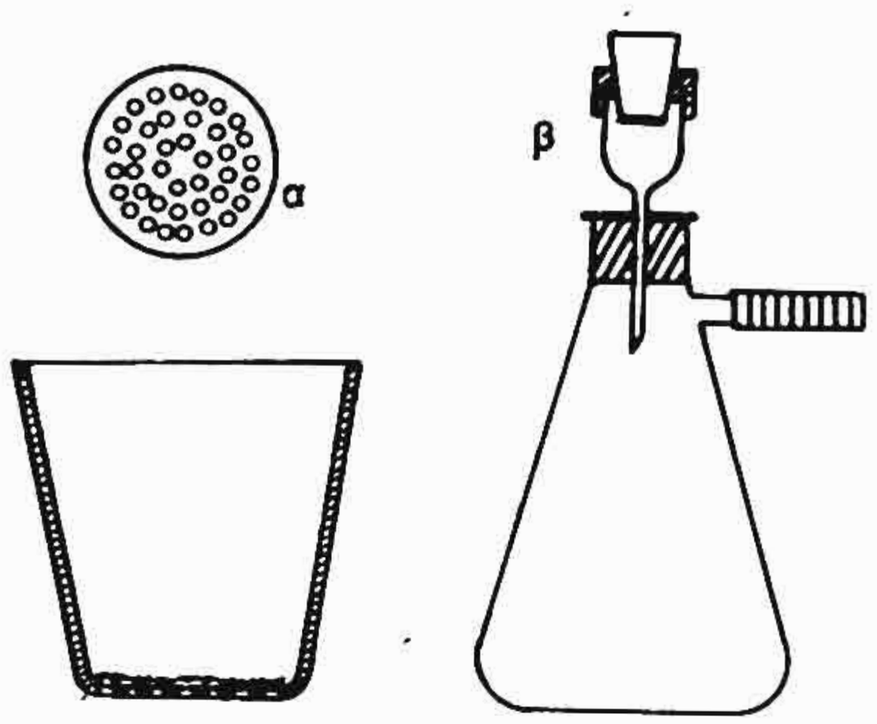


Σχ. 10.4ζ.
Προσαρμογή χωνευτηρίου με πορώδη πυθμένα σε κατάλληλο υποδοχέα. (λ) Ελαστικός δακτύλιος.



Σχ. 10.4η.
Συσκευή διηθήσεως σε κενό με χωνευτήριο πορώδους πυθμένα.

ιδίως για κείνα, που μετά τη διήθηση πρέπει να πυρωθούν σε ψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιούνται τα χωνευτήρια Γκους (Gooch). Αυτά είναι από πορσελάνη με διάτρητο πυθμένα (σχ. 10.4θ), πάνω στον οποίο τοποθετείται ηθμός από στρώμα



Σχ. 10.4θ.
Χωνευτήριο Gooch : α) Πλακίδιο πορσελάνης. β) Χωνευτήριο Gooch προσαρμοσμένο σε συσκευή κενού.

αμίαντου. Το στρώμα αυτό του αμίαντου μένει κατά τη διήθηση αμετακίνητο με ένα διάτρητο πλακίδιο από πορσελάνη [σχ. 10.4θ(α)], το οποίο τοποθετείται πάνω στο στρώμα του αμίαντου και έτσι το συγκρατεί. Το στρώμα αμίαντου το φτιάχνομε κάθε φορά πριν από τη χρήση του χωνευτηρίου ως εξής: Καταμερίζομε μικρή ποσότητα αμίαντου[1] σε ίνες μέσα σ' ένα ποτήρι ζέσεως 250 ml σε όσο γίνεται πιο λεπτά ινίδια. Προσθέτομε θερμό νερό περίπου 150 ml, το αναδεύομε με γυάλινη ράβδο και το χύνομε απότομα μαζύ με τον αμίαντο στο διάτρητο χωνευτήριο, που είναι προσαρμοσμένο στη συσκευή κενού, ***χωρίς όμως ακόμα να χρησιμοποιούμε κενό.*** Έτσι δίνεται χρόνος μέχρι να αποστραγγισθεί το υγρό να κατακαθήσει ο αμίαντος κατά το μέγεθος των ινών (οι μεγαλύτερες στο κατώτερο μέρος).

Όταν σχηματισθεί στρώμα αμίαντου πάχους 1-2 mm σταματάμε να ρίχνομε αμίαντο από το ποτήρι. Κατόπιν τοποθετούμε από πάνω την πλάκα της πορσελάνης [σχ. 10.4θ(α)], ανοίγομε τον κρουνό νερού για να δημιουργηθεί στη συσκευή μικρό κενό και πλένομε το χωνευτήριο συνεχώς με θερμό νερό, έως ότου το διήθημα που παίρνομε σε δοκιμαστικό σωλήνα δεν εμφανίζει καθόλου ινίδια αμίαντου να αιωρούνται όταν το παρατηρούμε στο φως. Το χωνευτήριο που σχηματίσθηκε μ' αυτόν τον τρόπο μπορούμε κατόπιν να το ξηράνομε σε πυριατήριο και να το πυρώσομε με λύχνο Teclu τοποθετώντας το μέσα σε μεγαλύτερο χωνευτήριο πορσελάνης ή ακόμη και σε ηλεκτρικό καμίνι, πριν και μετά τη διήθηση ιζήματος σε αυτό.

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

Τα χωνιά αυτά, συνήθως από πορσελάνη, φέρουν επίπεδη διάτρητη πλάκα (σχ. 10.4ι). Για να τα χρησιμοποιήσομε τα προσαρμόζομε στη συσκευή κενού και τοποθετούμε πάνω στη διάτρητη πλάκα τους κυκλικό κομμάτι διηθητικό χαρτί, έτσι ώστε να καλύπτει μεν τις τρύπες της πλάκας, προσέχομε όμως το διηθητικό χαρτί

---

1. Το υλικό αυτό, αν δεν το αγοράσαμε καθαρό, πρέπει πριν να χρησιμοποιηθεί να το καθαρίσομε. Για το σκοπό αυτό το βράζομε μερικά λεπτά με πυκνό υδροχλωρικό οξύ αραιωμένο με νερό ίσου όγκου, το διηθούμε, το πλένομε στην αρχή με αραιό υδροχλωρικό οξύ και καλά τέλος με νερό.

να μην έχει την παραμικρή αναδίπλωση. Προσθέτομε νερό και δημιουργούμε κενό ανοίγοντας τον κρουνό νερού, οπότε το διηθητικό χαρτί προσκολλάται τελείως στην πλάκα και το χωνί είναι έτοιμο για διήθηση. Η πλήρης συγκράτηση ενός ιζήματος με το χωνί αυτό επιτυγχάνεται, όταν η διήθηση γίνει χωρίς να διακοπεί το κενό, γιατί διαφορετικά μπορεί να ξεκολλήσει το διηθητικό χαρτί και ένα μέρος του ιζήματος να περάσει από το χωνί.

Ο τρόπος αυτός της διηθήσεως είναι κατάλληλος για διήθηση παρασκευασμάτων και όχι για ποσοτικές αναλύσεις, γιατί υπάρχει κίνδυνος να διαφύγει μικρό ποσοστό ιζήματος στο διήθημα.



Σχ. 10.4ι.
Χωνί.

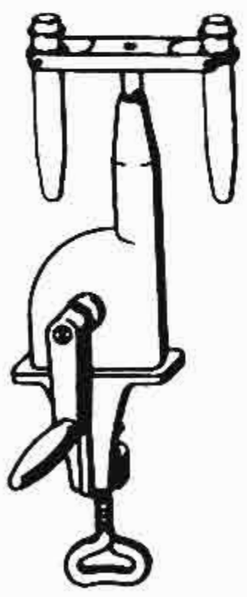
10.5 Φυγοκέντριση.

Η μέθοδος αυτή διαχωρισμού στερεού από υγρό χρησιμοποιείται κυρίως όταν τα ιζήματα έχουν τόσο μικρούς κόκκους, ώστε να περνούν και από σκληρό ακόμα ηθμό. Επίσης χρησιμοποιείται σε πολύ μικρούς όγκους υγρών για να αποφύγομε απώλειες του διαλύματος, που υπάρχουν αν χρησιμοποιηθεί άλλος τρόπος διηθήσεως.

Το όργανο που χρειάζεται είναι η ***φυγόκεντρη*** (σχ. 10.5α). Αυτή έχει σε ένα κατακόρυφο άξονα προσαρμοσμένες συνήθως 2 ή 4 μεταλλικές υποδοχές για ειδικούς γυάλινους σωλήνες (σχ 10.5β) με ικανή μηχανική αντοχή και ισοβαρείς. Ο άξονας στον οποίο είναι προσαρμοσμένες οι μεταλλικές υποδοχές μαζύ με τους γυάλινους σωλήνες, μπορεί να περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα (μέχρι 6000 στροφές το λεπτό και περισσότερες) συνήθως με ηλεκτρικό κινητήρα. Το υγρό που θέλομε να διηθήσομε μαζύ με το ίζημα πρέπει να φθάνει σε όλους τους σωλήνες στο ίδιο ύψος. Αυτό είναι ***απαραίτητο*** γιατί διαφορετικά δεν εξισορροπούνται αμοιβαία οι απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται με την περιστροφή και ο

άξονας μπορεί να σπάσει. Κλείνομε ύστερα τη φυγόκεντρη (αν έχει κάλυμμα) και τη βάζομε σε λειτουργία με τον κατάλληλο διακόπτη. Τόσο η ταχύτητα περιστροφής όσο και ο χρόνος λειτουργίας της ρυθμίζονται με ειδικό κουμπί ανάλογα με τη μορφή και το είδος του ιζήματος.

Στην αρχή χρησιμοποιούμε το μεσαίο αριθμό στροφών για λίγα λεπτά (4 ως 5). Αφού σταματήσει ***τελείως***[1] η φυγόκεντρη ελέγχομε, αν το ίζημα έχει συσσωματωθεί στον πυθμένα των σωλήνων και αν το υγρό στο άνω μέρος είναι τελείως διαυγές. Διαφορετικά επαναλαμβάνομε τη φυγοκέντριση με μεγαλύτερο αριθμό στροφών και για περισσότερο χρόνο, μέχρι να επιτύχομε τον πλήρη διαχωρισμό. Επειδή με τη φυγοκέντριση συνήθως το ίζημα κολλάει τελείως στον πυθμένα των σωλήνων, μπορούμε εύκολα πια να πάρομε διαυγές το διάλυμα με απόχυση.

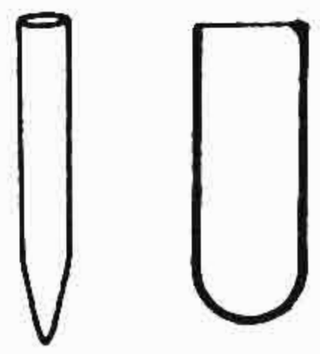


α



β

Σχ. 10.5α.
Φυγόκεντρες: α) Χειροκίνητη. β) Ηλεκτρική.



Σχ. 10.5β.
Γυάλινοι σωλήνες φυγοκέντρων.

10.6 Διαχωρισμός υγρών που δεν αναμιγνύονται.

Αν θέλομε να διαχωρίσομε δύο υγρά που δεν αναμειγνύονται χρησιμοποιούμε ειδικά όργανα, ***τις διαχωριστικές χοάνες*** (σχ. 10.6).

Τα όργανα αυτά έχουν συνήθως επίμηκες σχήμα, υπάρχουν σε διάφορα μεγέθη και στο κάτω μέρος έχουν πάντοτε στρόφιγγα και στο πάνω μέρος συνήθως πώμα.

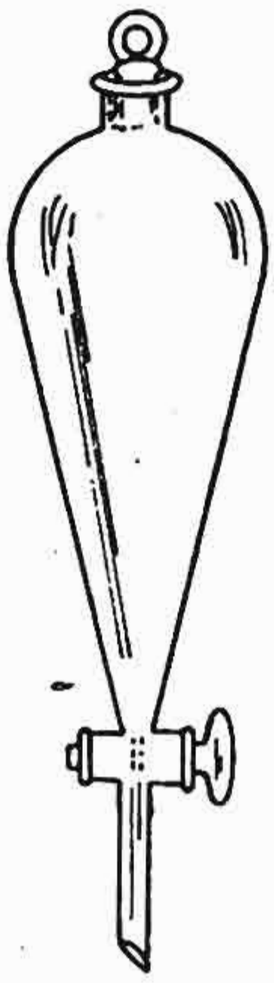
Η διαχωριστική χοάνη χρησιμοποιείται ως εξής: Βάζομε μέσα το μίγμα των υγρών και τη στηρίζομε κατακόρυφα στο σιδερένιο δακτύλιο ενός σιδερένιου στηρίγματος (σχ. 2.1ι). Εκεί αφήνομε τη χοάνη σε ηρεμία μέχρι τα δύο υγρά να διαχωρισθούν σε δύο στιβάδες. Όπως είναι φυσικό το υγρό με το μεγαλύτερο ειδικό βάρος καταλαμβάνει το κατώτερο μέρος της χοάνης. Τότε τοποθετούμε από κάτω έναν καθαρό υποδοχέα (π.χ. ποτήρι ζέσεως), αφαιρούμε ***πρώτα*** το πώμα της χοάνης από το επάνω μέρος και ***κατόπιν*** ανοίγομε τη στρόφιγγα ώστε το υγρό που είναι στο κάτω μέρος της χοάνης να εκρεύσει στον υποδοχέα ***ήρεμα,*** χωρίς να

1. Σ' αυτό πρέπει να δώσομε μεγάλη προσοχή γιατί υπάρχει κίνδυνος να μπλεχτεί το χέρι μας στα περιστρεφόμενα τμήματα της φυγόκεντρης και να τραυματισθούμε.

διαταραχθεί η μεταξύ των δύο υγρών διαχωριστική επιφάνεια. Όταν όλο το υγρό που είναι στο κάτω μέρος τρέξει μέσα στο ποτήρι, κλείνομε τη στρόφιγγα και τοποθετούμε κάτω από τη χοάνη άλλον υποδοχέα όπου λαμβάνομε το άλλο υγρό.

Η διεργασία αυτή εφαρμόζεται συνήθως σε περιπτώσεις ***εκχυλίσεως***. Εκχύλιση είναι η διάλυση σε οργανικό διαλύτη, π.χ. αιθέρα, ουσιών που είναι διαλυμένες σε υδατικά διαλύματα, αλλά διαλύονται περισσότερο στον αιθέρα, ενώ ο αιθέρας και το νερό δεν αναμειγνύονται.

Ρίχνομε τότε μέσα στη διαχωριστική χοάνη το υδατικό διάλυμα και κατόπιν αιθέρα· πωματίζομε τη διαχωριστική χοάνη και αναταράσσομε το μίγμα δυνατά, οπότε διαλύεται στον αιθέρα η ουσία που θέλομε. Όταν κατόπιν αφήσομε τη χοάνη σε ηρεμία διαχωρίζεται ο αιθέρας από το νερό και τα συλλέγομε ύστερα σε χωριστά δοχεία. Κατόπιν θερμαίνοντας συνήθως το αιθερικό διάλυμα ελαφρά σε ατμόλουτρο ηλεκτρικό (παράγρ. 7.2) εξατμίζεται ο αιθέρας και απομένει στο δοχείο εξατμίσεως η ουσία που είχε διαλυθεί στον αιθέρα από το υδατικό διάλυμα.



Σχ. 10.6.
Διαχωριστική χοάνη.

Η διαχωριστική χοάνη χρησιμοποιείται επίσης για να ρίξομε υγρά διαλύματα ή αντιδραστήρια μέσα σε συσκευές, που δεν επιτρέπεται να ανοίξομε το πώμα τους. Για το σκοπό αυτό προσαρμόζομε το στέλεχος εκροής της διαχωριστικής χοάνης στο πώμα της συσκευής έχοντας τη στρόφιγγα της χοάνης κλειστή. Έτσι, σε οποιαδήποτε επιθυμητή στιγμή της χημικής διεργασίας ρίχνομε στη διαχωριστική χοάνη το αντιδραστήριο που θέλομε και ανοίγοντας τη στρόφιγγα το αφήνομε να τρέξει μέσα στη συσκευή όπως στην περίπτωση της εργαστηριακής παρασκευής του χλωρίου (σχ. 13.2στ).

10.7 Παραδείγματα για άσκηση.

Συνιστάται η δημιουργία διαφόρων ιζημάτων και η εξάσκηση διαχωρισμού τους με καθένα από τους τρόπους που αναφέραμε και μάλιστα με απόχυση και διήθηση.

Ο ασκούμενος μπορεί να διαλέξει τον κατάλληλο κατά τη γνώμη του τρόπο διαχωρισμού μέχρι να βρει τον πιο επιτυχημένο.

15-20 ml κάθε διαλύματος απ' αυτά που αναφέρονται παρακάτω με περιεκτικότητα αυτή που αναγράφεται στους Πίνακες 9.2.1 και 9.2.2, τα αραιώνομε με νερό στο διπλάσιο ως τριπλάσιο και προσθέτομε στο καθένα το αντίστοιχο αντιδραστήριο λίγο-λίγο, αναδεύοντάς το εφόσον σχηματίζεται ίζημα.

Διάλυμα	Αντιδραστήριο	Σχηματιζόμενο ίζημα
1) $Pb(CH_3COO)_2$	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) $KAl(SO_4)_2$	διάλυμα NH_3	$Al(OH)_3$
8) $CaCl_2$	$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4

Οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται κατά το σχηματισμό των ιζημάτων αυτών είναι κατά σειρά οι εξής:

1) $Pb(CH_3COO)_2 + 2KJ \rightarrow \underset{\text{κίτρινο}}{PbJ_2} + 2KCH_3COO$

2) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{BaSO_4} + 2HCl$

3) $CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{CaCO_3} + 2NaCl$

4) $MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH^1 \rightarrow \underline{MgNH_4PO_4} + Na_2SO_4 + H_2O$

5) $AgNO_3 + HCl \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{AgCl} + HNO_3$

6) $FeCl_3 + 3KOH \rightarrow \underset{\text{καστανό}}{Fe(OH)_3} + 3KCl$

7) $2KAl(SO_4)_2 + 6NH_4OH^1 \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{2Al(OH)_3} + 3(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4$

8) $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{CaC_2O_4} + 2NH_4Cl$

---

1. Αντί της ενώσεως NH_4OH πιο σωστό είναι να γράψομε NH_3+H_2O ή $NH_3.H_2O$, γιατί το διάλυμα της NH_3 περιέχει λίγα μόνο OH^-.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

ΑΠΟΣΤΑΞΗ

11.1 Αρχή.

Όπως γνωρίζομε απ' τη Φυσική κάθε υγρό σώμα που έχει ενιαία χημική σύσταση βράζει σε μια θερμοκρασία που είναι για το καθένα ορισμένη και πάντοτε η ίδια. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται σημείο ζέσεως ή βρασμού (σ.ζ.) του υγρού.

Η θερμοκρασία αυτή διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του βρασμού, κατά τον οποίο λίγο-λίγο εξατμίζεται το υγρό τελείως. Αν ο ατμός, που προέρχεται από την εξάτμιση ενός υγρού που βράζει περισυλλεγεί και ψυχθεί, υγροποιείται πάλι και έτσι ξανασχηματίζεται το αρχικό υγρό. Η εξάτμιση ενός υγρού και η εκ νέου υγροποίησή του με ψύξη των σχηματιζομένων ατμών του ονομάζεται ***απόσταξη.***

11.2 Απλή απόσταξη.

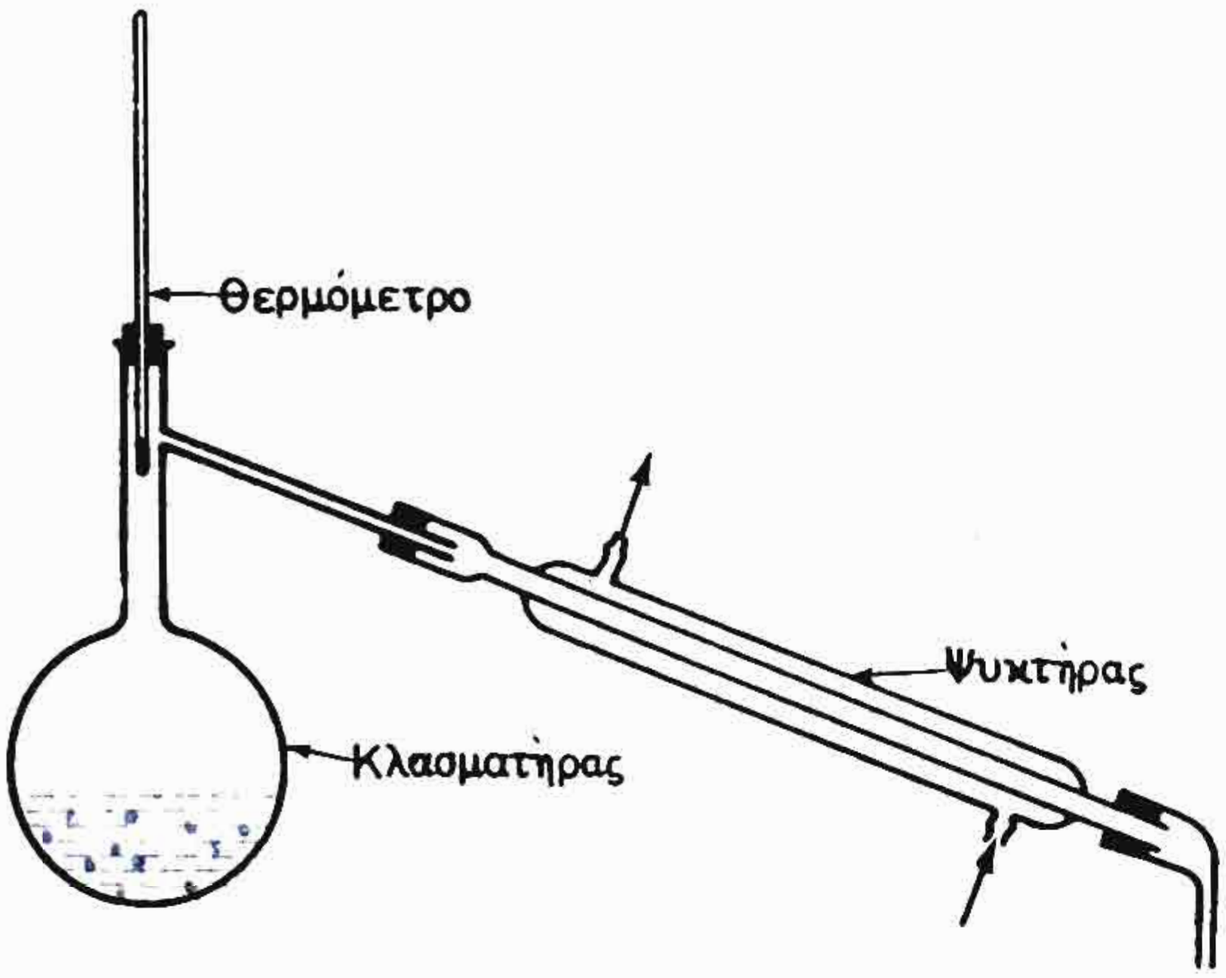
Η απλή απόσταξη χρησιμοποιείται για να καθαρίσομε ένα υγρό από άλλα σώματα, τα οποία δεν αποστάζουν μαζύ με το υγρό που θέλομε να καθαρίσομε.

Η διάταξη των διαφόρων οργάνων της αποστάξεως εικονίζεται στο σχήμα 11.2α· χρησιμοποιούμε τον κλασματήρα, που είναι σφαιρική φιάλη με πλευρικό σωλήνα και θερμόμετρο στο πάνω μέρος, και τον ψυκτήρα, που είναι σωλήνας με διπλά τοιχώματα, που στο εξωτερικό τους κυκλοφορεί ψυχρό νερό. Ο κλασματήρας συνδέεται με τον ψυκτήρα.

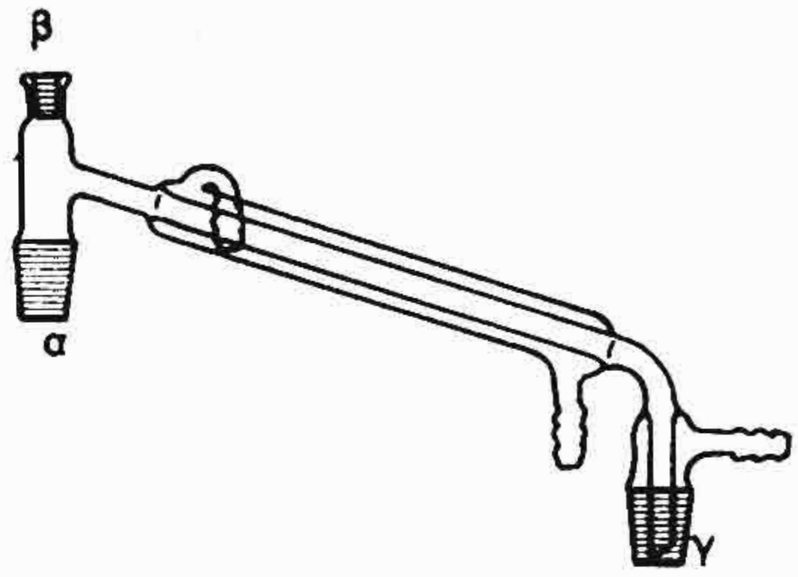
Για να κάνομε την απόσταξη θερμαίνομε το υγρό στον κλασματήρα και, όταν η θερμοκρασία φθάσει το σημείο ζέσεως του υγρού, αρχίζει να βράζει. Οι ατμοί αναγκάζονται να περάσουν από τον ψυκτήρα, όπου ψύχονται και συμπυκνώνονται σε υγρό το οποίο εκρέει από το άκρο του ψυκτήρα και συλλέγεται σε κατάλληλο υποδοχέα.

Για την καλή, ακριβή και ομαλή διεξαγωγή της αποστάξεως πρέπει πάντοτε να τηρούνται οι εξής προϋποθέσεις:

— Πρέπει να υπάρχει καλή σύνδεση και φραγή μεταξύ θερμομέτρου-κλασματήρα και κλασματήρα-ψυκτήρα. Συνήθως αυτό το επιτυγχάνομε με πώματα από φελλό. Χρησιμοποιούμε και ελαστικά πώματα, όταν τα υγρά που αποστάζομε δεν είναι οργανικά που διαλύουν ορισμένες ουσίες των ελαστικών. Για να ελέγξομε τη φραγή φυσάμε από το κάτω μέρος του ψυκτήρα, οπότε εύκολα διαπιστώνομε, αν και σε ποια σύνδεση υπάρχει διαφυγή.



Σχ. 11.2α.
Διάταξη απλής αποστάξεως.



Σχ. 11.2β.
Ψυκτήρας αποστάξεως με σμυριδωμένες προσαρμογές.

Το ιδεώδες είναι να χρησιμοποιούμε όργανα με εσμυρισμένες γυάλινες συνδέσεις, οπότε επιτυγχάνται τέλεια φραγή. Σ' αυτή την περίπτωση το γυαλί είναι το μόνο υλικό, με το οποίο έρχονται σ' επαφή τα αντιδραστήρια [(παράγρ. 2.3), όργανα με πρότυπες εσμυρισμένες προσαρμογές]. Έτσι π.χ. στο σχήμα 11.2β στη θέση α προσαρμόζεται σφαιρική φιάλη με εσμυρισμένα τα χείλη του λαιμού, ενώ στη θέση β θερμόμετρο και στη θέση γ υποδοχέας ανάλογης κατασκευής, οπότε αποφεύγομε τη χρήση φελλού ή ελαστικού κατά τις συνδέσεις.

— Για να γίνει ο βρασμός ομαλά και να μην τινάζεται το υγρό, προσθέτομε πάντοτε στον κλασματήρα λίγα μικρά κομμάτια κίσσηρη (ελαφρόπετρα) ή και οποιοδήποτε άλλο αδρανές υλικό (κατά προτίμηση πορώδες), π.χ. τεμαχίδια πορσελάνης ή ακόμα και σφαιρίδια γυάλινα. Όλα αυτά τα σώματα δημιουργούν μέσα στη μάζα του υγρού κέντρα εκλύσεως των διαλυμένων αερίων και του παραγόμενου ατμού, και έτσι ο βρασμός γίνεται ομαλός.

— Το θερμόμετρο πρέπει να τοποθετηθεί έτσι, ώστε η λεκάνη του υδραργύρου να βρίσκεται κοντά στο σημείο καμπής του πλευρικού σωλήνα του κλασματήρα[1] και όχι χαμηλότερα ή ψηλότερα, γιατί τότε η θερμοκρασία που δείχνει είναι εσφαλμένη.

— Η εισαγωγή του ψυχρού νερού γίνεται ***πάντοτε*** από το κάτω μέρος του ψυκτήρα και η εξαγωγή του από το πάνω μέρος. Έτσι ο ατμός που ήδη το μεγαλύτερο μέρος του έχει υγροποιηθεί μέσα στον ψυκτήρα, βρίσκει κατά την έξοδό του από τον ψυκτήρα το ψυχρότερο μέρος του και υγροποιείται τελείως· έτσι αποφεύγονται οι απώλειες.

---

1. Αυτό έχει ορισθεί κατά συνθήκη και τότε μόνο ανταποκρίνονται τα σ.ζ. των διαφόρων υγρών, τα οποία αναγράφουν τα βιβλία, προς τα σ.ζ. του πειράματος.

Η ταχύτητα ροής του νερού ψύξεως πρέπει να κανονισθεί, ώστε στην περιοχή της εξόδου του από τον ψυκτήρα να είναι, το πολύ, ελάχιστα θερμό. Αυτό το ελέγχομε με το χέρι. Στην ανάγκη ο ψυκτήρας αντικαθίσταται με άλλον μεγαλύτερου μήκους.

Κατά την απόσταξη ενός υγρού το πρώτο απόσταγμα καλείται ***κεφαλή,*** το τελευταίο ***ουρά*** και το ενδιάμεσο, που είναι πολύ περισσότερο, καλείται ***σώμα.***

Όταν καθαρίζομε ένα υγρό, με απόσταξη, την κεφαλή και την ουρά τη χύνομε και κρατάμε μόνο το σώμα, το οποίο θεωρείται καθαρό, εφόσον παρακολουθώντας τη θερμοκρασία κατά την απόσταξη διαπιστώσομε ότι το απόσταγμα έχει ακριβώς το σ.ζ. του καθαρού σώματος[1]. Αυτό συμβαίνει γιατί οι διάφορες ακαθαρσίες, όταν μεν είναι σώματα πτητικά, έχουν μικρότερο ή μεγαλύτερο σ.ζ. από το υγρό και επομένως αποστάζουν είτε στην αρχή μαζύ με την «κεφαλή» είτε στο τέλος της αποστάξεως μαζύ με την «ουρά». Όταν εξάλλου οι ακαθαρσίες δεν είναι πτητικά σώματα, παραμένουν στον κλασματήρα και γιαυτό η απόσταξη διακόπτεται συνήθως λίγο, πριν εξατμισθεί το σύνολο του υγρού.

Οι προϋποθέσεις αυτές δεν αφορούν μόνο την απλή απόσταξη, αλλά είναι γενικές και πρέπει να τηρούνται σε όλες τις περιπτώσεις και για τις υπόλοιπες κατηγορίες αποστάξεως.

— Φελλοτρυπητήρες και χρήση τους.

Το τρύπημα των φελλών για να περάσουν από μέσα διάφοροι σωλήνες, θερμόμετρα ή άλλα όργανα κυκλικής διατομής, γίνεται με ειδικά μεταλλικά όργανα, τους φελλοτρυπητήρες (ή απλώς τρυπητήρες) (σχ. 11.2γ). Αποτελούνται από λεπτούς μεταλλικούς σωλήνες διαφόρων διαμέτρων, οι οποίοι στο πάνω μέρος φέρουν χειρολαβή, ενώ το κάτω άκρο τους είναι τροχισμένο και κοφτερό. Για το τρύπημα ενός φελλού εκλέγομε πρώτα τον κατάλληλο φελλοτρυπητήρα, του οποίου η διάμετρος πρέπει να συμπίπτει με τη διάμετρο του οργάνου, που πρόκειται να περάσει από το φελλό. Κατόπιν διατρυπάμε το φελλό ***πιέζοντας και συγχρόνως περιστρέφοντας*** τον τρυπητήρα. Το τρύπημα όμως κάθε φελλού πρέπει ***πάντοτε να γίνεται σε δύο φάσεις.*** Κατά την πρώτη ο τρυπητήρας πρέπει να φθάσει στο μέσο περίπου του φελλού. Κατόπιν τον βγάζομε και απομακρύνομε με μεταλλικό έμβολο τα κομμάτια φελλού που τυχόν έμειναν μέσα στον τρυπητήρα. Ακολουθεί μετά η δεύτερη φάση κατά την οποία τρυπάμε το φελλό κατά τον ίδιο τρόπο αλλά από την αντίθετη πλευρά του, μέχρι ο τρυπητήρας να συναντήσει την τρύπα που έγινε με το προηγούμενο τρύπημα.

Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνομε τα εξής:

1) Η τρύπα του φελλού αρχίζει και τελειώνει εκεί που θέλομε, ενώ διαφορετικά μπορεί να μην γίνει κατακόρυφη (παράλληλη προς το γεωμετρικό ύψος του φελλού).

2) Τα χείλη της τρύπας είναι και στα δύο ανοίγματα, πάνω και κάτω, τελείως ομαλά· αυτό δεν θα συνέβαινε αν τρυπούσαμε το φελλό μόνο από τη μια πλευρά, γιατί στο σημείο εξόδου ο φελλός δεν θα κοβόταν ομαλά. Αυτό θα εμπόδιζε την

---

1. Πολλές φορές όταν επιζητάμε εξαιρετική καθαρότητα ενός υγρού, το υποβάλλομε και σε δεύτερη, μερικές φορές και σε πολλαπλή απόσταξη. Βέβαια έπειτα από κάθε απόσταξη το υγρό είναι πιο καθαρό.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

καλή εφαρμογή του φελλού στο όργανο, που θα περάσει απ' αυτόν.

3) Δεν φθείρεται το κοπτερό άκρο του φελλοτρυπητήρα, γιατί και κατά τις δύο φάσεις έρχεται σ' επαφή μόνο με το μαλακό φελλό. Αν όμως ο τρυπητήρας διαπεράσει ολόκληρο το φελλό με τη μια και συναντήσει τη σκληρή επιφάνεια, στην οποία στερεώνεται ο φελλός κατά το τρύπημα, παραμορφώνεται και αχρηστεύεται.

Γενικότερα για τη διευκόλυνση της εισαγωγής των γυαλίνων σωλήνων κλπ. στους τρυπημένους φελλούς συνιστάται η επάλειψη των σωλήνων με λίγη βαζελίνη. Επίσης όταν πιέζομε τους σωλήνες για να περάσουν από τους φελλούς πρέπει να τους κρατάμε με μια πετσέτα για να μην τραυματισθούμε αν τυχόν ο σωλήνας σπάσει. Το ίδιο πρέπει να γίνεται και με άλλα εύθραυστα όργανα (θερμόμετρα κλπ.).



Σχ. 11.2γ.
Φελλοτρυπητήρες διαφόρων διαμέτρων.

11.3 Κλασματική απόσταξη.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για το διαχωρισμό μιγμάτων διαφόρων υγρών, τα οποία έχουν το καθένα διαφορετικό σ.ζ.

Για να πραγματοποιήσομε την κλασματική απόσταξη πρέπει να παρακολουθούμε με τη θερμοκρασία της και να προσέχομε ώστε να συλλέγεται σε ιδιαίτερο υποδοχέα κάθε απόσταγμα-κλάσμα, το οποίο αποστάζει όσο διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή σε ορισμένο σ.ζ. και να αλλάζομε τον υποδοχέα αμέσως μόλις η *θερμοκρασία αλλάξει κ.ο.κ. Σε μερικές περιπτώσεις, όπως στο ακάθαρτο πετρέλαιο,* που είναι μίγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων, δεν χωρίζομε το μίγμα στο καθένα συστατικό του, αλλά συλλέγομε τα αποστάγματα σε ορισμένες περιοχές θερμοκρασιών, π.χ. μεταξύ 40° ως 70° C παίρνομε τον πετρελαϊκό αιθέρα, ο οποίος αποτελείται κυρίως από πεντάνιο και εξάνιο, μεταξύ 70° C ως 150° C παίρνομε τη βενζίνα, κυρίως μίγμα εξανίου, επτανίου και οκτανίου κ.ο.κ.

11.4 Απόσταξη σε κενό.

Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να αποστάξομε υγρά σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το κανονικό σ.ζ. τους. Τη χρησιμοποιούμε όταν ο βρασμός τους στην κανονική θερμοκρασία επιφέρει αλλοιώσεις στα συστατικά του υγρού.

Για να πραγματοποιήσομε απόσταξη σε κενό, απλώς προσαρμόζομε το άκρο,

από το οποίο εκρέει το απόσταγμα (σχ. 11.2α) σε μια συσκευή κενού (π.χ. του σχήματος 10.4β), της οποίας τον πλευρικό σωλήνα τον συνδέομε με την αντλία κενού. Με τη δημιουργία του κενού υποβιβάζεται, όπως ξέρομε από τη Φυσική, το σ.ζ. κάθε σώματος και έτσι η απόσταξη γίνεται σε θερμοκρασία μικρότερη και μάλιστα τόσο μικρότερη όσο μεγαλύτερο είναι το δημιουργούμενο κενό.

11.5 Απόσταξη αζεοτροπικού μίγματος.

Κατά την απόσταξη υδροχλωρικού οξέος, είτε αραιού είτε πυκνού διαλύματός του, παρατηρούμε ότι το σ.ζ. του δεν είναι σταθερό, αλλά εμφανίζει ένα μέγιστο όριο στους 108,6° C, οπότε πάντοτε η αναλογία σε υδροχλώριο τόσο του οξέος που είναι στον κλασματήρα όσο και του αποσταζόμενου είναι σταθερή και ανέρχεται σε 20,22% κατ' όγκο. Και αν μεν στην αρχή το οξύ που θα υποβληθεί στην απόσταξη είναι αραιότερο από την αναλογία αυτή (του 20,22% κατ' όγκο), τότε αποστάζει στην αρχή μίγμα που περιέχει περισσότερο νερό και λιγότερο υδροχλώριο, ώστε η αναλογία του οξέος του κλασματήρα σε υδροχλώριο να αυξάνει, μέχρις ότου γίνει 20,22% κατ' όγκο. Αν δε το οξύ είναι στην αρχή πυκνότερο από 20,22% κατ' όγκο σε υδροχλώριο, το οξύ που παίρνομε στην αρχή της αποστάξεως είναι πολύ πυκνότερο σε υδροχλώριο, ώστε η αναλογία αυτού που απομένει στον κλασματήρα να ελαττώνεται συνεχώς, μέχρις ότου γίνει 20,22% κατ' όγκο. Κατόπιν τόσο το οξύ στον κλασματήρα, όσο και το απόσταγμα έχουν την ίδια σταθερή αναλογία σε νερό και υδροχλώριο και αποστάζουν μαζύ ως ένα ενιαίο σώμα με την αυτή σταθερή αναλογία και στη σταθερή θερμοκρασία των 108,6° C.

Εκτός από το υδροχλωρικό οξύ και ορισμένα άλλα μίγματα κατά την απόσταξη, αντί να χωρισθούν, συναποστάζουν με ορισμένη για κάθε μίγμα αναλογία, καλούνται δε ***αζεοτροπικά μίγματα.*** Από τα γνωστά υγρά σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα το οινόπνευμα με το νερό σε θερμοκρασία 78,17° C, οπότε η αναλογία του οινοπνεύματος στο αζεοτροπικό αυτό μίγμα είναι 95,59% κατά βάρος.

11.6 Απόσταξη με υδρατμούς.

Μερικές φορές χρειάζεται να απομακρύνομε από διαλύματα ορισμένες πτητικές ουσίες, που η απόσταξή τους διευκολύνεται αν διοχετεύσομε υδρατμούς σε θερμαινόμενη μάζα τους, όπως π.χ. όταν θέλομε να χωρίσομε την πτητική οξύτητα (δηλαδή το οξικό οξύ) στους οίνους.

Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούμε διάταξη αποστάξεως με ιδιαίτερο βραστήρα για παραγωγή υδρατμού, όπως αυτή του σχήματος 11.6.

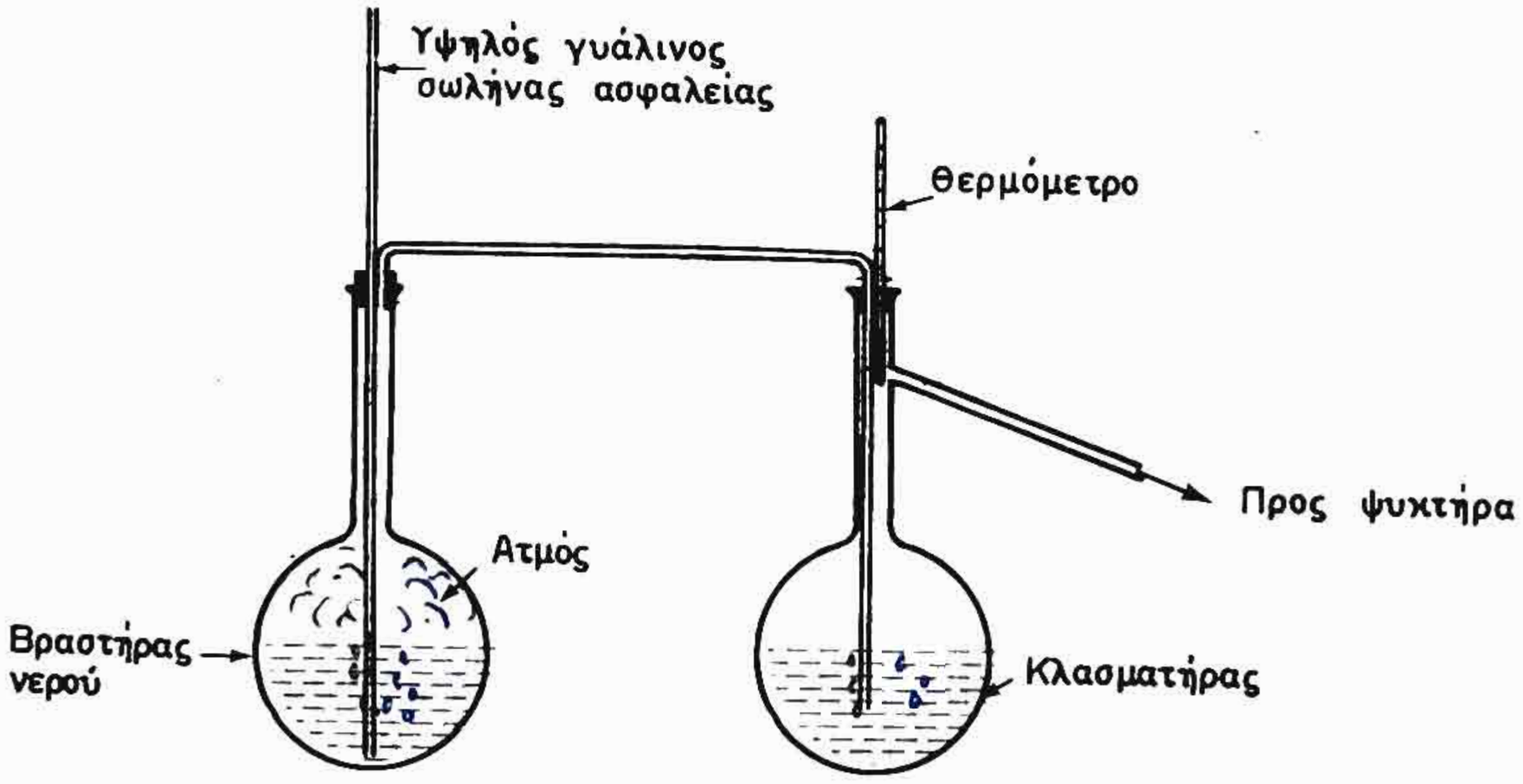
Τονίζεται ότι εκτός απ' τις προφυλάξεις που παίρνομε στην απλή απόσταξη για την καλή συνδεσμολογία (παράγρ. 11.2), στην παρούσα περίπτωση, είναι απαραίτητο να παρεμβάλομε στο βραστήρα για λόγους ασφάλειας[1] έναν ψηλό ανοικτό

---

1. Δίνεται διέξοδος για εκτόνωση του νερού που βράζει, αν αυξηθεί η πίεση του υδρατμού στο βραστήρα.

σωλήνα, του οποίου το κάτω άκρ › πρέπει να φθάνει σχεδόν μέχρι τον πυθμένα του βραστήρα.

Θερμαίνομε αρχικά μόνο το βραστήρα και όταν αρχίσει η παραγωγή υδρατμού, που διοχετεύεται με τον πλευρικό σωλήνα στον κλασματήρα, θερμαίνομε και τον κλασματήρα. 'Ετσι ο υδρατμός παρασύρει από τον κλασματήρα την πτητική ουσία, που συναποστάζει με τον υδρατμό, υγροποιούνται στον ψυκτήρα και συλλέγονται στην έξοδό του.



Σχ. 11.6.
Σχηματική διάταξη αποστάξεως με υδρατμούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ - ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

12.1 Αρχή.

Στην παράγρ. 9.1 αναφέραμε λεπτομερώς για τη διαλυτότητα των σωμάτων στα διάφορα υγρά καθώς και για τα κορεσμένα διαλύματα.

Είπαμε με παραδείγματα ότι η διαλυτότητα ενός σώματος στο ίδιο υγρό αυξάνεται όταν αυξηθεί η θερμοκρασία. Έτσι, αν ένα διάλυμα γίνει κορεσμένο σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και το αφήσομε κατόπιν να ψυχθεί, το επί πλέον διαλυμένο ποσό του σώματος, επειδή δεν μπορεί να συγκρατηθεί διαλυμένο κατά την ψύξη του διαλύματος, αποβάλλεται μέσα στο υγρό με μορφή κρυστάλλων. Το φαινόμενο αυτό καλείται ***κρυστάλλωση.*** Η κρυστάλλωση είναι ένας από τους κυριότερους τρόπους για τον καθαρισμό ενός διαλυτού σώματος. Προς τούτο ένα σώμα, το οποίο δεν είναι τελείως καθαρό, αλλά περιέχει ξένες προσμίξεις[1] διαλύεται σε ένα διαλυτικό μέσο και σχηματίζεται το κορεσμένο διάλυμά του σε ψηλή θερμοκρασία [παράγρ. 9.2(β)]. Η θερμοκρασία αυτή δεν μπορεί βέβαια να είναι μεγαλύτερη (πολύ) από το σ.ζ. του διαλυτικού μέσου, π.χ. όταν χρησιμοποιούμε το νερό ως διαλυτικό μέσο πρέπει να είναι το πολύ λίγους βαθμούς μεγαλύτερη από τους 100° C (όσο δηλαδή μπορεί να αυξηθεί το σ.ζ. από τη διάλυση του άλατος στο νερό). Αν κατά τη διάλυση απομείνει αδιάλυτο σώμα (ίζημα), διηθείται το διάλυμα θερμό. Το διήθημα που θα προκύψει ή το αρχικό διάλυμα, αν δεν μεσολαβήσει διήθηση, το αφήνομε να ψυχθεί για να γίνει η κρυστάλλωση. Το κορεσμένο διάλυμα, μέσα στο οποίο σχηματίζονται οι κρύσταλλοι λέγεται ***αλμόλοιπο*** ή ***μητρικό διάλυμα.*** Οι κρύσταλλοι αποχωρίζονται από το αλμόλοιπο με την καταλληλότερη κάθε φορά μέθοδο (παράγρ. 10.3 και 10.4), πλένονται λίγο και ξηραίνονται. Το στερεό προϊόν, το οποίο παίρνομε τότε με τη μορφή κρυστάλλων, είναι πολύ καθαρότερο από το αρχικό. Αυτό συμβαίνει γιατί όσες μεν προσμίξεις ήταν αδιάλυτες απομακρύνθηκαν με τη διήθηση, ενώ οι διαλυτές έμειναν διαλυμένες στο αλμόλοιπο, το οποίο για τις προσμίξεις δεν είναι κορεσμένο διάλυμα, γιατί αυτές συνήθως βρίσκονται σε μικρή αναλογία έναντι του κυρίου σώματος. Βεβαίως το βάρος του σώματος, το οποίο λαμβάνομε με την κρυστάλλωση, είναι μικρότερο από αυτό που διαλύσαμε αρχικά και είναι τόσο μικρότερο όσο είναι αυτό που παραμένει διαλυμένο στο αλμόλοιπο. Πολλές φορές χρησιμοποιείται το ίδιο

---

1. Με τη λέξη «προσμίξεις» εννοούμε οποιαδήποτε άλλα σώματα που περιέχονται σε ένα σώμα, τα οποία και υποβιβάζουν την καθαρότητά του (δηλ. οι ακαθαρσίες).

αλμόλοιπο για επανειλημμένες κρυσταλλώσεις διαφορετικών δόσεων κρυστάλλων του ίδιου φυσικά σώματος, οπότε οι απώλειες του σώματος είναι πολύ μικρότερες.

Από αυτά προκύπτει ότι, αν οι κρύσταλλοι, που δημιουργήθηκαν διαλυθούν πάλι σε καθαρό διαλυτικό μέσο και επαναληφθεί η κρυστάλλωση, θα ληφθούν καθαρότεροι κρύσταλλοι με σχετική πάλι απώλεια του βάρους τους. Η δεύτερη κρυστάλλωση καλείται ***ανακρυστάλλωση*** και μπορεί να επαναληφθεί περισσότερες φορές και πάντοτε να παίρνομε κρύσταλλους καθαρότερους από τους προηγούμενους.

Κατά την κρυστάλλωση το μέγεθος των κρυστάλλων εξαρτάται από τη θερμοκρασία του κορεσμένου διαλύματος, την ταχύτητα της ψύξεως και την ηρεμία ή όχι κατά την απόψυξή του. Έτσι, για να πάρομε μεγαλύτερους κρύσταλλους πρέπει το διάλυμα να κορεσθεί σε μικρότερη σχετικά θερμοκρασία, η ψύξη να γίνει όσο γίνεται πιο σιγά και το διάλυμα κατά τη διάρκεια της ψύξεως να παραμείνει σε απόλυτη ηρεμία. Αντίθετα αν ο κορεσμός γίνει στη μεγαλύτερη δυνατή θερμοκρασία και η ψύξη γίνει απότομα με συνεχή ανάδευση, τότε θα δημιουργηθεί μικροκρυσταλλικό ίζημα.

Τα κατάλληλα όργανα, μέσα στα οποία γίνεται η κρυστάλλωση είναι τα ***κρυσταλλωτήρια*** (σχ. 7.1α), σε μέγεθος βέβαια ανάλογο με τον όγκο του διαλύματος.

Αν θέλομε να γίνει κρυστάλλωση αλάτων που περιέχονται όχι σε κορεσμένα διαλύματα (αραιότερα), τότε με την εξάτμιση αφαιρούμε ένα μέρος του διαλυτικού μέσου (Κεφάλ. 7). Έτσι τα διαλύματα με τη συμπύκνωση γίνονται κορεσμένα, οπότε μπορεί να γίνει η κρυστάλλωση.

Υπενθυμίζομε ότι κατά την κρυστάλλωση από υδατικό διάλυμα ενύδρων κρυσταλλικών σωμάτων οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι συγκρατούν και τα ορισμένα, σε κάθε μόριό τους, μόρια κρυσταλλικού νερού (παράγρ. 6.5). Τα μόρια αυτά του κρυσταλλικού νερού συμβάλλουν, για το σχηματισμό στο χώρο, ενός εκάστου στοιχειώδους κρυστάλλου.

Άλλος τρόπος σχηματισμού κρυστάλλων, δηλαδή κρυσταλλώσεως ενός σώματος, χωρίς τη μεσολάβηση διαλυτικού μέσου, είναι να θερμάνομε το σώμα μέχρι να λειώσει και να το αφήσομε κατόπιν να ψυχθεί οπότε το σώμα στερεοποιείται με τη μορφή κρυστάλλων.

12.2 Κρυστάλλωση διπλών αλάτων.

Σε διαλύματα μιγμάτων δύο αλάτων κρυσταλλώνεται με συμπύκνωση το άλας, που έχει τη μικρότερη διαλυτότητα, γιατί το διάλυμα γίνεται κορεσμένο πρώτα ως προς το άλας με τη μικρότερη διαλυτότητα. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις σχηματίζονται κατά την κρυστάλλωση κρύσταλλοι που ο καθένας ***αποτελείται από ίσο αριθμό μορίων και των δύο αλάτων,*** συνήθως μάλιστα περιέχουν και μόρια κρυσταλλικού νερού. Τα άλατα αυτά καλούνται ***διπλά.*** Διπλά άλατα αυτού του είδους είναι οι στυπτηρίες που αποτελούνται από θειικά άλατα καλίου, νατρίου ή αμμωνίου με θειικά άλατα σιδήρου, αργιλίου ή χρωμίου και κρυσταλλώνονται η καθεμιά με 24 μόρια κρυσταλλικού νερού (π.χ.η στυπτηρία καλίου-αργιλίου, η κοινή στύψη, έχει το χημικό τύπο):

$$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$$

Κατά τη διάλυση των διπλών αλάτων σε νερό, το διάλυμα που προκύπτει περιέχει όλα τα συστατικά καθενός άλατος, σαν να είχαν διαλυθεί το καθένα χωριστά.

12.3 Κρυστάλλωση στυπτηρίας καλίου-αργιλίου.

Η στυπτηρία αυτή λαμβάνεται αν αναμείξομε διαλύματα ίσου αριθμού μοριογράμμων θειικού αργιλίου και θειικού καλίου και αφήσομε το μίγμα για κρυστάλλωση. Η εξίσωση σχηματισμού της στυπτηρίας είναι:

$$Al_2(SO_4)_3.18H_2O + K_2SO_4 + 6H_2O = K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$$

Διαλύομε μέσα σε κάψα από πορσελάνη 15 g ένυδρου θειικού αργιλίου $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$[1] σε 100 ml νερό και προσθέτομε κορεσμένο διάλυμα θειικού καλίου, που περιέχει την ποσότητα θειικού καλίου που υπολογίσαμε θεωρητικά βάσει της προηγούμενης εξισώσεως και που αντιστοιχεί στα 15 g του θειικού αργιλίου.

Ο θεωρητικός αυτός υπολογισμός γίνεται ως εξής:

Για ένα μοριόγραμμο θειικού αργιλίου απαιτείται 1 μοριόγραμμο θειικού καλίου, επομένως:

για 666 g	θειικού	αργιλίου	απαιτούνται	174,2 g θειικού καλίου
για τα 15 g	θειικού	αργιλίου	απαιτούνται	X g

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

Για να δημιουργηθεί μ' αυτά κορεσμένο διάλυμα πρέπει να διαλυθούν σε 4 × 100/25 = 16 ml νερό, γιατί 100 ml νερό διαλύουν εν θερμώ (σε 100° C) 25 g θειικού καλίου (αυτό το βρίσκομε από ειδικούς πίνακες διαλυτότητας των σωμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες).

Ύστερα από λίγο αρχίζει ο σχηματισμός των κρυστάλλων της στυπτηρίας. Μετά την τέλεια ψύξη αποχωρίζονται οι κρύσταλλοι με διήθηση και κρατάμε τον μεγαλύτερο, ενώ οι λοιποί ξαναδιαλύονται σε θερμό νερό οπότε σχηματίζεται κορεσμένο διάλυμα [παράγρ. 9.2(β)]. Προσθέτομε σ' αυτό το μεγάλο κρύσταλλο που κρατήσαμε και αφήνομε το διάλυμα σε ηρεμία για ανακρυστάλλωση. Η προσθήκη του κρυστάλλου έχει σκοπό να δημιουργήσει μέσα στο διάλυμα κέντρο κρυσταλλώσεως. Έτσι μεγαλώνει ο ίδιος και γενικότερα σχηματίζονται ωραίοι και μεγάλοι κρύσταλλοι. Τους κρύσταλλους τους διηθούμε με χωνί Buchner [παράγρ. 10.4(β)], τους πλένομε σε λίγο μόνο νερό και τους ξηραίνομε πιέζοντάς τους ελαφρά ανάμεσα σε φύλλα διηθητικού χαρτιού.

---

1. Η διάλυση υποβοηθείται αν χρειασθεί με ελαφρή θέρμανση. Αν το διάλυμα δεν είναι διαυγές, το διηθούμε και απορρίπτομε το ίζημα.

12.4 Κρυστάλλωση του σύμπλοκου άλατος θειϊκού τετράμινο-χαλκού.

Αν σε διάλυμα θειικού χαλκού επιδράσει υδροξείδιο του αμμωνίου (διάλυμα αμμωνίας σε νερό), σχηματίζεται στην αρχή ίζημα κυανοπράσινο με σύσταση $CuSO_4.Cu(OH)_2$.

Το σώμα αυτό με την προσθήκη περισσότερης αμμωνίας ξαναδιαλύεται, οπότε σχηματίζεται το άλας: θειικός τετράμινο-χαλκός, χημικό τύπο $[Cu(NH_3)_4]\ SO_4$ και είναι ***σύμπλοκο άλας.*** Οι αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται είναι:

$$2CuSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = \underline{CuSO_4.\ Cu(OH)_2} + (NH_4)_2SO_4$$

και $$\underline{CuSO_4.Cu(OH)_2} + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_3 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$$

Το διάλυμα χρωματίζεται τότε έντονο κυανό.

Στο άλας αυτό δεν παρατηρούμε πια τις αντιδράσεις των ιόντων του χαλκού, αλλά αντιδράσεις ενός νέου ιόντος, του $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ το οποίο έχει άλλες, διαφορετικές, ιδιότητες, και λέγεται ***σύμπλοκο ιόν.*** Κάθε σύμπλοκο ιόν έχει στο κέντρο ένα άτομο στοιχείου, όπως αυτό το σύμπλοκο έχει το χαλκό, και περιβάλλεται στο χώρο είτε από αλλα άτομα στοιχείων, είτε από ρίζες, όπως π.χ. από ρίζες κυανίου (CN^-), είτε τέλος και από ορισμένα μόρια, π.χ. αμμωνίας (NH_3) κλπ. Μέταλλα που σχηματίζουν αυτού του είδους σύμπλοκα ιόντα και αντιστοίχως σύμπλοκα άλατα είναι ο σίδηρος, ο άργυρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός κλπ.

Για να παρασκευάσομε το σύμπλοκο άλας του χαλκού, διαλύομε με θέρμανση 25 g ένυδρο κρυσταλλικό θειικό χαλκό, $CuSO_4.5H_2O$, σε 25 m*l* νερό και στο διάλυμα προσθέτομε λίγο-λίγο πυκνό διάλυμα αμμωνίας ε.β. 0.9 (περίπου 25%) αναδεύοντάς το μέχρι να ξαναδιαλυθεί το ίζημα που σχηματίζεται στην αρχή. Το διάλυμα που προκύπτει έχει έντονο κυανό χρώμα. Ύστερα το τοποθετούμε σε μικρό στενό ποτήρι ζέσεως και προσθέτομε μίγμα ίσων όγκων οινοπνεύματος 90% και νερού προσεκτικά, με τη βοήθεια ράβδου, κατά μήκος των τοιχωμάτων του ποτηριού, έτσι, ώστε να μην αναμιχθεί με το διάλυμα, αλλά να σχηματισθεί ιδιαίτερη στιβάδα ύψους περίπου 1 cm. Κατόπιν προσθέτομε με τον ίδιο τρόπο και πάλι προσεκτικά 25 m*l* οινόπνευμα 95%. Το ποτήρι το καλύπτομε με γυαλί ρολογιού και το αφήνομε μία περίπου βδομάδα σε ηρεμία, χωρίς να το μετακινήσομε. Κρυσταλλώνεται τότε ο θειικός τετράμινο-χαλκός σε μεγάλους ωραίους κρύσταλλους, οι οποίοι έχουν το χημικό τύπο:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4.H_2O$$

Οι κρύσταλλοι αυτοί διηθούνται και πλένονται με οινόπνευμα και κατόπιν με αιθέρα, οπότε εύκολα ξηραίνονται στον αέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ

13.1 Γενικά.

Πολλές φορές στα χημικά εργαστήρια παρουσιάζεται η ανάγκη να χρησιμοποιήσομε ορισμένα αντιδραστήρια, που δεν είναι δυνατό να τα βρούμε στο εμπόριο. Αυτό οφείλεται σε διάφορες αιτίες. Έτσι υπάρχουν σώματα που η διάθεσή τους από το εμπόριο δεν συμφέρει, είτε γιατί είναι σχετικά ασταθή ώστε αν δεν καταναλωθούν σε ορισμένο χρόνο αλλοιώνονται και είναι άχρηστα, είτε γιατί χρησιμοποιούνται σπάνια. Σε άλλες περιπτώσεις, όπως συμβαίνει με τα διάφορα αέρια, π.χ. υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα κλπ., είναι αδύνατη η προμήθειά τους σε μικρούς όγκους και συμφέρει αυτή μόνο όταν η κατανάλωσή τους είναι συχνή και σε μεγάλους όγκους.

Αέρια του είδους αυτού πωλούνται στο εμπόριο σε μεγάλες φιάλες συνήθως σιδερένιες. Έτσι εύκολα βρίσκομε τα εξής: οξυγόνο, άζωτο, ακετυλένιο, διοξείδιο του άνθρακα, χλώριο, υδρογόνο, διοξείδιο του θείου.

Δυσκολότερα βρίσκομε αμμωνία, υδροχλώριο, αργό, ήλιο, υδροφθόριο κλπ.

Επομένως μερικές φορές είμαστε αναγκασμένοι να παρασκευάσομε στα χημικά εργαστήρια ορισμένα σώματα. Εδώ θα δώσομε οδηγίες παρασκευής, τέτοιων σωμάτων, που η ανάγκη χρησιμοποιήσεώς τους εμφανίζεται συνηθέστερα στα εργαστήρια.

Γενικά ως προς τις μεθόδους της εργαστηριακής παρασκευής τονίζεται ότι πρέπει να είναι κατά το δυνατόν απλές, εύκολες και όχι επικίνδυνες, και να μπορούν να εφαρμοσθούν με τα μέσα, που διαθέτει ένα εργαστήριο. Η οικονομική πλευρά, η οποία στις βιομηχανικές μεθόδους παραγωγής έχει την πρώτη θέση, στα εργαστήρια σχεδόν δεν υπολογίζεται γιατί στα εργαστήρια η κατανάλωση των πρώτων υλών (αντιδραστηρίων) είναι πολύ μικρή, πράγμα που δίνει τη δυνατότητα χρησιμοποιήσεως και πιο ακριβών αντιδραστηρίων για ένα ευκολότερο και απλούστερο τρόπο παρασκευής.

13.2 Παρασκευή αερίων χρησίμων στο εργαστήριο.

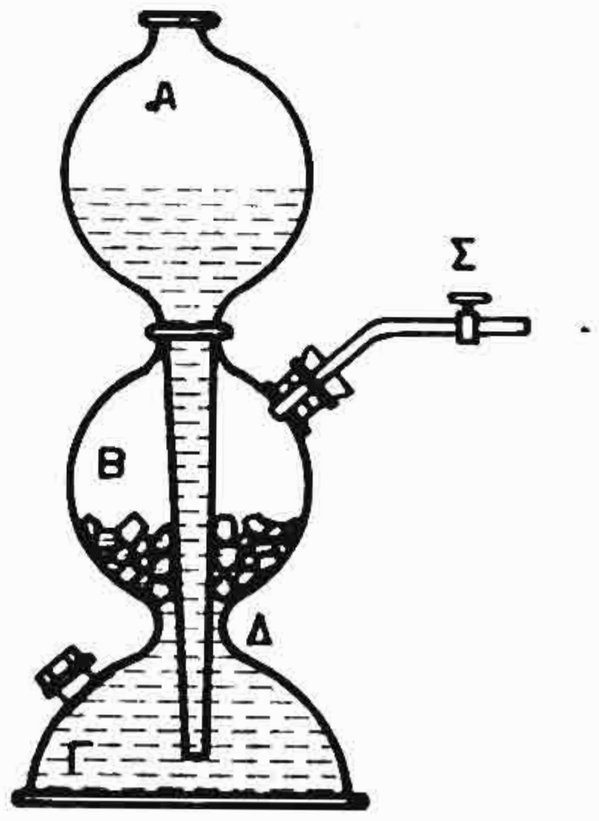
Στην περίπτωση αερίων επιδιώκομε στα χημικά εργαστήρια όχι μόνο να τα παρασκευάσομε εύκολα και απλά αλλά και κατόπιν να τα συλλέξομε υπό πίεση λίγο μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική, ώστε η χρησιμοποίησή τους να γίνεται εύκολα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

α) Συσκευή Kipp.

Στην επιδίωξη αυτή ανταποκρίνεται πλήρως η ειδική συσκευή Κιπ (Kipp) για αέρια που παράγονται με επίδραση υγρού σε στερεό στη συνηθισμένη θερμοκρασία.

Η συσκευή αυτή (σχ. 13.2α) αποτελείται από τρεις γυάλινες σφαίρες, τη μία πάνω από την άλλη (Α, Β, Γ). Απ' αυτές η Α συγκοινωνεί με κατακόρυφο σωλήνα μόνο προς τη Γ, χωρίς όμως να εμποδίζεται η επικοινωνία της Γ με τη Β, η οποία επιτυγχάνεται με το στένωμα Δ. Στη σφαίρα Β τοποθετείται το στερεό, το οποίο συγκρατείται από το στένωμα Δ και δεν πέφτει μέσα στη Γ, ενώ στην Α τοποθετείται το υγρό αντιδραστήριο. Ανοίγομε τη στρόφιγγα Σ, οπότε το υγρό από την Α κατέρχεται στη Γ, τη γεμίζει και από το στένωμα Δ ανέρχεται στη Β. Εκεί βρίσκει το στερεό σώμα, αντιδρά μαζύ του, οπότε παράγεται το επιθυμητό αέριο, το οποίο εξέρχεται από τη στρόφιγγα Σ. Αν η στρόφιγγα Σ κλεισθεί το αέριο που παράγεται στη Β δεν έχει δυνατότητα να διαφύγει και έτσι αυξάνεται η πίεσή του.



Σχ. 13.2α.
Συσκευή Kipp.

Τότε το υγρό της σφαίρας Ε πιέζεται από το αέριο και αναγκάζεται να υποχωρήσει στη σφαίρα Γ και από τον κατακόρυφο σωλήνα να ανέλθει στην Α, οπότε όμως διακόπτεται η επαφή του υγρού με το στερεό στη Β και έτσι σταματά η παραγωγή του αερίου. Η πίεση όμως του αερίου στη συσκευή είναι λίγο μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική, γιατί ισορροπεί εκτός από αυτή και στη στήλη του υγρού αντιδραστηρίου, η οποία αντιστοιχεί στη διαφορά στάθμης, αυτού μεταξύ της Α και Γ σφαίρας. Αν τώρα ανοίξομε τη Σ, υπάρχει ήδη στη συσκευή έτοιμο αέριο, το οποίο εκφεύγει από τη στρόφιγγα και μπορεί αμέσως να χρησιμοποιηθεί. Συγχρόνως όμως ελαττώνεται η πίεση του αερίου λόγω της εξόδου του, εισέρχεται πάλι το υγρό στη Β και συνεχίζεται έτσι η παραγωγή του αερίου, όσο χρόνο η στρόφιγγα Σ μένει ανοικτή κ.ο.κ.

Συνήθως η συσκευή Kipp συνδέεται με το στόμιο εξόδου του αερίου μέσω ελαστικού σωλήνα προς πλυντρίδα αερίων (σχ. 8.4α), η οποία περιέχει το κατάλληλο υγρό πλύσεως για κάθε αέριο που παράγεται.

β) Παρασκευή αερίων με τη συσκευή του Kipp.

— Παρασκευή υδρογόνου:

Μπορούμε να παρασκευάσομε υδρογόνο με επίδραση αραιού υδροχλωρικού ή

θειικού οξέος (Πίνακας 9.2.1) σε μεταλλικό ψευδάργυρο κατά τις αντιδράσεις:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow \text{ ή}$$
$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Έτσι ο ψευδάργυρος με μορφή μικρών ράβδων τοποθετείται στη σφαίρα Β (σχ. 13.2α) της συσκευής και το οξύ στην Α, όπως περιγράφομε στην παράγραφο 13.2(α). Ως υγρό της πλυντρίδας χρησιμοποιούμε νερό, που συγκρατεί τους ατμούς του υδροχλωρικού οξέος, οι οποίοι παρασύρονται με το υδρογόνο.

Σημείωση: Πάντοτε, όταν στη συσκευή Kipp χρησιμοποιούμε ως οξύ το υδροχλωρικό, στην πλυντρίδα τοποθετούμε ως υγρό πλύσεως νερό.

— ***Παρασκευή υδροθείου.***

Η παρασκευή του υδροθείου γίνεται με επίδραση υδροχλωρικού οξέος σε μονοθειούχο σίδηρο κατά την αντίδραση:

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Ο θειούχος σίδηρος με μορφή μικρών κομματιών μήκους 1 ως 3 cm τοποθετείται στη σφαίρα Β της Kipp, ενώ το οξύ, κατά τα γνωστά, στην Α. Στην περίπτωση του υδροθείου, ως οξύ χρησιμοποιείται πυκνό υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19) αραιωμένο με νερό ίσου όγκου και στην πλυντρίδα τοποθετούμε και πάλι ως υγρό πλύσεως νερό.

— ***Παρασκευή διοξειδίου του άνθρακα.***

Αυτό παρασκευάζεται με επίδραση οξέος σε ανθρακικό ασβέστιο κατά την αντίδραση:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Ως ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιούνται στη σφαίρα Β της συσκευής της Kipp μικρά κομμάτια μάρμαρο, ενώ ως οξύ, το υδροχλωρικό, όπως και για την παρασκευή υδροθείου. Ως υγρό πλύσεως στην πλυντρίδα τοποθετούμε νερό.

— ***Παρασκευή μονοξειδίου του αζώτου.***

Για την παρασκευή του χρησιμοποιούνται τορνεύματα χαλκού, που τοποθετούνται στη σφαίρα Β της συσκευής και ως οξύ μέτρια πυκνό νιτρικό οξύ (δηλαδή πυκνό νιτρικό οξύ ε.β. 1,40 αραιωμένο με νερό ίσου όγκου), που προστίθεται στη σφαίρα Α της συσκευής.

Η αντίδραση είναι:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

Ως υγρό στην πλυντρίδα χρησιμοποιείται πάλι το νερό.

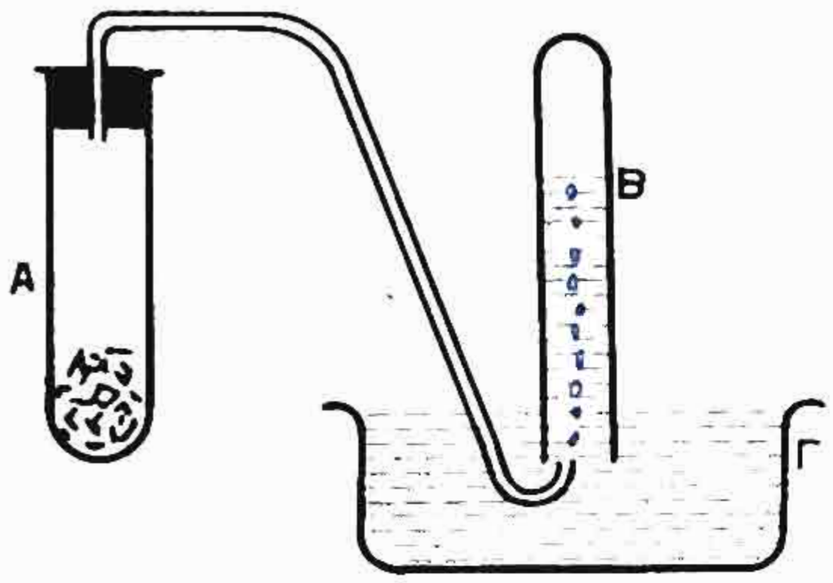
γ) Παρασκευή οξυγόνου.

Η παρασκευή οξυγόνου στα εργαστήρια γίνεται συνήθως με θέρμανση χλωρικού καλίου, $KClO_3$, το οποίο είναι ένωση πλούσια σε οξυγόνο και διασπάται κατά την εξίσωση:

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

Θερμαίνομε σε σωλήνα Α (σχ. 13.2β) μίγμα από 5 g $KClO_3$ και 0,5 g πυρολουσίτη, ο οποίος είναι ορυκτό του μαγγανίου και αποτελείται από διοξείδιο του μαγγανίου, MnO_2. Ο πυρολουσίτης προστίθεται, γιατί με αυτόν το $KClO_3$ διασπάται και παρέχει το οξυγόνο σε θερμοκρασία (250°C) μικρότερη από εκείνη που θα χρειαζόταν, αν θερμαινόταν μόνο το χλωρικό κάλιο (400° C).



Σχ. 13.2β.
Διάταξη εργαστηριακής παρασκευής οξυγόνου.



Σχ. 13.2γ.
Γουδί πορσελάνης.

Το μίγμα του χλωρικού καλίου και του πυρολουσίτη τρίβεται προηγουμένως καλά μέσα σε γουδί[1] από πορσελάνη (σχ. 13.2γ).

Ο σωλήνας Α συνδέεται μέσω του πώματος με κεκαμμένο σωλήνα, ο οποίος καταλήγει κάτω από άλλο σωλήνα Β γεμάτο νερό και ανεστραμμένο μέσα σε νερό στη λεκάνη Γ.

Θερμαίνομε ήπια το σωλήνα Α στο κάτω άκρο οπότε αρχίζει να διασπάται το χλωρικό κάλιο, και το οξυγόνο το οποίο παράγεται συλλέγεται με τη μορφή φυσαλίδων μέσα στο σωλήνα Β εκτοπίζοντας ίσο όγκο νερού.

δ) Παρασκευή αμμωνίας.

Η αμμωνία παρασκευάζεται στο εργαστήριο με θέρμανση σβησμένου ασβέστη, δηλαδή υδροξειδίου του ασβεστίου, $Ca(OH)_2$ μαζύ με χλωριούχο αμμώνιο, NH_4Cl, κατά την αντίδραση:

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

Μέσα σε σφαιρική φιάλη Α (σχ. 13.2δ) τοποθετούμε μίγμα από 30g $Ca(OH)_2$ και 20 g κονιοποιημένο NH_4Cl και κατόπιν προσθέτομε 20 ml νερό. Η φιάλη Α πωματίζεται με πώμα από το οποίο διέρχεται κεκαμμένος σωλήνας, όπως στο σχήμα 13.2δ. Ο σωλήνας αυτός στο άλλο άκρο του βυθίζεται μέσα σε κωνική φιάλη Β που περιέχει περίπου 25 έως 50 ml νερό, φθάνει δε σε απόσταση μέχρι 1cm από τον πυθμένα της.

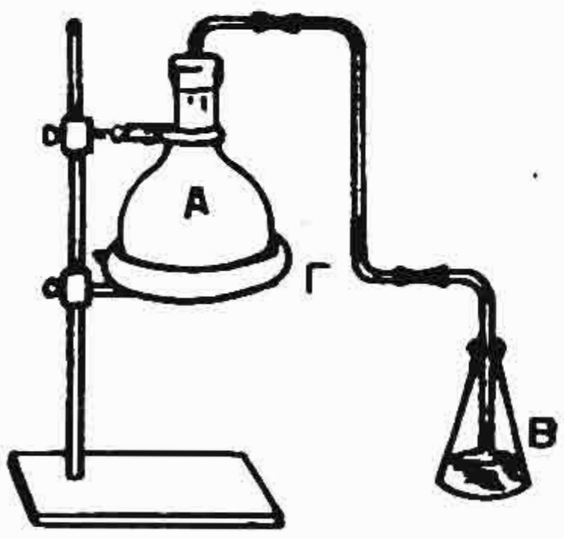
---

1. Στα όργανα αυτά η λειοτρίβηση δεν γίνεται κτυπώντας το γουδοχέρι, αλλά περιστρέφοντάς το και πιέζοντάς το σύγρονα με το χέρι. Έτσι η λειοτρίβηση γίνεται πιο γρήγορα και δεν θραύονται τα πορσελάνινα σκεύη. Ειδικά στην περίπτωση του χλωρικού καλίου πρέπει οπωσδήποτε να αποφύγομε το κτύπημα γιατί μπορεί να εκραγεί.

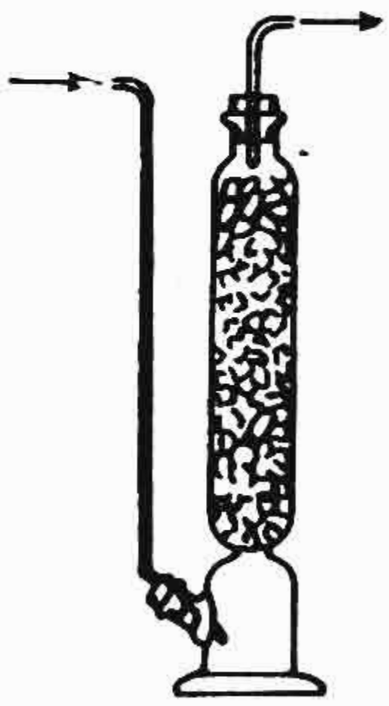
Θερμαίνομε ήπια τη φιάλη Α σε αμμόλουτρο Γ (παράγρ. 7.5) με λύχνο Bunsen οπότε η αμμωνία πού εκλύεται δεσμεύεται και διαλύεται στο νερό της κωνικής φιάλης Β, γιατί η αμμωνία διαλύεται εύκολα στο νερό (1 όγκος νερού σε 15° C διαλύει περίπου 750 όγκους αμμωνίας). Αν βράσομε το διάλυμα στη φιάλη Α για λίγο χρόνο εκλύεται το μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης αμμωνίας.

Παρατήρηση. Στο τέλος της παρασκευής πρέπει πριν διακόψομε τη θέρμανση να αποσυνδέσομε τη φιάλη Α από την κωνική γιατί διαφορετικά λόγω του κενού, το οποίο δημιουργείται στη φιάλη Α με τη ψύξη της αναρροφάται το διάλυμα από τη φιάλη Β στην Α.

Το ε.β. του διαλύματος που σχηματίζεται μπορούμε να το προσδιορίσομε με αραιόμετρο και να καθορίσομε την περιεκτικότητά του σε αμμωνία από τον ειδικό πίνακα (V) στο τέλος του βιβλίου.



Σχ. 13.2δ.
Διάταξη εργαστηριακής παρασκευής αμμωνίας.



Σχ. 13.2ε.
Πύργος ξηράνσεως αερίων.

Αν θέλομε να παρασκευάσομε αέριο ξηρής αμμωνίας, το αέριο που παράγεται, από τη φιάλη Α αντί να το διοχετεύσομε σε νερό για να διαλυθεί, το διοχετεύομε στο κάτω μέρος γυάλινου πύργου (σχ. 13.2ε), που είναι γεμάτος με κομμάτια κεκαυμένο ασβέστη, οπότε οι τυχόν παρασυρόμενοι υδρατμοί συγκρατούνται και από πάνω βγαίνει η αμμωνία ξηρή.

ε) Παρασκευή χλωρίου.

Το χλώριο παρασκευάζεται στο εργαστήριο με ελαφρή θέρμανση πυρολουσίτη παράγρ. [13.2(γ)] μαζύ με πυκνό υδροχλωρικό οξύ κατά την αντίδραση:

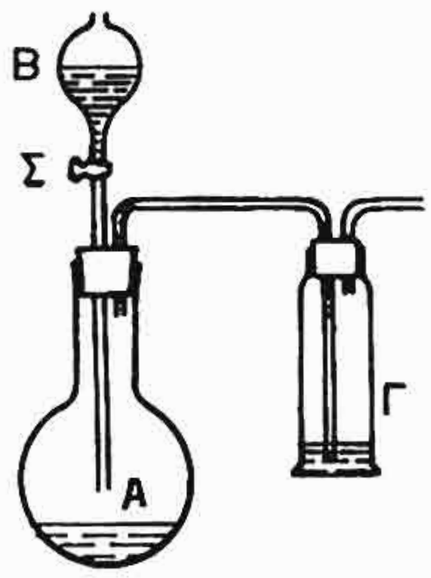
$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$$

Η απαραίτητη συσκευή (σχ. 13.2στ), επειδή το χλώριο είναι δηλητηριώδες, τοποθετείται σε απαγωγό που λειτουργεί καλά (παράγρ. 1.2).

Μέσα σε σφαιρική φιάλη Α τοποθετούμε λίγη ποσότητα πυρολουσίτη (3 ως 5 g) που τον έχομε τρίψει σε λεπτή σκόνη μέσα σε γουδί (σχ. 13.2γ) και την κλείνομε με πώμα που έχει δύο τρύπες. Από τη μια τρύπα διέρχεται το στέλεχος διαχωριστικής χοάνης Β, στην οποία, όταν η στρόφιγγα Σ είναι κλειστή εισάγονται με μικρό χωνί περί τα 25 ως 30 m*l* πυκνού υδροχλωρικού οξέος (ε.β. 1,19). Από την άλλη τρύπα διέρχεται σωλήνας, ο οποίος καταλήγει στην πλυντρίδα αερίων Γ, η οποία περιέχει

νερό. Ανοίγομε τη στρόφιγγα Σ και αφήνομε να εκρεύσει το οξύ στη φιάλη Α, αλλά πριν το οξύ εκρεύσει όλο άπό τη χοάνη Β κλείνομε τη στρόφιγγα Σ, ώστε το αέριο που ήδη σχηματίζεται στη φιάλη Α να εμποδισθεί να διαφύγει από τη Β.

Κατόπιν η παραγωγή του χλωρίου υποβοηθείται με ***ελαφρότατη*** θέρμανση με πολύ μικρή φλόγα Bunsen διά μέσου πλέγματος αμίαντου. Το αέριο χλώριο που παράγεται διαβιβάζεται από την πλυντρίδα κάτω από ανεστραμμένο σωλήνα ή κύλινδρο γεμάτο νερό, του οποίου το στόμιο βρίσκεται σε λεκάνη με νερό, όπως ακριβώς στην περίπτωση παρασκευής οξυγόνου (σχ. 13.2γ). Πριν διακόψομε τη θέρμανση της φιάλης Α, στο τέλος του πειράματος, πρέπει να διακόψομε την επικοινωνία της φιάλης αυτής με την πλυντρίδα Γ, για να μην γίνει αναρρόφηση από την Γ στην Α [βλ. και παρατήρηση στην παράγραφο 13.2(δ)].



Σχ. 13.2στ.
Διάταξη εργαστηριακής παρασκευής χλωρίου.

Το χλώριο διαλύεται σχετικά λίγο στο νερό (σε 0° C ένας όγκος νερού διαλύει 3 όγκους χλωρίου)· το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο με το όνομα ***χλωριούχο νερό.***

13.3 Παρασκευή άλλων ανοργάνων ενώσεων.

Παρακάτω περιγράφομε την παρασκευή μερικών ακόμη ενώσεων που είναι χρήσιμες στα χημικά εργαστήρια.

α) Παρασκευή οξειδίου του ασβεστίου.

Χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη συνήθως μάρμαρο σε μικρά κομμάτια. Η παρασκευή του σώματος αυτού έχει ήδη περιγραφεί ως άσκηση στις πυρώσεις (παράγρ. 6.6, άσκηση 2η).

Συμπληρωματικά αναφέρεται ότι η πύρωση πρέπει να παραταθεί περισσότερο, 2 ως 3 ώρες συνολικά, αν η ποσότητα που θα πυρωθεί είναι μεγαλύτερη ή αν τα κομμάτια του μαρμάρου είναι μεγαλύτερα.

β) Παρασκευή διαλυμάτων θειούχου και πολυθειούχου αμμωνίου.

Μέσα σε απαγωγό που λειτουργεί καλά διαβιβάζομε σε ορισμένο όγκο (π.χ. 100 m*l*) διαλύματος αραιής αμμωνίας (πίνακας 9.2.1) αέριο υδρόθειο από τη συσκευή Kipp με σχετική πλυντρίδα [παράγρ. 13.2(β.2)]. Το διάλυμα της αμμωνίας το τοποθετούμε σε φιάλη και το υδρόθειο το διαβιβάζομε σ' αυτή με κεκαμμένο

σωλήνα (σχ. 9.2α), μέχρι το διάλυμα της αμμωνίας να κορεσθεί με υδρόθειο [παράγρ. 9.2(γ)]. Κατά τον κορεσμό σχηματίζεται στο διάλυμα όξινο θειούχο αμμώνιο κατά την αντίδραση.

$$NH_3 + H_2S \rightarrow NH_4HS$$

Κατόπιν προσθέτομε στο διάλυμα ίσο όγκο αραιής αμμωνίας με αυτόν που κορέσθηκε αρχικά με υδρόθειο. Έτσι, αν κορέσθηκαν με υδρόθειο 100 m*l* αραιής αμμωνίας, θα προστεθούν στο διάλυμα που σχηματίσθηκε άλλα 100 m*l* του ίδιου διαλύματος αραιής αμμωνίας. Τότε στο διάλυμα σε κάθε μόριο όξινου θειούχου αμμωνίου αντιστοιχεί ένα μόριο αμμωνίας, δηλαδή:

$$[NH_4HS + NH_3]$$

Αυτό αποτελεί το διάλυμα του ***θειούχου αμμωνίου,*** που έχει την ιδιότητα να διαλύει με θέρμανση σε κάθε μόριό του 1, 2, 3 ή και περισσότερα άτομα θείου, οπότε σχηματίζεται το ***πολυθειούχο αμμώνιο.***

Η διάλυση αυτή του θείου γίνεται κατά τις αντιδράσεις:

$NH_4HS + NH_3 + S \rightarrow (NH_4)_2S_2$ (διθειούχο αμμώνιο)

$NH_4HS + NH_3 + 2S \rightarrow (NH_4)_2S_3$ (τριθειούχο αμμώνιο) κ.ο.κ.

Το διάλυμα του πολυθειούχου αμμωνίου αποτελείται από διάλυμα μίγματος των παραπάνω δι-, τρι-, κλπ. πολυθειούχων ενώσεων του αμμωνίου, οι οποίες συμβολίζονται με το γενικό τύπο $(NH_4)_2S_v$, όπου το v μπορεί να είναι από 1 μέχρι και 5. Ανάλογες ενώσεις σχηματίζουν και άλλα θειούχα άλατα, όπως π.χ. το θειούχο νάτριο, το θειούχο κάλιο.

Όσο περισσότερο θείο διαλύεται στο διάλυμα του θειούχου αμμωνίου, τὸ όποίο είναι άχρωμο, τόσο ζωηρότερο κίτρινο χρώμα παίρνει το διάλυμα του σχηματιζόμενου πολυθειούχου αμμωνίου. Γι' αυτό το αντιδραστήριο αυτό λέγεται και ***κίτρινο θειούχο αμμώνιο.*** Στην πράξη για την παρασκευή του διαλύματος του πολυθειούχου αμμωνίου θερμαίνομε μέσα σε ποτήρι ζέσεως 100 m*l* θειούχο αμμώνιο που παρασκευάσθηκαν με τον τρόπο που αναφέραμε, αφού προσθέσαμε 5 g θείο και το θερμάνομε μέχρι να διαλυθεί.

Σημείωση: Τα διαλύματα του θειούχου και πολυθειούχου αμμωνίου διασπώνται με θέρμανση μέχρι ξηρού ή και με οξίνηση.

γ) Παρασκευή διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου.

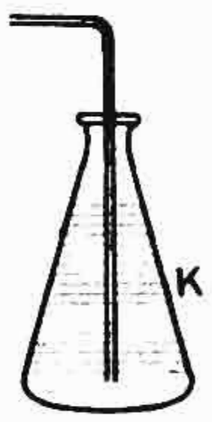
Το διάλυμα αυτό σχηματίζεται αν διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου κορεσθεί με χλώριο κατά την αντίδραση:

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NaClO$$

Σε απαγωγό που λειτουργεί καλά τοποθετείται η διάταξη παρασκευής χλωρίου (σχ. 13.2στ). Ο σωλήνας εξαγωγής του χλωρίου από την πλυντρίδα Γ συνδέεται με κεκαμμένο σωλήνα (σχ. 13.3) που βυθίζεται μέσα σε κωνική φιάλη Κ, η οποία περιέχει 150 m*l* αραιό διάλυμα υδροξείδιο του νατρίου (Πίν. 9.2.2).

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

δη[1], ενώ από τη διαχωριστική χοάνη Β εισάγομε πυκνό υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19), όγκου τόσου, ώστε να καλυφθεί πλήρως ο πυρολουσίτης μέσα στη σφαίρα Α. Το χλώριο παράγεται με ελαφρή θέρμανση της Α [βλ. οδηγίες στην παράγραφο 13.2(ε)] και διαβιβάζεται στην κωνική φιάλη Κ μέχρι να κορεσθεί το διάλυμα του υδροξειδίου. Στην προκειμένη περίπτωση αυτό θα επιτευχθεί όταν ο ρυθμός εκλύσεως φυσαλίδων στην πλυντρίδα Γ και στην κωνική φιάλη Κ είναι ο ίδιος, πράγμα που σημαίνει ότι το διάλυμα στην Κ δεν μπορεί να διαλύσει περισσότερο χλώριο. Εάν το διάλυμα θερμανθεί κατά τον κορεσμό του με χλώριο στην Κ, πρέπει κατόπιν να ψυχθεί· αυτό το επιτυγχάνομε τοποθετώντας τη φιάλη μέσα σε μεγαλύτερο δοχείο που περιέχει νερό με κομμάτια πάγου, γιατί με τη θέρμανση τα υποχλωριώδη άλατα διασπώνται.



Σχ. 13.3.
Κορεσμός διαλύματος, NaOH με χλώριο.

---

1. Έτσι η έκλυση του χλωρίου γίνεται σιγά-σιγά, ώστε να προλαμβάνει να δεσμεύεται από το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το δεύτερο μέρος του βιβλίου αναφέρεται στην εφαρμογή, στα εργαστήρια των χημικών διεργασιών, που περιγράψαμε στο πρώτο μέρος.

Έτσι ο αντικειμενικός σκοπός των χημικών εργαστηρίων άσχετα με την ιδιομορφία του καθενός, είτε δηλαδή είναι καθαρώς αναλυτικά, είτε προσαρτημένα σε βιομηχανίες (παράγρ. 1.1), επιτυγχάνεται σχεδόν αποκλειστικά με τη χημική εξέταση διαφόρων υλικών ή, στην περίπτωση βιομηχανιών, των πρώτων υλών, των ενδιαμέσων ως και των τελικών προϊόντων της. Ακόμη και στα ερευνητικά εργαστήρια (παράγρ. 1.1) η εργασία καταλήγει να είναι περισσότερο έλεγχος διαφόρων ουσιών με τη χημική εξέτασή τους.

Βασικά ο έλεγχος αυτός επιτυγχάνεται με τη ***χημική ανάλυση,*** η οποία περιλαμβάνει τους τρόπους εξετάσεως των υλικών για να διαπιστωθεί η χημική τους γενικά σύσταση.

Με τη χημική ανάλυση των διαφόρων σωμάτων ασχολείται ιδιαίτερος τομέας της χημείας, η ***Αναλυτική Χημεία,*** η οποία ανταποκρίνεται σε δύο βασικούς κλάδους της: την ***ποιοτική*** και την ***ποσοτική ανάλυση.*** Απ' αυτές η μεν ποιοτική ανάλυση περιλαμβάνει τις μεθόδους, με τις οποίες διαπιστώνεται η ποιοτική σύσταση ενός υλικού, δηλαδή από ποια στοιχεία αποτελείται το υλικό αυτό, ενώ η δεύτερη, η ποσοτική ανάλυση, περιλαμβάνει τις μεθόδους, με τις οποίες καθορίζεται επακριβώς η αναλογία κάθε συστατικού, που περιέχεται σε ένα υλικό.

Επειδή τα διαφορετικά υλικά που υπάρχουν είναι πάρα πολλά, τόσο στην ποιοτική όσο και ιδίως στην ποσοτική ανάλυση, εφαρμόζονται πολλές μέθοδοι, διαφορετικές. Κάθε φορά εκλέγομε την κατάλληλη ανάλογα και με το υλικό που θα εξετάσομε και με διάφορους άλλους παράγοντες, τους οποίους θα περιγράψομε στα επόμενα κεφάλαια. Επομένως είναι αδύνατο σε ένα βιβλίο να περιληφθούν όλες ανεξαιρέτως οι περιπτώσεις, που είναι δυνατό να εμφανισθούν.

Γιαυτό, θα περιγράψομε τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τα πιο συνηθισμένα υλικά με σχετικά παραδείγματα, έτσι όμως, ώστε να καλύπτεται και όλο το πεδίο των περιπτώσεων όσον αφορά μεθόδους που διαφέρουν μεταξύ τους κατά την εκτέλεση. Παρέχεται έτσι η δυνατότητα σε κάθε ασκούμενο να ενημερωθεί και να εκτελέσει μία τουλάχιστον άσκηση με κάθε μέθοδο, ώστε να μπορεί να την εφαρμόσει σε κάθε περίπτωση, η οποία ενδεχομένως θα του παρουσιαζόταν.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

15.1 Ποιοτική ανάλυση.

Όπως είπαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με την ποιοτική ανάλυση επιζητάμε να βρούμε τα στοιχεία, τα οποία αποτελούν ένα σώμα.

Οι μέθοδοι, τις οποίες ακολουθεί η ποιοτική ανάλυση, επιδιώκουν να δώσομε στο σώμα που εξετάζομε διάφορες μορφές που οι ιδιότητές τους θα μας επιτρέψουν να διαπιστώσομε την παρουσία διαφόρων στοιχείων τα οποία έχουν τις ιδιότητες αυτές. Η διαπίστωση της παρουσίας ενός στοιχείου σε εξεταζόμενο υλικό ονομάζεται ***ανίχνευση.*** Η ονομασία είναι γενική, και αφορά ακόμη και στοιχεία, τα οποία περιέχονται στα εξεταζόμενα υλικά σε ποσότητες μεγαλύτερες από ίχνη.

Από όσα έχομε αναφέρει (παράγρ. 1.4) είναι φανερό ότι η ανίχνευση των διαφόρων στοιχείων διευκολύνεται, όταν το εξεταζόμενο υλικό είναι υγρό. Εάν είναι στερεό, τότε πρέπει ή να το διαλύσομε σε νερό, εάν φυσικά διαλύεται στο νερό (υδατοδιαλυτό σώμα παράγρ. 9.1), είτε σε οξέα, αν είναι οξυδιαλυτό, ή διαφορετικά να το μετατρέψομε σε ενώσεις υδατοδιαλυτές ή οξυδιαλυτές. Η μετατροπή γενικώς ενός σώματος, που δεν διαλύεται στο νερό σε ενώσεις διαλυτές καλείται ***διαλυτοποίηση*** του σώματος.

Λόγω της ευκολίας των χειρισμών θα περιγράψομε στην αρχή τον τρόπο της ποιοτικής αναλύσεως των διαλυμάτων και κατόπιν θα αναπτύξομε τον τρόπο της διαλυτοποιήσεως στις περιπτώσεις στερεών σωμάτων.

15.2 Περί αντιδράσεων.

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, η ανίχνευση των διαφόρων στοιχείων στην ποιοτική ανάλυση γίνεται με τη ***μετατροπή*** τους σε ***γνωστές μορφές.*** Αυτό επιτυγχάνεται εάν στην άγνωστη ουσία που εξετάζομε επιδράσει μια άλλη γνωστή ουσία που ονομάζεται ***αντιδραστήριο.*** Το χημικό φαινόμενο, κατά το οποίο με την επίδραση του αντιδραστηρίου σχηματίζεται νέα ουσία που αναγνωρίζεται από τις ιδιότητές της, καλείται ***αντίδραση.***

Οι διάφορες αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται με την προσθήκη των αντιδραστηρίων είναι χαρακτηριστικές του καθενός ιόντος, που βρίσκεται στο διάλυμα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

Υπενθυμίζομε από τη Χημεία ότι ιόντα είναι άτομα στοιχείων ή ρίζες με θετικό (τα κατιόντα) ή αρνητικό (τα ανιόντα) ηλεκτρικό φορτίο. Τα ιόντα αποτελούν συστατικά των ηλεκτρολυτών, στα διαλύματα των οποίων βρίσκονται ελεύθερα και σε διαρκή κίνηση. Υπενθυμίζομε ακόμη ότι η τιμή του θετικού ή αρνητικού φορτίου κάθε ιόντος είναι ανάλογη προς το σθένος του και κάθε θετικό φορτίο συμβολίζεται γραφικώς με το + κάθε αρνητικό δε με το -, τα οποία τοποθετούνται επάνω δεξιά από το σύμβολο κάθε ιόντος, π.χ. κατιόν αργύρου: Ag^+, κατιόν ασβεστίου: Ca^{++} ή Ca^{2+}, κατιόν αμμωνίου: NH_4^+, ανιόν χλωρίου: Cl^- ανιόν θείου: S^- ή S^{2-}, ανιόν θειικού οξέος: SO_4^- ή SO_4^{2-} κ.ο.κ.

Πολλές φορές η παράσταση του σθένους (ή πιο σωστά της ***οξειδωτικής βαθμίδας)*** ενός στοιχείου σε ένωση και ιδίως όταν αυτή αναγράφεται όχι με το χημικό της τύπο, αλλά ολογράφως, γίνεται με λατινικό αριθμό δίπλα στο στοιχείο μέσα σε παρένθεση π.χ. χλωριούχος σίδηρος (II), αντί διχλωριούχου σιδήρου και χλωριούχος κασσίτερος (IV), αντί τετραχλωριούχου κασσιτέρου κ.ο.κ.

Κάθε ιόν παρουσιάζει ιδιαίτερες αντιδράσεις. Αυτό γίνεται σαφέστερο με ένα παράδειγμα. Έτσι κατά την επίδραση διαλύματος νιτρικού αργύρου σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{\underline{AgCl}} + NaNO_3 \qquad (1)$$

Κατά την αντίδραση αυτή σχηματίζεται λευκό αδιάλυτο σώμα[1], ο χλωριούχος άργυρος, AgCl, ενώ τα κατιόντα νατρίου, Na^+ και τα νιτρικά ανιόντα, NO_3^-, παραμένουν στο διάλυμα.

Επομένως ουσιαστικά έγινε η αντίδραση:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{\underline{AgCl}} \qquad (2)$$

Η αντίδραση αυτή μεταξύ ανιόντων χλωρίου και κατιόντων αργύρου πραγματοποιείται πάντοτε άσχετα με το είδος της ενώσεως, στην οποία περιέχονται τα ιόντα αυτά[2].

Έτσι με επίδραση διαλύματος νιτρικού αργύρου σε υδροχλωρικό οξύ γίνεται η αντίδραση:

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow \underset{\text{λευκό}}{\underline{AgCl}} + HNO_3 \qquad (3)$$

---

1. Ο συμβολισμός των ιζημάτων γίνεται γραφικώς με τους εξής τρόπους: α) με υπογράμμιση, όπως έχομε ήδη αναφέρει (παράγρ. 10.2) και όπως παρίσταται στην προηγούμενη αντίδραση (1), β) με ψηφία παχύτερα από τα άλλα· η προηγούμενη αντίδραση θα γραφεί:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

και γ) με βέλος που έχει κατεύθυνση προς τα κάτω, και υποδηλώνει την καθίζηση του ιζήματος π.χ. $Ag\downarrow Cl$.

2. Κατά τη γραφική παράσταση των χημικών αντιδράσεων ο συμβολισμός των ιόντων μαζύ με τα ηλεκτρικά τους ***φορτία*** γίνεται μόνο, όταν οι αντιδράσεις παριστάνονται ότι γίνονται μεταξύ των ιόντων, όπως η προηγούμενη (2) και όχι όταν παριστάνονται με πλήρεις ενώσεις, όπως η (3), οπότε σημειώνονται τα ιζήματα, και παραλείπεται ο συμβολισμός του φορτίου των ιόντων.

Κατ' αυτή σχηματίζεται πάλι χλωριούχος άργυρος, το ίδιο δε θα συμβεί, αν ο νιτρικός άργυρος επιδράσει σε τριχλωριούχο σίδηρο, $FeCl_3$ ή και σε οποιαδήποτε άλλη χλωριούχο ένωση η οποία περιέχει ανιόντα χλωρίου, Cl^-. Δεν θα γίνει όμως αντίδραση, αν ο νιτρικός άργυρος προστεθεί σε διάλυμα αερίου χλωρίου Cl_2, ή σε χλωροφόρμιο $CHCl_3$, γιατί το χλώριο και στα δύο αυτά σώματα δεν βρίσκεται με τη μορφή ανιόντος χλωρίου Cl^-. Ακόμη, αν ο νιτρικός άργυρος προστεθεί σε διάλυμα χλωρικού καλίου, $KClO_3$, πάλι δεν θα σχηματισθεί ίζημα χλωριούχου αργύρου, γιατί το χλωρικό κάλιο δεν περιέχει ανιόντα χλωρίου, Cl^-, αλλά ανιόντα της ρίζας του χλωρικού οξέος, ClO_3^- τα οποία έχουν τις δικές τους αντιδράσεις, διαφορετικές από τα χλωριόντα[1].

Ακόμη η αντίδραση (2) θα συμβεί αν σε διάλυμα χλωριόντων προστεθεί ως αντιδραστήριο αντί του νιτρικού αργύρου, οξικός άργυρος, $AgCH_3COO$, που περιέχει κατιόντα αργύρου Ag^+, ενώ αντίθετα δεν θα γίνει, αν στα χλωριόντα προστεθεί μεταλλικός άργυρος που δεν περιέχει κατιόντα αργύρου, αλλά ουδέτερα άτομά του, χωρίς ηλεκτρικό φορτίο, δηλαδή: Ag^0.

Συμπέρασμα απ' αυτά είναι ότι ***κάθε ιόν έχει τις δικές του αντιδράσεις, οι οποίες πραγματοποιούνται άσχετα με την ένωση στην οποία περιέχονται.***

15.3 Κατηγορίες αντιδράσεων.

Οι αντιδράσεις διαιρούνται σ' αυτές που γίνονται μεταξύ διαλυμάτων, δηλαδή τις ***δι' υγράς οδού*** ή ***υγροχημικές*** και σ' αυτές που πραγματοποιούνται μεταξύ στερεών σωμάτων σε ψηλή θερμοκρασία, δηλαδή τις ***διά ξηράς οδού ή πυροχημικές*** [παράγρ. 1.4(α) και 1.4(β) και επόμενα κεφάλαια 16ο και 17ο].

---

1. Τα ανιόντα χλωρίου λέγονται και χλωριόντα, τα ανιόντα του θείου λέγονται και θειοϊόντα κ.ο.κ.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΓΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

16.1 Είδη υγροχημικών αντιδράσεων.

Οι υγροχημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε τρία είδη:

α) Αντιδράσεις, κατά τις οποίες σχηματίζεται ίζημα.

Παραδείγματα αντιδράσεων του είδους αυτού είναι όλες οι αντιδράσεις που αναφέρονται στην παράγρ. 10.6.

β) Αντιδράσεις κατά τις οποίες επέρχεται αλλαγή χρώματος.

Έτσι π.χ. κατά την επίδραση πυκνού διαλύματος θειοκυανιούχου αμμωνίου, NH_4SCN, σε διάλυμα νιτρικού κοβαλτίου, $Co(NO_3)_2$, σχηματίζεται κυανό χρώμα που οφείλεται στο σύμπλοκο[1] ιόν: $[Co(SCN)_4]^{2-}$, το οποίο παράγεται κατά την αντίδραση:

$$Co(NO_3)_2 + 4NH_4SCN \rightarrow \underset{\text{κυανό διάλυμα}}{(NH_4)_2\,[Co(SCN)_4]} + 2NH_4NO_3$$

γ) Αντιδράσεις, κατά τις οποίες δημιουργείται αέριο.

Έτσι, όταν επιδράσει υδροχλωρικό οξύ σε διάλυμα θειούχου νατρίου, εκλύεται αέριο υδρόθειο κατά την αντίδραση:

$$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + \underset{\text{αέριο}}{H_2S}\uparrow$$

16.2 Ανίχνευση ιόντων.

Η ανίχνευση των ιόντων, που υπάρχουν σε ένα διάλυμα, γίνεται χωρίζοντάς το σε 2 μέρη, από τα οποία το ένα χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των κατιόντων, και το άλλο για την ανίχνευση των ανιόντων.

16.3 Διαχωρισμός και ανίχνευση κατιόντων.

Για την ανίχνευσή τους χωρίζονται τα κατιόντα σε πέντε ομάδες οι οποίες ονομάζονται ***αναλυτικές ομάδες*** (1η, 2η, κλπ.), όπως φαίνεται στον Πίνακα 16.3.1.

---

1 Για σύμπλοκα ιόντα βλέπε στην παράγραφο 12.4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.3.1.

Διαχωρισμός των μεταλλοκατιόντων σε αναλυτικές ομάδες

Αναλυτικές ομάδες	Μεταλλοκατιόντα	Γενικό αντιδραστήριο ομάδας	Σχηματιζόμενα αντίστοιχα ιζήματα
1η	Ag^+ Pb^{2+}, Hg_2^{2+} [1]	HCl	AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2
2η	Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+} Cd^{2+} Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, As^{3+}, AsO_4^{3-} [2]	H_2S (σε όξινο περιβάλλον)	HgS, CuS, Bi_2S_3 CdS SnS, SnS_2, Sb_2S_3 Sb_2S_5, As_2S_3
3η	Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}	$NH_4HS + NH_3$	Fe_2S_3, $Al(OH)_3$ [4], MnS CoS, NiS, $Cr(OH)_3$ [4] ZnS
4η	Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$
5η	Mg^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+	3	

Ο χωρισμός αυτός βασίζεται στην καταβύθιση με μορφή ιζημάτων των κατιόντων κάθε ομάδας με ένα κοινό αντιδραστήριο κατά τρόπο, ώστε με διήθηση να χωρίζονται από τα υπόλοιπα μεταλλοκατιόντα[5]. Στο διήθημα που απομένει καταβυθίζεται με όμοιο τρόπο με άλλο κοινό πάλι αντιδραστήριο η επόμενη ομάδα μεταλλοκατιόντων κ.ο.κ. Τα ιζήματα που καταβυθίζονται, τα διαλύομε χωριστά και στα νέα διαλύματα που δημιουργούνται (που περιέχουν πολύ λιγότερα μεταλλοκατιόντα από το αρχικό) επαναλαμβάνεται διαδοχικά η καταβύθιση κάθε κατιόντος με το ειδικό αντιδραστήριό του. Τα νέα ιζήματα τα ξαναδιαλύομε χωριστά και έτσι δημιουργούνται διαλύματα που περιέχουν τώρα διαλυμένο ένα μόνο μεταλλοκατιόν. Όλη αυτή η τεχνική αποτελεί το λεγόμενο ***διαχωρισμό των μεταλλοκατιόντων.***

Σε καθένα από τα τελευταία διαλύματα, που δημιουργούνται με τον τρόπο που περιγράψαμε γίνεται πια η ***ανίχνευση*** του μεταλλοκατιόντος, που πιθανώς περιέχε-

---

1. Στην περίπτωση αυτή ανήκουν ιόντα διμοριακών ενώσεων υδραργύρου, τα οποία περιέχουν την ομάδα: -Hg-Hg- και όπου το ιόν υδραργύρου υπάρχει με ένα θετικό ηλεκτρικό φορτίο σε κάθε άτομό του.
2. Ιόντα As^{5+} υπάρχουν στα διαλύματα μόνο με ειδικές συνθήκες, ενώ με τις συνθήκες που συνήθως εργαζόμεθα, είναι σταθερά στη θέση τους τα αρσενικικά ανιόντα AsO_4^{3-}, τα οποία ανάγονται στην αρχή από το υδρόθειο και τελικά σχηματίζουν με αυτό τριθειούχο αρσενικό: As_2S_3, και με ειδικές μόνο συνθήκες πενταθειούχο αρσενικό: As_2S_5.
3. Δεν απαιτείται γενικό αντιδραστήριο για την ομάδα αυτή, γιατί δεν υπάρχουν άλλα μεταλλοκατιόντα, από τα οποία και πρέπει να διαχωρισθούν.
4. Αντί των θειούχων ενώσεων Al_2S_3 και Cr_2S_3, οι οποίες είναι ασταθείς, σχηματίζονται υδροξείδιά τους επειδή διασπώνται από το νερό π.χ. για το Al_2S_3:

$$Al_2S_2 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

* Τα ιόντα (κατιόντα) των μετάλλων λέγονται και μεταλλοκατιόντα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ται. Η ανίχνευση γίνεται με μια από τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις του, η οποία καλείται ***αντίδραση ταυτότητας.***

Μία αντίδραση ανιχνεύσεως ιόντος λέγεται ***θετική,*** όταν με την προσθήκη του αντιδραστηρίου σε διάλυμα, όπου δεν είναι γνωστό αν υπάρχει ή όχι το ιόν που θέλομε ν' ανιχνεύσομε, γίνεται η αντίδραση που αναμένομε λόγω της παρουσίας του ιόντος στο διάλυμα· διαφορετικά δηλαδή αν δεν σχηματίζονται τα προϊόντα που περιμένομε, η αντίδραση λέγεται ***αρνητική,*** και αποδεικνύει ότι το ιόν δεν υπάρχει στο διάλυμα. Επομένως: οι αντιδράσεις ταυτότητας, όταν αποβαίνουν θετικές, αποδεικνύουν την παρουσία του ανιχνευόμενου μεταλλοκατιόντος στο αρχικό διάλυμα, ενώ αντίθετα, όταν είναι αρνητικές, πιστοποιούν την απουσία του από το αρχικό διάλυμα.

16.4 Γενικές οδηγίες.

Κατά την ανάλυση διαφόρων διαλυμάτων είναι συνήθως δυνατόν από τη φύση του εξεταζόμενου υλικού να αποκλεισθεί εξ αρχής η παρουσία στο διάλυμα πολλών μεταλλοκατιόντων. Στις περιπτώσεις αυτές η ανάλυση απλοποιείται πολύ, γιατί αποφεύγεται η εργασία διαχωρισμού και ανιχνεύσεως ολοκλήρων αναλυτικών ομάδων. Γιαυτό άλλωστε κατά τη γενική ανάλυση γίνεται πάντοτε στο εξεταζόμενο διάλυμα ***προδοκιμασία ανιχνεύσεως*** της παρουσίας κάθε ομάδας μεταλλοκατιόντων. Έτσι αποφεύγεται η άσκοπη εργασία σε περίπτωση απουσίας μιας ή και περισσοτέρων ομάδων μεταλλοκατιόντων.

Η προδοκιμασία αυτή γίνεται με την επίδραση του γενικού αντιδραστηρίου σε μικρό μέρος του διαλύματος. Γίνεται δε πριν από την καταβύθιση κάθε αναλυτικής ομάδας, οπότε η απουσία σχηματισμού ιζήματος σημαίνει ότι απουσιάζουν από το διάλυμα όλα τα μεταλλοκατιόντα της ομάδας αυτής.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε γενικό αντιδραστήριο ομάδας καταβυθίζει και τα μεταλλοκατιόντα των προηγουμένων ομάδων. Γιαυτό τόσο η προδοκιμασία όσο και η ***καταβύθιση μιας ομάδας*** στο σύνολο του διαλύματος ***πρέπει να γίνεται σε διάλυμα που δεν έχει μεταλλοκατιόντα προηγουμένων αναλυτικών ομάδων,*** γιατί διαφορετικά θα καταβυθισθούν όλα μαζύ.

Όπως έχομε ήδη τονίσει (παράγρ. 10.1), μετά από κάθε διήθηση πλένομε πάντοτε το ίζημα με το κατάλληλο κάθε φορά υγρό, το οποίο, αν δεν καθορίζεται επακριβώς, αποτελείται από απεσταγμένο νερό που περιέχει και 1 έως 2% από τα αντιδραστήρια καταβυθίσεως.

Οι χειρισμοί και διεργασίες που απαιτούνται κατά την πορεία της αναλύσεως, όπως είναι καταβυθίσεις ιζημάτων, διηθήσεις, διαλύσεις κλπ., γίνονται όπως ακριβώς έχουν λεπτομερώς περιγραφεί στα αντίστοιχα κεφάλαια του πρώτου μέρους του βιβλίου.

Συμπληρωματικά όμως αναφέρονται εδώ ορισμένοι ιδιαίτεροι χειρισμοί, όπως:

Ο τρόπος μεταφοράς ιζήματος (κατά την ποιοτική ανάλυση) από τον ηθμό μετά τη διήθηση μέσα σε κάψα πορσελάνης, ο οποίος είναι από τους συνηθέστερους χειρισμούς: Βγάζομε από το χωνί τον ηθμό με το ίζημα τον ξεδιπλώνομε και τον τοποθετούμε αναποδογυρισμένο μέσα σε στεγνή κάψα έτσι, ώστε το ίζημα να εφάπτεται στην εσωτερική επιφάνειά της. Κατόπιν με ένα κομμάτι διηθητικού χαρτιού πιέζομε ελαφρά την εξωτερική επιφάνεια του ηθμού, ώστε να αναρροφηθεί το νερό που είναι μεταξύ του ιζήματος και του ηθμού. Τότε εύκολα αφαιρούμε τον

ηθμό, όπως ακριβώς μια χαλκομανία, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του ιζήματος παραμένει μέσα στην κάψα.

Άλλος χειρισμός είναι ο έλεγχος της αντιδράσεως, όξινης ή αλκαλικής (βασικής), την οποία παρουσιάζει ένα διάλυμα, δηλαδή αν στο διάλυμα περισσεύει οξύ ή βάση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε συνηθισμένο χαρτί ηλιοτροπίου, δηλαδή λωρίδες διηθητικού χαρτιού ποτισμένες με διάλυμα βάμματος του ηλιοτροπίου, το οποίο, όπως γνωρίζομε από τη Χημεία, χρωματίζεται κόκκινο από τα οξέα και κυανό από τις βάσεις. Βάζομε με μια γιάλινη ράβδο μια σταγόνα του διαλύματος πάνω στο χαρτί ηλιοτροπίου και παρατηρούμε το χρώμα του χαρτιού· αν γίνει κόκκινο, το διάλυμα είναι όξινο, αν γίνει κυανό το διάλυμα είναι βασικό. Στα ουδέτερα διαλύματα το χρώμα του χαρτισύ ηλιοτροπίου δεν αλλάζει.

Υπάρχουν τριών ειδών χαρτιά ηλιοτροπίου: Κόκκινα - ουδέτερα - κυανά, και όλα χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό που αναφέραμε. Η διαφορά είναι μόνο ότι αν το διάλυμα είναι όξινο, το κοκκίνισμα του χαρτιού φαίνεται πιο πολύ όταν χρησιμοποιήσομε κυανό χαρτί. Επίσης η κυάνωση είναι πιο σαφής στα βασικά διαλύματα όταν χρησιμοποιήσομε κόκκινο χαρτί.

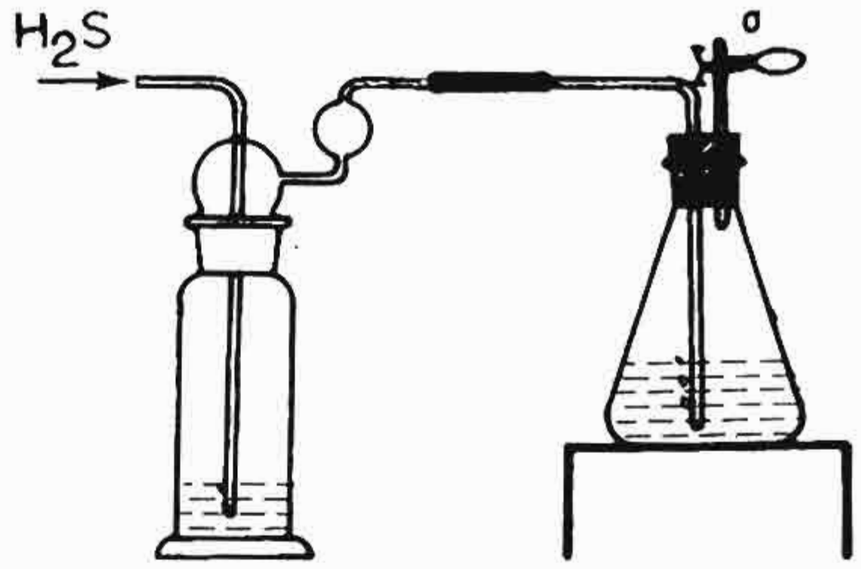
Πολύ συχνά παρίσταται ανάγκη να αλλάξομε το όξινο, ουδέτερο ή και αλκαλικό (βασικό) περιβάλλον ενός διαλύματος. Όξινα διαλύματα γίνονται ουδέτερα και κατόπιν αλκαλικά (βασικά) αν προσθέσομε λίγο-λίγο αναδεύοντας συγχρόνως, διάλυμα αμμωνίας ή άλλης κατάλληλης βάσεως. Έτσι κατά τη διεργασία αυτή η πρώτη ποσότητα της προστιθέμενης βάσεως εξουδετερώνει την περίσσεια του οξέος (ουδέτερη αντίδραση του διαλύματος)· η ποσότητα που προστίθεται στη συνέχεια (σε μικρή περίσσεια), προσδίδει την αλκαλική (βασική) αντίδραση στο διάλυμα.

Με ανάλογο τρόπο βασικά διαλύματα γίνονται στην αρχή ουδέτερα με την προσθήκη οξέος, συνήθως υδροχλωρικού και στη συνέχεια με την προσθήκη περισσότερου οξέος σε μικρή περίσσεια γίνονται όξινα. Η εργασία αυτή αποκαλείται μονολεκτικά ***οξίνιση*** του διαλύματος και ελέγχεται με χαρτί του ηλιοτροπίου, αφού πρώτα το αναδεύσομε για να γίνει ομοιογενές.

Ως προς τον όγκο διαλύματος που απαιτείται για κάθε ανάλυση (γενική) χρησιμοποιούνται συνήθως περίπου 75 έως 100 m*l* διαλύματος, το οποίο περιέχει 0,5 έως 1 g το πολύ, διαλυμένα σώματα.

Άλλη διεργασία, η οποία απαιτεί προσοχή, είναι η διαβίβαση υδροθείου σε διάλυμα με σκοπό την καταβύθιση των μεταλλοκατιόντων της 2ης αναλυτικής ομάδας. Η διεργασία αυτή γίνεται μέσα σε απαγωγό που λειτουργεί καλά ως εξής: Σε κωνική φιάλη (500 ή 750 m*l*) θερμαίνομε το όξινο διάλυμα[1] από υδροχλωρικό οξύ, σε 70° C περίπου και διαβιβάζομε υδρόθειο από συσκευή Kipp μέσω της σχετικής

1. Στό διάλυμα προσθέτομε όταν δεν υπάρχει υδροχλωρικό οξύ, περίπου 5 m*l* πυκνού υδροχλωρικού οξέος (ε.β. 1,19) σε κάθε 100 m*l* διαλύματος. Αν το διάλυμα προέρχεται από την καταβύθιση της 1ης ομάδας κατιόντων, περιέχει την περίσσεια του υδροχλωρικού οξέος που είχε προστεθεί ως γενικό αντιδραστήριο καταβυθίσεως μεταλλοκατιόντων της πρώτης ομάδας, κι έτσι δεν χρειάζεται να προστεθεί κι άλλο.



Σχ. 16.4.
Διαβίβαση υδροθείου σε διάλυμα.

πλυντρίδας [παράγρ. 13.2(β)]. Προς τούτο συνδέομε την πλυντρίδα με την κωνική φιάλη, όπου βρίσκεται το διάλυμα, μέσω κεκαμμένου γιάλινου σωλήνα που διέρχεται από πώμα που εφαρμόζει καλά στην κωνική φιάλη (σχ. 16.4).

Από το ίδιο πώμα διέρχεται μικρός γυάλινος σωλήνας, ο οποίος καταλήγει σε άλλο ελαστικό σωλήνα που κλείνει είτε με σφιγκτήρα σ (σχ. 16.4) είτε με κομμάτι γιάλινης ράβδου που μπαίνει στον ελαστικό σωλήνα σαν πώμα.

Στην αρχή διαβιβάζομε από τη συσκευή Kipp υδρόθειο, ανοίγοντας το σφιγκτήρα σ για λίγο, ώστε το υδρόθειο που εισέρχεται στην κωνική φιάλη να εκτοπίσει τον αέρα που είναι ελαφρότερος και έτσι η φιάλη να γεμίσει υδρόθειο. Κατόπιν κλείνομε το σφιγκτήρα σ και αναδεύομε συνεχώς τη φιάλη, ενώ συνεχίζεται η διαβίβαση του υδροθείου από την Kipp μέχρι το διάλυμα να κορεσθεί. Όταν το διάλυμα κορεσθεί με υδρόθειο σταματά η απορρόφηση του αερίου, κι έτσι δεν διέρχονται οι φυσαλλίδες του από την πλυντρίδα. Τότε κλείνομε τη συσκευή υδροθείου, ανοίγομε την κωνική φιάλη, αραιώνομε με ίσο όγκο νερού το περιεχόμενο της και διαβιβάζομε πάλι υδρόθειο με την ίδια διαδικασία πάλι μέχρι το διάλυμα να κορεσθεί.

Για την καταβύθιση των θειούχων ιζημάτων έχουν γίνει προσπάθειες ώστε να μη χρειάζεται η συσκευή Kipp για την παραγωγή του υδροθείου. Ένας τέτοιος τρόπος είναι π.χ. η χρησιμοποίηση θειοακεταμίδης, η οποία όταν προστεθεί σε ένα διάλυμα, διασπάται και εκλύει υδρόθειο. Πλην όμως η χρήση της είναι πολύ περιορισμένη, γιατί παρουσιάζει σημαντικές άλλες δυσκολίες, όπως είναι η επακριβής ρύθμιση της ισχύος των οξέων στο διάλυμα, η οποία είναι απαραίτητη για την καλή καταβύθιση των θειούχων ιζημάτων κ.α.

Η καταβύθιση πρέπει να γίνει σε διάλυμα που δεν έχει οξειδωτικά σώματα. Έτσι, αν ένα διάλυμα έχει προέλθει από τη διάλυση στερεής ουσίας σε νιτρικό οξύ,[1] (το οποίο οξειδώνει το υδρόθειο και προκαλεί αποβολή θείου σε σκόνη και έτσι εμποδίζει την καταβύθιση των θειούχων ιζημάτων) πρέπει, πρώτα να υποβληθεί το διάλυμα αυτό σε εξάτμιση μέχρι ξηρού μέσα σε κάψα με ατμόλουτρο (παράγρ. 7.2). Έτσι η περίσσεια του νιτρικού οξέος απομακρύνεται με την εξάτμιση. Κατόπιν διαβρέχεται το υπόλειμμα της εξατμίσεως με πυκνό υδροχλωρικό οξύ (5 έως 8 m*l*), αραιώνεται με 100 έως 150 m*l* νερό και στο νέο διάλυμα γίνεται η καταβύθιση κανονικά με υδρόθειο.

---

1. Κατά τη διάλυση το αντιδραστήριο προστίθεται πάντοτε σε μικρή περίσσεια.

16.5 Συστηματικός διαχωρισμός και ανίχνευση κατιόντων.

Παρακάτω παρουσιάζεται σε πίνακες ο συστηματικός τρόπος διαχωρισμού των μεταλλοκατιόντων για κάθε ομάδα με τις αντιδράσεις ταυτότητας του καθενός.

α) Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 1ης ομάδας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.1.

Διεργασία κατά την πορεία της αναλύσεως	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία
Ιόντα 1ης ομάδας στο αρχικό διάλυμα	Ag^+, Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
Καταβύθιση αυτών με αραιό HCl (2 N)	$\underline{AgCl}$, $\underline{Hg_2Cl_2}$, $\underline{PbCl_2}$
Διήθηση[1]. Βρασμός του ιζήματος με νερό[2] επί 3′ και διήθηση θερμού του υγρού[3]	$\underline{AgCl}$, $\underline{Hg_2Cl_2}$ Pb^{2+}
Το ίζημα θερμαίνεται ελαφρά σε δοκιμ. σωλήνα με 2 ml πυκνό νιτρικό οξύ. Αραίωση με νερό και διήθηση	$\underline{AgCl}$ Hg^{2+}
Το ίζημα διαλύεται σε λίγη πυκνή αμμωνία (πάνω στον ηθμό)	$[Ag(NH_3)_2]^+$

Αντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων μεταλλοκατιόντων.

Μορφή ιόντος στο τελικό διάλυμα	Αντιδραστήριο ταυτότητας	Σώμα σχηματιζόμενο από την παρουσία του ανιχνευόμενου ιόντος[4]
Pb^{2+} Hg^{2+} $[Ag(NH_3)_2]^+$	διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ διάλυμα $SnCl_2$ οξίνιση για HNO_3[5]	κίτρινος $\underline{PbCrO_4}$ λευκός $\underline{Hg_2Cl_2}$ ή τεφρός $\underline{Hg}$ λευκός $\underline{AgCl}$

---

1. Το διήθημα αυτό φυλάσσεται για την ανάλυση των επομένων μεταλλοκατιόντων.
2. Ο βρασμός του ιζήματος με νερό γίνεται αφού το μεταφέρομε από τον ηθμό μέσα σε κάψα.
3. Η διήθηση θα γίνει, εάν μετά το βρασμό απομείνει ίζημα και οπωσδήποτε ενώ το υγρό είναι ακόμη θερμό.
4. Εάν μία ή περισσότερες αντιδράσεις ταυτότητας αποβούν αρνητικές διαπιστώνεται η απουσία των αντιστοίχων μεταλλοκατιόντων στο αρχικό διάλυμα.
5. Η οξίνιση πρέπει να ελεγχθεί με χαρτί ηλιοτροπίου.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

β) Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 2ης ομάδας.

Τα κατιόντα της ομάδας αυτής ανάλογα με το αν διαλύονται ή όχι με τα αντίστοιχα θειούχα ιζήματά τους στο πολυθειούχο αμμώνιο [παράγρ. 13.3(β)] χωρίζονται σε δύο, Ao και Bo μέρος, που το καθένα εξετάζεται ιδιαίτερα. Παρακάτω αναγράφεται ο διαχωρισμός των μεταλλοκατιόντων στα δύο μέρη και μετά η ανάλυση του καθενός.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.2.
Καταβύθιση μεταλλοκατιόντων 2ης ομάδας και διαχωρισμός τους σε Ao και Bo μέρος

Διεργασία κατά την πορεία του διαχωρισμού	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία	
Ιόντα 2ης ομάδας[1] στο διήθημα από την 1η (Πίνακας 16.5.1)	Hg^{2+}, Pb^{2+} [2], Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+},	Sn^{2+}, Sn^{4+} Sb^{3+}, Sb^{5+} As^{3+}, AsO_4^{3-}
Καταβύθιση με υδρόθειο (παράγρ. 16.4) Διήθηση (το διήθημα φυλάσσεται για την ανάλυση των ιόντων 3ης 4ης και 5ης ομάδας)	HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS	SnS, SnS_2, Sb_2S_3, Sb_2S_5, AS_2S_3
Βρασμός του ιζήματος με πολυθειούχο αμμώνιο. Διήθηση	Ao μέρος 2ης ομάδας—αδιάλυτα ιζήματα HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS	Bo μέρος 2ης ομάδας—διαλυτά θειοάλατα[3] SnS_3^{2-}, SbS^{3-} AsS_4^{3-}

γ) Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 3ης ομάδας.

Το διήθημα που παραμένει από την καταβύθιση της 2ης ομάδας με το υδρόθειο (Πίνακας 16.5.2), το βράζομε για να φύγει το υδρόθειο, το οποίο είναι διαλυμένο και προσθέτομε 1 έως 2 *ml* πυκνό νιτρικό οξύ. Κατόπιν το βράζομε πάλι για λίγα λεπτά και σε μικρό μέρος του ανιχνεύονται, αν υπάρχουν, οξαλικά ανιόντα [παράγρ. 16.7(ζ)], σε άλλο δε μικρό μέρος του ανιχνεύονται τα φωσφορικά ανιόντα [παράγρ. 16.7(δ)]. Αν οι αντιδράσεις αυτές αποβούν θετικές, ***πρέπει*** τα ανιόντα αυτά ***να απομακρυνθούν,*** γιατί στο αλκαλικό περιβάλλον, στο οποίο θα γίνει η καταβύθιση της 3ης ομάδας σχηματίζονται μαζύ με τα περισσότερα κατιόντα αδιάλυτα οξαλικά

---

1. Το διάλυμα είναι δυνατόν να περιέχει και τα ιόντα των επομένων ομάδων.
2. Τα ιόντα του μολύβδου ανευρίσκονται και στη 2η ομάδα, γιατί ο χλωριούχος μόλυβδος δεν είναι ίζημα τελείως αδιάλυτο και έτσι μικρό ποσοστό αυτού ανευρίσκεται μαζύ με τα ιόντα της 2ης ομάδας στο διήθημα από την 1η ομάδα.
3. Οι διαλυτές ενώσεις, οι οποίες σχηματίζονται είναι το θειοκασσιτερικό αμμώνιο, $(NH_4)_2SnS_3$, θειοαντιμονικό αμμώνιο, $(NH_4)_3SbS_4$, και θειοαρσενικικό αμμώνιο, $(NH_4)_3AsS_4$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.3
Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων Αου μέρους 2ης ομάδας

Διεργασία κατά την πορεία της αναλύσεως	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία
Ιζήματα Αου μέρους 2ης αναλυτικής ομάδας (βλ. Πίν. 16.5.2)	<u>HgS</u>, <u>PbS</u>, <u>Bi_2S_3</u>, <u>CuS</u>, <u>CdS</u>
Βρασμός ιζήματος μέσα σε κάψα με αραιό νιτρικό οξύ. Διήθηση	<u>HgS</u> | Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
Προσθήκη αραιού θειικού οξέος στο διάλυμα, εξάτμιση μέχρι να εκλυθούν καπνοί SO_3, αραίωση - διήθηση	<u>$PbSO_4$</u> | Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
Προσθήκη στο διήθημα αμμωνίας μέχρι να γίνει αλκαλική αντίδραση και διήθηση	<u>$Bi(OH)SO_4$</u> | $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ (A)
Προσθήκη στο διήθημα διαλύματος κυανιούχου καλίου, KCN.[1]	$[Cu(CN_4)]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ (B)

Αντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων ιόντων

Μορφή ενώσεως που διαχωρίσθηκε	Διεργασία και αντιδραστήριο ταυτότητας	Σχηματιζόμενο σώμα από την παρουσία του ανιχνευόμενου ιόντος
<u>HgS</u>	Διάλυση σε λίγο βασιλικό νερό[2], εξάτμιση σχεδόν μέχρι ξηρού, αραίωση με λίγο νερό και προσθήκη διαλύματος $SnCl_2$	λευκός <u>Hg_2Cl_2</u> ή τεφρόχρους <u>Hg</u>
<u>$PbSO_4$</u>	Διάλυση με βρασμό μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα με λίγο αραιό NaOH, οξίνιση με οξικό οξύ και προσθήκη διαλύματος $K_2Cr_2O_7$	κίτρινος <u>$PbCrO_4$</u>

συνεχίζεται

1. Τόσο με την προσθήκη της αμμωνίας στην αμέσως προηγούμενη διεργασία όσο και με την προσθήκη του διαλύματος του κυανιούχου καλίου, τα ιόντα του χαλκού και του καδμίου σχηματίζουν τα αναγραφόμενα αντιστοίχως σύμπλοκα (παράγρ. 12.4) ιόντα τους.
2. Αυτό είναι μίγμα 1 όγκου πυκνού HNO_3 και 3 όγκων πυκνού HCl.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.3)

$\underline{Bi(OH)SO_4}$	Διάλυση ιζήματος σε λίγο αραιό υδροχλωρικό οξύ εν ψυχρώ και προσθήκη διαλύματος K_2SnO_2[1]	$\underline{Bi}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cd(CN)_4]^{2-}$	Παρατηρείται το χρώμα του διηθήματος Α (Πίν. 16.5.3). Στο διάλυμα Β (Πίν. 16.5.3) διαβιβάζεται υδρόθειο	πολύ κυανό από $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ κίτρινο $\underline{CdS}$

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.4.

Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων Βου μέρους 2ης ομάδας

Διεργασία κατά την πορεία της αναλύσεως	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία		
Διήθημα που περιέχει το Βο μέρος της 2ης ομάδας (βλ. Πίν. 16.5.2)	SnS_3^{2-},	SbS_4^{3-}	AsS_4^{3-}
Οξίνιση διαλύματος με αραιό HCl-Διήθηση. Το διήθημα απορρίπτεται	$\underline{SnS_2}$,	$\underline{Sb_2S_5}$,	$\underline{As_2S_5}$
Μεταφορά του ιζήματος σε κάψα και βρασμός με HC*l* (1:1)[2] Διήθηση	Sn^{4+},	Sb^{5+} (Γ)	$\underline{As_2S_5}$

Αντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων ιόντων

Διαχωρισθείσα ένωση ή ιόν	Διεργασία και αντιδραστήρια ταυτότητας	Σχηματιζόμενο σώμα από την παρουσία του ανιχνευόμενου ιόντος
Sb^{5+}	*Το διάλυμα Γ (Πίν. 16.5.4) του* μίγματος Sb^{5+} και Sn^{4+} εξατμίζεται, μέχρι να μείνει μικρός όγκος, σταγόνα δε του διαλύματος που απομένει τοποθετείται σε φύλλα κασσιτέρου[3]	*μελανή κηλίδα από* $\underline{Sb}$

(συνεχίζεται)

1. Αυτό παρασκευάζεται με προσθήκη σε διάλυμα $SnCl_2$ διαλύματος KOH σε μικρές δόσεις. Στην αρχή σχηματίζεται ίζημα από $Sn(OH)_2$, το οποίο με την προσθήκη περισσότερου KOH ξαναδιαλύεται και σχηματίζεται κασσιτερώδες κάλιο K_2SnO_2.
2. Δηλαδή 1 όγκος πυκνού HC*l* αραιωμένος με ίσο όγκο νερού.
3. Εάν η αντίδραση αυτή ταυτότητας αποβεί ασαφής, τοποθετούμε σταγόνα του διαλύματος σε έλασμα πλατίνας (λευκόχρυσου), και βυθίζομε μέσα στη σταγόνα, σε επαφή με το έλασμα της πλατίνας, ράβδο ψευδαργύρου, Zn, οπότε παρουσία Sb^{5+} σχηματίζεται μελανή κηλίδα πάνω στο έλασμα.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.4)

Sn^{4+}	Το υπόλοιπο από την ανίχνευση του Sb διάλυμα αραιώνεται με νερό, βράζεται δε για λίγο με σκόνη σιδήρου, διηθείται και στο διήθημα προστίθεται $HgCl_2$	λευκός $\underline{Hg_2Cl_2}$ ή τεφρός $\underline{Hg}$
$\underline{As_2S_5}$	Το ίζημα διαλύεται μέσα σε κάψα με θέρμανση μαζύ με πυκνό νιτρικό οξύ, εξατμίζεται σχεδόν μέχρι ξηρού, διηθείται από τυχόν θείο που απεβλήθηκε, καθίστάται αλκαλικό το διήθημα με αμμωνία και προστίθεται μαγνησιακό μίγμα[1]	λευκό κρυσταλλικό $\underline{MgNH_4AsO_4}$

και φωσφορικά άλατα. Αν δεν υπάρχουν οξαλικά ή φωσφορικά άλατα, το διάλυμα είναι έτοιμο για την καταβύθιση των κατιόντων της 3ης ομάδας (Πίνακας 16.5.5).

Απομάκρυνση οξαλικών ανιόντων. Εξατμίζομε το διάλυμα μέσα σε κάψα πορσελάνης μέχρι ξηρού και κατόπιν πυρώνομε την κάψα σιγανά με γυμνή φλόγα, περιστρέφοντας συνεχώς το λύχνο κάτω από την κάψα με το χέρι έτσι, ώστε να μην πυρωθεί πολύ και σχηματισθούν οξείδια αδιάλυτα σε οξέα. Κατά την πύρωση αυτή τα οξαλικά άλατα διασπώνται συνεχίζομε δε την πύρωση, όσο εκλύονται αέρια προϊόντα από τη διάσπαση των οξαλικών αλάτων με τη μορφή καπνών. Αφήνομε κατόπιν την κάψα να ψυχθεί, διαβρέχομε το υπόλειμμα που έχει μείνει μέσα, σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ, θερμαίνομε ελαφρά για να διαλυθεί το υπόλειμμα, το αραιώνομε με νερό και εάν δεν είναι διαυγές, λόγω αποβολής άνθρακα από τη διάσπαση των οξαλικών ενώσεων, το διηθούμε για να απομακρυνθεί ο άνθρακας.

Απομάκρυνση φωσφορικών ανιόντων. Εξατμίζομε το διάλυμα σε ατμόλουτρο μέσα σε κάψα μέχρι ξηρού 3 φορές διαβρέχοντάς το κάθε φορά με 10 m*l* πυκνό νιτρικό οξύ. Τέλος προσθέτομε πάλι 10 m*l* από το ίδιο οξύ και 1g φύλλων κασσιτέρου καθαρού, βράζομε το σύνολο για λίγα λεπτά, αραιώνομε με 100 m*l* νερό και το μεταφέρομε σε ψηλό κύλινδρο, όπου το αφήνομε για μερικές ώρες. Με τις συνθήκες αυτές σχηματίζεται μετακασσιτερικό οξύ H_2SnO_3 που προσλαμβάνει και συγκρατεί διά προσροφήσεως τα φωσφορικά ανιόντα. Το σύνολο κατόπιν το διηθούμε, το ίζημα το απορρίπτομε, και το διάλυμα είναι πια έτοιμο για καταβύθιση των κατιόντων της 3ης αναλυτικής ομάδας, η οποία γίνεται κατά τον Πίνακα 16.5.5.

δ) Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 4ης ομάδας.

Το διήθημα, το οποίο λαμβάνεται από την καταβύθιση των κατιόντων της 3ης ομάδας (Πίνακας 16.5.5), εξατμίζεται μέχρι περίπου 20 *ml*, οξινίζεται ***ελαφρά*** με υδροχλωρικό οξύ (έλεγχος με χαρτί ηλιοτροπίου), βράζεται και εάν με τη διεργασία

---

1. Το μαγνησιακό μίγμα, είναι διάλυμα σχηματιζόμενο με ανάμειξη διαλυμάτων χλωριούχου μαγνησίου, $MgCl_2$, χλωριούχου αμμωνίου, NH_4Cl και αμμωνίας. Το διάλυμα αυτό πρέπει να παραμένει διαυγές μετά την προσθήκη της αμμωνίας, διαφορετικά προστίθεται νέο ποσό NH_4Cl.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.5.

Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 3ης αναλυτικής ομάδας

Διεργασία κατά την πορεία της αναλύσεως	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία
Ιόντα 3ης ομάδας στο διήθημα από τη 2η (Πίν. 16.5.2).	Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}
Προσθήκη στο διάλυμα λίγου NH_4Cl, θέρμανση μέχρι βρασμού, κατόπιν προσθήκη αμμωνίας μέχρι να γίνει αλκαλική αντίδραση και τέλος θειούχου αμμωνίου: ($NH_4HS + NH_3$) Διήθηση[1]	<u>CoS</u>, <u>NiS</u>, <u>Fe_2S_3</u>, <u>$Cr(OH_3)$</u>, <u>MnS</u>, <u>$Al(OH)_3$</u>, <u>ZnS</u>
Το ίζημα αναδεύεται επί 10′ ως 15′ μαζύ με 20-25 m*l* αραιό HCl. Διήθηση.	<u>CoS</u>, <u>NiS</u> Δ | Fe^{3+} και Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}
Εξάτμιση διηθήματος σε μικρό όγκο, προσθήκη 1 έως 2 m*l* πυκνού HNO_3, βρασμός επί 1′, προσθήκη KOH μέχρι να γίνει ισχυρή αλκαλική αντίδραση, αραίωση με άφθονο νερό, βρασμός και διήθηση[2]	E: <u>$Fe(OH)_3$</u>, <u>$Cr(OH)_3$</u>, <u>$Mn(OH)_2$</u> | Z: $[Al(OH)_4]^{-z}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ή AlO_3^{3-}, ZnO_2^{2-}
Ίζημα E: διάλυση σε HCl, θέρμανση μέχρι βρασμού, προσθήκη NH_4Cl και αμμωνίας και πολύ γρήγορη διήθηση.	H: <u>$Fe(OH)_3$</u>, <u>$Cr(OH)_3$</u> | Θ: Mn^{2+}
Διήθημα Z: οξίνιση με HCl, θέρμανση μέχρι βρασμού, προσθήκη NH_4Cl και αμμωνίας σε μικρή περίσσεια. Διήθηση	I: <u>$Al(OH)_3$</u> | K: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ή $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$

συνεχίζεται

1. Το διήθημα αυτό φυλάσσεται με το διαχωρισμό και ανίχνευση των επομένων ομάδων κατιόντων (4ης και 5ης).
2. Το διάλυμα των ενώσεων αυτών προκύπτει, γιατί τα υδροξείδια αργιλίου και ψευδαργύρου, $Al(OH)_3$ και $Zn(OH)_2$, διαλύονται σε περίσσεια KOH και σχηματίζουν τα αναγραφόμενα στη θέση (Z) ιόντα.
3. Τα ιόντα τα οποία σχηματίζονται είναι σύμπλοκα (παράγρ. 12.4).

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

Αντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων ιόντων

Μορφή ενώσεως που διαχωρίστηκε	Διεργασία και αντιδραστήριο ταυτότητας	Σχηματιζόμενο σώμα από την παρουσία τού ανιχνευομένου ιόντος
NiS, CoS	Το ίζημα Δ διαλύεται σε λίγο βασιλικό νερό, εξατμίζεται το διάλυμα με ατμόλουτρο μέχρι ξηρού, διαλύεται το υπόλειμμα σε λίγο νερό και χωρίζεται το διάλυμα σε 2 μέρη, στο ένα από τα οποία ανιχνεύεται το Co^{2+}, ενώ στο άλλο το Ni^{2+}	
	Ανίχνευση Co^{2+} : Προσθήκη πυκνού διαλύματος NH_4SCN, αμυλικού πνεύματος και ανατάραξη	Κυανό χρώμα' του αμυλικού πνεύματος από $[Co(SCN)_4]^{2-}$
	Ανίχνευση Ni^{2+} : Στο άλλο μέρος του διαλύματος προσθήκη αμμωνίας και διμεθυλογλυοξίμης[2].	ερυθρό ίζημα από $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$
$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$	Το ίζημα Η χωρίζεται σε δύο μέρη, στο ένα ανιχνεύεται ο Fe^{3+} και το άλλο το Cr^{3+}	
	Ανίχνευση Fe : διάλυση μέρους του ιζήματος σε λίγο HCl και προσθήκη διαλύματος[4] $K_4[Fe(CN)_6]$	κυανό ίζημα[3] από $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
	Ανίχνευση Cr^{3+} : Αυτή γίνεται στο άλλο μέρος του ιζήματος πυροχημικώς [παράγρ. 17.4.(β)]	κυανό διάλυμα από CrO_5
Mn^{2+}	Προσθήκη στο διάλυμα Θ θειούχου αμμωνίου, διήθηση, διάλυση ιζήματος σε αραιό θειικό οξύ, προσθήκη λίγου πυκνού νιτρικού οξέος και διοξειδίου του μολύβδου, PbO_2, βρασμός και αραίωση	Ερυθροϊώδες διάλυμα από MnO_4^-

(συνεχίζεται)

1. Την αντίδραση αυτή βλ. και στην παράγραφο 16.1.
2. Είναι ένωση οργανική και σχηματίζει με τα Ni^{2+} χαρακτηριστικό ερυθρό ογκώδες ίζημα, το οποίο αποτελεί μεταλλοοργανική ένωση.
3. Το ίζημα αυτό λέγεται και ***κυανό του Βερολίνου.***
4. Το σιδηροκυανιούχο κάλιο, $K_4[Fe(CN)_6]$, είναι σύμπλοκο άλας του σιδήρου και αποτελεί σπουδαίο αντιδραστήριο.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

$\underline{Al(OH)_3}$	Το ίζημα Ι διαποτίζεται πάνω στον ηθμό με λίγες σταγόνες διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου, $Co(NO_3)_2$, και κατόπιν ο ηθμός μαζύ με το ίζημα φέρεται με λαβίδα σε φλόγα, όπου εκτεφρώνεται, παρατηρείται δε το χρώμα της τέφρας	Κυανή ένωση[1] $CoAl_2O_4$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ή $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	Το διάλυμα αυτό οξινίζεται με οξικό οξύ, CH_3COOH, και προστίθεται σ' αυτό διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου: $K_4[Fe(CN)_6]$	λευκό ίζημα από $\underline{K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2}$

αυτή αποβληθεί ίζημα, το οποίο οφείλεται σε θείο που προέρχεται από το θειούχο αμμώνιο, διηθείται. Στο διάλυμα που δημιουργείται καταβυθίζεται η 4η ομάδα μεταλλοκατιόντων, όπως περιγράφεται στον Πίνακα 16.5.6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.6.

Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 4ης ομάδας

Διεργασία κατά την πορεία της αναλύσεως	Μετά από κάθε διεργασία σχηματίζονται		
Ιόντα 4ης ομάδας στο διήθημα από την 3η (Πίν. 16.5.5)	Ba^{2+},	Sr^{2+},	Ca^{2+}
Λ. Προστίθεται στο διάλυμα αμμωνία μέχρι να γίνει ασθενής αλκαλική αντίδραση, θερμαίνεται μέχρι βρασμού και προστίθεται κατόπιν ανθρακικό αμμώνιο, $(NH_4)_2CO_3$, σε ελαφρή περίσσεια. Μετά 10′ διήθηση	$\underline{BaCO_3}$,	$\underline{SrCO_3}$,	$\underline{CaCO_3}$
Μ. Διάλυση του ιζήματος πάνω στον ηθμό με 5 - 10 *ml* θερμου αραιού οξικού οξέος, CH_2COOH	Ba^{2+},	Sr^{2+},	Ca^{2+}
Ν. Προσθήκη στο διάλυμα περίσσειας $K_2Cr_2O_7$. Διήθηση	$\underline{BaCrO_4}$	Sr^{2+},	Ca^{2+}
Ξ. Στο διήθημα προστίθεται περίσσεια ανθρακικού αμμωνίου, θερμαίνεται μέχρι βρασμου και διηθείται		$\underline{SrCO_3}$,	$\underline{CaCO_3}$

(συνεχίζεται)

1. Η ένωση αυτή λέγεται και ***κυανό του Τενάρ (Thénard).***

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

Ο. Διάλυση του ιζήματος πάνω στον ηθμό με 5-10 *ml* θερμού αραιού οξικού οξέος		Sr^{2+}, Ca^{2+}	
Π. Αραίωση του διαλύματος με ίσο όγκο νερού, προσθήκη περίσσειας αραιού θειικού οξέος και βρασμός για 10' - 15'. Διήθηση		$\underline{SrSO_4}$	Ca^{2+} P

Αντιδράσεις ταυτότητας ιόντων 4ης ομάδας

Ιόν	Διεργασία και αντιδραστήριο ανιχνεύσεως	Σχηματιζόμενη ένωση
Ba^{2+}	Η ανίχνευση του Ba^{2+} γίνεται με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, παρουσία Sr^{2+} και Ca^{2+} σε ένα μέρος του διαλύματος της προηγούμενης διεργασίας Μ. Εάν η ανίχνευση του Ba^{2+} αποβεί αρνητική, παραλείπονται αι διεργασίες Ν, Ξ και Ο.	Κίτρινο ίζημα από $\underline{BaCrO_4}$
Sr^{2+}	Η ανίχνευση του Sr^{+} γίνεται με βρασμό μαζύ με διάλυμα γύψου, $CaSO_4$, σε ένα μέρος του διαλύματος της διεργασίας Ο. Εάν η ανίχνευση του Sr^{2+} αποβεί αρνητική, παραλείπεται η διεργασία Π.	Λευκό θόλωμα (ίζημα) από $SrSO_4$
Ca^{2+}	Η ανίχνευση του ασβεστίου γίνεται με προσθήκη αμμωνίας και οξαλικού αμμωνίου στο διάλυμα Ρ.	Λευκό ίζημα από CaC_2O_4

Σημείωση 1. Εάν στο διάλυμα για καταβύθιση της 4ης ομάδας υπάρχουν πολλά αμμωνιακά άλατα μπορεί να παρεμποδίσουν τελείως αυτή την καταβύθιση. Ελέγχομε τότε ένα μέρος του διαλύματος, αν περιέχει Ba^{2+}, Sr^{2+} ή Ca^{2+} με τις αντιδράσεις ταυτότητας που αναφέραμε και αν έστω και μια απ' αυτές αποβεί θετική, εκδιώκονται τα αμμωνιακά άλατα από το υπόλοιπο διάλυμα. Αυτό επιτυγχάνεται με εξάτμιση του διαλύματος μέσα σε κάψα μέχρι ξηρού και κατόπιν με σιγανή πύρωση με φλόγα, όπως στην απομάκρυνση των οξαλικών ανιόντων [παράγρ. 16.5(γ)]. Τότε άλλα μεν αμμωνιακά άλατα εξαχνώνονται άλλα δε διασπώνται. Το υπόλειμμα της πυρώσεως στην κάψα παραλαμβάνεται με αραιό υδροχλωρικό οξύ, διηθείται, αν δεν είναι διαυγές, και στο διήθημα καταβυθίζονται, όπως περιγράψαμε παραπάνω, τα κατιόντα της 4ης ομάδας.

Σημείωση 2. Το διήθημα από τη διεργασία φυλάσσεται για την ανίχνευση των κατιόντων της 5ης αναλυτικής ομάδας.

Σημείωση 3. Εκτός από τη μέθοδο που περιγράψαμε για το διαχωρισμό και ανίχνευση της 4ης ομάδας κατιόντων υπάρχει και άλλη που βασίζεται στη διαφορά διαλυτότητας των νιτρικών και χλωριούχων αλάτων των κατιόντων της ομάδας αυτής σε νερό και απόλυτο οινόπνευμα.

ε) Ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 5ης ομάδας.

Από τα ιόντα της ομάδας αυτής το αμμώνιο NH_4^+, ανιχνεύεται ***πρώτο από όλα τα κατιόντα όλων των ομάδων*** σε μικρό μέρος του αρχικού διαλύματος, γιατί εν τω μεταξύ προστίθενται στο εξεταζόμενο διάλυμα διάφορα αμμωνιακά άλατα κατά τις διάφορες διεργασίες (π.χ. θειούχο αμμώνιο). Από τα υπόλοιπα κατιόντα της ομάδας ανιχνεύεται στην αρχή το μαγνήσιο Mg^{2+}, σε μικρό μέρος του διαλύματος και, εφ' όσον ανευρεθεί, απομακρύνεται από το υπόλοιπο διάλυμα, στο οποίο τελικά ανιχνεύονται το νάτριο, Na^+, και το κάλιο K^+ (Πίνακας 16.5.7).

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.7.

Ανίχνευση κατιόντων 5ης αναλυτικής ομάδας

Ιόν	Διεργασία ανιχνεύσεως
NH_4^+	Σε ένα μέρος του αρχικού διαλύματος προσθέτομε περίσσεια διαλύματος KOH και θερμαίνομε ελαφρά. Εάν υπάρχει NH_4^+ εκλύεται αμμωνία, NH_3, που την αναγνωρίζομε από την οσμή και την κυάνωση του χάρτου του ηλιοτροπίου
Mg^{2+}	Σε μικρό μέρος του διαλύματος προσθέτομε όξινο φωσφορικό νάτριο, Na_2HPO_4, και αμμωνία. Αναδεύομε δυνατά το μίγμα αυτό οπότε αν υπάρχει Mg^{2+} σχηματίζεται λευκό ίζημα από $MgNH_4PO_4$
K^+, Na^+	Εάν η ανίχνευση αυτή Mg^{2+} αποβεί αρνητική, το υπόλοιπο διάλυμα το εξατμίζομε μέσα σε κάψα μέχρι ξηρού, το πυρώνομε σιγανά για να απομακρυνθούν τα αμμωνιακά άλατα, όπως στον Πίνακα 16.5.6. (Σημ. 1) Στο υπόλειμμα που απομένει ανιχνεύονται τα K^+ και Na^+ με το χρωμάτισμα της φλόγας (παράγρ. 17.2). Εάν όμως το διάλυμα περιέχει Mg^{2+}, εκδιώκομε πάλι από το υπόλοιπο διάλυμα τα αμμωνιακά άλατα, όπως πριν, διαλύομε το υπόλειμμα σε λίγο νερό, προσθέτομε περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου, $Ba(OH)_2$, βράζομε το σύνολο και διηθούμε το σχηματιζόμενο ίζημα από $Mg(OH)_2$, το οποίο απορρίπτομε. Από το διήθημα απομακρύνεται η περίσσεια του $Ba(OH)_2$ βράζοντάς το με περίσσεια $(NH_4)_2SO_4$ και διηθώντας το, τέλος δε ανιχνεύομε τα K^+ και Na^+ στο διήθημα αφού απομακρύνομε την περίσσεια του θειικού αμμωνίου με εξάτμιση μέχρι ξηρού και πύρωσή του, όπως περιγράψαμε παραπάνω

16.6 Μεμονωμένη ανίχνευση ορισμένων κατιόντων.

Πολύ σπάνια χρειάζεται να κάνομε ποιοτική ανάλυση υλικών τελείως άγνωστης συστάσεως. Αντιθέτως συνηθέστερα παρουσιάζονται γνωστά κατά βάση υλικά, που πρέπει να ελέγξομε αν υπάρχουν σ' αυτά ένα ή περισσότερα συγκεκριμένα ιόντα. Και στις περιπτώσεις αυτές εφαρμόζεται ο συστηματικός τρόπος ποιοτικής αναλύσεως που περιγράψαμε (παράγρ. 16.5). Πολλές φορές όμως είναι δυνατό για την ανίχνευση ορισμένων μεταλλοκατιόντων να ακολουθήσομε πορεία αναλύσεως που επιταχύνει την όλη διεργασία. Τα προς εξέταση υλικά, εάν είναι στερεά, διαλυτοποιούνται στην αρχή όπως θα περιγράψομε στην παράγραφο 18.1, χρησιμοποιούνται δε συνήθως διαλύματα ελαφρά όξινα από υδροχλωρικό οξύ (που περιέχουν δηλαδή μικρή περίσσεια υδροχλωρικού οξέος).

Παρακάτω αναφέρομε παραδείγματα μεμονωμένης ανιχνεύσεως ορισμένων κατιόντων, από τα συνηθέστερα.

α) Ανίχνευση κατιόντων σιδήρου.

Σε 50 περίπου m*l* από το διάλυμα που θέλομε να εξετάσομε (η συνηθισμένη περιεκτικότητα σε διαλυμένα σώματα των διαλυμάτων κυμαίνεται από 1 ως 2%) προσθέτομε 0,5 έως 1 m*l* νιτρικό οξύ (ε.β. 1,40), βράζομε το διάλυμα λίγα λεπτά (3 έως 4) και προσθέτομε αναδεύοντας συγχρόνως διάλυμα αμμωνίας 2 N μέχρι να γίνει αλκαλική αντίδραση (δηλαδή σε μικρή περίσσεια που την ελέγχομε με χαρτί ηλιοτροπίου). Η όλη διεργασία γίνεται σε ποτήρι ζέσεως 250 m*l*. Το περιεχόμενο του ποτηρίου το θερμαίνομε πάλι μέχρι βρασμού και διηθούμε το ίζημα που θα σχηματισθεί. Αν δεν σχηματισθεί ίζημα, το διάλυμα δεν περιέχει κατιόντα σιδήρου.

Το ίζημα, αν βεβαίως σχηματισθεί, διαλύεται στον ηθμό με θερμό αραιό υδροχλωρικό οξύ (2N) και τα κατιόντα του σιδήρου ανιχνεύονται στο διάλυμα που δημιουργείται. Υπάρχουν δύο τρόποι για την ανίχνευση αυτή, που ο καθένας είναι κατάλληλος ανάλογα με την ποσότητα των κατιόντων σιδήρου, τα οποία βρίσκονται στο διάλυμα.

Ένδειξη ότι τα κατιόντα σιδήρου είναι πολλά αποτελεί αφ' ενός μεν το έντονο καστανό χρώμα και η ποσότητα του διηθημένου ιζήματος [λόγω του υδροξειδίου του σιδήρου $Fe(OH)_3$], αφ' ετέρου δε το κίτρινο χρώμα που παίρνει το τελικό διάλυμα σε υδροχλωρικό οξύ. Στην περίπτωση αυτή η ανίχνευση γίνεται προσθέτοντας σε ένα μέρος του διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου· τότε, αν υπάρχουν κατιόντα σιδήρου, σχηματίζεται έντονα κυανό ίζημα από σιδηροκυανιούχο σίδηρο. Το ίζημα αυτό, που λέγεται κυανό του Βερολίνου, σχηματίζεται κατά την αντίδραση:

$$4Fe^{3+} + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underline{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + 12K^+$$

Εάν η περιεκτικότητα σε κατιόντα σιδήρου είναι πολύ μικρή, το τελικό διάλυμα είναι άχρωμο (ή σχεδόν άχρωμο). Στην περίπτωση αυτή η ανίχνευση γίνεται αν προσθέσομε διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου, οπότε, αν υπάρχουν και ίχνη ακόμη κατιόντων σιδήρου, το διάλυμα χρωματίζεται έντονα αιματέρυθρο από τον σχηματιζόμενο θειοκυανιούχο σίδηρο, ο οποίος σχηματίζεται κατά την αντίδραση:

$$\underset{\text{αιματέρυθρο}}{Fe^{3+} + 3NH_4SCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3} + 3NH_4^+$$

Η αντίδραση αυτή είναι πολύ ευαίσθητη.

Σημείωση 1. Πιο σωστά σχηματίζεται σύμπλοκο ιόν του τύπου $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

Σημείωση 2. Η διεργασία κατά την ανίχνευση αυτή ακολουθεί το εξής σχήμα:

Fe^{3+} ή Fe^{2+} οξείδωση με $HNO_3 \rightarrow Fe^{3+}$, καταβύθιση με $NH_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$, ξαναδιάλυση σε HC*l* $\rightarrow Fe^{3+}$, α) προσθήκη $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underline{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$ ή β) προσθήκη $NH_4SCN \rightarrow Fe(SCN)_3$

β) Ανίχνευση κατιόντων νικελίου.

Σε 50 περίπου m*l* από το διάλυμα που θέλομε να εξετάσομε προσθέτομε διάλυμα αμμωνίας σε περίσσεια, το θερμαίνομε μέχρι να βράσει το διηθούμε και παρατηρούμε το χρώμα του διαλύματος[1]. Αν υπάρχουν έστω και μικρά ποσοστά

---

1 Όταν το χρώμα του διαλύματος δεν είναι τόσο έντονο, ώστε να φαίνεται από μακριά, ο έλεγχος του χρώματος γίνεται ως εξής: γεμίζομε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες του ίδιου

νικελίου, το διάλυμα χρωματίζεται κυανό από το σχηματιζόμενο σύμπλοκο ιόν $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Πρέπει να σημειωθεί ότι και τα κατιόντα του χαλκού με τις ίδιες συνθήκες σχηματίζουν και αυτά κυανό διάλυμα. Για να μη γίνεται λοιπόν σύγχυση, αλλά και για να επιβεβαιωθεί η παρουσία ελάχιστων ποσοστών κατιόντων νικελίου, οπότε το χρωμάτισμα του διαλύματος είναι ανεπαίσθητο, προσθέτομε στο διάλυμα 15 έως 20 m*l* διαλύματος διμεθυλογλυοξίμης[1] οπότε σχηματίζεται ίζημα ερυθρό από τη νικελοδιμεθυλογλυοξίμη κατά την αντίδραση:

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 2C_4H_8N_2O_2 + 4H_2O \rightarrow \underline{(C_4H_7N_2O_2)_2Ni} + 2NH_4Cl + 4NH_4OH$$

Σημείωση 1. Τα κατιόντα χαλκού, Cu^{2+}, και μαγγανίου, Mn^{2+}, δίνουν με τη διμεθυλογλυοξίμη καστανό χρώμα. Αν μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου το διάλυμα πάρει σκοτεινό καστανό χρώμα (από τη μεγάλη ποσότητα π.χ. χαλκού) και δεν γίνεται καταφανές το ερυθρό ίζημα του νικελίου, το υγρό διηθείται και ο ηθμός πλένεται με νερό, οπότε και ίχνη ερυθρού ιζήματος γίνονται καταφανή στον ηθμό.

Σημείωση 2. Η διεργασία στην προηγούμενη ανίχνευση ακολουθεί το εξής σχήμα:

$$NiCl_2 \xrightarrow{+ NH_3 + H_2O} [Ni(NH_3)_6]Cl_2 \xrightarrow{+ C_4H_8N_2O_2} \underline{(C_4H_7N_2O_2)_2Ni}$$

Σημείωση 3. Εάν υπάρχει μεγάλη ποσότητα σιδήρου, όπως στην ανίχνευση νικελίου σε χάλυβες, αποφεύγεται η καταβύθιση του σιδήρου με την αμμωνία και ακολουθείται ο εξής τρόπος ανιχνεύσεως του νικελίου: στο διάλυμα προσθέτομε τρυγικό οξύ (1g τρυγικό οξύ σε κάθε 0,8g διαλυμένου σιδήρου), θερμαίνομε το διάλυμα μέχρι βρασμού, προσθέτομε 25 έως 30 m*l* διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης, και κατόπιν αμμωνία για να γίνει το διάλυμα σαφώς αλκαλικό και το αφήνομε σε ηρεμία 1 ώρα περίπου. Κατόπιν το διηθούμε και πλένομε τον ηθμό με θερμό νερό, οπότε αν υπάρχει νικέλιο και σε ελαχιστότατα ποσά, διαπιστώνομε στον ηθμό το ερυθρό ίζημα.

Σημείωση 4. Η ανίχνευση του νικελίου (και του κοβαλτίου) μπορεί να γίνει και με άλλο τρόπο: προσθέτομε στο διάλυμα αμμωνία και θειούχο αμμώνιο, διηθούμε το ίζημα που σχηματίζεται και το διαλύομε σε υδροχλωρικό οξύ πυκνό αραιωμένο με νερό ίσου όγκου (1:1). Κατόπιν διηθούμε το αδιάλυτο ίζημα που απόμεινε (από θειούχους ενώσεις νικελίου και κοβαλτίου) και, είτε το πυρώνομε, οπότε τα δύο μεταλλοκατιόντα ανιχνεύονται πυροχημικώς (παράγρ. 17.5) στο υπόλειμμα της πυρώσεως, είτε τα διαλύομε σε λίγο βασιλικό νερό [παράγρ. 16.5(3)], τα εξατμίζομε σχεδόν μέχρι ξηρού, αραιώνομε το υπόλειμμα με νερό και χωρίζομε το διάλυμα που προκύπτει σε δύο μέρη. Στο ένα ανιχνεύονται τα κατιόντα νικελίου με αμμωνία και διμεθυλογλυοξίμη, όπως πριν και στο άλλο μέρος τα κατιόντα κοβαλτίου με θειοκυανιούχο αμμώνιο και αμυλικό πνεύμα (Πίνακας 16.5.5).

γ) Ανίχνευση κατιόντων χαλκού.

Σε 50 περίπου m*l* του διαλύματος που θέλομε να εξετάσομε προσθέτομε διάλυμα αμμωνίας σε περίσσεια, το θερμαίνομε μέχρι να βράσει, το διηθούμε και

μεγέθους και από την ιδια ποιότητα γυαλιού, τον ένα με το διάλυμα που θέλομε να εξετάσομε και τον άλλο με νερό. Παρατηρούμε και τους δύο τον ένα δίπλα στον άλλο από τα πάνω, ώστε να γίνει η παρατήρηση κατά το μεγαλύτερο πάχος του υγρού, ενώ από κάτω τοποθετούμε ένα κομμάτι λευκό χαρτί. Τότε και η παραμικρότερη διαφορά χρώματος του διαλύματος, από το νερό γίνεται φανερή. Στην περίπτωση του νικελίου, όπως και του χαλκού, με τις ίδιες συνθήκες το διάλυμα χρωματίζεται κυανό.

1 Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται με διάλυση 1g στερεής διμεθυλογλυοξίμης σε 100 m*l* οινοπνεύματος καθαρού, 95 έως 96 βαθμών.

παρατηρούμε το χρώμα του διαλύματος. Αν υπάρχουν έστω και ελάχιστα ποσοστά κατιόντων χαλκού, το διάλυμα χρωματίζεται κυανό από το σχηματιζόμενο σύμπλοκο ιόν του τετραμινοχαλκού $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (παράγρ. 12.4). Για να το διαπιστώσομε οξινίζομε το διάλυμα αυτό με οξικό οξύ και προσθέτομε διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου, οπότε από τα υπάρχοντα κατιόντα χαλκού σχηματίζεται καστανόχρωμο ίζημα από σιδηροκυανιούχο χαλκό κατά την αντίδραση:

$$2Cu^{2+} + K_4'[Fe(CN)_6] \rightarrow \underline{Cu_2\,[Fe(CN)_6]} + 4K^+$$

Σημείωση 1. Η διεργασία κατά την ανίχνευση αυτή ακολουθεί το εξής σχήμα:

Cu^{2+}, προσθήκη $NH_3 + H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$, οξίνιση με $CH_3COOH \rightarrow Cu^{2+}$,

προσθήκη $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underline{Cu_2[Fe(CN)_6]}$

Σημείωση 2. Εάν το διάλυμα, στο οποίο θα ανιχνευθούν κατιόντα χαλκού, περιέχει κατιόντα νικελίου ή πολλά κατιόντα σιδήρου, είναι απαραίτητο, πριν προσθέσομε την αμμωνία στο διάλυμα, να διαβιβάσομε σ' αυτό υδρόθειο κατά τις γενικές οδηγίες (παράγρ. 16.4), να διηθήσομε το ίζημα που θα σχηματισθεί, να το διαλύσομε σε θερμό νιτρικό οξύ (2N) και κατόπιν να συνεχίσομε την ανίχνευση όπως ακριβώς περιγράψαμε πριν [παράγρ. 16.6.(γ)].

Σημείωση 3. Με άλλο τρόπο η ανίχνευση χαλκού σε ορυκτά και μεταλλεύματα σιδήρου μπορεί να γίνει και ως εξής: Μικρή ποσότητα δείγματος (1 έως 2g) την αναδεύομε με 5 έως 10 m*l* υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19) και το μίγμα το εξατμίζομε σε κάψα μέχρι να σχηματισθεί πολτός. Μέρος του πολτού το προσαρμόζομε σε περιεστραμμένο άκρο σύρματος πλατίνας και το βάζομε σε άχρωμη φλόγα φωταερίου [πυροχημικές αντιδράσεις, παράγρ. 17.2(α)]. Αν το δείγμα περιέχει χαλκό, η φλόγα χρωματίζεται έντονα πράσινη.

δ) Ανίχνευση κατιόντων ασβεστίου.

Στο διάλυμα (περίπου 50 m*l*) προσθέτομε 0,5 m*l* πυκνό νιτρικό οξύ και το βράζομε 1′ έως 2′. Προσθέτομε αμμωνία σε περίσσεια και θειούχο αμμώνιο, το διηθούμε και το ίζημα που τυχόν σχηματίζεται το απορρίπτομε. Βράζομε λίγο το διήθημα, το οξινίζομε ελαφρά με υδροχλωρικό οξύ, το διηθούμε (αν σχηματισθεί λευκό ίζημα από θείο) και το χωρίζομε σε δυο μέρη. Στο ένα μέρος ανιχνεύονται τα κατιόντα μαγνησίου, αν χρειάζεται, όπως περιγράφομε παρακάτω [παράγρ. 16.6 (στ)] στο άλλο μέρος προσθέτομε αμμωνία σε περίσσεια και διάλυμα οξαλικού αμμωνίου $(NH_4)_2C_2O_4$, οπότε, αν υπάρχουν κατιόντα ασβεστίου σχηματίζεται λευκό ίζημα από οξαλικό ασβέστιο κατά την αντίδραση:

$$Ca^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \underline{CaC_2O_4} + 2NH_4^+$$

Η ανίχνευση των κατιόντων του ασβεστίου με τον τρόπο αυτό είναι σωστή, όταν το διάλυμα δεν περιέχει κατιόντα βαρίου και στροντίου, τα οποία σπανίως (ιδίως του στροντίου) εμφανίζονται ως συστατικά υλικών. Αν υπάρχουν τέτοια κατιόντα στο διάλυμα, τότε η ανίχνευση των κατιόντων ασβεστίου (αλλά και του βαρίου και στροντίου) γίνεται με τη συστηματική ανάλυση των κατιόντων της 4ης ομάδας (Πίνακας 16.5.6).

ε) Ανίχνευση κατιόντων βαρίου.

Η ανίχνευση των κατιόντων του βαρίου μπορεί να γίνει σε ένα μέρος του αρχικού διαλύματος βράζοντάς το με διάλυμα θειικού οξέος (2N), οπότε, αν υπάρχουν κατιόντα του βαρίου σχηματίζεται λευκό ίζημα από θειικό βάριο κατά την

αντίδραση:

$$Ba^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow \underline{BaSO_4} + 2H^+$$

Ομοίως και τα κατιόντα μολύβδου και στροντίου μαζύ με θειικά ανιόντα από αντίστοιχα θειικά άλατα παρέχουν λευκά ιζήματα. Επομένως η παρουσία των κατιόντων μολύβδου και στροντίου στο εξεταζόμενο διάλυμα επιβάλλει, για την ανίχνευση των κατιόντων του βαρίου, την κανονική πορεία της συστηματικής αναλύσεως.

στ) Ανίχνευση κατιόντων μαγνησίου.

Για την ανίχνευση των κατιόντων του μαγνησίου χρησιμοποιείται το ένα από τα δύο μέρη του διαλύματος που προέκυψε τελικά κατά την ανίχνευση των κατιόντων του ασβεστίου [παράγρ. 16.6(δ)]· το διάλυμα αυτό υποβάλλεται σε διαφορετικό τρόπο αναλύσεως, ανάλογα με το αν περιέχει ή όχι κατιόντα ασβεστίου.

— Το διάλυμα δεν περιέχει κατιόντα ασβεστίου: Τότε προσθέτομε σ' αυτό διαλύματα όξινου φωσφορικού νατρίου και αμμωνίας μέχρι να γίνει αλκαλική αντίδραση και το αναδεύομε δυνατά, οπότε αν υπάρχουν κατιόντα μαγνησίου σχηματίζεται λευκό κρυσταλλικό ίζημα από φωσφορικό αμμωνιο-μαγνήσιο κατά την αντίδραση:

$$Mg^{2+} + Na_2HPO_4 + NH_3 \rightarrow \underline{MgNH_4PO_4} + 2Na^+$$

— Το διάλυμα περιέχει κατιόντα ασβεστίου: Τότε θερμαίνομε το διάλυμα μέχρι να βράσει, το κάνομε αλκαλικό με αμμωνία και προσθέτομε ανθρακικό άμμώνιο, οπότε τα κατιόντα ασβεστίου καταβυθίζονται με τη μορφή ανθρακικού ασβεστίου, $CaCO_3$. Αφού το αφήσομε 5′ έως 10′ διηθούμε το ίζημα και το απορρίπτομε ενώ το διήθημα το οξινίζομε ελαφρά (με αραιό υδροχλωρικό οξύ) οπότε διασπάται η περίσσεια του ανθρακικού αμμωνίου. Κατόπιν στο διάλυμα που προκύπτει ανιχνεύονται τα κατιόντα μαγνησίου, όπως περιγράψαμε παραπάνω.

ζ) Ανίχνευση κατιόντων μαγγανίου και χρωμίου.

Η ανίχνευση αυτή γίνεται πυροχημικώς με σύντηξη στερεών ενώσεων των κατιόντων αυτών μαζύ με σόδα και νίτρο [παράγρ. 17.4(α) και 17.4(β)].

η) Ανίχνευση κατιόντων καλίου και νατρίου.

Η ανίχνευση κατιόντων καλίου και νατρίου γίνεται κυρίως πυροχημικώς με το χρωμάτισμα της φλόγας [παράγρ. 17.2(β)].

θ) Ανίχνευση κατιόντων αμμωνίου.

Αυτή γίνεται πάντοτε σε ***ένα μέρος του αρχικού διαλύματος,*** δηλαδή πριν να ανιχνευθεί οποιοδήποτε άλλο ιόν, θερμαίνοντάς το με περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του καλίου, KOH, οπότε εκλύεται αέρια αμμωνία κατά την αντίδραση:

$$NH_4^+ + KOH \rightarrow K^+ + H_2O + \uparrow NH_3$$

Η εκλυόμενη αέρια αμμωνία αναγνωρίζεται είτε από την οσμή, είτε από την κυάνωση χαρτιού ηλιοτροπίου. Το χαρτί το βρέχομε πρώτα με νερό και το βάζομε μέσα στο όργανο του πειράματος πάνω από το υγρό και χωρίς να εγγίσει τις παρειές του οργάνου.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

Σημείωση 1. Ελάχιστα ίχνη κατιόντων αμμωνίου ανιχνεύονται με προσθήκη σε 5 έως 6 m/ του εξεταζόμενου διαλύματος (π.χ. πόσιμου νερού) 5 έως 6 σταγόνων διαλύματος αντιδραστηρίου Nessler. Αν υπάρχουν ίχνη κατιόντων αμμωνίου σχηματίζεται καστανοκίτρινο χρώμα ή και ίζημα ανάλογα με την ποσότητα των κατιόντων του αμμωνίου. Το αντιδραστήριο Nessler είναι αλκαλικό διάλυμα του συμπλόκου άλατος: $K_2[HgJ_4]$.

16.7 Ανίχνευση ανιόντων.

α) Γενικά.

Για τα ανιόντα δεν υπάρχουν γενικά αντιδραστήρια, με τα οποία να μπορούμε να τα διαχωρίσομε ***διαδοχικά*** σε ομάδες, όπως γίνεται στα κατιόντα. Κατατάσσονται όμως και αυτά σε ομάδες ανάλογα με το αν σχηματίζουν ή όχι ιζήματα με διαλύματα χλωριούχου βαρίου, $BaCl_2$, νιτρικού άργυρου $AgNO_3$ και οξικού μολύβδου, $Pb(CH_3COO)_2$ και με το αν διαλύονται τα ιζήματα αυτά σε οξέα (Πίνακας 16.7.1). Στη γενικότερη περίπτωση ανιχνεύσεως ανιόντων, αφού με τα γενικά αντιδραστήρια καθορισθεί ποιας ομάδας (ένα ή περισσότερα) ανιόντα περιέχονται στο διάλυμα, καθορίζεται κατόπιν με την ιδιαίτερη αντίδραση ταυτότητας ποιο ακριβώς ανιόν περιέχεται. Οι αντιδράσεις ταυτότητας των ανιόντων γίνονται συνήθως όπως και των κατιόντων, μέσα σε δοκιμαστικούς σωλήνες και καθεμιά σε ***ιδιαίτερο μέρος αρχικού διαλύματος,*** μετά από κατάλληλη προετοιμασία, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Το διάλυμα για ανίχνευση των ανιόντων πρέπει να εκπληρώνει τις εξής δύο συνθήκες:

1) Να έχει ουδέτερη αντίδραση και

2) να μην περιέχει μεταλλοκατιόντα εκτός από κάλιο και νάτριο[1].

Επομένως πρώτα ελέγχομε την αντίδραση του διαλύματος με χαρτί ηλιοτροπίου. Αν το διάλυμα είναι όξινο, το εξουδετερώνομε με διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, το οποίο προσθέτομε σταγόνα-σταγόνα και αναδεύοντάς το μέχρις ότου, σταγόνα του διαλύματος πάνω στο χαρτί του ηλιοτροπίου, δώσει αντίδραση ουδέτερη. Αν όμως το διάλυμα είναι αλκαλικό (βασικό), τότε το εξουδετερώνομε (εκτός ενός μικρού μέρους του) με αραιό νιτρικό οξύ με τον ίδιο τρόπο. Το μικρό μέρος του διαλύματος που αφήσαμε το εξουδετερώνομε με αραιό οξικό οξύ και ανιχνεύομε σ' αυτό τα νιτρικά ανιόντα.

Τα μεταλλοκατιόντα (πλην καλίου και νατρίου, τα οποία δεν εμποδίζουν την ανίχνευση των ανιόντων), που τυχόν περιέχονται σε διαλύματα πρέπει να τα απομακρύνομε. Για το σκοπό αυτό βράζομε τα διαλύματα αυτά με μικρή περίσσεια διαλύματος σόδας, Na_2CO_3, οπότε τα ανεπιθύμητα μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν αδιάλυτα ιζήματα από ανθρακικά ή βασικά ανθρακικά άλατα και απομακρύνονται με διήθηση. Το διήθημα, το οποίο είναι αλκαλικό, λόγω της μικρής περίσσειας της σόδας, το εξουδετερώνομε, όπως περιγράψαμε πριν, οπότε μπορούμε πια να ανιχνεύσομε τα ανιόντα.

---

1 Από τα ανιόντα τα θειικά, χλωριόντα και φωσφορικά, ανιχνεύονται κατ' εξαίρεση και αν ακόμη υπάρχουν και μεταλλοκατιόντα, γιατί η ανίχνευσή τους γίνεται σε όξινο περιβάλλον, οπότε παρεμποδίζεται ο σχηματισμός ανεπιθυμήτων ιζημάτων των ανιχνευομένων ανιόντων με τα μεταλλοκατιόντα.

Παρακάτω περιγράφομε τον τρόπο ανιχνεύσεως των πιο συνηθισμένων ανιόντων.

β) Ανίχνευση χλωριόντων.

Το διάλυμα (2 έως 3 m*l* σε δοκιμαστικό σωλήνα) το ***οξινίζομε*** με αραιό νιτρικό οξύ και προσθέτομε 1 έως 2 m*l* διάλυμα νιτρικού άργυρου, οπότε αν υπάρχουν χλωριόντα σχηματίζεται κατά τη γνωστή αντίδραση (παράγρ. 15.2) λευκό ίζημα (ή θόλωμα ανάλογα με την ποσότητα των χλωριόντων) από χλωριούχο άργυρο.

Σημείωση 1. Η ανίχνευση των χλωριόντων μπορεί να γίνει και αν υπάρχουν μεταλλοκατιόντα. Ο ίδιος τρόπος επομένως εφαρμόζεται για την ανίχνευση αυτών και σε πόσιμα νερά.

Σημείωση 2. Ανάλογη αντίδραση σχηματίζουν και άλλα ανιόντα της 4ης ομάδας (Πίνακας 16.7.1), όπως τα βρωμιόντα, ιωδιόντα, κυανιόντα και θειοκυανιόντα. Επομένως η προηγουμένη ανίχνευση είναι ασφαλής, όταν λείπουν τα ανιόντα αυτά από το διάλυμα. Διαφορετικά το ίζημα που σχηματίζεται με το νιτρικό άργυρο το διηθούμε, το κατεργαζόμαστε πάνω στον ηθμό με λίγη αραιή αμμωνία και το διήθημα που σχηματίζεται το οξινίζομε με νιτρικό οξύ, οπότε αν σχηματισθεί λευκό ίζημα ή θόλωμα από χλωριούχο άργυρο σημαίνει ότι στο αρχικό διάλυμα υπάρχουν χλωριόντα. Η ανίχνευση των χλωριόντων με τον τρόπο αυτό ακολουθεί το εξής σχήμα:

Cl^-, προσθήκη $AgNO_3 \rightarrow \underline{AgCl}$, κατεργασία ιζήματος με $NH_3 + H_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$, οξίνιση με $HNO_3 \rightarrow \underline{AgCl}$

Σημείωση 3. Από τα χλωριούχα άλατα, αδιάλυτα στο νερό είναι ο χλωριούχος άργυρος, $AgCl$, ο χλωριούχος υδράργυρος (I), Hg_2Cl_2, και ο χλωριούχος μόλυβδος, $PbCl_2$ (δυσδιάλυτος).

Σημείωση 4. Το λευκό ίζημα ($AgCl$) με την επίδραση του φωτός γίνεται μαύρο.

γ) Ανίχνευση θειικών ανιόντων.

Το διάλυμα (5 έως 6 m*l* μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα) το ***οξινίζομε*** με αραιό υδροχλωρικό οξύ και προσθέτομε 2 έως 3 m*l* διάλυμα χλωριούχου βαρίου $BaCl_2$, 10%, οπότε αν υπάρχουν θειικά ανιόντα σχηματίζεται λευκό μικροκρυσταλλικό ίζημα από θειικό βάριο κατά την αντίδραση:

$$SO_4^{2-} + BaCl_2 \rightarrow \underline{BaSO_4} + 2Cl^-$$

Σημείωση 1. Η ανίχνευση των θειικών ανιόντων με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει και αν υπάρχουν και μεταλλοκατιόντα.

Σημείωση 2. Από τα υπόλοιπα ανιόντα μόνο τα φθοριοπυριτικά SiF_6^{2-}, παρέχουν με τις παραπάνω συνθήκες λευκό ίζημα, αλλ' επειδή σπανιότατα απαντώνται, η αντίδραση, όταν είναι θετική, αποδίδεται στα θειικά ανιόντα.

Σημείωση 3. Εκτός του θειικού βαρίου αδιάλυτα θειικά άλατα είναι ο θειικός μόλυβδος, $PbSO_4$, και το θειικό στρόντιο $SrSO_4$, εν μέρει δε το θειικό ασβέστιο, $CaSO_4$ (δυσδιάλυτο).

δ) Ανίχνευση φωσφορικών ανιόντων.

Σε 1 έως 2 m*l* διαλύματος μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτομε 2 έως 3 m*l* πυκνό νιτρικό οξύ και 5 έως 6 m*l* διαλύματος μολυβδαινικού αμμωνίου, περίπου 5%.

Ο δοκιμαστικός σωλήνας θερμαίνεται ελαφρά[1] (προσοχή να μη βράσει) μερικά λεπτά οπότε, αν υπάρχουν φωσφορικά ανιόντα σχηματίζεται κίτρινο ίζημα από φωσφορομολυβδαινικό αμμώνιο κατά την αντίδραση:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21\ HNO_3 \rightarrow \underline{(NH_4)_3[PO_4(Mo_{12}O_{36})]} + NH_4NO_3 + 12\ H_2O$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.7.1.

Κατάταξη ανιόντων σε ομάδες

Ομάδες	Γενικά αντιδραστήρια			Ανιόντα
	$BaCl_2$	$Pb(CH_3COO)_2$	$AgNO_3$	
1η	Ιζήματα αδιάλυτα σε HNO_3		κανένα	Θειικά, SO_4^{2-} Φθοριοπυριτικά, SiF_6^{2-}
2η	Ιζήματα διαλυτά σε αραιό HNO_3 αλλά δυσδιάλυτα σε οξικό οξύ, CH_3COOH			Οξαλικά, $C_2O_4^{2-}$ Φθοριόντα, F^- Χρωμικά, CrO_4^{2-} Διχρωμικά, $Cr_2O_7^{2-}$ Θειώδη, SO_3^{2-} Θειοθειικά, $S_2O_3^{2-}$
3η	Ιζήματα ευκολοδιάλυτα, σε αραιό HNO_3 αλλά και σε οξικό οξύ			Φωσφορικά, PO_4^{3-} Αρσενικικά, AsO_4^{3-} Αρσενικώδη AsO_3^{3-} Πυριτικά, SiO_3^{2-} Βορικά, BO_3^{3-} καί BO_2^- Ανθρακικά, CO_3^{2-} Τρυγικά, $C_4H_4O_6^{2-}$
4η	κανένα	Ιζήματα διαλυτά (κατά το πλείστο) σε HNO_3	Ιζήματα αδιάλυτα σε HNO_3	Χλωριόντα, Cl^- Βρωμιόντα, Br^- Ιωδιόντα, I^- Κυανιόντα, CN^- Θειοκυανιόντα, SCN^- Θειοϊόντα, S^{2-} Υποχλωριώδη, ClO^-
όη	κανένα ίζημα			Νιτρικά, NO_3^- Νιτρώδη, NO_2^- Οξικά, CH_3COO^- Χλωρικά, ClO_3^-

1 Η ήπια θέρμανση επιτυγχάνεται ασφαλέστερα, αν αφήσομε το δοκιμαστικό σωλήνα επί 5′ έως 10′ μέσα σε νερό, το οποίο προηγουμένως έχει θερμανθεί μέχρι βρασμού. Η ήπια θέρμανση είναι αναγκαία, γιατί με το βρασμό διασπάται το αντιδραστήριο και αποβάλλεται ίζημα υπόλευκο από οξείδιο του μολυβδαινίου.

Σημείωση 1. Η ανίχνευση των φωσφορικών ανιόντων με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει και αν υπάρχουν και μεταλλοκατιόντα.

Σημείωση 2. Από τα υπόλοιπα ανιόντα αντίδραση ανάλογη με την αντίδραση των φωσφορικών ανιόντων παρουσιάζουν τα αρσενικικά, AsO_4^{3-}. Η ανίχνευση των φωσφορικών ανιόντων γίνεται τότε με τον παραπάνω τρόπο σε διάλυμα, από το οποιο έχουν προηγουμένως απομακρυνθεί τα αρσενικικά ανιόντα. Η απομάκρυνσή τους, γίνεται με καταβύθισή τους με τη μορφή τριθειούχου αρσενικού As_2S_3, σε όξινο από υδροχλωρικό οξύ διάλυμα όπως περιγράψαμε στην καταβύθιση της 2ης ομάδας κατιόντων (Πίνακας 16.5.2) και διήθησή τους.

Σημείωση 3. Από τα φωσφορικά ουδέτερα άλατα διαλυτά στο νερό είναι του αμμωνίου, καλίου και νατρίου. Τα λοιπά είναι αδιάλυτα.

ε) Ανίχνευση ανθρακικών ανιόντων.

Τα ανιόντα αυτά μπορεί να περιέχονται σε διάλυμα με τη μορφή ανθρακικών αλάτων καλίου, νατρίου και αμμωνίου. Τα υπόλοιπα ανθρακικά άλατα είναι αδιάλυτα στο νερό. Διαλυτά επίσης στο νερό είναι και τα όξινα ανθρακικά άλατα ασβεστίου, βαρίου, στροντίου και μαγνησίου και βεβαίως και τα όξινα ανθρακικά άλατα καλίου, νατρίου και αμμωνίου[1]. Όλα όμως, και τα διαλυτά και τα αδιάλυτα, ανθρακικά άλατα διασπώνται από τα οξέα με σύγχρονη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα όπως π.χ. το μάρμαρο, το οποίο είναι ανθρακικό ασβέστιο, $CaCO_3$ και διασπάται από το υδροχλωρικό οξύ κατά την αντίδραση:

$$\underline{CaCO_3} + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Η έκλυση αυτή του αερίου διοξειδίου του άνθρακα, κατά την επίδραση ενός οξέος σε οποιαδήποτε ανθρακική ένωση, είναι χαρακτηριστική των ανθρακικών ανιόντων. Επομένως η ανίχνευση του διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο προέρχεται από την επίδραση οξέος στο εξεταζόμενο δείγμα αποδεικνύει την παρουσία σ' αυτό των ανθρακικών ανιόντων.

Η ανίχνευση του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα γίνεται ως εξής: Μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούμε μερικά *ml* από το διάλυμα που θέλομε να εξετάσομε, είτε και 0,1 έως 0,2g, αν πρόκειται να εξετάσομε στερεό σώμα. Προσθέτομε 5 έως 10 *ml* υδροχλωρικό οξύ αραιό, οπότε αν υπάρχουν ανθρακικά ανιόντα προκαλείται αναβρασμός[2] από το εκλυόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Ο αναβρασμός όμως δεν αποτελεί απόδειξη, γιατί και άλλα ανιόντα καθώς και μέταλλα με την επίδραση οξέων εκλύουν διάφορα αέρια. Πρέπει λοιπόν να διαπιστωθεί ότι το εκλυόμενο αέριο είναι διοξείδιο του άνθρακα. Για το σκοπό αυτό φέρομε μια γυάλινη ράβδο με μια σταγόνα διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου, $Ba(OH)_2$, μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα πάνω από τη στάθμη του υγρού. Εάν υπάρχει διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο ως βαρύτερο από τον αέρα συγκρατείται μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα, η σταγόνα του διαλύματος του υδροξειδίου του βαρίου πάνω στη ράβδο

---

1 Έτσι στα πόσιμα νερά το ασβέστιο και το μαγνήσιο βρίσκονται με τη μορφή οξίνων ανθρακικών αλάτων: $Ca(HCO_3)_2$ και $Mg(HCO_3)_2$.

2 Όταν η περιεκτικότητα των ανθρακικών ανιόντων είναι μικρή το λίγο διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται από τη διάσπαση του οξέος διατηρείται διαλυμένο στο υγρό και δεν καταλαβαίνομε την έκλυσή του. Τότε θερμαίνομε ελαφρά το δοκιμαστικό σωλήνα χωρίς να βράσει το διάλυμα και τον αναταράσσομε, οπότε, αν ὑπάρχει διοξείδιο του άνθρακα διαλυμένο, εκλύεται και ανιχνεύεται με τον παραπάνω τρόπο.

θολώνει ***αμέσως*** από το σχηματιζόμενο λευκό ίζημα ανθρακικού βαρίου, κατά την αντίδραση:

$$CO_3^{2-} + Ba(OH)_2 \rightarrow \underline{BaCO_3} + 2(OH)^-$$

Σημείωση 1. Η ράβδος με τη σταγόνα του διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου δεν πρέπει να έλθει σ' επαφή με τα εσωτερικά τοιχώματα του δοκιμαστικου σωλήνα, γιατί η περίσσεια του υδροχλωρικού οξέος μέσα στο σωλήνα διαλύει το σχηματιζόμενο ίζημα ανθρακικού βαρίου και έτσι δεν μπορούμε να ανιχνεύσομε τα ανθρακικά ανιόντα.

Σημείωση 2. Πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπ' όψη, ότι στον αέρα υπάρχει μικρό ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο μπορεί σιγά-σιγά να θολώσει τη σταγόνα του διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου. Πρέπει επομένως για την ασφαλή ανίχνευση των ανθρακικών ανιόντων να βάλομε γρήγορα τη ράβδο με τη σταγόνα μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα και να παρατηρήσομε αν η θόλωση της σταγόνας γίνει αμέσως μετά την εισαγωγή της και όχι μετά παρέλευση αρκετού χρόνου.

στ) Ανίχνευση θειοϊόντων.

Τα θειούχα άλατα που διαλύονται στο νερό είναι του καλίου, νατρίου και αμμωνίου. Τα υπόλοιπα είναι αδιάλυτα. Τόσο τα διαλυτά όσο και τα περισσότερα από τα αδιάλυτα με την επίδραση οξέων εκλύουν υδρόθειο αέριο [παράγρ. 16.1(γ)], η διαπίστωση της παρουσίας του οποίου χρησιμεύει στην ανίχνευση των θειοϊόντων.

Έτσι για να ανιχνεύσομε τα θειοϊόντα τοποθετούμε σε δοκιμαστικό σωλήνα λίγα *ml* από το εξεταζόμενο διάλυμα είτε και 0,1 έως 0,2g αν πρόκειται για στερεό υλικό και προσθέτομε 5 έως 8 *ml* υδροχλωρικό οξύ αραιό. Κατόπιν το θερμαίνομε εν ανάγκη ελαφρά και εξετάζομε, αν εκλύεται ή όχι αέριο υδρόθειο. Αυτό το αναγνωρίζομε είτε από τη χαρακτηριστική οσμή του σαν σάπια αυγά, είτε πιο θετικά, για μικρά ποσά υδροθείου, από το μαύρισμα λουρίδας διηθητικού χαρτιού διαποτισμένου με διάλυμα οξικού μόλυβδου, $Pb(CH_3COO)_2$· το μαύρισμα οφείλεται στο σχηματιζόμενο πάνω στο χαρτί μαύρο ίζημα θειούχου μόλυβδου PbS. Η λουρίδα του «χαρτιού οξικού μόλυβδου», όπως λέγεται, τοποθετείται μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα πάνω από τη στάθμη του υγρού με σχετική προφύλαξη, ώστε το χαρτί να μην εγγίσει τα τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα. Αν υπάρχει υδρόθειο στον χώρο πάνω από το διάλυμα, αμέσως το χαρτί οξικού μόλυβδου μαυρίζει.

Σημείωση 1. Μερικές φυσικές θειούχες ενώσεις, όπως ορισμένα θειούχα ορυκτά, είναι αδιάλυτες στο υδροχλωρικό οξύ και επομένως δεν εκλύουν, με την επίδρασή του, υδρόθειο. Τότε η ανίχνευση των θειοϊόντων γίνεται ως εξής: Μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα βάζομε λίγα κομματάκια μεταλλικό ψευδάργυρο, Zn, προσθέτομε 0,1 έως 0,2g από το αδιάλυτο υλικό που θα εξετάσομε και 3 περίπου *ml* πυκνό υδροχλωρικό οξύ. Ο δοκιμαστικός σωλήνας θερμαίνεται, οπότε αν υπάρχουν θειοϊόντα σχηματίζεται υδρόθειο, το οποίο ανιχνεύεται όπως παραπάνω με χαρτί οξικού μόλυβδου.

ζ) Ανίχνευση οξαλικών ανιόντων.

Η ανίχνευση των ανιόντων αυτών πρέπει να γίνει σε διάλυμα που δεν περιέχει μεταλλοκατιόντα βαρέων μετάλλων. Γι' αυτό αν περιέχονται στο διάλυμα, πρέπει

προηγουμένως να απομακρυνθούν βράζοντάς το με διάλυμα σόδας, Na_2CO_3, όπως ακριβώς περιγράφεται στην παράγραφο 16.7(α). Το διήθημα της σόδας το οξινίζομε με οξικό οξύ και προσθέτομε σ' αυτό διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου, οπότε αν υπάρχουν οξαλικά ανιόντα σχηματίζεται λευκό ίζημα από οξαλικό ασβέστιο κατά την αντίδραση:

$$C_2O_4^{2-} + CaCl_2 \rightarrow \underline{CaC_2O_4} + 2\ Cl^-$$

Σημείωση 1. Αντί του χλωριούχου ασβεστίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο και διάλυμα γύψου, ($CaSO_4$), (Πίνακας 9.2.3), οπότε πάλι σχηματίζεται το ίδιο ίζημα από οξαλικό ασβέστιο.

Σημείωση 2. Με τον τρόπο που περιγράψαμε πριν, μόνο τα φθοριόντα, F^-, παρέχουν με τις ίδιες συνθήκες λευκό ίζημα από φθοριούχο ασβέστιο CaF_2. Αν υπάρχει υπόνοια ότι υπάρχουν και φθοριόντα στο αρχικό διάλυμα, τότε το ίζημα που δημιουργείται με το διάλυμα γύψου διηθείται, διαλύεται με θέρμανση σε λίγο αραιό θειικό οξύ και στο θερμό αυτό διάλυμα προστίθενται 3 έως 4 σταγόνες διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, $KMnO_4$. Αν υπάρχουν οξαλικά ανιόντα το υπερμαγγανικό κάλιο αποχρωματίζεται, διαφορετικά διατηρείται το βυσσινί χρωμα του αντιδραστηρίου.

η) Ανίχνευση άλλων ανιόντων.

Όπως αναφέραμε [παράγρ. 16.7(α)], αφού διαπιστώσομε βάσει του Πίνακα 16.7.1 ποιας ομάδας ανιόντα περιέχονται σε ένα διάλυμα, μπορούμε να καθορίσομε ποια συγκεκριμένα ανιόντα της ομάδας περιέχονται με τις αντιδράσεις ταυτότητας του καθενός. Αυτές γίνονται κάθε μία ***σε ιδιαίτερο μέρος του αρχικού διαλύματος*** που έχει προετοιμασθεί κατά τις οδηγίες [παράγρ. 16.7(α)], δηλαδή σε διάλυμα ***ουδέτερο*** και που δεν περιέχει ***μεταλλοκατιόντα πλην καλίου και νατρίου.*** Οι αντιδράσεις ταυτότητας ορισμένων από τα άλλα ανιόντα που δεν έχουν αναφερθεί αναγράφονται στον Πίνακα 16.7.2.

Σημείωση 1. Το στοιχείο ιώδιο J_2, έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Όταν λοιπόν αποβάλλεται από οξείδωση ιωδιούχων ενώσεων (ιωδιόντων) και τα διαλύματά του είναι πυκνά, έχει μορφή καστανόμαυρου ιζήματος. Διαφορετικά το διάλυμα χρωματίζεται καστανό. Το ιώδιο διαλυόμενο σε οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι δεν περιέχουν οξυγόνο στο μόριό τους (όπως είναι το χλωροφόρμιο, $CHCl_3$ και ο διθειάνθρακας CS_2) χρωματίζει τα διαλύματα ιώδη, στο οινόπνευμα όμως το οποίο έχει στο μόριό του οξυγόνο (CH_3CH_2OH), το χρωματίζει καστανό (όπως στο βάμμα του ιωδίου).

Πολύ ενδιαφέρουσα αντίδραση του ιωδίου για την Αναλυτική Χημεία είναι ότι το ***στοιχείο*** αυτό και σε ελάχιστα ίχνη χρωματίζει το διάλυμα του αμύλου έντονα κυανό. Η αντίδραση, η οποία είναι απολύτως ασφαλής και χαρακτηριστική για το ***ιώδιο*** (και όχι για τα ιωδιόντα) επιτυγχάνεται, όταν το ιώδιο είναι σε μικρά ποσά. Εφαρμογή της ιδιότητας αυτής γίνεται στην ογκομετρία (ιωδιομετρία), μπορεί δε να χρησιμοποιηθεί και για την ανίχνευση των ιωδιόντων, όταν βρίσκονται σε πολύ μικρά ποσά. Προς τούτο προστίθεται στο εξεταζόμενο διάλυμα χλωριούχο νερό και κατόπιν το διάλυμα αμύλου, οπότε αν υπάρχουν ιωδιόντα στο αρχικό διάλυμα, χρωματίζεται το σύνολο έντονα κυανό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.7.2.
Αντιδράσεις ταυτότητας μερικών ανιόντων

Ανιόντα	Αντιδράσεις ταυτότητας
Χρωμικά, CrO_4^{2-} Διχρωμικά, $Cr_2O_7^{2-}$	Στο διάλυμα μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτομε αραιό θειικό οξύ, διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (οξυζενέ) και 1 έως 2 m*l* αιθέρα. Αναταράσσομε αμέσως, οπότε αν υπάρχουν τα ανιόντα η στιβάδα του αιθέρα χρωματίζεται κυανή από το σχηματιζόμενο υπεροξείδιο του χρωμίου, CrO_5.
Θειώδη, SO_3^{2-}	Με ελαφρή θέρμανση μαζύ με το αραιό υδροχλωρικό οξύ εκλύεται αέριο διοξείδιο του θείου χαρακτηριστικής οσμής, χωρίς να αποβληθεί θείο (διαφορά από θειοθειικά). Επίσης, με διάλυμα νιτροπρωσσικού νατρίου, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, σχηματίζεται ερυθρό χρώμα.
Θειοθειικά, $S_2O_3^{2-}$	Με ελαφρή θέρμανση και με αραιό υδροχλωρικό οξύ εκλύεται αέριο διοξείδιο του θείου χαρακτηριστικης οσμής, ενώ συγχρόνως αποβάλλεται και θείο με μορφή λευκου ιζήματος.
Βορικά, BO_3^{3-} και BO_2^-	Διαβρέχομε χαρτί κροκκόριζας (curcuma) με το εξεταζόμενο διάλυμα, που το έχομε οξινίσει προηγουμένως και τα ξηραίνομε, οπότε αν υπάρχουν βορικά ανιόντα το χαρτί χρωματίζεται καστανέρυθρο και αν το βρέξομε κατόπιν με διάλυμα υδροξειδίου του καλίου γίνεται μελανοπράσινο.
Ιωδιόντα, J^-	Με προσθήκη στο εξεταζόμενο διάλυμα 2 έως 3 m*l* χλωριούχου νερού (παράγρ. 13.2ε) αποβάλλεται ιώδιο[1] Αν αναταράξομε το μίγμα με 1 έως 2 m*l* διθειάνθρακα ή χλωροφόρμιο, η στιβάδα τους χρωματίζεται ιώδης.
Νιτρικά, NO_3^-	Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούμε 2 έως 3 m*l* διάλυμα βρυκίνης σε πυκνό θειικό οξύ (ε.β. 1,84) και κατόπιν προσθέτομε 8 έως 10 σταγόνες του εξεταζόμενου διαλύματος. Ο σωλήνας πρέπει να είναι ελαφρά κεκλιμένος και η προσθήκη του εξεταζόμενου διαλύματος να γίνεται ήρεμα από τις παρειές του σωλήνα, ώστε τα δύο υγρά να μην αναμιχθούν, αλλά να σχηματισθεί μια στιβάδα επαφής, η οποία αν υπάρχουν νιτρικά ανιόντα χρωματίζεται κόκκινη.
Νιτρώδη, NO_2^-	Στο εξεταζόμενο διάλυμα προσθέτομε διάλυμα ιωδιούχου καλίου και αμύλου, κατόπιν δε τα οξινίζομε με οξικό οξύ. Αν υπάρχουν νιτρώδη ανιόντα, το διάλυμα χρωματίζεται κυανό.

1. Πρέπει να προσέξομε ώστε να μην προσθέσομε περίσσεια χλωριούχου νερού γιατί τότε το ιώδιο που αποβάλλεται οξειδώνεται προς άχροο ιωδικό οξύ, HJO_3.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

17.1 Είδη πυροχημικών αντιδράσεων.

Στις αντιδράσεις αυτές (παράγρ. 15.3) υπάγονται τρία κυρίως είδη: το χρωμάτισμα της φλόγας, η πύρωση σε άνθρακα και το χρωμάτισμα των μαργαριτών. Επίσης η πύρωση σε ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα και οι συντήξεις στερεών μιγμάτων αποτελούν πυροχημικές αντιδράσεις.

Στις επόμενες παράγραφους αναπτύσσεται καθεμιά απ' αυτές τις πυροχημικές αντιδράσεις με χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής τους στην ποιοτική ανάλυση.

17.2 Χρωμάτισμα της φλόγας.

Οι ενώσεις ορισμένων μετάλλων όταν τις βάλομε σε άχρωμη φλόγα (παράγρ. 6.2) προσδίδουν σ' αυτή ορισμένο η καθεμιά χρώμα. Έτσι π.χ. οι ενώσεις του νατρίου χρωματίζουν τη φλόγα έντονα κίτρινη.

Διαπιστώθηκε ότι το χρώμα, που παίρνει μια άχρωμη φλόγα, όταν έλθει σ' επαφή με μιαν ένωση, είναι χαρακτηριστικό του μεταλλοκατιόντος της ενώσεως, οφείλεται δε αποκλειστικά σ' αυτό και όχι στο ανιόν της. Έτσι άχρωμες φλόγες από την καύση φωταερίου, βενζίνας, βουτανίου κλπ. χρωματίζονται κίτρινες από οποιαδήποτε ένωση νατρίου, π.χ. χλωριούχου, βρωμιούχου ή νιτρικού νατρίου κλπ.

Στον πίνακα *17.2.1* αναγράφονται τα μέταλλα, των οποίων ενώσεις χρωματίζουν την άχρωμη φλόγα καυστήρα καθώς και το χρώμα που της δίνουν.

Το φαινόμενο εξηγείται σε πολύ γενικές γραμμές ως εξής:

Ποσοστό των εισαγομένων στη φλόγα ενώσεων διασπάται στη θερμοκρασία αυτής σε άτομα των συνιστώντων την ένωση μετάλλων και αμετάλλων, π.χ. στην περίπτωση του χλωριούχου νατρίου γίνονται στη φλόγα οι αντιδράσεις:

$$2NaCl \rightleftarrows 2Na + Cl_2 \text{ καί } Cl_2 \rightleftarrows 2Cl.$$

Στη θερμοκρασία της φλόγας τα άτομα των μετάλλων, τα οποία σχηματίζονται, βρίσκονται υπό μορφή ατμών, και στη μορφή αυτή προσλαμβάνουν ενέργεια από τη θερμική ενέργεια της φλόγας (ως θερμότητα), την οποία όμως σχεδόν αμέσως αποδίδουν με μορφή φωτεινής ακτινοβολίας. Η εκπεμπόμενη τότε φωτεινή ακτινοβολία έχει ορισμένο μήκος κύματος (δηλ. χρώμα) για κάθε μέταλλο, δεδομένου ότι εξαρτάται κυρίως από τη θέση και τον αριθμό των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας κάθε ατόμου, τα οποία διαφέρουν σε κάθε ένα από τα

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

μέταλλα. Ακόμη η ένταση του φωτός στη φλόγα είναι ανάλογη προς τον αριθμό των ατόμων του μετάλλου, ο οποίος υφίσταται τη διέγερση προς εκπομπή του φωτός κατά τον παραπάνω τρόπο. Αυτός δε ο αριθμός των ατόμων είναι με τη σειρά του ανάλογος προς την περιεκτικότητα σε μέταλλο της εισαγόμενης στη φλόγα ουσίας, π.χ. διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10% εισαγόμενο στη φλόγα την χρωματίζει πολύ εντονότερα παρά διάλυμα 4% της ίδιας ενώσεως.

Συμπέρασμα των παραπάνω είναι ότι με εισαγωγή σε φλόγα μίγματος μεταλλοκατιόνων δημιουργείται φως οφειλόμενο στη διέγερση σωματιδίων όλων των μεταλλοκατιόντων του εισαχθέντος στη φλόγα διαλύματος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι αντιδράσεις χρωματίσματος της φλόγας είναι πολύ ευαίσθητες, δηλαδή αρκεί ελάχιστο ποσοστό ενώσεως ενός από τα μέταλλα για να χρωματισθεί η φλόγα. Έτσι π.χ. για το νάτριο αρκεί ποσότητα μικρότερη από 1 p.p.m.[1], για να χρωματίσει τη φλόγα κίτρινη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.2.1.

Χρωμάτισμα της φλόγας με ενώσεις μετάλλων

Ενώσεις μετάλλων	Χρώμα της φλόγας
Νατρίου	Κίτρινη
Καλίου	Ιώδης
Λιθίου-στροντίου	Κόκκινη
Ασβεστίου	Κεραμέρυθρη
Βαρίου	Κιτρινοπράσινη
Χαλκού	Σμαραγδοπράσινη
Μολύβδου, αρσενικού, αντιμονίου	Υποκύανη

Το χρώμα που παίρνει η φλόγα όταν έλθει σ' επαφή με ενώσεις διαφόρων μετάλλων οφείλεται στη συνισταμένη του χρώματος που εκπέμπεται από κάθε συστατικό του μίγματος και με ένταση ανάλογη προς την περιεκτικότητα του καθενός συστατικού στο μίγμα. Έτσι στην περίπτωση του μίγματος είναι αδύνατο να διακρίνει ο οφθαλμός κάθε μέταλλο, στο οποίο οφείλεται το εμφανιζόμενο χρώμα της φλόγας. Απαιτείται λοιπόν στην περίπτωση αυτή να διαχωρίσομε προηγουμένως κάθε ένωση του μίγματος και να τη βάλομε ***χωριστά*** στη φλόγα.

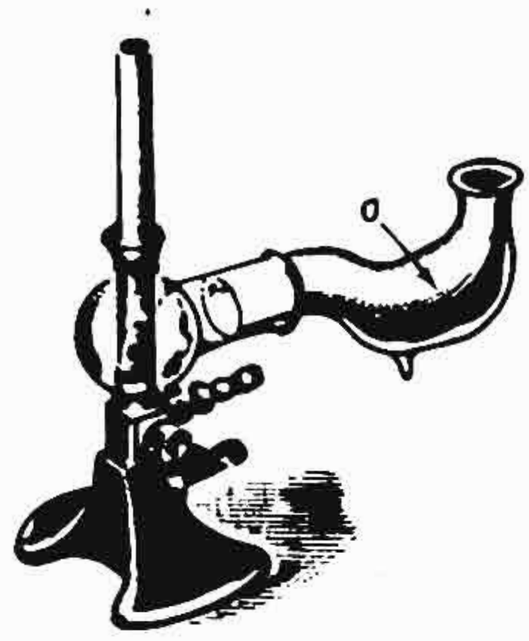
α) Τεχνική του χρωματίσματος της φλόγας.

Όταν πρόκειται περί διαλύματος το χρωμάτισμα της φλόγας γίνεται ως εξής: Εμβαπτίζομε στο διάλυμα περιεστραμμένο το άκρο ενός σύρματος πλατίνας (λευκόχρυσου, σχ. 17.5), οπότε στο άκρο του σύρματος συγκρατείται σταγόνα του διαλύματος. Φέρομε το σύρμα κοντά στη φλόγα μέχρι να εξατμισθεί ο υγρός διαλύτης και κατόπιν το στερεό υπόλειμμα που έχει μείνει στο άκρο του σύρματος το βάζομε μέσα στη φλόγα.

---

1. Σε περιπτώσεις πολύ μικρών περιεκτικοτήτων χρησιμοποιούνται ειδικές μονάδες όπως τα p.p.m. τα οποία σημαίνουν μέρη ανά εκατομμύριο. Για τα διαλύματα τα p.p.m. εκφράζονται με τους ίδιους αριθμούς όπως τα mg ανά λίτρο.

Αν έχομε στερεό σώμα διαπυρώνομε προηγουμένως το άκρο του σύρματος της πλατίνας και κατόπιν το βυθίζομε στο στερεό υλικό, οπότε ένα μέρος του προσκολλάται στο σύρμα και το βάζομε έτσι στη φλόγα. Η φλόγα χρωματίζεται μονιμότερα με την ειδική συσκευή Beckman, η οποία προσαρμόζεται στους καυστήρες Bunsen (σχ. 17.2).



Σχ. 17.2.
Συσκευή χρωματισμού φλόγας σε λύχνο Bunsen.

Στον πλάγιο γυάλινο σωλήνα τοποθετούνται μικρά κομμάτια ψευδαργύρου και αραιό υδροχλωρικό οξύ και κατόπιν το προς εξέταση διάλυμα. Ο αέρας που χρειάζεται για να καεί τελείως το καύσιμο αέριο στον καυστήρα αναγκάζεται να αναρροφηθεί μέσω του σωλήνα σ. Έτσι παρασύρει και σταγονίδια από το διάλυμα, τα οποία εκτοξεύονται στο σωλήνα λόγω του αναβρασμού του υγρού που οφείλεται στο υδρογόνο που παράγεται από τον ψευδάργυρο και το οξύ [αντίδραση στην παράγραφο 13.2(β)]. Τα σταγονίδια αυτά καταλήγουν στη φλόγα, στην οποία προσδίδουν το σχετικό μόνιμο χρωματισμό.

β) Ανίχνευση ενώσεων καλίου με το χρωμάτισμα της φλόγας όταν περιέχονται και ενώσεις νατρίου.

Όπως αναφέραμε η φλόγα χρωματίζεται έντονα κίτρινη αν υπάρχουν ενώσεις νατρίου. Το έντονο αυτό χρώμα, όταν υπάρχουν ταυτόχρονα και ενώσεις καλίου, καλύπτει το ιώδες χρώμα που δημιουργείται από τις ενώσεις αυτές. Είναι όμως, στην περίπτωση αυτή δυνατό να διαπιστώσομε αν υπάρχει και ο ιώδης χρωματισμός της φλόγας. Αυτό το επιτυγχάνομε αν παρατηρήσομε το χρώμα της μέσα από κομμάτι γυαλιού, το οποίο έχει κυανό χρώμα και λέγεται γυαλί ***κοβαλτίου***[1]. Τότε το κίτρινο χρώμα της φλόγας, το οποίο προέρχεται από τις ενώσεις του νατρίου απορροφάται από τό συμπληρωματικό χρώμα του, το κυανό του γυαλιού κοβαλτίου[2] και απομένει για τον παρατηρητή μόνο το ιώδες χρώμα των ενώσεων του καλίου, αν βεβαίως υπάρχουν ενώσεις καλίου στο εξεταζόμενο διάλυμα.

---

1. Λέγεται γυαλί κοβαλτίου, γιατί ο χρωματισμός του επιτυγχάνεται κατά την παρασκευή του με προσθήκη ενώσεων κοβαλτίου στο μίγμα των πρώτων υλών.
2. Τέτοια έγχρωμα διαφανή υλικά (ακόμα και διαλύματα), τα οποία χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση ορισμένων ακτινοβολιών, ώστε να απομονωθούν άλλες, οι οποίες ενδιαφέρουν, καλούνται ***φωτοηθμοί*** και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα οπτικά όργανα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

17.3 Πύρωση με σόδα πάνω σε άνθρακα.

Η διεργασία αυτή εκτελείται ως εξής: Αναμιγνύομε καλά την ουσία που θέλομε να εξετάσομε με άνυδρο ανθρακικό νάτριο (σόδα) διπλάσιου βάρους, τοποθετούμε το μίγμα σε μικρή κοιλότητα, η οποία δημιουργείται σε ένα κομμάτι ξυλάνθρακα και το πυρώνομε με ειδικό όργανο, τον ***αυλό καμινευτήρα*** (σχ. 17.3). Με το όργανο αυτό, προσφυσάμε αέρα με το στόμα από το ειδικό στόμιο α, ενώ το άκρο σ του οργάνου τοποθετείται πολύ κοντά στη μικρή αιθαλίζουσα φλόγα λύχνου Bunsen. Τότε με το φύσημα αναγκάζεται η αναγωγική φλόγα του καυστήρα, να καμφθεί και να πυρώσει το μίγμα που είναι πάνω στον άνθρακα. Οι ενώσεις που πυρώνονται μ' αυτόν τον τρόπο μετατρέπονται πρώτα σε ανθρακικές, οι οποίες κατόπιν διασπώνται σε οξείδια και τέλος αυτά ανάγονται από τον άνθρακα και την αναγωγική φλόγα προς μέταλλα κατά το σχήμα:

ένωση $Me + Na_2CO_3 \rightarrow MeCO_3$, κατόπιν πύρωση $\rightarrow MeO$,

$MeO + C$ (αναγωγή) $\rightarrow Me$,

όπου με Me παριστάνεται άτομο δισθενούς μετάλλου.

Ανάλογα με τις ιδιότητες των μεταλλικών αυτών τελικών προϊόντων, τα οποία αναφέρονται στον πίνακα 17.3.1, μπορεί κανείς να κατατοπισθεί για τη βασική σύσταση του εξετασθέντος στερεού υλικού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.3.1.

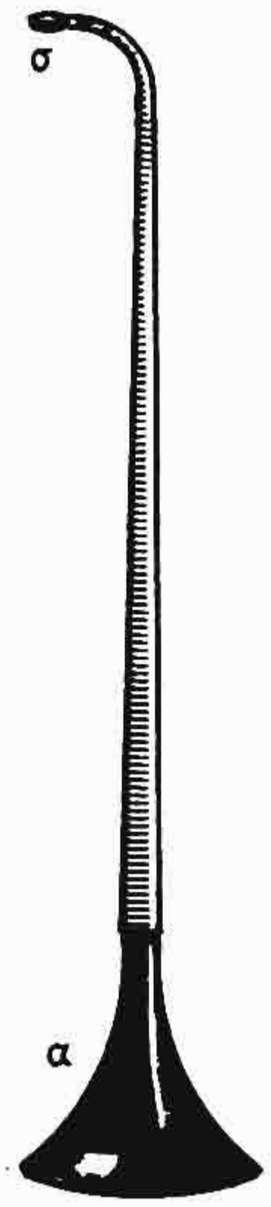
Αποτελέσματα πυρώσεως υλικών με σόδα πάνω σε άνθρακα

Εξεταζόμενα πάνω στον άνθρακα προϊόντα		Μέταλλα σε ενώσεις των οποίων οφείλονται
Μέταλλο χωρίς επάνθισμα	Ελατό σφαιρίδιο	Ag, (Au)
	Τεφρά φυλλίδια	Fe, Co, Ni, (Pt)
	Ερυθρά φυλλίδια	Cu
Μέταλλο με επάνθισμα	Ελατό σφαιρίδιο με λευκό επάνθισμα	Sn
	Σκληρό » » » »	Sb
	» » » κίτρινο »	Bi
	Ελατό » » » »	Pb
Επάνθισμα χωρίς μεταλλικό σφαιρίδιο	Λευκό (με οσμή σκόρδου)	As
	Λευκό σε ψυχρό αλλά κίτρινο σε θερμό καστανό	Zn Cd

Σημείωση 1. Η πυροχημική αυτή αντίδραση, εκτελείται σε υλικά άγνωστης συστάσεως που δεν διαλύονται υγροχημικώς (σε οξέα), οπότε αφού όπως είπαμε κατατοπισθούμε για τη βασική σύσταση του άγνωστου υλικού, εκλέγομε το αντίστοιχο κατάλληλο αντιδραστήριο συντήξεως,

με το οποίο επιτυγχάνομε τελικά τη διαλυτοποίηση (παράγρ. 15.1) του αδιάλυτου υλικού (παράγρ. 18.3).

Σημείωση 2. Ενώσεις που περιέχουν και θείο (όπως θειικές κλπ.) κατά την πύρωση με σόδα πάνω σε άνθρακα ανάγονται και σχηματίζουν θειούχο νάτριο, Na_2S, το οποίο περιέχεται στον πλακούντα που σχηματίζεται πάνω στον άνθρακα. Τον πλακούντα αυτόν, τον αποχωρίζομε με μαχαιρίδιο, τον τοποθετούμε σε έλασμα αργύρου και προσθέτομε μια σταγόνα νερό. Σχηματίζεται στον άργυρο μελανή κηλίδα από θειούχο άργυρο, Ag_2S. Η αντίδραση αυτή λέγεται ***αντίδραση ήπατος.***



Σχ. 17.3.

17.4 Πύρωση με σόδα και νίτρο.

Η διεργασία αυτή χρησιμεύει για να ανιχνεύσομε στοιχεία, όπως το μαγγάνιο και το χρώμιο, τα οποία με την οξειδωτική, λόγω του νίτρου (KNO_3) σύντηξη σχηματίζουν ενώσεις με χαρακτηριστικό χρώμα για το κάθε στοιχείο.

Για την εκτέλεση της αντιδράσεως αυτής μικρό βάρος της ουσίας που εξετάζομε με μορφή σκόνης το αναμιγνύομε με μίγμα ίσων μερών σκόνης άνυδρης σόδας (Na_2CO_3) και νίτρου. Το μίγμα συντήκεται[1] σε έλασμα πλατίνας, ή μέσα σε χωνευτήριο από το ίδιο υλικό ή και από πορσελάνη, παρατηρούμε δε το σχηματιζόμενο χρώμα του τήγματος μετά την ψύξη του.

α) Πυροχημική ανίχνευση μαγγανίου.

Από την εξεταζόμενη ουσία συντήκεται 0,02 g, όπως παραπάνω με τριπλάσιο ως τετραπλάσιο βάρος μίγματος σόδας και νίτρου, οπότε, αν υπάρχουν ενώσεις μαγγανίου σχηματίζεται πράσινο τήγμα από μαγγανικό νάτριο, Na_2MnO_4, κατά την

---

1. Η αντίδραση θεωρειται ότι τελείωσε όταν παύσει η έκλυση φυσαλίδων (διοξειδίου του άνθρακα, CO_2) και ηρεμήσει το τήγμα, οπότε διακόπτομε την πύρωση και αφήνομε το τήγμα να ψυχθεί και να στερεοποιηθεί.

αντίδραση:

$$MnSO_4 + 2Na_2CO_3 + 2KNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + Na_2SO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Σημείωση 1. Το πράσινο αυτό τήγμα όταν διαλυθεί σε νερό παρέχει πράσινο διάλυμα, το οποίο σιγά-σιγά διασπάται προς βυσσινί διάλυμα από υπερμαγγανικό νάτριο, $NaMnO_4$, και καστανόμαυρο ίζημα από μαγγανιώδες οξύ, H_2MnO_3.

Σημείωση 2. Η σύντηξη μπορεί να γίνει και σε σύρμα πλατίνας, όπως στην ανίχνευση με χρωμάτισμα της φλόγας (παράγρ. 17.2(α).

β) Πυροχημική ανίχνευση χρωμίου.

Από τη σκόνη της προς εξέταση ουσίας συντήκεται 0,1 g, όπως παραπάνω (παράγρ. 17.4) με εξαπλάσιο βάρος μίγματος σόδας και νίτρου, οπότε σχηματίζεται κίτρινο τήγμα από χρωμικό νάτριο, Na_2CrO_4, κατά την αντίδραση:

$$2CrCl_3 + 5Na_2CO_3 + 3KNO_3 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaCl + 3KNO_2 + 5CO_2\uparrow$$

Σημείωση 1. Το τήγμα μπορεί να πάρει υποκίτρινο χρώμα και με την παρουσία ενώσεων μερικών άλλων στοιχείων. Γιαυτό για να επιβεβαιώσομε την παρουσία ενώσεων χρωμίου στην εξεταζόμενη ουσία, ανιχνεύομε την παρουσία των χρωμικών ανιόντων στο τήγμα ως εξής: Το διαλύομε σε νερό, το οξινίζομε σε δοκιμαστικό σωλήνα με αραιό θειικό οξύ, προσθέτομε αιθέρα, υπεροξείδιο του υδρογόνου και το αναταράζομε. Τότε, αν υπάρχουν χρωμικά ανιόντα η στιβάδα του αιθέρα χρωματίζεται κυανή από το σχηματιζόμενο υπεροξείδιο του χρωμίου (πίνακας 16.7.2).

17.5 Χρωμάτισμα των μαργαριτών.

Κάμπτομε το άκρο σύρματος πλατίνας σε σχήμα κύκλου (σχ. 17.5) (ή χρησιμοποιούμε ραβδίο μαγνησίας), το πυρώνομε και το βυθίζομε σε βόρακα (βορικό νάτριο, $Na_2B_4O_7\ 10\,H_2O$) ή σε φωσφορικό άλας (όξινο φωσφορικό αμμωνιονάτριο, $NaNH_4HPO_4\ 4H_2O$), οπότε πάνω στο σύρμα προσκολλάται ένα μέρος από τα άλατα αυτά. Πρώτα τα θερμαίνομε σιγανά στη φλόγα μέχρις ότου αποβάλλουν το κρυσταλλικό νερό τους· κατόπιν τα πυρώνομε σε οξειδωτική φλόγα, οπότε λειώνουν και σχηματίζουν άχρωμα γυαλιά από άνυδρο βορικό νάτριο, $Na_2B_4O_7$, ή από μεταφωσφορικό νάτριο, $NaPO_3$. Τα γυαλιά αυτά έχουν τη μορφή μικρών διαφανών σφαιριδίων, τα οποία συγκρατούνται στο κυκλικό άκρο του σύρματος (ή του *ραβδίου μαγνησίας*) και ονομάζονται ***μαργαρίτες.*** Οι αντιδράσεις του σχηματισμού τους είναι:

$$Na_2B_4O_7.10H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7 + 10H_2O \text{ καί}$$

$$NaNH_4HPO_4.4H_2O \rightarrow NaPO_3 + NH_3 + 5H_2O$$

Κάθε μαργαρίτης όταν ξαναπυρωθεί με ελάχιστη ποσότητα σκόνης ενώσεων μερικών μετάλλων παίρνει ένα χρώμα ορισμένο για κάθε μέταλλο· το χρώμα αυτό χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του αντίστοιχου μετάλλου. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό με τα μέταλλα αντιστοίχων βορικών ή φωσφορικών αλάτων, π.χ. με ενώσεις κοβαλτίου στο $Co(BO_2)_2$, ενώ στο μαργαρίτη του φωσφορικού άλατος φωσφορικό νατριοκοβάλτιο, $CoNaPO_4$, και τα δύο κυανού χρώματος.

Μέταλλα των οποίων ενώσεις χρωματίζουν τους μαργαρίτες στην οξειδωτική φλόγα, αναφέρονται στον πίνακα 17.5.1.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.5.1.

Χρωμάτισμα των μαργαριτών με ενώσεις μερικών μετάλλων

Μέταλλα των οποίων ενώσεις χρωματίζουν τους μαργαρίτες		Χρώμα των μαργαριτών σε οξειδωτική φλόγα μετά την ψύξη
Κοβάλτιο	Co	Έντονο κυανό
Νικέλιο	Ni	Κίτρινο
Σίδηρος	Fe	Καστανοκίτρινο
Χρώμιο	Cr	Πράσινο
Χαλκός	Cu	Κυανοπράσινο
Μαγγάνιο	Mn	Ιώδες

Σημείωση 1. Ενώσεις των εξής μετάλλων δεν χρωματίζουν τους μαργαρίτες: Hg, Pb, Bi, Sb, Cd, Sn, Al, Zn, Ca, Ba, Sr, K, Na.

Σημείωση 2. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και οι πυριτικές ενώσεις δεν χρωματίζουν τους μαργαρίτες, αλλά στο μαργαρίτη του φωσφορικού άλατος, ο οποίος αποτελείται από διάφανο γυαλί, σχηματίζουν σκελετό.

17.6 Πύρωση σε ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα.

Ενώ με όλες τις πυροχημικές αντιδράσεις που περιγράψαμε ανιχνεύομε τα κατιόντα μιας ενώσεως (ή τουλάχιστον το κυριότερο απ' αυτά), με την πύρωση μέρους της εξεταζόμενης ουσίας σε ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα μπορούμε στις περισσότερες περιπτώσεις να κατατοπισθούμε για τη φύση του βασικού ανιόντος του εξεταζόμενου υλικού. Η αντίδραση αυτή, όπως και οι περισσότερες πυροχημικές αντιδράσεις (παράγρ. 17.3, 17.4, 17.5), εκτελείται όταν κυρίως η εξεταζόμενη ουσία είναι αδιάλυτη στο νερό και τα οξέα. Ο κύριος σκοπός μας είναι να κατατοπισθούμε για τη φύση της εξεταζόμενης ουσίας, ώστε να επιλέξομε το κατάλληλο μέσο συντήξεώς της και να επιτύχομε τη διαλυτοποίησή της, για να

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.6.1.

Σώματα που εξαχνώνονται κατά την πύρωση σε ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα

Σώματα που πυρώνονται	Χρώμα σχηματιζόμενου εξαχνώματος
Αμμωνιακά άλατα, Hg_2Cl_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$,	Λευκό
Hg_2Br_2, As_2O_3	Λευκό
S, As_2S_3, HgJ_2	Κίτρινο
Hg	Τεφρό
HgS, As, J_2	Μαύρο

Σημείωση 1. Ο HgJ_2 σιγά-σιγά με το χρόνο ή πολύ γρήγορα όταν τον τρίψομε, γίνεται από κίτρινος κόκκινος

επακολουθήσει η πλήρης ανάλυσή της. Για την εκτέλεση της αντιδράσεως πυρώνομε ελαφρά σε φλόγα λύχνου Bunsen μέσα σε ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα περίπου 0,1 g σκόνη της ουσίας και ελέγχομε το είδος των εκλυομένων πτητικών ενώσεων και αερίων, όπως περιγράφεται στους πίνακες 17.6.1 και 17.6.2, από τους οποίους συνάγεται συμπέρασμα για τη φύση του υλικού, που πυρώσαμε στο σωλήνα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.6.2.
Αέρια προϊόντα πυρώσεως διαφόρων ενώσεων σε ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα.

Σώματα που πυρώνονται	Αέριο προϊόν	Τρόπος ανιχνεύσεως εκλυόμενου αερίου
Υπεροξείδια, χλωρικά, βρωμικά και ιωδικά άλατα	O_2	Άχρωμο αέριο, το οποίο αναφλέγει και καίει ξυλάκι διάπυρο σ' ένα σημείο
Ανθρακικά ή οξαλικά άλατα	CO_2	Άχρωμο αέριο, το οποίο σχηματίζει λευκό ίζημα με διαλύματα $Ba(OH)_2$ (παράγρ. 16.7ε)
Οξαλικά άλατα και μερικές οργανικές ενώσεις	CO	Άχρωμο αέριο, το οποίο καίγεται με κυανίζουσα φλόγα
Θειούχα, θειώδη και θειοθειικά άλατα	SO_2	Άχρωμο αέριο με δριμεία οσμή θείου που καίγεται
Χλωριούχοι ενώσεις	HCl	Άχρωμο αέριο με δριμεία οσμή, το οποίο καθιστά ερυθρό το χάρτη ηλιοτροπίου και σχηματίζει λευκούς καπνούς με ατμούς αμμωνίας
Αμμωνιακά ή θειοκυανιούχα άλατα	NH_3	Άχρωμο αέριο με οσμή αμμωνίας
Κυανιούχοι ενώσεις	$(CN)_2$	Άχρωμο αέριο με οσμή πικραμύγδαλου
Χλωριούχοι ενώσεις με παρουσία οξειδωτικών σωμάτων	Cl_2	Αέριο με χλωροπράσινο χρώμα
Βρωμιούχοι ενώσεις με παρουσία οξειδωτικών σωμάτων	Br_2	Αέριο καστανοκόκκινο το οποίο ερεθίζει τους οφθαλμούς
Ιωδιούχοι ενώσεις με παρουσία οξειδωτικών σωμάτων	J_2	Αέριο ιώδες, που στερεοποιείται σύντομα κατά την ψύξη προς μελανούς κρυστάλλους
Νιτρικά και νιτρώδη άλατα	NO_2	Αέριο καστανόχρωμο

Σημείωση 1. Οι μη πτητικές οργανικές ενώσεις όταν πυρωθούν σε ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα διασπώνται και αποβάλλεται μέσα στο σωλήνα μαύρος άνθρακας. (απανθράκωση — βλ. παράγρ. 6.5).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΟΟ

ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

18.1 Διαλυτοποίηση στερεών ουσιών.

Όπως αναφέραμε (παράγρ. 16.2), για να αναλύσομε διάλυμα, χωρίζομε το διάλυμα σε δύο μέρη και στο ένα ανιχνεύομε τα κατιόντα (παράγρ. 16.3) και στο άλλο τα ανιόντα (παράγρ. 16.7). Αν όμως η ουσία που θέλομε να εξετάσομε είναι στερεή πρέπει προηγουμένως να τη διαλύσομε (παράγρ. 15.1), αφού όμως προετοιμάσομε κατάλληλα το δείγμα που θα αναλύσομε, όπως περιγράφομε παρακάτω.

α) Προετοιμασία στερεών ουσιών για ανάλυση.

Για να βγάλομε σωστά και χρησιμοποιήσιμα αποτελέσματα από μια ποιοτική ή και ποσοτική ανάλυση, πρέπει το δείγμα που θα αναλύσομε, να έχει ***απολύτως την ίδια σύσταση*** με το υλικό, από το οποίο λαμβάνεται. Επομένως ο σωστός τρόπος της δειγματοληψίας σε κάθε περίπτωση, όπως είναι ευνόητο, παρουσιάζει ***τεράστια σημασία.*** Για τα διαλύματα βέβαια τα οποία είναι σώματα εντελώς ομογενή, οποιοδήποτε μικρό μέρος τους είναι τελείως αντιπροσωπευτικό όλου του διαλύματος. Για τα στερεά όμως το πράγμα διαφέρει, ιδίως όταν πρόκειται για μίγματα διαφόρων ουσιών ή για την ίδια ουσία η οποία όμως διαφέρει στα διάφορα τμήματά της, ως προς την περιεκτικότητα. Αυτό συμβαίνει κατά κανόνα στα φυσικά υλικά (ορυκτά κλπ) και στα περισσότερα τεχνητά προϊόντα, ακόμη δε περισσότερο στα φυσικά πετρώματα, τα οποία είναι μίγματα περισσοτέρων ορυκτών σε διάφορες αναλογίες. Κάθε ορυκτό αποτελείται συνήθως από ένα σώμα, από το κύριο δηλαδή *συστατικό, το οποίο λόγω του τρόπου του σχηματισμού του στο φλοιό της γης* περιέχει σε μικρό ποσοστό και άλλα σώματα από γειτονικά ορυκτά και πετρώματα. Οι ενώσεις αυτές που βρίσκονται συνήθως σε μικρή περιεκτικότητα, λέγονται ***ξένες προσμίξεις*** ή και απλώς ***προσμίξεις.*** Π.χ. ο ασβεστόλιθος, από τον οποίο αποτελούνται οι κοινοί λίθοι, αποτελείται κατά βάση από ανθρακικό ασβέστιο, με προσμίξεις από διοξείδιο του πυριτίου, άργιλο κλπ.

Για τη δειγματοληψία των στερεών σωμάτων ακολουθούνται δύο διαφορετικοί τρόποι, άλλος για τις στερεές ενώσεις και άλλος για τα μέταλλα και κράματα. Στις στερεές ενώσεις κατατάσσονται, ως προς τον τρόπο δειγματοληψίας και τα στερεά αμέταλλα στοιχεία, τα οποία μπορούν να κονιοποιηθούν.

1. Δειγματοληψία στερεών ενώσεων.

Ανάλογα με το μέγεθος των κομματιών του υλικού, παίρνομε δείγματα από διάφορα σημεία του σε ορισμένες αποστάσεις και από την επιφάνεια του σωρού του υλικού και από το βάθος. Το δείγμα που συγκεντρώνομε μ' αυτόν τον τρόπο το

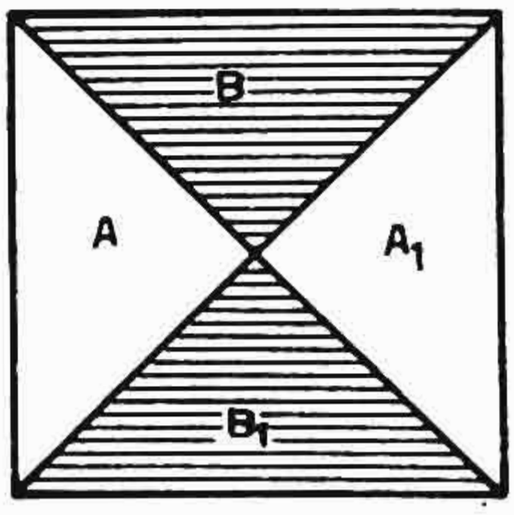
κονιοποιούμε σε μια καθαρή επιφάνεια, το αναμιγνύομε καλά και το διαμορφώνομε σε τετράγωνο περίπου σχήμα.

Χωρίζομε κατόπιν το υλικό διαγωνίως σε 4 ίσα μέρη (σχ. 18.1), αποχωρίζομε και συγκεντρώνομε τα 2 απέναντι μέρη (τα Α και A_1 ή Β και B_1) και τα κονιοποιούμε σε κόκκους μικρότερου μεγέθους. Ύστερα τα αναμιγνύομε καλά, φτιάχνομε με το υλικό νέο τετράγωνο σωρό, το χωρίζομε πάλι διαγωνίως, συλλέγομε τα δύο απέναντι μέρη κ.ο.κ., έως ότου απομείνει μικρό βάρος λεπτής σκόνης 20 ως 100 g. Συνήθως η δειγματοληψία αυτή γίνεται στο χώρο όπου βρίσκεται το υλικό και το δείγμα που συγκεντρώνομε το αποστέλλομε στο χημικό εργαστήριο.

Από το δείγμα αυτό παίρνομε μικρό αντιπροσωπευτικό μέρος αρκετό για 2 ως 3 αναλύσεις, το κονιοποιούμε καλά σε μικρές δόσεις σε γουδί από πορσελάνη [παράγρ. 13.2(γ)] και κατόπιν σε γουδί από αχάτη[1] μέχρι να γίνει τελείως αφανής σκόνη[2].

Το τρίψιμο σε γουδί από αχάτη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολύ λεπτής σκόνης. Πρέπει όμως ***πάντοτε να γίνεται σε μικρές δόσεις*** (περίπου από 0,2 ως 0,3 g), οπότε γίνεται τελειότερο και σε συντομότερο χρόνο, παρά αν επιδιώξομε να τρίψομε μεγάλη ποσότητα δείγματος σε μια μόνο φορά.

Κατόπιν το δείγμα είναι κατάλληλο για την ποιοτική ανάλυση. Για την ποσοτική ανάλυση όμως πρέπει το τριμμένο δείγμα, πριν το διαλύσομε, να το ξηράνομε θερμαίνοντάς το επί δύο ώρες περίπου σε θερμοκρασία 105° C ως 110° C μέσα σε πυριατήριο (παράγρ. 8.2).



Σχ. 18.1.

2. Δειγματοληψία μετάλλων και κραμάτων.

Η δειγματοληψία αυτών γίνεται:

α) Με λίμα, οπότε παίρνομε ***ρινίσματα*** που αποτελούνται από πολύ μικρά κομματάκια σαν σκόνη.

β) Με τρυπάνι ή ακόμη και με τόρνο ή πλάνη, οπότε παίρνομε τα ***τορνεύματα,*** τα οποία είναι κομματάκια μεταλλικά κάπως μεγαλύτερα από τα ρινίσματα.

Η δειγματοληψία γίνεται από διάφορα σημεία του μεταλλικού κομματιού που απέχουν ίσα διαστήματα. Προηγουμένως πρέπει να έχομε καθαρίσει την επιφάνεια του μετάλλου, από όπου θα πάρομε το δείγμα· το καθάρισμα γίνεται με το ίδιο

---

1. Ο αχάτης είναι σκληρότατο ορυκτό από διοξείδιο του πυριτίου, SiO_2.
2. ***Αναφής*** λέγεται η σκόνη που είναι τόσο λεπτή, ώστε όταν την τρίβομε στα δάκτυλά μας δεν καταλαβαίνομε την ύπαρξη κόκκων οποιουδήποτε μεγέθους, όπως είναι η κοινή πούδρα ή και το αλεύρι.

εργαλείο πετώντας τα πρώτα ρινίσματα ή τορνεύματα. Αυτό γίνεται, γιατί είναι δυνατό το υλικό να έχει πάθει στην επιφάνεια αλλοίωση λόγω οξειδώσεως από την υγρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ή και από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Τα ρινίσματα ή τορνεύματα που παίρνομε τα αναμιγνύομε καλά και χρησιμοποιούμε απ' αυτά το βάρος που είναι απαραίτητο σε κάθε ποιοτική ή και ποσοτική ανάλυση.

β) Προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως.

Αφού προετοιμάσομε με τον τρόπο που περιγράψαμε πριν το δείγμα, δοκιμάζομε σε μικρό μέρος του για να βρούμε το κατάλληλο διαλυτικό μέσο. Οι δοκιμές γίνονται μεταξύ διαφόρων αντιδραστηρίων απαραίτητα όμως κατά την εξής σειρά: 1) νερό, 2) αραιό υδροχλωρικό οξύ (2N), 3) πυκνό υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19), 4) αραιό νιτρικό οξύ (2N), 5) πυκνό νιτρικό οξύ (ε.β. 1,40) και 6) βασιλικό νερό.

Σημείωση. Όπως είναι γνωστό από τη Χημεία, το βασιλικό νερό είναι μίγμα 1 όγκου πυκνού νιτρικού οξέος και 3 όγκων πυκνού υδροχλωρικού οξέος. Παρασκευάζεται κάθε φορά λίγο πριν χρησιμοποιηθεί, γιατί τα αντιδραστήρια αυτά, όταν παραμένουν αναμιγμένα, αντιδρούν μεταξύ τους (εκλύεται χλώριο Cl_2).

Για να εκτελέσομε τις δοκιμές αυτές βράζομε επί 1′ ως 2′ σε δοκιμαστικό σωλήνα μικρή ποσότητα από το δείγμα σε σκόνη ή ρινίσματα (0,05 ως 0,1 g) με 4 ως 6 *ml* από κάθε αντιδραστήριο και παρατηρούμε την αντίδραση του διαλυτικού μέσου στο στερεό. Έτσι, ως κατάλληλο διαλυτικό μέσο εκλέγομε το αντιδραστήριο, στο οποίο θα διαλυθεί το στερεό. Αν το υλικό διαλυθεί σε περισσότερα αντιδραστήρια εκλέγομε πάντοτε αυτό που προηγείται στη σειρά που αναφέραμε παραπάνω, δηλαδή το πιο ήπιο από χαμηλή άποψη αντιδραστήριο.

Πολλές φορές και ιδίως στα φυσικά στερεά σώματα η διαλυτοποίηση στο αντιδραστήριο δεν γίνεται πλήρης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι το αντιδραστήριο δεν είναι το κατάλληλο. Έτσι, προσμίξεις πυριτικές με μορφή άμμου και αργίλου σε φυσικά υλικά, π.χ. σε ασβεστόλιθο, ο οποίος έχει βασική σύσταση ανθρακικού ασβεστίου, παραμένουν αδιάλυτες σε αραιό υδροχλωρικό οξύ, το οποίο είναι το κατάλληλο διαλυτικό μέσο για τα ανθρακικά υλικά.

Πάντα ένα αντιδραστήριο, στο οποίο μία ουσία κατά την προδοκιμασία διαλύεται κατά τα 3/4 περίπου, θεωρείται το κατάλληλο διαλυτικό μέσο, εφ' όσον βέβαια με άλλο αντιδραστήριο δεν διαλύεται μεγαλύτερο ποσοστό. Στις περιπτώσεις αυτές το αδιάλυτο μέρος αποχωρίζεται με διήθηση και εξετάζεται ιδιαίτερα όπως περιγράφομε παρακάτω (παράγρ. 18.3).

Η διάλυση μιας ουσίας σε ένα αντιδραστήριο ή και η απλή προσβολή της από αυτό, γίνεται επίσης καταφανής σε πολλές περιπτώσεις και από άλλες παρατηρήσεις, όπως είναι ο χρωματισμός του αντιδραστηρίου από τα διαλυόμενα μεταλλοκατιόντα (π.χ. οι ενώσεις του σιδήρου όταν διαλύονται σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ το χρωματίζουν κίτρινο). Άλλη ένδειξη είναι η έκλυση αερίων όπως π.χ. κατά τη διάλυση μετάλλων σε υδροχλωρικό ή αραιό θειικό οξύ εκλύεται υδρογόνο, ενώ κατά τη διάλυση ανθρακικών αλάτων σε αραιά οξέα εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

18.2 Διαλυτοποίηση στερεών ενώσεων, που διαλύονται σε οξέα (οξυδιαλυτές ενώσεις).

Από το δείγμα που έχομε τρίψει σε λεπτή σκόνη παίρνομε 0,5 ως 1 g και μαζύ με το αντιδραστήριο που διαλέξαμε κατά την προδοκιμασία τα βράζομε μέσα σε ποτήρι ζέσεως, 100 ως 200 m*l*. Αν το αντιδραστήριο αυτό είναι από τα αραιά οξέα, βάζομε 50 ως 100 m*l* αυτού, αν όμως είναι από τα πυκνά βάζομε 10 ως 20 m*l*. Στην τελευταία περίπτωση, μετά τη διάλυση με το βρασμό, αραιώνομε το υγρό με νερό μέχρι περίπου 100 m*l*.

Αν από τη διάλυση απομείνει αδιάλυτο μέρος, το οποίο οφείλεται συνήθως σε πυριτικές γενικά προσμίξεις, το διηθούμε και εξετάζομε το ίζημα ιδιαίτερα (παράγρ. 18.3), ενώ το διήθημα το χρησιμοποιούμε για την ανίχνευση κατιόντων και ανιόντων (παράγρ. 16.2).

Σημείωση. Οι πυριτικές προσμίξεις αναγνωρίζονται από το τρίξιμο, που δημιουργείται κατά την προστριβή τους με γυάλινη ράβδο και οφείλεται στην άμμο που περιέχουν (κρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου)· αναγνωρίζονται επίσης από το σκελετό, τον οποιο σχηματίζουν στο μαργαρίτη του φωσφορικού άλατος (πίνακας 17.5.1, σημ. 2). Αν υπάρχει ανάγκη λεπτομερέστερης εξετάσεως, ακολουθούμε την κανονική πορεία αναλύσεως πυριτικών ενώσεων [παράγρ. 18.3(δ)]. Υπενθυμίζεται ότι, αν ως διαλυτικό μέσο χρησιμοποιηθεί αραιό ή πυκνό νιτρικό οξύ ή βασιλικό νερό, πρέπει κατά την ανίχνευση των κατιόντων και πριν διαβιβάσομε υδρόθειο για την καταβύθιση της 2ης ομάδας μεταλλοκατιόντων, να απομακρύνομε την περίσσεια του νιτρικού οξέος, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 16.4.

18.3 Διαλυτοποίηση ενώσεων αδιαλύτων σε οξέα.

Οι ενώσεις που δεν διαλύονται σε οξέα χρειάζονται ανάλογα με τη βασική χημική σύστασή τους, ιδιαίτερο αντιδραστήριο και ιδιαίτερο τρόπο διαλυτοποιήσεώς τους. Γιαυτό όταν έχομε μιαν άγνωστη αδιάλυτη ένωση πρέπει ***απαραιτήτως*** να κατατοπισθούμε για τη φύση της, δηλαδή για τη βασική σύστασή της, ώστε να διαλέξομε τον κατάλληλο τρόπο διαλυτοποιήσεώς της. Ο κατατοπισμός αυτός επιτυγχάνεται με διάφορες προδοκιμασίες και κυρίως με την πύρωση ενός μέρους της ουσίας με σόδα πάνω σε άνθρακα (παράγρ. 17.3, πίνακας 17.3.1) ή και με το χρωμάτισμα των μαργαριτών (παράγρ. 17.5, πίνακας 17.5.1).

Παρακάτω αναφέρομε τις αδιάλυτες σε οξέα ενώσεις και κατόπιν τον τρόπο διαλυτοποιήσεως των κυριοτέρων.

α) Ενώσεις αδιάλυτες σε οξέα.

— Φυσικές πυριτικές ενώσεις, όπως οι άργιλοι και ο καολίνης, οι οποίες έχουν ως βασική σύσταση το πυριτικό αργίλιο, οι άστριοι, οι οποίοι περιέχουν επί πλέον ως βασικό συστατικό και κάλιο ή νάτριο, και άλλα μικρότερης σημασίας ορυκτά. Μερικές τεχνητές πυριτικές ενώσεις, όπως το τσιμέντο, το οποίο είναι κυρίως πυριτικές και αργιλικές ενώσεις ασβεστίου, διασπώνται και διαλυτοποιούνται με υδροχλωρικό οξύ.

— ***Οξείδια ορισμένων στοιχείων,*** όπως οξείδια αργιλίου, Al_2O_3, πυριτίου SiO_2, κασσιτέρου SnO_2, χρωμίου Cr_2O_3, τιτανίου TiO_2, καθώς και τα φυσικά ορυκτά, τα οποία έχουν σύσταση με βάση τα οξείδια αυτά, όπως είναι ο βωξίτης $Al_2O_3 2H_2O$, ο χρωμίτης $FeO.Cr_2O_3$. Επίσης το πυρωμένο οξείδιο του σιδήρου Fe_2O_3.

— Το θειικό βάριο, $BaSO_4$, ο θειικός μόλυβδος $PbSO_4$, και το θειικό ασβέστιο $CaSO_4$, καθώς και τα αντίστοιχα φυσικά ορυκτά, π.χ. η βαρυτίνη $BaSO_4$.

— ***Αλογονούχοι ενώσεις του αργύρου*** (AgCl, AgBr, AgJ) και κυανιούχος άργυρος AgCN.

— Ανθρακοπυρίτιο, SiC.

— Φθοροπυριτικές ενώσεις (μερικές) όπως το διά βαρίου άλας, $BaSiF_6$.

β) Διαλυτοποίηση πυριτικών ενώσεων.

Οι πυριτικές ενώσεις και το διοξείδιο του πυριτίου, SiO_2, οι οποίες ανιχνεύονται με το σκελετό στο μαργαρίτη του φωσφορικού άλατος (πίνακας 17.5.1 σημ. 2), διαλυτοποιούνται με σύντηξη μαζύ με άνυδρο ανθρακικό νάτριο[1] μέσα σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο (πλατίνα).

Τα χωνευτήρια από πορσελάνη είναι ακατάλληλα για τη σύντηξη αυτή γιατί η πορσελάνη αποτελείται κυρίως από πυριτικές ενώσεις αργιλίου και επομένως προσβάλλονται κατά τη σύντηξη.

Αναμιγνύομε καλά περίπου 0,5 g λεπτή σκόνη της ουσίας με ανθρακικό νάτριο εξαπλάσιου βάρους μέσα στο χωνευτήριο και το θερμαίνομε[2] σιγανά με μικρή φλόγα Bunsen. Κατά τη θέρμανση αυτή το μίγμα λειώνει, οπότε από τις αδιάλυτες πυριτικές ενώσεις σχηματίζεται πυριτικό νάτριο, Na_2SiO_3 που διαλύεται στο νερό.

Έτσι κατά τη σύνταξη π.χ. του πυριτικού αργιλίου πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$Al_2Si_2O_7 + 3\ Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_2SiO_3 + 2NaAlO_2 + 3CO_2$$

Η θέρμανση παρατείνεται λίγο, περίπου 15', από τότε που θα σταματήσουν να εκλύονται φυσαλλίδες (διοξειδίου του άνθρακα) και θα ηρεμήσει τελείως το τήγμα. Όταν ψυχθεί τελείως το χωνευτήριο τοποθετείται μέσα σε ποτήρι ζέσεως, καλύπτεται με βραστό νερό και θερμαίνεται σε ατμόλουτρο, έως ότου διαμερισθεί ο πλακούντας του τήγματος[3].

Κατόπιν βγάζομε το χωνευτήριο, οξινίζομε το περιεχόμενο του ποτηριού με πυκνό υδροχλωρικό οξύ, το εξατμίζομε στο ατμόλουτρο μέχρι ξηρού, διαβρέχομε το υπόλειμμα της εξατμίσεως καθώς είναι θερμό, με πυκνό υδροχλωρικό οξύ και το αραιώνομε μέχρι περίπου 100 ml με θερμό νερό. Με τη διεργασία αυτή το μεν πυριτικό νάτριο σχηματίζει αδιάλυτο πυριτικό οξύ, H_2SiO_3, και τα υπόλοιπα συστατικά διαλυτές χλωριούχες ενώσεις. Έτσι, μετά την απομάκρυνση του αδιάλυτου

---

1. Αντί του ανθρακικού νατρίου χρησιμοποιούμε μίγμα ίσων μοριογράμμων ανθρακικού νατρίου άνυδρου και ανθρακικού καλίου [$Na_2CO_3 + K_2CO_3$] με το όνομα «ανθρακικό καλιονάτριο», γιατί το μίγμα αυτό λειώνει πιο εύκολα από ό,τι κάθε συστατικό του χωριστά.
2. Κατά τη θέρμανση οργάνων από πλατίνα πρέπει να λαμβάνομε πάντοτε υπόψη ότι η πλατίνα σχηματίζει, όταν είναι διάπυρη, εύκολα κράματα με άλλα μέταλλα, καθώς και με το διάπυρο άνθρακα, οπότε λειώνει εύκολα. Συνεπώς ***ποτέ*** δεν πρέπει να θερμαίνομε τα σκεύη αυτά με αιθαλίζουσα φλόγα, αλλά ***πάντοτε*** με άχρωμη οξειδωτική φλόγα. Εξάλλου πρέπει να τονισθεί ότι η πλατίνα προσβάλλεται από τα λειωμένα καυστικά αλκάλια και τις θειούχες ενώσεις.
3. Κατά την κατεργασία με το νερό, προσμίξεις του υλικού από βαρέα μέταλλα σχηματίζουν ανθρακικές ή βασικές ανθρακικές ενώσεις αδιάλυτες στο νερό.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

πυριτικού οξέος (που γίνεται με διήθηση), εκτελείται η ανάλυση στο διήθημα, όπως έχει ήδη περιγραφεί (παράγρ. 16.2).

Σημείωση. Κατά τις διαλυτοποιήσεις γενικά είναι περιττή η ανίχνευση των ιόντων των αντιδραστηρίων διαλυτοποιήσεως, η οποία βεβαίως θα είναι πάντα θετική. Για την ανίχνευσή τους σε ένα υλικό γίνεται η διαλυτοποίησή του με άλλο αντιδραστήριο.

γ) Διαλυτοποίηση οξειδίων που είναι αδιάλυτα σε οξέα.

Από τα οξείδια αυτά το οξείδιο του αργιλίου, Al_2O_3 και όλα τα ορυκτά, των οποίων αυτό αποτελεί βασικό συστατικό (ο βωξίτης κλπ.)[1], διαλυτοποιούνται ως εξής: Συντήκομε 0,3 ως 0,5 g σκόνη απ' αυτά, μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα ή πορσελάνη, με όξινο θειικό κάλιο εξαπλάσιου ως οκταπλάσιου βάρους, $KHSO_4$ (ή και πυροθειικό κάλιο, $K_2S_2O_7$, το οποίο δρα ακριβώς κατά τον ίδιο τρόπο).

Κατά τη σύντηξη αυτών σχηματίζεται από το οξείδιο του αργιλίου διαλυτό θειικό αργίλιο κατά την αντίδραση:

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Το μίγμα λειώνει εύκολα όταν θερμανθεί με μικρή οξειδωτική φλόγα Bunsen σε όσο γίνεται πιο μικρή θερμοκρασία. Η σιγανή αυτή θέρμανση παρατείνεται, έως ότου το ρευστό τήγμα στο χωνευτήριο καταστεί τελείως διαυγές. Όταν ψυχθεί τελείως διαλύομε το τήγμα θερμαίνοντάς το μαζύ με 50 ως 100 m*l* αραιό θειικό οξύ (2N) και κατεργαζόμαστε το περιεχόμενο του χωνευτηρίου με τον ίδιο τρόπο όπως στην περίπτωση της διαλυτοποιήσεως των πυριτικών ενώσεων [παράγρ. 18.3(β)]. Αν μετά τη διάλυση του τήγματος στο οξύ παρατηρηθεί λευκό ίζημα, που οφείλεται σε προσμίξεις πυριτικού οξέος, το διηθούμε και στο διήθημα εκτελούμε την ανάλυση για την ανίχνευση των ιόντων (παράγρ. 16.2).

Σημείωση 1. Η ανίχνευση του οξειδίου του αργιλίου και των ενώσεών του γίνεται με σύντηξη ελάχιστου μέρους σκόνης αυτού μαζύ με μικρή ποσότητα σόδας και σταγόνες διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου, οπότε σχηματίζεται το κυανό του Thenard (πίνακας 16.5.5 και 16.5.6 σημ. 4).

Σημείωση 2. Αντίθετα από τη σύντηξη με σόδα ή σόδα και νίτρο, όπου επικρατεί το αλκαλικό περιβάλλον (λόγω της σόδας), η σύντηξη με όξινο θειικό κάλιο ή πυροθειικό κάλιο δημιουργεί περιβάλλον όξινο λόγω του τριοξειδίου του θείου, SO_3, ανυδρίτη του θειικού οξέος που εκλύεται.

$$2KHSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O + SO_3\uparrow \quad \text{καί} \quad K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3\uparrow$$

Στο όξινο αυτό περιβάλλον το πυριτικό οξύ που τυχόν περιέχεται ως πρόσμιξη δεν διαλύεται (αντίθετα από την αλκαλική σύντηξη), αλλά αποβάλλεται καθαρό ως λευκό ίζημα και γιαυτό το τήγμα αυτής της συντήξεως δεν είναι διαυγές.

---

1. Επίσης και το οξείδιο του τιτανίου, TiO_2, καθώς και τα πυρωμένα οξείδια σιδήρου, κοβαλτίου και νικελίου, τα οποία δεν διαλύονται σε οξέα, διαλυτοποιούνται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο.

Σημείωση 3. Το οξείδιο του χρωμίου Cr_2O_3, και το ορυκτό χρωμίτης, $FeO.Cr_2O_3$, τα οποία ανιχνεύονται πυροχημικώς [παράγρ. 17.4(β)], διαλυτοποιούνται με σύντηξη μαζύ με σόδα και νίτρο μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα (ή και νικέλιο), οπότε το οξείδιο του χρωμίου οξειδώνεται από το νίτρο, KNO_3, προς χρωμικό νάτριο, Na_2CrO_4, διαλυτό στο νερό κατά την αντίδραση (διαλυτοποιήσεως του χρωμίτη).

$$2FeO.Cr_2O_3 + 7KNO_3 + 4Na_2CO_3 \rightarrow 4Na_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 7KNO_2 + 4CO_2$$

Η όλη τεχνική και διαδικασία της συντήξεως ακολουθεί τον τρόπο διαλυτοποιήσεως των πυριτικών ενώσεων, με την παρατήρηση ότι στο τελικό διάλυμα δεν αναμένεται ανίχνευση κατιόντων χρωμίου Cr^{3+}, αλλά των χρωμικών ανιόντων, τα οποία μετά την οξίνιση μετατρέπονται σε διχρωμικά άνιόντα $Cr_2O_7^{2-}$.

Σημείωση 4. Το διοξείδιο του κασσιτέρου, SnO_2, και το αντίστοιχο ορυκτό, ο κασσιτερίτης, διαλυτοποιούνται με σύντηξη μαζύ με σόδα και θείο, οπότε σχηματίζεται διαλυτό θειοκασσιτερικό νάτριο. Το τήγμα υφίστανται κατεργσία με θερμό νερό και κατόπιν διηθείται. Το διήθημα το αναλύομε για τα κατιόντα του Β' μέρους, 2ης ομάδας (πίνακας 16.5.4), ενώ το ίζημα διαλύομε σε αραιό νιτρικό οξύ και το υποβάλλομε σε κανονική πορεία αναλύσεως.

δ) Διαλυτοποίηση άλλων αδιαλύτων ενώσεων.

Το θειικό βάριο, $BaSO_4$, και το αντίστοιχο ορυκτό, η βαρυτίνη ή βαρυτίτης, διαλυτοποιείται[1] με σύντηξη μαζύ με σόδα μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως οι πυριτικές ενώσεις [παράγρ. 18.3(β)]. Με μόνη διαφορά ότι μετά την κατεργασία του τήγματος με θερμό νερό ***και πριν από την οξίνιση*** το προϊόν της συντήξεως το διηθούμε και το μεν ίζημα το διαλύομε χωριστά σε υδροχλωρικό οξύ (2N), και ανιχνεύομε τα κατιόντα στο διάλυμα, το δε διήθημα αφού το οξινίσομε το χρησιμοποιούμε για την ανίχνευση των ανιόντων.

Οι αλογονούχες ενώσεις του αργύρου διαλυτοποιούνται με θέρμανση μαζύ με αραιό θειικό οξύ όπου έχομε τοποθετήσει και ράβδο από ψευδάργυρο, οπότε και ανάγονται προς μεταλλικό άργυρο κατά την αντίδραση:

$$2AgCl + H_2SO_4 + Zn \rightarrow 2Ag + ZnSO_4 + 2HCl.$$

Αφού αφαιρέσομε τη ράβδο που δεν διαλύθηκε διηθούμε το προϊόν και στο διήθημα ανιχνεύομε τα ανιόντα, ενώ το ίζημα το διαλύομε σε νιτρικό οξύ αραιό (2N) και στο διάλυμα που δημιουργείται ανιχνεύομε τα κατιόντα εκτός από τον ψευδάργυρο που προσθέσαμε.

Οι κυανούχοι ενώσεις που δεν διαλύονται στα οξέα καθώς και οι φθοριοπυριτικές[2] διαλυτοποιούνται σε απαγωγό που λειτουργεί καλά θερμαίνοντάς τες μαζύ με πυκνό θειικό οξύ (ε.β. 1,84) μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα. Έτσι διασπώνται οι αδιάλυτες ενώσεις και σχηματίζονται αφ' ενός μεν θειικά άλατα, αφ' ετέρου δε εκλύονται τα αντίστοιχα οξέα και ενώσεις πτητικές, οι οποίες με τη θέρμανση απομακρύνονται, όπως φαίνεται από τις εξής αντιδράσεις:

$$2AgCN + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + 2HCN\uparrow$$

$$BaSiF_6 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + SiF_4 + H_2F_2\uparrow.$$

---

1. Με τον ίδιο τρόπο διαλυτοποιούνται και οι λοιπές αδιάλυτες θειικές ενώσεις.
2. Με τον ίδιο τρόπο διαλυτοποιούνται και οι φθοριούχες ενώσεις, παρόλο ότι διαλύονται σε οξέα, γιατί έτσι εκδιώκεται από το διάλυμα το υδροφθόριο, το οπαίο ως γνωστό προσβάλλει το γυαλί των χημικών οργάνων (παράγρ. 2.2)

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

Το αδιάλυτο θειικό βάριο, που σχηματίζεται στην τελευταία περίπτωση, διαλυτοποιείται όπως περιγράφεται στην παράγραφο 18.3(δ).

Τέλος το ανθρακοπυρίτιο, SiC, και οι λοιπές πυριτιούχες ενώσεις ορισμένων μετάλλων διαλυτοποιούνται με σύντηξη μαζύ με υδροξείδιο του καλίου ή νατρίου σε χωνευτήριο από άργυρο, οπότε σχηματίζονται ενώσεις διαλυτές στο νερό κατά την αντίδραση:

$$SiC + 4KOH + 2H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + K_2CO_3 + 4H_2\uparrow.$$

18.4 Διαλυτοποίηση μετάλλων και κραμάτων.

Κατά κανόνα, η διαλυτοποίηση των μετάλλων και των κραμάτων επιτυγχάνεται με την επίδραση οξέων.

Παρακάτω αναφέρεται χωριστά η επίδραση καθενός από τα κυριότερα οξέα στα μέταλλα και κράματα.

α) Επίδραση οξέων στα μέταλλα.

1. Υδροχλωρικού οξέος:

Επειδή το υδροχλωρικό οξύ δρα στα μέταλλα με τα κατιόντα υδρογόνου, H^+, τα οποία περιέχει, διαλύει όλα τα μέταλλα, τα οποία βρίσκονται προς τα αριστερά του υδρογόνου στην ηλεκτροχημική σειρά των κατιόντων (πίνακας 18.4.1) ενώ συγχρόνως εκλύεται υδρογόνο και σχηματίζονται αντίστοιχα χλωριούχα άλατα. Αντιθέτως, δεν διαλύει τα μέταλλα που βρίσκονται προς τα δεξιά του υδρογόνου. Επειδή κατά τη διάλυση εκλύεται υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι» σώμα κατεξοχή αναγωγικό, τα μεταλλοκατιόντα, τα οποία σχηματίζονται κατ' αυτή έχουν τη μικρότερη δυνατή οξειδωτική βαθμίδα (σθένος).

$$\Pi.\chi.\ Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 18.4.1.
Ηλεκτροχημική 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. Θειικού οξέος:

Το οξύ αυτό, όταν είναι αραιό, δρα στα μέταλλα με τα κατιόντα του υδρογόνου και επομένως συμπεριφέρεται όπως το υδροχλωρικό οξύ (βλ. παραπάνω)· εκτός βέβαια από την επίδρασή του στο μόλυβδο, ο οποίος δεν διαλύεται, γιατί ο θειικός μόλυβδος που σχηματίζεται στην επιφάνεια, επειδή είναι αδιάλυτος, προστατεύει το μέταλλο από μεγαλύτερη προσβολή από το οξύ. Όταν όμως είναι πυκνό διαλύει με βρασμό ακόμη και το χαλκό, τον άργυρο, τον υδράργυρο, και το αντιμόνιο ενώ συγχρόνως εκλύεται διοξείδιο του θείου SO_2. Αυτό εξηγείται, γιατί στην περίπτωση αυτή οξειδώνει στην αρχή τα μέταλλα και τα οξείδιά τους που σχηματίζονται ενδιαμέσως, αντίθετα από τα ίδια τα μέταλλα, διαλύονται στην περίσσεια του οξέος

και σχηματίζουν θειικά άλατα, όπως π.χ.

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow$$

Παρατήρηση ενδιαφέρουσα για την ποσοτική ανάλυση κραμάτων: ο κασσίτερος διαλυόμενος στο πυκνό θειικό οξύ εν θερμώ σχηματίζει $Sn(SO_4)_2$, και το αντιμόνιο με τις ίδιες συνθήκες $Sb_2(SO_4)_3$. Επίσης ο μόλυβδος διαλύεται με τις ίδιες συνθήκες και σχηματίζει όξινο θειικό άλας $Pb(HSO_4)_2$, το οποίο με αραίωση σχηματίζει αδιάλυτο λευκό ίζημα από $PbSO_4$.

3. Νιτρικού οξέος:

Το οξύ αυτό, το οποίο είναι έντονο οξειδωτικό σώμα, προσβάλλει όλα τα μέταλλα, πλην των ευγενών και σχηματίζει αντίστοιχα νιτρικά άλατα, εκτός από τον κασσίτερο, αντιμόνιο, και αρσενικό, τα οποία όταν οξειδωθούν σχηματίζουν αντίστοιχα αδιάλυτο λευκό μετακασσιτερικό οξύ, H_2SnO_3, αδιάλυτο λευκό μετααντιμονικό οξύ, $HSbO_3$, και διαλυτό αρσενικό οξύ, H_3AsO_4. Η επίδραση του νιτρικού οξέος στα μέταλλα συνοδεύεται συνήθως με έκλυση νιτρωδών ατμών (NO ή NO_2).

Σημείωση. Ορισμένα μέταλλα, όπως το χρώμιο, ο σίδηρος και το αργίλιο, όταν είναι καθαρά, δεν προσβάλλονται από το πυκνό νιτρικό οξύ, γιατί καθίστανται παθητικά (βλ. Χημεία).

β) Προδοκιμασία και διαλυτοποίηση μετάλλων και κραμάτων.

Η προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως των μετάλλων και των κραμάτων γίνεται, κατά το γενικό τρόπο [παράγρ. 18.1(β)], μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα· φυσικά παραλείπομε την προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως σε νερό. Συνηθέστερα όμως χρησιμοποιείται ως διαλυτικό μέσο το νιτρικό οξύ και ιδίως το πυκνό, γιατί, όπως αναφέραμε, προσβάλλει και διαλύει όλα σχεδόν τα μέταλλα. Αν όμως, η διαλυτοποίηση δεν επιτευχθεί πλήρως, η εργασία γίνεται ως εξής:

Αν κατά την επίδραση πυκνού νιτρικού οξέος απομείνει αδιάλυτο υπόλειμμα, τότε θα συμβαίνει ένα από τα εξής δύο:

α) Αν έχει ***μεταλλική υφή,*** μπορεί να αποτελείται από χρυσό, Au, λευκόχρυσο (πλατίνα), Pt, ή και βόριο, B. Απ' αυτά ο χρυσός και η πλατίνα διαλύονται σε βασιλικό νερό ενώ το βόριο, το οποίο είναι αδιάλυτο σ' αυτό, διαλυτοποιείται με σύντηξη μαζύ με υδροξείδιο του νατρίου.

β) ***Αν αποτελείται από λευκό ίζημα,*** μπορεί αυτό να οφείλεται σε μετακασσιτερικό ή μετααντιμονικό οξύ (ή και στα δύο), τα οποία είναι προϊόντα της επιδράσεως του πυκνού νιτρικού οξέος σε κασσίτερο ή αντιμόνιο αντίστοιχα. Τότε το λευκό ίζημα διαλυτοποιείται με σύντηξη μαζύ με σόδα και θείο [παράγρ. 18.3(γ), σημ. 4].

Κατά την ανάλυση κραμάτων και ιδίως χαλύβων πρέπει να λαμβάνομε υπόψη ότι εκτός από τα μέταλλα υπεισέρχονται ως συστατικά των κραμάτων, σε μικρά ή πολύ μικρά ποσοστά, και ορισμένα στερεά αμέταλλα στοιχεία, όπως ο άνθρακας C, το πυρίτιο, Si, ο φωσφόρος, P, και το θείο S.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΝΑΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ποσοτική ανάλυση περιλαμβάνει τους τρόπους, με τους οποίους μπορούμε να καθορίσομε την περιεκτικότητα των συστατικών ενός υλικού.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον ποσοτικό προσδιορισμό κάθε συστατικού. Η επιλογή όμως της κατάλληλης για κάθε περίπτωση εξαρτάται από πολλσύς σχετικά παράγοντες. Τέτοιοι παράγοντες είναι: η περιεκτικότητα του υλικού ως προς το συστατικό που θέλομε να προσδιορίσομε (δηλαδή αν το συστατικό αυτό βρίσκεται σε μεγάλη ή μικρή αναλογία σε ένα υλικό ή ακόμη και σε ελάχιστο ποσοστό)· η χημική σύσταση του υπόλοιπου μέρους του υλικού· η ακρίβεια της μεθόδου· ο χρόνος που χρειαζόμαστε για κάθε μέθοδο· τα όργανα και οι συσκευές που διαθέτομε κλπ.

Η περιεκτικότητα των διαφόρων συστατικών κατά τις χημικές αναλύσεις εκφράζεται συνήθως επί τοις εκατό (%) κατά βάρος του εξεταζόμενου υλικού. Όταν η περιεκτικότητα είναι πολύ μικρότερη από 1% τα αποτελέσματα εκφράζονται επί τοις χιλίοις (‰) και όταν είναι ακόμη μικρότερη, σε μέρη ανά εκατομμύριο, τα οποία συμβολίζονται με το p.p.m. (parts per million). Π.χ. περιεκτικότητα 35 p.p.m. ενός συστατικού σημαίνει ότι σε ένα εκατομμύριο μερών βάρους (π.χ. g) του υλικού περιέχονται 35 g του συστατικού. Στα διαλύματα, και ιδίως τα αραιά, η περιεκτικότητα εκφράζεται συνήθως σε βάρος περιεχόμενου συστατικού κατ' όγκο διαλύματος, δηλαδή g, ανά λίτρο ή και mg ανά λίτρο (παράγρ. 9.1).

Τα συστατικά που προσδιορίζονται από τη χημική ανάλυση στα αποτελέσματα εκφράζονται:

α) Ως πλήρεις ενώσεις ή στοιχεία, αν περιέχονται με τη μορφή αυτή στο εξεταζόμενο υλικό, π.χ. σε διάλυμα ζαχάρου το αποτέλεσμα εκφράζεται σε ζάχαρο ‰, ενώ στην περίπτωση κραμάτων εκφράζεται με τα περιεχόμενα στοιχεία· π.χ. του ορείχαλκου εκφράζεται σε χαλκό, Cu % και ψευδάργυρο Zn %.

β) Ως στοιχεία, όταν πρόκειται για ενώσεις μετάλλων και αμετάλλων, π.χ. στο γαληνίτη, ορυκτό με βάση το θειούχο μόλυβδο, PbS, εκφράζεται σε Pb % και S %.

γ) Ως οξείδια μετάλλων και οξείδια αμετάλλων, όταν πρόκειται για ενώσεις (αλάτων) οξυγονούχων, π.χ. στο δολομίτη, ορυτκό με βάση το ανθρακικό ασβέστιο και ανθρακικό μαγνήσιο $CaCO_3.MgCO_3$ τα αποτελέσματα εκφράζονται σε οξείδιο του ασβεστίου CaO % οξείδιο του μαγνησίου MgO % και διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 %.

Η ακρίβεια των προσδιορισμών, η οποία επιτυγχάνεται κατά τις ποσοτικές αναλύσεις, δεν είναι πάντοτε η ίδια για όλα τα συστατικά· επίσης είναι διαφορετική

ακόμη και για το ίδιο συστατικό, όταν ο προσδιορισμός γίνεται με διαφορετικές μεθόδους. Η ακρίβεια των προσδιορισμών γενικώς εξαρτάται και από την περιεκτικότητα των συστατικών και από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται. Συνήθως, χωρίς αυτό να είναι απόλυτο, μέθοδοι που υστερούν σε ταχύτητα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ακρίβεια προσδιορισμού από άλλες μεθόδους πιο γρήγορες. Πρέπει να σημειωθεί ότι το σφάλμα ενός προσδιορισμού, δηλαδή η απόκλιση της προσδιοριζόμενης περιεκτικότητας απο τη σωστή τιμή της οφείλεται σε αίτια που προέρχονται από δύο πηγές. Η μία πηγή σφαλμάτων είναι αναπόφευκτη γιατί εξαρτάται από συνθήκες που δεν μπορούμε να ρυθμίσομε, όπως είναι η έστω και ελάχιστη διαλυτότητα των ιζημάτων, η ακρίβεια ζυγίσεως των σωμάτων, καθώς επίσης η ακρίβεια με την οποία γίνεται ο καθορισμός του όγκου των διαλυμάτων και διάφορα άλλα ανάλογα αίτια. Η άλλη πηγή σφαλμάτων οφείλεται σε αίτια, τα οποία αφορούν αυτόν που εκτελεί τη χημική ανάλυση, χωρίς να περιλαμβάνομε όσα οφείλονται σε κακή εκτέλεση της αναλύσεως. Έτσι π.χ. δύο διάφορα πρόσωπα είναι δυνατόν να θεωρήσουν διαφορετικό το τέλος μιας μετρήσεως, η οποία αναγνωρίζεται από τη μεταβολή του χρώματος ενός διαλύματος, γιατί η μεταβολή αυτή του χρώματος είναι δυνατόν να εμφανίζεται διαφορετική σε κάθε παρατηρητή. Πάντως τα σφάλματα της δεύτερης πηγής είναι δυνατόν να περιορισθούν στο ελάχιστο με τους κατάλληλους κάθε φορά τρόπους.

Η ακρίβεια ενός προσδιορισμού καθορίζεται από το σφάλμα του προσδιορισμού, το οποίο εκφράζεται με την απόκλιση του αποτελέσματος της αναλύσεως από την πραγματική περιεκτικότητα του συστατικού. Έτσι, αν η πραγματική περιεκτικότητα ενός συστατικού είναι α %, ενώ από την ανάλυση βρεθεί β %, η διαφορά (α-β) % δείχνει το ***απόλυτο σφάλμα*** του προσδιορισμού. Μερικές φορές αναφέρεται και το ***σχετικό σφάλμα,*** το οποίο είναι ***υπολογισμένο σε 100 μέρη του προσδιοριζόμενου συστατικού,***

$$\text{δηλαδή ισούται με } \frac{(\alpha-\beta)}{\alpha} \cdot 100.$$

Έτσι αν η πραγματική περιεκτικότητα ενός συστατικού είναι 10 % και βρεθεί από τη μέτρηση ότι είναι 9,80 %, το απόλυτο σφάλμα της μετρήσεως είναι 10,00 — 9,80 = 0,20 % και το σχετικό σφάλμα

$$\frac{10{,}00 - 9{,}80}{10{,}00} \times 100 = 2\ \%.$$

Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε 100 μέρη βάρους του προσδιοριζόμενου συστατικού ο προσδιορισμός του γίνεται με σφάλμα 2 μερών βάρους.

Η εύρεση του σφάλματος μιας μεθόδου προσδιορισμού γίνεται με την επανάληψη πολλές φορές της αναλύσεως με την ίδια μέθοδο και σύγκριση των αποτελεσμάτων προς την πραγματική τιμή της περιεκτικότητας. Έτσι με τη σύγκριση αυτή καθορίζεται η μέγιστη δυνατή διακύμανση από την πραγματική τιμή. Αν η διακύμανση αυτή είναι πάνω από την πραγματική τιμή παριστάνεται ως θετική και συμβολίζεται με το + (συν), αν όμως είναι κατώτερη παριστάνεται ως αρνητική και συμβολίζεται με το — (πλην). Π.χ. απόλυτο σφάλμα ± 0,15 % σημαίνει ότι οι προσδιοριζόμενες τιμές μπορεί να είναι το πολύ ανώτερες ή κατώτερες από την απόλυτη τιμή της πραγματικής περιεκτικότητας κατά 0,15 %.

Ανάλογα με το βασικό τρόπο, με τον οποίο προσδιορίζονται τα συστατικά ενός σώματος με την ποσοτική ανάλυση, διακρίνομε τις μεθόδους κυρίως στις εξής

μεγάλες κατηγορίες:

1) Στους σταθμικούς προσδιορισμούς.

2) Στους ογκομετρικούς προσδιορισμούς.

3) Σε προσδιορισμούς της χημικής συστάσεως που βασίζονται σε φυσικές μεθόδους.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τις ποσοτικές αναλύσεις πρέπει να είναι απολύτως καθαρά.

Στο εμπόριο υπάρχουν τριών κατηγοριών αντιδραστήρια από απόψεως καθαρότητας:

1) Τα απλώς καθαρά, τα οποία είναι και τα φθηνότερα.

2) Τα φαρμακευτικώς καθαρά, καθαρότερα από τα προηγούμενα, γιατί η περιεκτικότητά τους σε προσμείξεις δεν πρέπει να υπερβαίνει ορισμένα όρια, τα οποία καθορίζει η χρήση τους για φαρμακευτικούς σκοπούς.

3) Τα αντιδραστήρια για αναλύσεις, τα οποία είναι και τα καθαρότερα και ακριβότερα από όλα και ***είναι κατάλληλα για τις ποσοτικές αναλύσεις.***

Κάθε φιάλη των αντιδραστηρίων αυτών φέρει τα διακριτικά «p.a», αρχικά των λέξεων, ή ολόκληρες τις λέξεις Pro Analysi, ή και «AR», αρχικά των λέξεων Analytical Reagent, ακόμη δε και πλήρη πίνακα της ποσοτικής περιεκτικότητας όλων των προσμείξεων του αντιδραστηρίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ

ΣΤΑΘΜΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

20.1 Γενικά.

Στους σταθμικούς προσδιορισμούς κατατάσσονται οι μέθοδοι αναλύσεως, στις οποίες τα συστατικά των εξεταζομένων σωμάτων προσδιορίζονται στο τελικό στάδιο της αναλύσεως με ζύγισμα.

Σε γενικές γραμμές σε ένα σταθμικό προσδιορισμό γίνονται οι εξής διεργασίες: καταβύθιση ενός συστατικού από ένα διάλυμα με τη μορφή αδιάλυτου ιζήματος· απομάκρυνση του ιζήματος από τα υπόλοιπα ιόντα του διαλύματος με διήθηση· μετατροπή του ιζήματος σε σταθερή ένωση, αν δεν είναι, και τέλος το ζύγισμα αυτής. Από τη χημική σύσταση της ενώσεως που ζυγίζομε και από το βάρος της υπολογίζομε το προσδιοριζόμενο συστατικό. Επίσης σταθμικοί είναι και μερικοί άλλοι προσδιορισμοί που βασίζονται μόνο σε μεταβολή του βάρους των υλικών, μετά από ορισμένες κατεργασίες, όπως π.χ. είναι η ξήρανση, η πύρωση κ.ά.

Γιαυτό πριν εφαρμόσομε τις διεργασίες αυτές για να αναλύσομε ένα υλικό στερεό, πρέπει πρώτα να το διαλύσομε. Η διάλυση γίνεται με τα ίδια μέσα όπως και στην ποιοτική ανάλυση (παράγρ. 18.1 και 18.2), παίρνοντας όμως όλες τις απαραίτητες προφυλάξεις για να αποφύγομε σφάλματα από απώλειες ή και από ατελή διαλυτοποίηση.

Για να χρησιμοποιήσομε ένα αντιδραστήριο για την καταβύθιση ενός συστατικού πρέπει να είμεθα βέβαιοι ότι με το αντιδραστήριο αυτό κανένα άλλο από τα συστατικά του διαλύματος δεν καταβυθίζεται. Επομένως για να διαλέξομε την κατάλληλη μέθοδο τόσο στους σταθμικούς προσδιορισμούς όσο και γενικότερα σε όλες τις ποσοτικές αναλύσεις είναι ***αναγκαίο να γνωρίζομε την ακριβή ποιοτική*** σύσταση του εξεταζόμενου υλικού· βάσει της συστάσεως καθορίζομε τον τρόπο της προετοιμασίας του διαλύματος για την καταβύθιση και τον προσδιορισμό του συστατικού. Π.χ. απομακρύνομε ορισμένα συστατικά, τα οποία παρεμποδίζουν την καταβύθιση του συστατικού ή καταβυθίζονται μαζί του.

Ώστε πριν από την ποσοτική ανάλυση ενός υλικού πρέπει να προηγηθεί απαραιτήτως η ποιοτική ανάλυσή του. Επειδή όμως τα περισσότερα από τα συνήθη υλικά έχουν γνωστή ποιοτική σύσταση, ενώ διαφέρει η περιεκτικότητά τους, ο τρόπος του ποσοτικού προσδιορισμού των συστατικών τους περιγράφεται στα διάφορα βιβλία χημικής αναλύσεως, με σχετικές λεπτομέρειες, όπως π.χ. για τη χημική ανάλυση τσιμέντου, διαφόρων κραμάτων, μεταλλευμάτων, λιπασμάτων, τροφίμων, καυσίμων, λιπαντικών κ.ά.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

Στο βιβλίο αυτό θα περιγράψομε από τους σταθμικούς προσδιορισμούς και από τις υπόλοιπες μεθόδους προσδιορισμού λεπτομερώς χαρακτηριστικά παραδείγματα. Τα παραδείγματα θα είναι τέτοια ώστε να καλύπτουν όλους τους χειρισμούς, τους οποίους είναι δυνατόν να συναντήσει κανείς κατά την εφαρμογή των μεθόδων της ποσοτικής αναλύσεως. Στην περίπτωση των σταθμικών προσδιορισμών θα εξετάσομε πρώτα τους πιο εύκολους από την άποψη χειρισμών, όπως είναι ο προσδιορισμός της υγρασίας ενός υλικού ή και ο προσδιορισμός ορισμένων ιόντων σε καθαρά διαλύματά τους. Έτσι με την εκμάθηση και εξάσκηση στους χειρισμούς αυτούς μπορεί ο ασκούμενος να εφαρμόσει οποιαδήποτε μέθοδο αναλύσεως υλικού που αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία στο τέλος του βιβλίου.

20.2 Σταθμικοί προσδιορισμοί που βασίζονται σε διαφορά βάρους.

Για τη σωστή εκτέλεση των προσδιορισμών αυτών πρέπει ο ασκούμενος να έχει υπ' όψη του όλα όσα αναφέρονται λεπτομερώς στα προηγούμενα Κεφάλαια, για το ζύγισμα και τους αναλυτικούς ζυγούς (Κεφάλ. 5), για τη ξήρανση (Κεφάλ. 8), τη θέρμανση, πύρωση (Κεφάλ. 6). Ειδικότερα στην ποσοτική ανάλυση, όπου αναφέρεται ότι ένα σώμα ζυγίζεται ακριβώς σημαίνει ότι ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια ± 0,0001 g.

α) Προσδιορισμός υγρασίας στερεών υλικών.

Αρχή: Ορισμένο βάρος στερεού υλικού το ξηραίνομε σε 105° C έως 110° C και προσδιορίζομε την ελάττωση του βάρους του κατά την ξήρανση, η οποία οφείλεται στην εξάτμιση της υγρασίας (παράγρ. 8.1) του υλικού (με την προϋπόθεση ότι με τη θέρμανση το υλικό, πλην της ξηράνσεως, δεν παθαίνει καμιά άλλη αλλοίωση).

Εκτέλεση: Ξηραίνομε ένα φιαλίδιο ζυγίσεως (σχ. 2.1ιβ) τοποθετώντας το ανοικτό επί 1 ώρα περίπου μέσα σε πυριατήριο σε θερμοκρασία 105° C έως 110° C, και ύστερα το αφήνομε σ' ένα ξηραντήρα να ψυχθεί. Κατόπιν ζυγίζομε το φιαλίδιο στον αναλυτικό ζυγό επακριβώς, στην αρχή άδειο και ύστερα αφού τοποθετήσομε σ' αυτό 1 έως 5 g του υλικού. Από τη διαφορά των δύο ζυγισμένων βρίσκομε το ακριβές βάρος του υλικού έστω δε α g. Κατόπιν τοποθετούμε το φιαλίδιο ανοικτό πάλι, μέσα στο πυριατήριο σε θερμοκρασία 105° C έως 110° C, όπου το αφήνομε, μέχρι να εξατμισθεί τελείως η υγρασία του υλικού. Μετά την ξήρανση μεταφέρομε το φιαλίδιο από το πυριατήριο στον ξηραντήρα, το πωματίζομε και μετά την ψύξη το ξαναζυγίζομε. Η διαφορά του βάρους του φιαλιδίου ζυγίσεως μαζί με το υλικό μετά την ξήρανση από το βάρος του φιαλιδίου μαζί με το υλικό πριν από την ξήρανση (αφού την εκφράσομε επί τοις εκατό του αρχικού υλικού) είναι η ζητούμενη % υγρασία αυτού, δηλαδή: αν το βάρος του φιαλιδίου μαζί με το υλικό πριν από την ξήρανση είναι β g και μετά την ξήρανση είναι γ g, τότε:

$$\text{Υγρασία υλικού} = \frac{\beta - \gamma}{\alpha} \cdot 100\%.$$

Σημείωση 1. Αν αφήσομε το υλικό στο πυριατήριο επί 2 ώρες σε 105° C έως 110° C είναι συνήθως αρκετό για να ξηραθεί εντελώς. Για υλικά όμως, από τα οποία δύσκολα εξατμίζεται η υγρασία, η ξήρανση στο πυριατήριο, η ψύξη και το ζύγισμα του φιαλιδίου επαναλαμβάνεται μέχρι να βρούμε σταθερό βάρος, δηλαδή μέχρι δύο διαδοχικά ζυγίσματα του υλικού να παρουσιάζουν το ίδιο βάρος (ή ελάχιστη διαφορά μεταξύ τους που να μην υπερβαίνει το 0,0004 g).

β) Προσδιορισμός απωλείας με πύρωση[1] στερεών υλικών.

Αρχή: Ορισμένο βάρος από το εξεταζόμενο υλικό, το ξηραίνομε πρώτα σε 105° C έως 110° C για να απομακρυνθεί η υγρασία (γιατί διαφορετικά στην απώλεια που θα βρούμε με την πύρωση θα περιλαμβάνεται και η υγρασία). Κατόπιν το θερμαίνομε στην αρχή σιγανά, στη συνέχεια το πυρώνομε σε καμίνι (περίπου 1100° C), και προσδιορίζομε την ελάττωση του βάρους του κατά την πύρωση.

Εκτέλεση: Πυρώνομε πρώτα σε καυστήρα Teclu (σχ. 6.2γ) ένα χωνευτήριο πορσελάνης και όταν ψυχθεί το ζυγίζομε ακριβώς. Κατόπιν βάζομε μέσα 0,5 έως 1 g (έστω α g) από το υλικό που θέλομε να εξετάσομε και το ζυγίζομε επακριβώς. Το υλικό αυτό το έχομε ξηράνει προηγουμένως μέσα σε πυριατήριο σε 105° C έως 110° C. Θερμαίνομε το χωνευτήριο στην αρχή σιγανά με μικρή οξειδωτική φλόγα Bunsen την οποία όμως μεγαλώνομε σιγά-σιγά ώστε η αύξηση της θερμοκρασίας να γίνεται σιγά-σιγά και ομαλά. Αυτό είναι απαραίτητο, γιατί αν η θέρμανση γίνει απότομα σε ψηλή θερμοκρασία θα έχομε απώλειες από τα τυχόν τινάγματα του υλικού. Αφού το αφήσομε 10′ έως 15′ σε πλήρη οξειδωτική φλόγα· μεταφέρομε το χωνευτήριο σε καμίνι ηλεκτρικό, όπου το αφήνομε σε θερμοκρασία περίπου 1050° C έως 1100° C ½ τουλάχιστο ώρα. Το μεταφέρομε κατόπιν σε ξηραντήρα, το αφήνομε να ψυχθεί και μετά το ζυγίζομε.

Η διαφορά του βάρους του χωνευτηρίου μαζί με το υλικό μετά την πύρωση, από το βάρος πριν από την πύρωση, αφού αναχθεί επί τοις εκατό το βάρος της ουσίας (των α g) παρέχει την απώλεια που οφείλεται στην πύρωση: π.χ. αν το βάρος του χωνευτηρίου μαζί με το υλικό πριν από την πύρωση είναι β g και μετά την πύρωση είναι γ g τότε:

$$\text{απώλεια του υλικού με την πύρωση} = \frac{\beta-\gamma}{\alpha}\ .100\%.$$

Σημείωση 1. Επειδή η ανάπτυξη της μέγιστης θερμοκρασίας στα ηλεκτρικά καμίνια απαιτεί περίπου ¾ της ώρας, και κατά το διάστημα αυτό η θερμοκρασία τους ανέρχεται πολύ ομαλά και αργά, είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η απώλεια αν τοποθετήσομε το χωνευτήριο μαζί με το υλικό που ξηράναμε χωρίς προθέρμανση σε ψυχρό ηλεκτρικό καμίνι, το οποίο κατόπιν το

---

1. Οι αλλοιώσεις των σωμάτων κατά την πύρωση έχουν περιγραφεί λεπτομερώς στην παράγραφο 6.5.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

συνδέομε με το ηλεκτρικό ρεύμα. Βεβαίως παραμένει τότε το χωνευτήριο μέσα στο καμίνι τουλάχιστον επί ¾ + ½ = 1¼ ώρα.

Σημείωση 2. Υλικά, που δύσκολα τα επηρεάζει η θερμοκρασία κατά την πύρωση πρέπει να πυρώνονται και να ζυγίζονται μετά την ψύξη επανειλημμένα μέχρι να βρούμε σταθερό βάρος [παράγρ. 20.2(α), σημ. 1].

Σημείωση 3. Με ανάλογο τρόπο, όχι όμως με πύρωση, αλλά με θέρμανση σε χαμηλότερη θερμοκρασία προσδιορίζομε και το κρυσταλλικό νερό ενύδρων ενώσεων. Η κατάλληλη θερμοκρασία είναι καθορισμένη για κάθε σώμα ανάλογα με το σημείο, στο οποίο διασπάται η ένυδρη ένωση, και εξατμίζεται το κρυσταλλικό νερό.

20.3 Σταθμικοί προσδιορισμοί με καταβύθιση.

α) Γενικές αρχές.

Όπως αναφέραμε (παράγρ. 10.1) με τον τρόπο αυτό μπορούμε να αποχωρίσομε από ένα διάλυμα ένα ιόν καταβυθίζοντάς το σαν αδιάλυτη ένωση. Αυτό το επιτυγχάνομε προσθέτοντας σε μικρή περίσσεια το κατάλληλο σε κάθε περίπτωση αντιδραστήριο.

Το ίζημα που σχηματίζεται το διηθούμε, το πλένομε και συνήθως το πυρώνομε οπότε μεταβάλλεται, αν δεν έχει γίνει ήδη κατά την καταβύθιση, σε σταθερή ένωση, η οποία τέλος ζυγίζεται.

Πρέπει να σημειωθεί ότι συνήθης είναι η περίπτωση προσδιορισμού μίγματος ιόντων στο διάλυμα. Τότε αφού διηθήσομε το ίζημα ενός ιόντος που έχει καταβυθισθεί με τον παραπάνω τρόπο, καταβυθίζομε στο διήθημα που δημιουργήθηκε και άλλο ιόν με άλλο αντιδραστήριο. Μετά τη διήθηση και του νέου ιζήματος, καταβυθίζομε στο νέο διήθημα άλλο ιόν με αντιδραστήριο κ.ο.κ.

Το διάλυμα στο οποίο γίνεται κάθε καταβύθιση, πρέπει να έχει το κατάλληλο για την κάθε περίπτωση περιβάλλον, όσο αφορά την οξύτητα ή και την παρουσία ορισμένων αντιδραστηρίων.

Συνήθως το περιβάλλον αυτό είναι όξινο, ελαφρά συνήθως, το οποίο δημιουργούμε προσθέτοντας υδροχλωρικό οξύ. Μερικές φορές απαιτείται πολύ όξινο περιβάλλον ή απλώς όξινο που να οφείλεται σε ορισμένο οξύ, όπως π.χ. σε οξικό οξύ.

Η συγκέντρωση στο διάλυμα του ιόντος που θέλομε να καταβυθίσομε δεν πρέπει να υπερβαίνει ορισμένα όρια, γιατί τότε η τελεία (ποσοτική) πλύση μεγάλου όγκου ιζήματος γίνεται αδύνατη και δυσχεραίνονται και οι άλλες διεργασίες.

Έτσι το βάρος των κρυσταλλικών ιζημάτων δεν πρέπει συνήθως να υπερβαίνει τα 0,2 έως 0,3 g, ενώ των κολλοειδών δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,1 g.

Στα σχετικά βιβλία[1] δίνονται λεπτομερείς οδηγίες για κάθε περίπτωση όσο αφορά και το περιβάλλον που είναι κάθε φορά κατάλληλο και τους άλλους παράγοντες της καταβυθίσεως (συγκέντρωση του ιόντος, αντιδραστήριο, θερμο-

1. Πίνακας βιβλίων αυτού του είδους αναγράφεται στο τέλος του παρόντος βιβλίου.

κρασία διαλύματος, υγρό πλύσεως ιζήματος κ.ά.). Στις επόμενες σελίδες αυτού του βιβλίου αναλύομε λεπτομερώς ορισμένα παραδείγματα (παράγρ. 20.4).

Τελικά από τη σταθερή ένωση που ζυγίζομε υπολογίζομε το συστατικό που θέλομε να προσδιορίσομε. Έτσι εάν στο μοριόγραμμο Μ της ενώσεως περιέχονται Β g από το προσδιοριζόμενο συστατικό, κάθε g της ενώσεως περιέχει Β/Μ = a g του συστατικού. Δηλαδή αν πολλαπλασιάσομε το συντελεστή α επί το καθαρό βάρος της ενώσεως παίρνομε το βάρος σε g του συστατικού που περιέχεται στην ένωση που ζυγίσαμε. Το βάρος αυτό τελικά το ανάγομε επί τοις εκατό βάσει του βάρους του υλικού που αναλύσαμε.

Παράδειγμα. Έστω ότι πρέπει να προσδιορίσομε το σίδηρο σε μία ένωσή του. Όταν διαλύσομε 0,5054 g αυτής της ενώσεως σε υδροχλωρικό οξύ σχηματίζεται διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$, στο οποίο τα κατιόντα σιδήρου, Fe^{3+}, καταβυθίζονται με αμμωνία ως καστανόχρωμο ίζημα από υδροξείδιο του σιδήρου, $Fe(OH)_3$.

Το ίζημα αυτό το διηθούμε, το πυρώνομε και τελικά το ζυγίζομε με τη μορφή της σταθερής ενώσεως Fe_2O_3, και έστω ότι βρήκαμε πως ζυγίζει 0,0542 g. Επειδή στο μοριόγραμμο του Fe_2O_3, δηλαδή σε 159,68 g (ατομικό βάρος σιδήρου, Fe = 55,84 και οξυγόνου = 16,00) περιέχονται 2 ατομόγραμμα Fe ήτοι 2 × 55,84 = 111,68 g, ο συντελεστής α, που αναφέραμε πριν, είναι:

$$\frac{111,68}{159,68} = 0,69940.$$

Άρα στα 0,0542 g Fe_2O_3 περιέχονται 0,0542 × 0,69940 = 0,03790748 g σιδήρου. Ο σίδηρος αυτός έχει προέλθει από τη διάλυση των 0,5054 g αρχικού υλικού. Άρα το υλικό αυτό περιέχει:

$$\frac{0,03790748 \times 100}{0,5054} = 7,50\% \text{ σίδηρο}.$$

Στο τέλος του βιβλίου υπάρχει για διευκόλυνση ο Πίνακας XIII που δείχνει τους αντίστοιχους συντελεστές για κάθε περίπτωση σταθμικού προσδιορισμού.

β) Καταβύθιση.

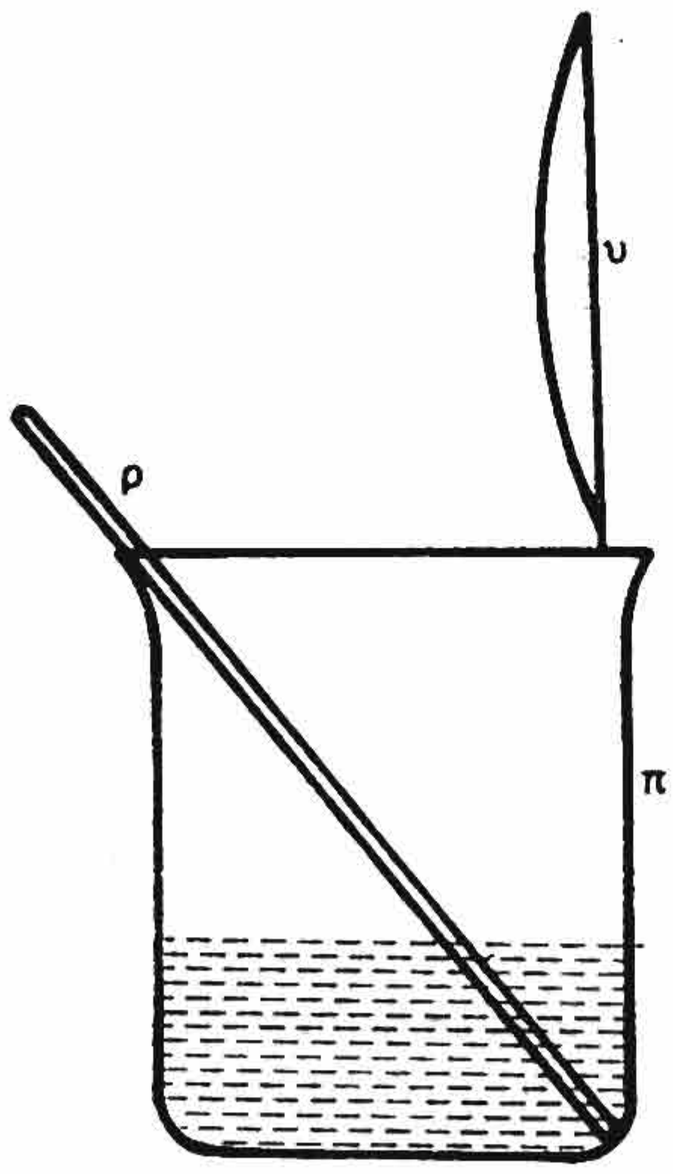
Η καταβύθιση γίνεται μέσα σε ποτήρια ζέσεως με χωρητικότητα 2 έως 3 φορές μεγαλύτερη από τον όγκο του διαλύματος, στο οποίο θα γίνει η καταβύθιση.

Τα ποτήρια της καταβυθίσεως πρέπει να είναι απολύτως καθαρά, και ιδίως τα εσωτερικά τοιχώματά τους πρέπει να διαβρέχονται τελείως από το νερό, γιατί διαφορετικά προσκολλάται πάνω τους ίζημα του οποίου η αποκόλληση είναι πολύ δύσκολη.

Αν ενδεχομένως θερμάνομε ή βράσομε τα διαλύματα, πρέπει ***απαραιτήτως*** να έχομε καλύψει τα ποτήρια με γυαλί ρολογιού. Αυτό επιβάλλεται σε όλες τις ποσοτικές αναλύσεις, είτε όταν βράζομε διαλύματα, είτε όταν γίνονται αντιδράσεις στις οποίες δημιουργείται έκλυση αερίων, π.χ. κατά τη διάλυση ανθρακικών

ενώσεων από οξέα, ή κατά τη διάλυση μετάλλων και κραμάτων σε οξέα κ.ά.

Όταν τελειώσει ο βρασμός του διαλύματος, και πριν από οποιαδήποτε άλλη χημική διεργασία κρατάμε το γυαλί ρολογιού κατακόρυφα ώστε το άκρο του να εφάπτεται στο εσωτερικό χείλος του ποτηριού (σχ. 20.3α) και το πλένομε με νερό που εκτοξεύομε με το ακροφύσιο του υδροβολέα. Έτσι συλλέγονται μέσα στο ποτήρι μαζί με το υπόλοιπο διάλυμα όλα τα σταγονίδια που τυχόν εκτοξεύθηκαν κατά το βρασμό και έμειναν πάνω στο γυαλί. Για τον ίδιο λόγο πλένομε και τα εσωτερικά τοιχώματα του ποτηριού πάνω από το διάλυμα. Οι υπόλοιπες συνθήκες της καταβυθίσεως, όπως ο καθορισμός του απαιτούμενου όγκου του αντιδραστηρίου, ο τρόπος που θα το ρίξομε στο διάλυμα κ.ά. περιγράφονται λεπτομερώς στην παράγραφο 10.1.



Σχ. 20.3α.
Θέση του γυαλιού ρολογιού για να το πλύνομε μετά το βρασμό του διαλύματος.

γ) Διήθηση.

Η διήθηση των ιζημάτων στις ποσοτικές αναλύσεις γίνεται είτε με χωνιά ταχείας διηθήσεως με ηθμούς ορισμένης τέφρας [παράγρ. 10.3(β)] με ή χωρίς κενό [παράγρ. 10.4(β)], είτε με σκεύος που έχει πορώδη πυθμένα [παράγρ. 10.4(δ)].

Η επιλογή του σκεύους, στο οποίο θα εκτελέσομε τη διήθηση εξαρτάται από την κατεργασία στην οποία πρέπει να υποβληθεί το ίζημα για να πάρει την τελική μορφή της σταθερής ενώσεως. Έτσι τα ιζήματα που απαιτούν πύρωση διηθούνται με ηθμό ορισμένης τέφρας, όπως π.χ. το υδροξείδιο του σιδήρου $Fe(OH)_3$, το οποίο με πύρωση μετατρέπεται στο οξείδιο αυτού, FeO_3. Ορισμένα ιζήματα που απαιτούν επίσης πύρωση, αλλά όταν πυρωθούν παθαίνουν αναγωγή από τον άνθρακα που σχηματίζεται με την απανθράκωση του ηθμού, διηθούνται με χωνευτήριο Gooch (σχ. 10.4θ). Τέτοιο ίζημα είναι ο θειικός μόλυβδος. Τέλος ενώσεις μεταλλοοργανικές, οι οποίες διασπώνται με την πύρωση, όπως η νικελοδιμεθυλογλυοξίμη [παράγρ. 16.6(β)], και τις οποίες προσδιορίζομε απλώς με ξήρανση, διηθούνται με γυάλινο χωνευτήριο με πορώδη πυθμένα (γυάλινο ηθμό) (σχ. 10.4στ).

Ο τρόπος που προσαρμόζομε τον ηθμό ορισμένης τέφρας μέσα στο χωνί ταχείας διηθήσεως και όλα τα σχετικά αναφέρονται λεπτομερώς στις παραγράφους 10.3(α) και 10.3(β).

Όταν χρησιμοποιούμε για τη διήθηση σκεύη με πορώδη πυθμένα ζυγισμένα εκ των προτέρων, πρέπει πριν τα ζυγίσομε να τα προετοιμάσομε κατάλληλα. Έτσι τα χωνευτήρια Gooch (σχ. 10.4θ) μετά τη διαμόρφωσή τους [παράγρ. 10.4(δ)], τα ξηραίνομε επί 1 έως 2 ώρες σε 110° C έως 120° C μέσα σε πυριατήριο. Κατόπιν τοποθετημένα μέσα σε μικρό καψίδιο πορσελάνης, το οποίο καλύπτει τον πυθμένα τους, τα πυρώνομε σε οξειδωτική φλόγα Teclu (σχ. 6.2γ) επί ½ έως 3/4 της ώρας, τα ψύχομε σε ξηραντήρα και κατόπιν τα ζυγίζομε ακριβώς. Τα γυάλινα χωνευτήρια με πορώδη πυθμένα (σχ. 10.4στ), αφού τα πλύνομε με τη βοήθεια κενού [παράγρ. 10.4(β)] πρώτα με μέτρια πυκνό υδροχλωρικό οξύ και κατόπιν καλά με νερό αποσταγμένο, τα ξηραίνομε σε θερμοκρασία 120° έως 130° C μέσα σε πυριατήριο επί 1 έως 2 ώρες· ύστερα τα αφήνομε να ψυχθούν μέσα σε ξηραντήρα και τα ζυγίζομε ακριβώς. Η ξήρανση, η ψύξη και το ζύγισμα επαναλαμβάνονται μέχρι να βρούμε σταθερό βάρος. Άσχετα όμως με το σκεύος διηθήσεως, η τεχνική της είναι ακριβώς η ίδια για όλες τις περιπτώσεις.

Για να μεταφέρομε το ίζημα από το δοχείο καταβυθίσεως στο σκεύος διηθήσεως και για να πλύνομε το ίζημα χρησιμοποιούμε υδροβολέα με το κατάλληλο για κάθε ίζημα υγρό πλύσεως (παράγρ. 10.1).

Η διήθηση μετά την καταβύθιση και τη συσσωμάτωση του ιζήματος στον πυθμένα του ποτηριού ακολουθεί επακριβώς την τεχνική, που περιγράψαμε στις παραγράφους 10.3 και 10.4. Συμπληρωματικά εδώ θα περιγράψομε πώς μεταφέρομε ***ποσοτικά,*** δηλαδή ολόκληρο το ίζημα, από το ποτήρι καταβυθίσεως στο σκεύος διηθήσεως: Πρώτα μεταφέρομε το μεγαλύτερο μέρος του ιζήματος μέσα στο σκεύος διηθήσεως με τη βοήθεια του υδροβολέα της γυάλινης ράβδου (σχ. 10.2α). Κατόπιν με τη βοήθεια του ***ελαστικού γραφιδίου*** αποκολλάμε τα τελευταία ίχνη του ιζήματος πρώτα από τη ράβδο και ύστερα από τα εσωτερικά τοιχώματα του ποτηριού.

Το ελαστικό γραφίδιο (σχ. 20.3β) αποτελείται από γυάλινη ράβδο με μικρό ελαστικό πτερύγιο στο ένα άκρο, όπου τα ιζήματα δεν κολλάνε.

Τέλος επαναλαμβάνομε το χειρισμό του σχήματος 10.3δ, όπου αντί για ράβδο χρησιμοποιούμε το ελαστικό γραφίδιο, μέχρις ότου και τα ελάχιστα ίχνη του ιζήματος ματαφερθούν έτσι ***ποσοτικά*** μέσα στο σκεύος διηθήσεως.

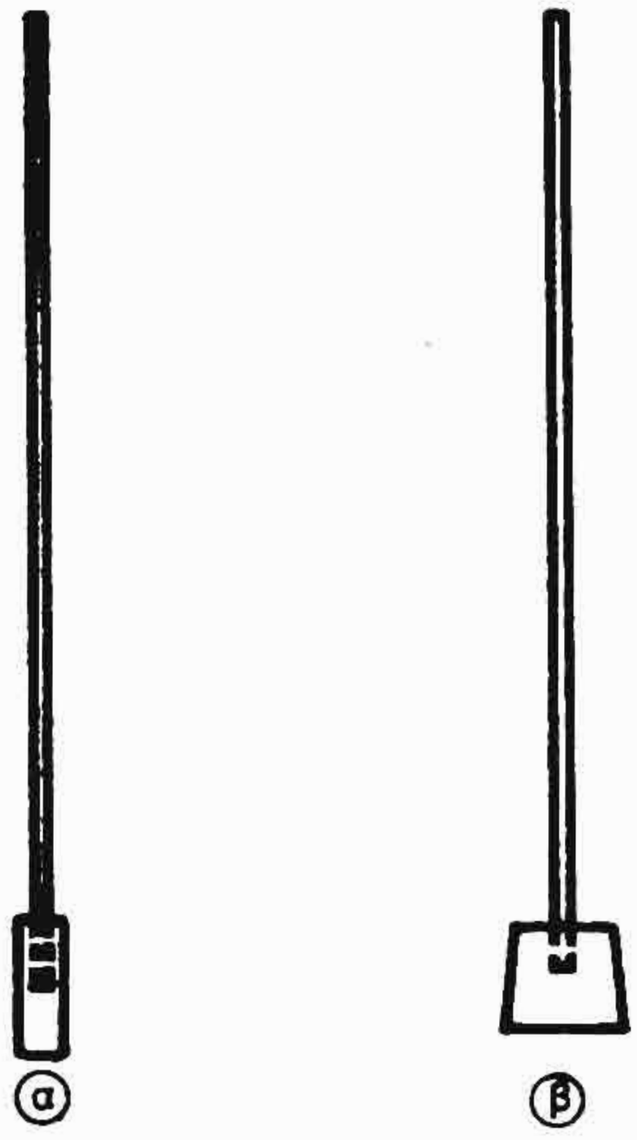
Αυτό το διαπιστώνομε παρατηρώντας το ποτήρι καταβυθίσεως (καθαρά εξωτερικώς) στο φως. Και ελάχιστα ίχνη ιζήματος, αν παραμένουν στο ποτήρι, φαίνονται μ' αυτόν τον τρόπο, οπότε επαναλαμβάνομε τον καθαρισμό του ποτηριού με το ελαστικό γραφίδιο μέχρι να μεταφερθεί ολόκληρο το ίζημα στο σκεύος διηθήσεως.

Μετά τη μεταφορά του ιζήματος στο σκεύος διηθήσεως, το πλένομε πολύ καλά με τον υδροβολέα, ο οποίος περιέχει το υγρό πλύσεως.

Τα ιζήματα, όταν διηθούν χωρίς να πλυθούν, είναι διαποτισμένα με το διάλυμα μέσα στο οποίο έγινε η καταβύθιση και επομένως περιέχουν όλες τις διαλυτές ενώσεις, που υπήρχαν στο διάλυμα. Δηλαδή, τα τυχόν άλλα ιόντα του διαλύματος, τα οποία δεν καταβυθίσθηκαν με το αντιδραστήριο, απαραιτήτως δε την περίσσεια του αντιδραστηρίου καταβυθίσεως καθώς

και τα προϊόντα της αντιδράσεως καταβυθίσεως. Εκτός όμως από αυτόν το διαποτισμό τους με το διάλυμα είναι δυνατόν τα ιζήματα να εγκλείσουν και να συγκρατήσουν μέσα τους ενώσεις απ' αυτές που βρίσκονται στο διάλυμα. Το φαινόμενο αυτό της ***εγκλείσεως*** είναι εντονότερο σε ιζήματα κολλοειδούς συστάσεως (παράγρ. 10.1) γι' αυτό και το πλύσιμό τους είναι δυσκολότερο από ό,τι των κρυσταλλικών.

Επομένως το τέλειο ***πλύσιμο*** των ιζημάτων είναι για τους σταθμικούς προσδιορισμούς ***απαραίτητο*** για δύο λόγους: Για την καθαρότητα του ιζήματος, το οποίο διαφορετικά θα ήταν βαρύτερο από το πραγματικό και για τον ποσοτικό διαχωρισμό των ιόντων που συγκρατούνται στο ίζημα, ιδίως όταν πρέπει να προσδιορισθούν και αυτά στο διήθημα, γιατί διαφορετικά ο προσδιορισμός τους θα είναι εσφαλμένος.



Σχ. 20.3β.
Ελαστικά γραφίδια: α) Για μικρά ποτήρια. β) Για μεγαλύτερα ποτήρια.

Κατά το πλύσιμο του ιζήματος εκτοξεύομε προσεκτικά υγρό πλύσεως με το ακροφύσιο του υδροβολέα πλαγίως στα εσωτερικά τοιχώματα του ηθμού ή του σκεύους διηθήσεως. Έτσι αφ' ενός μεν δεν εκτινάσσεται ούτε ελάχιστη ποσότητα ιζήματος, αφ' ετέρου δε το ίζημα αναμιγνύεται όσο γίνεται περισσότερο με το υγρό πλύσεως μέσα στο χωνί ή στο σκεύος διηθήσεως. Υπενθυμίζεται η ορθή θέση των οργάνων διηθήσεως της στάθμης των υγρών μέσα στο χωνί κλπ. (σχ. 10.3γ).

Για ένα έμπειρο εκτελεστή αναλύσεων αρκεί η επανάληψη της διεργασίας αυτής 8 έως 10 φορές για το τέλειο πλύσιμο του ιζήματος. Πάντως το τέλος του πλυσίματος πρέπει απαραιτήτως να διαπιστωθεί με χημική αντίδραση σε μικρό μέρος του υγρού πλύσεως που περνά από τον ηθμό (1 έως 2 ml) μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα, όπου ανιχνεύομε ένα από τα ιόντα που περιέχονται στο διάλυμα μετά την καταβύθιση. Το πλύσιμο θεωρείται ότι ολοκληρώθηκε, όταν η αντίδραση αυτή γίνει αρνητική.

δ) Κατεργασία του ιζήματος μετά τη διήθηση.

Η κατεργασία του ιζήματος μετά τη διήθηση είναι διαφορετική στα διάφορα σκεύη διηθήσεως.

— ***Ίζημα που διηθήθηκε σε χωνί με ηθμό ορισμένης τέφρας.***

Το χωνί με τον ηθμό και το ίζημα ξηραίνεται μέσα σε πυριατήριο σε 105° έως 110° C, μέχρι να απομακρυνθεί το νερό του υγρού πλύσεως (ή τουλάχιστον το μεγαλύτερο μέρος του), με το οποίο είναι διαποτισμένος ο ηθμός και το ίζημα[1]. Κατόπιν διπλώνομε τον ηθμό έτσι, ώστε το ίζημα να βρίσκεται στο εσωτερικό του και τον τοποθετούμε σε χωνευτήριο πορσελάνης (ή πλατίνας)[2] που το έχομε πυρώσει επί ½ ώρα και μετά την ψύξη του το έχομε ζυγίσει ακριβώς.

Το χωνευτήριο τοποθετείται μέσα σ' ένα τρίγωνο πυρώσεως (σχ. 6.4β) που στηρίζεται σε σιδερένιο στήριγμα με δακτύλιο (σχ. 6.4α). Το θερμαίνομε στην αρχή σιγανά με πολύ μικρή οξειδωτική φλόγα Bunsen για να απανθρακωθεί ο ηθμός και κατόπιν να εκτεφρωθεί όπως περιγράψαμε λεπτομερώς στην παράγραφο 6.6(1). Προς τούτο η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι να εξαφανισθεί τελείως το μαύρο υπόλειμμα που αποβάλλεται κατά την απανθράκωση του ηθμού. Κατόπιν το χωνευτήριο μαζί με το ίζημα και την ελάχιστη τέφρα του ηθμού το πυρώνομε επί ½ έως ¾ της ώρας σε θερμοκρασία κατάλληλη για την τελική μορφή κάθε ιζήματος, είτε δηλαδή σε λύχνο Teclu είτε σε ηλεκτρικό καμίνι χωνευτηρίων (σχ. 6.3α, 6.3β). Ύστερα το αφήνομε να ψυχθεί εντελώς σε ξηραντήρα (½ έως ¾ της ώρας) και το ζυγίζομε επακριβώς. Η πύρωση, η ψύξη και το ζύγισμα του χωνευτηρίου επαναλαμβάνονται μέχρι να βρούμε σταθερό βάρος, δηλαδή μέχρι να βρούμε το ίδιο βάρος σε δύο διαδοχικά ζυγίσματα.

Αν από το τελικό βάρος που βρήκαμε αφαιρέσομε το βάρος του χωνευτηρίου και το βάρος της τέφρας του ηθμού απομένει το καθαρό βάρος της ενώσεως που σχηματίσθηκε κατά την πύρωση. Από την ένωση αυτή όπως αναφέραμε πριν [παράγρ. 20.3(α)] υπολογίζομε το προσδιοριζόμενο συστατικό. Το βάρος της τέφρας ηθμών «ορισμένης τέφρας» διαμέτρου 9 cm είναι 0,00005 g και των ηθμών διαμέτρου 11 cm είναι 0,00007 g.

— ***Ίζημα που το διηθήσαμε σε ζυγισμένο χωνευτήριο Gooch.***

Το χωνευτήριο με το ίζημα το ξηραίνομε μέσα σε πυριατήριο σε θερμοκρασία 105° έως 110° C επί 1 έως 1½ ώρα για να απομακρυνθεί το νερό του υγρού πλύσεως. Κατόπιν το πυρώνομε, όπως αναφέραμε πριν για τα χωνευτήρια πορσελάνης (για να προστατέψομε όμως τον πυθμένα των χωνευτηρίων Gooch, τα τοποθετούμε μέσα σε καψίδιο πορσελάνης) είτε μέσα σε ηλεκτρικό καμίνι. Η θερμοκρασία της πυρώσεως εξαρτάται από τη φύση του περιεχομένου ιζήματος. Μετά την ψύξη στον ξηραντήρα το χωνευτήριο με το ίζημα το ζυγίζομε επακριβώς και επαναλαμβάνομε την πύρωση - ψύξη - ζύγισμά του μέχρι να βρούμε σταθερό βάρος.

Αν από το βάρος του χωνευτηρίου μαζί με το ίζημα αφαιρέσομε το βάρος του χωνευτηρίου κενού, βρίσκομε το καθαρό βάρος της ενώσεως, βάσει του οποίου

---

1. Για τη συντόμευση του χρόνου αναλύσεως πολλές φορές παραλείπεται η ξήρανση του ηθμού και του ιζήματος. Τοποθετούμε τότε, μόλις τελειώσει το πλύσιμο τον ηθμό με το ίζημα μέσα σε ζυγισμένο χωνευτήριο και εξατμίζεται το νερό του υγρού πλύσεως ***με πολύ μικρή οξειδωτική φλόγα*** Bunsen. Χρειάζεται όμως τότε πολύ μεγάλη ***προσοχή,*** γιατί απότομη εξάτμιση του νερού μπορεί να προκαλέσει απώλειες ιζήματος, το οποίο συμπαρασύρεται μαζί με τον υδρατμό που εξατμίζεται απότομα.
2. Οι συνθήκες χειρισμού σκευών από πλατίνα (λευκόχρυσο) έχουν αναφερθεί σε υποσημείωση της παραγράφου 18.3(β).

υπολογίζομε το προσδιοριζόμενο συστατικό μετά τον πολλαπλασιασμό του επί το σχετικό συντελεστή. Το βάρος αυτό το ανάγομε επί τοις εκατό.

— ***Ίζημα που το διηθήσαμε με ζυγισμένο γυάλινο χωνευτήριο με πορώδη πυθμένα.***

Το χωνευτήριο αυτό το ξηραίνομε μετά τη διήθηση στην κατάλληλη για το κάθε ίζημα θερμοκρασία επί 1 έως 2 ώρες μέσα σε πυριατήριο και μετά την ψύξη σε ξηραντήρα το ζυγίζομε επακριβώς. Και πάλι η ξήρανση, ψύξη και το ζύγισμα επαναλαμβάνονται μέχρι να βρούμε σταθερό βάρος.

Αφαιρώντας το βάρος του χωνευτηρίου κενού από το βάρος του μαζί με το ίζημα και πολλαπλασιάζοντας τη διαφορά αυτή επί τον κατάλληλο συντελεστή, βρίσκομε το βάρος του συστατικού που περιέχεται στο ίζημα. Το βάρος αυτό το ανάγομε επί τοις εκατό.

20.4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθμικών προσδιορισμών.

Στην παράγραφο αυτή περιγράφομε την αρχή και τις συνθήκες του σταθμικού προσδιορισμού ορισμένων ιόντων σε ***καθαρά διαλύματά τους.*** Παραλείπομε όσες οδηγίες έχομε ήδη αναφέρει, τόσο για την τεχνική της καταβυθίσεως, διηθήσεως, πλύσεως πυρώσεως, όσο και για τον υπολογισμό των προσδιοριζομένων ιόντων, οι οποίες όμως οδηγίες πρέπει ***σχολαστικά να τηρηθούν*** (παράγρ. 20.3 και εξής).

Οι μέθοδοι που αναγράφονται παρακάτω μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των αναφερομένων ιόντων και σε διαλύματα που περιέχουν μείγματά τους με άλλα ιόντα, εφόσον αυτά τα άλλα ιόντα δεν συγκαταβυθίζονται με το αντιδραστήριο καταβυθίσεως. Διαφορετικά πρέπει πρώτα να διαχωρισθούν με τον ιδιαίτερο τρόπο για το καθένα υλικό, ο οποίος περιγράφεται στα σχετικά βιβλία (σχετική βιβλιογραφία στο τέλος του βιβλίου).

α) Σταθμικός προσδιορισμός κατιόντων σιδήρου.

Αρχή: Τα κατιόντα σιδήρου, Fe^{3+} καταβυθίζονται σε διάλυμά τους με αμμωνία ως καστανό ίζημα από υδροξείδιο του σιδήρου $Fe(OH)_3$ το οποίο διηθείται, πυρώνεται και ζυγίζεται ως οξείδιο αυτού, Fe_2O_3.

Οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται είναι:

Καταβύθιση: $Fe^{3+} + 3\,[NH_3 + H_2O] \rightarrow \underbrace{Fe(OH)_3}_{\text{καστανό}} + 3NH^+_4$

Πύρωση: $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$

Εκτέλεση: Στο αραιό διάλυμα όγκου περίπου 100 m*l* εντός ποτηριού ζέσεως, προστίθεται 1 m*l* πυκνού HNO_3, καλύπτεται το ποτήρι με γυαλί ρολογιού και το διάλυμα βράζεται επί 1-2′′ προς οξείδωση των Fe^{2+} σε Fe^{3+}. Στη συνέχεια προσθέτομε λίγο χλωριούχο αμμώνιο, NH_4Cl (0,1 έως 0,2 g) και κατόπιν ρίχνομε σταγόνα-σταγόνα διάλυμα αραιής αμμωνίας (2N), αναδεύοντας συγχρόνως μέχρι να υπάρξει ελαφρή περίσσεια η οποία διαπιστώνεται από την ελαφρή επικράτηση της

οσμής της. Κατόπιν καλύπτομε το ποτήρι με γυαλί ρολογιού και το θερμαίνομε μέχρι ν' αρχίσει να βράζει. Το αφήνομε λίγο σε ηρεμία, μέχρι να συσσωματωθεί το ίζημα στον πυθμένα του ποτηριού και κατόπιν το διηθούμε σε ηθμό λευκής ταινίας (παράγρ. 10.3). Το ίζημα το πλένομε στην αρχή 2 έως 3 φορές με θερμό νερό και μετά με θερμό διάλυμα νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) 1%, μέχρις ότου σε διήθημα από το υγρό πλύσεως, η ανίχνευση των χλωριόντων[1] γίνει αρνητική. Το πλυμένο ίζημα το τοποθετούμε σε ζυγισμένο χωνευτήριο, το ξηραίνομε, το εκτεφρώνομε και το πυρώνομε σε ηλεκτρικό καμίνι, όπως ακριβώς περιγράφομε στην παράγραφο 20.3(δ). Τελικά το ζυγίζομε ως Fe_2O_3 και πολλαπλασιάζοντας το βάρος του επί τον αντίστοιχο συντελεστή υπολογίζομε τα κατιόντα σιδήρου.

Σημείωση 1. Εάν το διάλυμα, στο οποίο θα γίνει η καταβύθιση είναι ελαφρά όξινο (επειδή π.χ. έχει προέλθει από διάλυση του υλικού σε οξύ), δεν προσθέτομε χλωριούχο αμμώνιο, γιατί αυτό σχηματίζεται από την αμμωνία και την περίσσεια του υπάρχοντος οξέος.

Σημείωση 2. Καθ' όμοιο προς τον προηγούμενο τρόπο γίνεται και ο προσδιορισμός των κατιόντων αργιλίου Al^{3+} που καταβυθίζονται ως $Al(OH)_3$ και τελικά μετά την πύρωση, ζυγίζονται ως Al_2O_3.

Σημείωση 3. Με τον ίδιο τρόπο αυτό προσδιορίζομε τα κατιόντα αργιλίου, μαζί με την παρουσία κατιόντων σιδήρου (III) και τιτανίου (IV), οπότε όμως με την αμμωνία καταβυθίζονται ταυτοχρόνως και τα τρία ιόντα μαζί ως υδροξείδια, που κατά την πύρωση μεταβάλλονται στα αντίστοιχα οξείδια: Al_2O_3, Fe_2O_3 και TiO_2, το δε τελικό βάρος αποτελείται από το άθροισμά τους. Ο προσδιορισμός τότε των κατιόντων σιδήρου γίνεται ογκομετρικώς [παράγρ. 23.2(γ)] ή χρωματομετρικώς [παράγρ. 26.4(α)].

β) Σταθμικός προσδιορισμός θειικών ανιόντων.

Αρχή: Τα θειικά ανιόντα καταβυθίζονται με διάλυμα χλωριούχου βαρίου με μορφή λευκού ιζήματος θειικού βαρίου, $BaSO_4$, που το διηθούμε το πυρώνομε και το ζυγίζομε. Η χημική αντίδραση, που γίνεται είναι:

$$SO_4^{2-} + BaCl_2 \rightarrow \underbrace{BaSO_4}_{\text{λευκό}} + 2Cl^-.$$

Εκτέλεση: Αραιώνομε το διάλυμα μέχρι 300 περίπου *ml* όγκο, το οξινίζομε ελαφρά με την προσθήκη 1 έως 2 *ml* πυκνό υδροχλωρικό οξύ και το θερμαίνομε μέχρι να βράσει. Στο διάλυμα, όταν αρχίσει να βράζει, προσθέτομε σταγόνα-σταγόνα αναδεύοντας συγχρόνως σε ***μικρή περίσσεια*** διάλυμα χλωριούχου βαρίου[1] που το έχομε προηγουμένως θερμάνει μέχρι να βράσει. Κατόπιν αφήνομε το ποτήρι μερικές ώρες σε θερμό ατμόλουτρο πριν να διηθήσομε το ίζημα. Συνήθως 8 ώρες είναι αρκετές. Όταν όμως θέλομε να προσδιορίσομε ίχνη θειικών ανιόντων, η διήθηση πρέπει να γίνει την επόμενη ημέρα της καταβυθίσεως. Η διήθηση γίνεται με ηθμό ***σκληρό (κυανής ταινίας),*** και η μεταφορά και το πλύσιμο του ιζήματος με θερμό νερό. Το πλύσιμο θεωρείται ότι τελείωσε όταν απουσιάζουν χλωριόντα από το διήθημα που παίρνομε από το πλύσιμο [ανίχνευση χλωριόντων, βλ. παράγρ. 16.7(β)]. Το ίζημα το ξηραίνομε, το εκτεφρώνομε και τελικά το πυρώνομε σε λύχνο

---

1. Τα χλωριόντα διά νιτρικού αργύρου με την παρουσία και νιτρικού οξέος σχηματίζουν λευκό ίζημα χλωριούχου αργύρου [παράγρ. 16.7(β)].
2. Χρησιμοποιείται διάλυμα 5 ή 10% $BaCl_2.2H_2O$.

Teclu [παράγρ. 20.3(δ)]. Κατά την πύρωση κρατάμε το χωνευτήριο ανοικτό και γερτό. Το ίζημα ζυγίζεται ως θειικό βάριο, και με τον αντίστοιχο συντελεστή υπολογίζομε τα θειικά ανιόντα.

Σημείωση 1. Ο ίδιος τρόπος προσδιορισμού εφαρμόζεται και για τον προσδιορισμό των κατιόντων βαρίου Ba^{2+}, αν ως αντιδραστήριο χρησιμοποιηθεί θερμό αραιό θειικό οξύ σε μικρή περίσσεια.

Σημείωση 2. Ο προσδιορισμός θειικών ανιόντων με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει και αν υπάρχουν δισθενή μεταλλοκατιόντα. Αν όμως υπάρχουν τρισθενή π.χ. Fe^{3+}, Al^{3+} πρέπει προηγουμένως να τα διαχωρίσομε. Ο διαχωρισμός γίνεται με καταβύθισή τους ως υδροξείδια με αμμωνία, όπως ακριβώς περιγράφομε κατά τον προσδιορισμό των κατιόντων σιδήρου [παράγρ. 20.4(α)]. Στο διήθημα που παίρνομε μετά τη διήθησή τους, και αφού το οξινίσομε ελαφρά με υδροχλωρικό οξύ, καταβυθίζονται τα θειικά ανιόντα, όπως περιγράψαμε παραπάνω.

Σημείωση 3. Ο προσδιορισμός των θειικών ανιόντων παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί, εκτός απ' αυτά και τα θειοϊόντα S^{2-}, και οι άλλες ενώσεις που περιέχουν θειο μετατρέπονται με ειδικές αντιδράσεις σε θειικές και προσδιορίζονται τελικά με την ίδια μέθοδο.

γ) Σταθμικός προσδιορισμός κατιόντων μολύβδου.

Αρχή: Τα κατιόντα μολύβδου καταβυθίζονται με θειικό οξύ υπό τη μορφή λευκού ιζήματος από θειικό μόλυβδο, $PbSO_4$, κατά την αντίδραση:

$$Pb^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow \underbrace{PbSO_4}_{\text{λευκό}} + 2H^+$$

Το ίζημα διηθείται, πυρώνεται και ζυγίζεται.

Εκτέλεση: Στο διάλυμα, που περιέχει το πολύ μέχρι 0,15 g κατιόντα μολύβδου, προσθέτομε περίσσεια θειικού οξέος (συγκεκριμένα 6 έως 10 m*l* πυκνό θειικό οξύ ε.β. 1,84 που το έχομε αραιώσει προηγουμένως διά της προσθήκης του σε ίσο περίπου όγκο νερό) και εξατμίζομε το διάλυμα σε ατμόλουτρο, έως ότου απομείνει μόνο περίπου ο όγκος του πυκνού θειικού οξέος που προσθέσαμε. Κατόπιν συνεχίζομε την εξάτμιση με προσοχή, τοποθετώντας το ποτήρι σε αερόλουτρο (παράγρ. 7.4), έως ότου αρχίσουν να εκλύονται λευκοί πυκνοί πνιγηροί καπνοί τριοξειδίου του θείου, SO_3 οι οποίοι οφείλονται στην έναρξη της διασπάσεως της περίσσειας του θειικού οξέος.

Αφήνομε τότε το διάλυμα να ψυχθεί και κατόπιν το αραιώνομε προσεκτικά με νερό που το ρίχνομε κατά μήκος των τοιχωμάτων του ποτηριού μέχρι να συμπληρωθούν 200 m*l* και αναδεύομε οπότε αποβάλλεται το λευκό ίζημα από $PbSO_4$. Αφού το αφήσομε μερικές ώρες, διηθούμε το ίζημα σε ζυγισμένο χωνευτήριο Gooch [παράγρ. 10.4(δ)]. Όταν το μεταφέρομε στο χωνευτήριο το πλένομε 10 φορές περίπου με διάλυμα θειικού οξέος 5% και τέλος 1 φορά με μίγμα οινοπνεύματος και νερού σε αναλογία όγκων 1:1.

Το χωνευτήριο με το ίζημα το ξηραίνομε σε πυριατήριο επί ¾ της ώρας σε 110° έως 120° C και το πυρώνομε σε οξειδωτική φλόγα Teclu προστατευμένο με καψίδιο [παράγρ. 20.3(δ)] μέχρι να ασπρίσει το ίζημα· πρέπει να έχομε υπ' όψη μας ότι στην αρχή το ίζημα μαυρίζει από την απανθράκωση ελαχίστων οργανικών ουσιών του οινοπνεύματος αλλά μετά από λίγα λεπτά ασπρίζει. Αφήνομε το χωνευτήριο να

ψυχθεί στον ξηραντήρα, το ζυγίζομε και από το βάρος του θειικού μολύβδου $PbSO_4$, υπολογίζομε τα κατιόντα του μολύβδου, βάσει του σχετικού συντελεστή.

Σημείωση 1. Επειδή το θειικό οξύ μόνο με τα κατιόντα βαρίου και στροντίου (εκτός του μολύβδου) παρέχει αδιάλυτα ιζήματα, ο τρόπος αυτός προσδιορισμού των κατιόντων μολύβδου μπορεί να γίνει και σε διαλύματα, στα οποία περιέχονται οποιαδήποτε άλλα μεταλλοκατιόντα, εκτός βεβαίως του βαρίου και στροντίου. .

δ) Σταθμικός προσδιορισμός κατιόντων νικελίου.

Αρχή: Τα κατιόντα του νικελίου καταβυθίζονται σε περιβάλλον ελαφρά αλκαλικό (από αμμωνία) με διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης με τη μορφή ερυθρού ιζήματος από νικελοδιμεθυλογλυοξίμη, $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$,[βλ. χημική αντίδραση, παράγραφο 16.6(β)]. Το ίζημα διηθείται, ξηραίνεται και ζυγίζεται.

Εκτέλεση: Μέσα σε ποτήρι ζέσεως θερμαίνομε μέχρι να βράσει το αραιωμένο διάλυμα που το έχομε οξινίσει ελαφρά με υδροχλωρικό οξύ· στο διάλυμα δεν πρέπει να περιέχονται περισσότερο από 0,1 g κατιόντα νικελίου σε κάθε 200 m*l*. Κατόπιν προσθέτομε το αντιδραστήριο[1] σε ποσότητα πενταπλάσια απ' αυτή που χρειάζεται θεωρητικά για την καταβύθιση του νικελίου και ύστερα διάλυμα αμμωνίας μέχρι να επικρατήσει ελαφρά αλλά αισθητά η οσμή της. Αφήνομε το ογκώδες ίζημα που δημιουργείται να παραμείνει επί 1 έως 2 ώρες και κατόπιν το διηθούμε σε ζυγισμένο γυάλινο χωνευτήριο με πορώδη πυθμένα No 3 (γυάλινος ηθμός σχ. 10.4 στ) και το πλένομε με θερμό νερό. Το πλύσιμο θεωρείται ότι τελείωσε όταν δεν υπάρχουν χλωριόντα στο διήθημα που παίρνομε από το πλύσιμο [βλέπε ανίχνευση χλωριόντων παράγρ. 16.7(β)]. Το χωνευτήριο το ξηραίνομε μέσα σε πυριατήριο επί ¾ της ώρας σε θερμοκρασία 110° έως 120° C και μετά την ψύξη του το ζυγίζομε. Από το βάρος του ιζήματος υπολογίζομε το νικέλιο, βάσει και του σχετικού συντελεστή.

Σημείωση 1. Ο προσδιορισμός αυτός μπορεί να γίνει και αν υπάρχουν και άλλα μεταλλοκατιόντα όπως κοβαλτίου Co^{2+}, σιδήρου, Fe^{3+} κ.ά. αφού προσθέσομε στο αρχικό διάλυμα τρυγικό οξύ. Τότε τα άλλα μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν με τα τρυγικά ανιόντα (του τρυγικού οξέος) σύμπλοκα άλατα και δεν καταπίπτουν ως ιζήματα όταν προσθέσομε την αμμωνία, οπότε με την προσθήκη της διμεθυλογλυοξίμης καταπίπτουν μόνο τα κατιόντα νικελίου.

---

1. Ως αντιδραστήριο χρησιμοποιείται οινοπνευματικό διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης 1%. Η διμεθυλογλυοξίμη, λευκή σκόνη, διαλύεται εύκολα στο οινόπνευμα με ελαφρή θέρμανση σε ατμόλουτρο.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΡΩΤΟ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

Η ογκομετρία περιλαμβάνει σημαντικές μεθόδους προσδιορισμού συστατικών ενός διαλύματος, και αποτελεί έναν από τους σπουδαιότερους τομείς της ποσοτικής αναλύσεως. Αυτό οφείλεται στην ακρίβεια που δίνει η μέθοδος αυτή, στην ευκολία των χειρισμών και την ταχύτητα εξαγωγής των αποτελεσμάτων.

Έτσι για συστατικά που μπορούν να προσδιορισθούν και σταθμικώς, και ογκομετρικώς, προτιμάμε τους ογκομετρικούς προσδιορισμούς. Επειδή όμως οι ογκομετρικές μέθοδοι μόνο σε ορισμένες κατηγορίες αντιδράσεων μπορούν να εφαρμοσθούν, γι' αυτό σε πολλές περιπτώσεις, όπως στα παραδείγματα της παραγράφου 20.4 (πλην του προσδιορισμού του σιδήρου), χρησιμοποιούμε ακόμη το σταθμικό προσδιορισμό.

Οι ογκομετρικές μέθοδοι βασίζονται σε αντιδράσεις που γίνονται γρήγορα και ποσοτικά. Σ' αυτές μετράμε τον όγκο του αντιδραστηρίου επακριβώς γνωστής περιεκτικότητας που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί κάθε αντίδραση. Για να καταλάβομε το τέλος των αντιδράσεων υπάρχουν πολλοί τρόποι και ανάλογα με την περίπτωση χρησιμοποιούμε τον κατάλληλο κάθε φορά. Έτσι η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος ή η επικράτηση του χρώματος εγχρώμων αντιδραστηρίων ή η έναρξη σχηματισμού ιζήματος ή και αντιθέτως η διάλυση ιζήματος είναι ενδείξεις με τις οποίες καταλαβαίνομε ότι τελείωσαν ορισμένες αντιδράσεις.

Σε άλλες περιπτώσεις είναι αναγκαίο να προσθέσομε άλλο σώμα, το οποίο όταν ολοκληρωθεί η βασική αντίδραση επιδρά και δημιουργεί νέα αντίδραση με την περίσσεια του αντιδραστηρίου, η νέα δε αυτή αντίδραση γίνεται φανερή από την αλλαγή του χρώματος. Τα σώματα αυτά, τα οποία όταν προστεθούν σε μίαν αντίδραση δείχνουν το τέλος της καλούνται ***δείκτες.***

Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ακριβούς περιεκτικότητας είναι διαλύματα με ορισμένη κανονικότητα [παράγρ. 9.2(στ)], και συνήθως δεκατοκανονικά. Σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και διαλύματα μοριακά [παράγρ. 9.2(ε)] καθώς και εμπειρικά [παράγρ. 9.2(ζ)].

Απαραίτητα βασικά όργανα για τους ογκομετρικούς προσδιορισμούς είναι οι προχοΐδες, τα σιφώνια, οι ογκομετρικές φιάλες κλπ. (τα διάφορα είδη και η ακριβής και ορθή χρήση του καθενός αναφέρονται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 4). Η πλήρης γνώση των οργάνων και του χειρισμού τους είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, η οποία απαιτείται, στις ογκομετρικές αναλύσεις.

Οι ογκομετρικοί προσδιορισμοί ανάλογα με το είδος των αντιδράσεων, που συμβαίνουν σ' αυτούς, διακρίνονται σε:

1) Οξυμετρικούς και αλκαλιμετρικούς.
2) Οξειδοαναγωγικούς.
3) Προσδιορισμούς με καταβύθιση.
4) Συμπλοκομετρικούς.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΞΥΜΕΤΡΙΑ - ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΡΙΑ

22.1 Βασικές αρχές - Δείκτες.

Με τους οξυμετρικούς και αλκαλιμετρικούς προσδιορισμούς προσδιορίζομε βάσεις με διαλύματα οξέων γνωστής περιεκτικότητας ***(οξυμετρία)*** και αντίστροφα προσδιορίζομε οξέα με διαλύματα βάσεων γνωστής επίσης περιεκτικότητας ***(αλκαλιμετρία),*** βασίζονται δε στην εξουδετέρωση των μεν από τα δε[1]. Η αντίδραση η οποία συμβαίνει, συνίσταται στην αλληλεπίδραση των κατιόντων υδρογόνου H^+, που είναι κοινό συστατικό των οξέων, και των ανιόντων υδροξυλίου OH^- που είναι κοινό συστατικό των βάσεων. Τα ηλεκτρικά φορτία αυτών των δύο εξουδετερώνονται αμοιβαία και σχηματίζεται ηλεκτρικώς ουδέτερο νερό κατά το σχήμα:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Επειδή κατά την εξουδετέρωση δεν πραγματοποιείται ούτε μεταβολή χρώματος ούτε σχηματισμός ή διάλυση ιζήματος, προσθέτομε ένα δείκτη για να μας δείξει το τέλος της εξουδετερώσεως[2]. Στην οξυμετρία και αλκαλιμετρία χρησιμοποιούνται ως δείκτες μερικές οργανικές χρωστικές ουσίες, τεχνητές ή φυσικές, των οποίων ο χρωματισμός εξαρτάται από την όξινη, ουδέτερη ή βασική αντίδραση του διαλύματος. Οι κυριότεροι δείκτες με το χρώμα που παίρνουν ανάλογα με το περιβάλλον καθώς και ο τρόπος παρασκευής και χρήσεώς τους αναγράφονται στον πίνακα 22.1.1.

Για να κάνομε τη μέτρηση λαμβάνομε ορισμένο όγκο του διαλύματος, συνήθως 100 *ml*[3], μέσα σε κωνική φιάλη συνήθως 500 *ml* που τον μετράμε ακριβώς χρησιμοποιώντας σιφώνιο. Προσθέτομε τις απαραίτητες σταγόνες του δείκτη και κατόπιν ρίχνομε με προχοΐδα λίγο-λίγο το αντιδραστήριο με γνωστή περιεκτικότητα (συνήθως N/10) μέχρι το χρώμα του δείκτη να δείξει το τέλος της εξουδετερώσεως (ουδέτερη αντίδραση). Την ώρα που ρίχνομε το αντιδραστήριο, αναδεύομε συγχρόνως το διάλυμα στην κωνική φιάλη περιστρέφοντάς την. Από τον όγκο του

---

1. Δίνεται και ο αντίθετος ορισμός, ότι δηλαδή με την οξυμετρία προσδιορίζομε τα οξέα και με την αλκαλιμετρία τις βάσεις.
2. Το τέλος της εξουδετερώσεως μπορεί να καθορισθεί και ηλεκτρομετρικά.
3. Αν λάβομε λιγότερο (50, 25 ή και λιγότερα *ml*), το αραιώνομε με νερό περίπου στα 100 *ml*, ώστε η μέτρηση να γίνεται πάντοτε με την ίδια αναλογία δείκτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 22.1.1.

Κυριότεροι δείκτες οξυμετρίας - αλκαλιμετρίας

		Δείκτες			
		Ηλιανθίνη	Ηλιανθίνη με ινδικό	Φαινολοφθαλεΐνη	Ερυθρό του μεθυλίου
Χρώμα δείκτη σέ περιβάλλον	όξινο	Ερυθρό	Ιώδες	Άχρωμο	Ερυθροϊώδες[1]
	ουδέτερο	Πορτοκαλί	ελαφρά τεφρό ή άχρωμο	Άχρωμο	
	αλκαλικό	Κίτρινο	Πράσινο	Έντονα ερυθρό	Κίτρινο
Παρασκευή δείκτη		Υδατικό διάλυμα 1‰	2	Διάλυμα σε οινόπνευμα 1%	Διάλυμα σε οινόπνευμα 0,2%
Ποσότητα δείκτη απαιτούμενη για χρωματισμό 100 m*l* διαλύματος		2 σταγόνες	Περίπου 15 ως 16 σταγόνες	1 ως 2 σταγόνες	2 ως 3 σταγόνες
Καταλληλότητα του δείκτη για μετρήσεις		Ισχυρών οξέων, ισχυρών βάσεων και ασθενών βάσεων	Ασθενών οξέων και ασθενών βάσεων	Ισχυρών οξέων, ασθενών οξέων και ισχυρών βάσεων που περιέχου CO_3^{2-}	Ασθενών βάσεων και ιδίως αμμωνίας

αντιδραστηρίου που καταναλώθηκε για να γίνει η εξουδετέρωση (και που τον μετράμε στην προχοΐδα) υπολογίζομε τη βάση ή το οξύ από την κανονικότητα των διαλυμάτων [παράγρ. 9.2 (στ)].

Αν π.χ. καταναλώθηκαν για την εξουδετέρωση ενός διαλύματος βάσεως α m*l* διαλύματος Ν/10 HC*l*, πρέπει στην κωνική φιάλη να περιέχεται ποσότητα βάσεως ***ισοδύναμη*** προς το καταναλωθέν οξύ, δηλαδή ίση προς την ποσότητα που περιέχεται σε α m*l* διαλύματος Ν/10 αυτής. Έτσι, αν η βάση ήταν NaOH, η οποία έχει Μ.Β. 40 (Μ.Β. = μοριακό βάρος), τότε το Ν/10 διάλυμα αυτής θα περιέχει 4 g σε 1 λίτρο ή 1000 m*l*, δηλαδή 0,004 g ανά m*l*. Άρα στην κωνική φιάλη θα υπήρχε ποσότητα NaOH ίση προς 0,004 . α g.

Αν πάλι αντί του NaOH περιείχε η κωνική φιάλη διάλυμα Ba $(OH)_2$ (Μ.Β. 171,36), το κανονικό (Ν) διάλυμά του θα περιέχει:

$$\frac{171,36}{2} \text{ g}$$

---

1. Η μεταβολή του χρώματος από ερυθροϊώδες σε κίτρινο και αντίστροφα είναι άμεση χωρίς ενδιάμεσο για το ουδέτερο περιβάλλον.
2. Διαλύομε χωριστά 0,5 g ινδικοθειικό νάτριο σε 500 m*l* νερό και 0,2 g ηλιανθίνη σε 100 m*l* νερό και αναμιγνύομε τα δύο διαλύματα.

[παράγρ. 9.2 (στ)], ενώ το N/10 διάλυμά του θα περιέχει:

$$\frac{171,36}{2 \times 10} = 8,568 \text{ g}$$

σε ένα λίτρο ή 0,008568 g ανά m*l*. Άρα η ποσότητα $Ba(OH)_2$ που περιέχεται στη φιάλη θα είναι 0,008568 . α g.

Με ανάλογο συλλογισμό υπολογίζομε και τα οξέα. Έτσι, αν κατά τη μέτρηση ενός οξέος καταναλωθούν β m*l* διαλύματος N/10 βάσεως (NaOH ή KOH), η ποσότητα οξέος που περιέχεται στην κωνική φιάλη θα είναι ίση προς την ποσότητα που περιέχεται σε β m*l* διαλύματος N/10 αυτού. Ώστε, αν το οξύ είναι HC*l* (M.B. 36,5), το N/10 διάλυμά του θα περιέχει 36,5/10 g HC*l* σε 1 λίτρο ή 0,00365 g ανά m*l*, οπότε το υδροχλωρικό οξύ θα είναι 0,00365 . β g. Αν τώρα αντί του HC*l* η κωνική φιάλη περιείχε H_2S0_4 (M.B. 98), του οποίου το N/10 διάλυμα περιέχει:

$$\frac{98}{2 \times 10} = 4,9 \text{ g}$$

σε 1 λίτρο ή 0,0049 g ανά m*l* αυτού, η κωνική φιάλη θα περιέχει 0,0049 . β g θειικό οξύ κ.ο.κ.

22.2 Παρασκευή N/1 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος.

Όπως αναγράφεται στον πίνακα 9.2.4 [παράγρ. 9.2(στ)] το κανονικό (N/1) διάλυμα υδροχλωρικού οξέος πρέπει να περιέχει 36,47 g αυτού σε 1 λίτρο διαλύματος. Αν π.χ. έχομε πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος ε.β. 1,19, οπότε η περιεκτικότητά του είναι ακριβώς 38,32% κατά βάρος[1], τότε τα 36,47 g του καθαρού HC*l* θα περιέχονται σε:

$$\frac{36,47 \times 100}{38,32} \text{ g} \qquad \text{ή σε} \qquad \frac{36,47 \times 100}{38,32 \times 1,19} = 79,98 \text{ m}l$$

του πυκνού οξέος, το οποίο έχομε.

Έτσι, για να παρασκευάσομε το κανονικό διάλυμα του υδροχλωρικού οξέος, μετράμε 80 έως 82 m*l* πυκνό οξύ με ογκομετρικό κύλινδρο, το βάζομε μέσα σε ογκομετρική φιάλη του 1 L και το αραιώνομε αναδεύοντάς το με νερό μέχρι τη χαραγή. Ύστερα πωματίζομε τη φιάλη, την αναστρέφομε και την κουνάμε καλά. Το διάλυμα που παρασκευάσαμε μ' αυτόν τον τρόπο είναι περίπου N/1. Για την ακριβή εύρεση της περιεκτικότητας είναι ανάγκη να υποβληθεί σε ιδιαίτερη ανάλυση.

Για το σκοπό αυτό ζυγίζομε επακριβώς σε φιαλίδιο ζυγίσεως 1 ως 1,5 g άνυδρο ανθρακικό νάτριο, Na_2CO_3, απολύτως καθαρό, που το έχομε προηγουμένως ξηράνει σε 260° C μέσα σε πυριατήριο. Κατόπιν το διαλύομε με νερό μέσα σε κωνική φιάλη των 300 ή 500 m*l* με τη βοήθεια και μικρού χωνιού και ύστερα αραιώνομε το διάλυμα με νερό σε όγκο περίπου 100 m*l*. Προσθέτομε 2 σταγόνες δείκτη ηλιανθίνης και κατόπιν με την προχοΐδα προσθέτομε το οξύ, που θα μετρήσομε, την περιεκτικότητά του μέχρι να εξουδετερωθεί το διάλυμα του Na_2CO_3, κατά την αντίδραση:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

---

1. Η ακριβής περιεκτικότητα κατά βάρος των διαφόρων διαλυμάτων υδροχλωρικού οξέος, καθώς και των οξέων νιτρικού και θειικού, ακόμη δε της αμμωνίας, NaOH και KOH που αντιστοιχεί στα ε.β. των διαφόρων διαλυμάτων του καθενός, αναγράφεται σε ειδικούς πίνακες στο τέλος του βιβλίου (πίνακες II, III, IV, V, VI, και VII).

Κατά τη στιγμή της εξουδετερώσεως το χρώμα του δείκτη και όλου φυσικά του διαλύματος από κίτρινο γίνεται πορτοκαλί και αρκεί μία επί πλέον σταγόνα του οξέος από την προχοΐδα για να χρωματισθεί το διάλυμα σαφώς κόκκινο.

Έστω ότι κατά την ανάλυση αυτή ζυγίσθηκαν και διαλύθηκαν στην κωνική φιάλη ακριβώς 1,3515 g άνυδρο ανθρακικό νάτριο και ότι κατά τη μέτρηση καταναλώθηκαν 25,35 m*l* από το παρασκευασθέν οξύ. Με το ανθρακικό νάτριο που διαλύσαμε μ' αυτόν τον τρόπο μπορούμε να παρασκευάσομε επακριβώς:

$$\frac{1,3515}{0,053} = 25,50 \text{ m}l$$

διάλυμα N/1 Na_2CO_3, γιατί το M.B. του Na_2CO_3 είναι 106, το δε N/1 διάλυμά του θα περιέχει:

$$\frac{106}{2} = 53 \text{ g}$$

σε 1 λίτρο ή 0,053 g ανά m*l* [παράγρ. 9.2(στ)].

Άρα ίσος όγκος (25,50 m*l*) έπρεπε να καταναλωθεί από το οξύ, αν ήταν ακριβώς N/1. Επειδή όμως καταναλώθηκαν 25,35 m*l*, δηλαδή λιγότερα από 25,50, σημαίνει ότι το οξύ ειναι λίγο πιο πυκνό από το θεωρητικό κανονικό διάλυμά του. Τότε υπολογίζομε ένα συντελεστή, ο οποίος ονομάζεται ***συντελεστής διορθώσεως*** (Σ.Δ.) του διαλύματος. Πολλαπλασιάζοντας τα m*l* του οξέος που καταναλίσκονται επί το συντελεστή διορθώσεως βρίσκομε ακριβώς το θεωρητικό όγκο του οξέος, ο οποίος θα καταναλίσκονταν, αν ήταν ακριβώς διάλυμα N/1. Ο Σ.Δ. αυτός βρίσκεται απλούστατα από τη σχέση:

Τα 25,35 m*l* του οξέος αντιστοιχούν προς 25,50 m*l* ακριβώς N/1 διαλύματος HC*l*
το 1 m*l* του οξέος αντιστοιχεί προς X m*l* ακριβώς N/1 διαλύματος HC*l*

από την οποία προκύπτει ότι:

$$\text{X (δηλαδή ο Σ.Δ.)} = \frac{25,50}{25,35} = 1,00592$$

Π.χ. τα 25,35 × 1,00592 = 25,50 m*l* ακριβώς N/1 διαλύματος HC*l* κ.ο.κ.

Ο προσδιορισμός του Σ.Δ. γίνεται σε όλα τα διαλύματα με τα οποία γίνονται οι μετρήσεις στην ογκομετρία και λέγεται ***προσδιορισμός του τίτλου*** των διαλυμάτων ή ***τιτλοδότησή τους***.Κατά την τιτλοδότηση πρέπει να προσδιορίζεται και η θερμοκρασία των τιτλοδοτουμένων διαλυμάτων με θερμόμετρο, ώστε, αν χρησιμοποιηθεί ένα διάλυμα αυτού του είδους διαφορετικής θερμοκρασίας (π.χ. σε άλλη εποχή του έτους), να γίνει σχετική διόρθωση του όγκου του διαλύματος, ο οποίος βεβαίως είναι τώρα διαφορετικός απ' αυτόν που βρήκαμε κατά την εποχή της μετρήσεως. Για τη διόρθωση αυτή του όγκου ανά βαθμό θερμοκρασίας δίνεται σχετικός πίνακας στο τέλος του βιβλίου (πίνακας X στο παράρτημα πινάκων).

Σημείωση. Η τιτλοδότηση όπως είπαμε, είναι απαραίτητη σε όλα τα διαλύματα, με τα οποία γίνονται οι ογκομετρικοί προσδιορισμοί. Για να γλυτώνομε κόπο και χρόνο για την ανάλυση προς προσδιορισμό του τίτλου των διαλυμάτων, υπάρχουν στο εμπόριο σε ειδικές φύσιγγες έτοιμα επακριβώς ζυγισμένα αντιδραστήρια είτε σε πυκνά διαλύματα είτε σε στερεές ενώσεις. Αυτά τα διαλύομε σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου και τα αραιώνομε ακριβώς μέχρι τη χαραγή, πωματίζομε την ογκομετρική φιάλη και αναμιγνύομε καλά το διάλυμα, οπότε έχομε ακριβώς κανονικά ή δεκατοκανονικά διαλύματα (δηλαδή με Σ.Δ. = 1,00000). Τα αντιδραστήρια αυτά, τα οποία παρέχουν κατ' ευθείαν τιτλοδοτημένα διαλύματα, από το εργοστάσιο Merck ονομάζονται Titrisol και από το εργοστάσιο Riedel de Haen ονομάζονται Fixanal.

22.3 Παρασκευή Ν/10 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος.

Λαμβάνομε με σιφώνιο ακριβώς 100 m*l* Ν/1 διαλύματος HC*l* μέσα σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου το αραιώνομε μέχρι τη χαραγή με νερό, πωματίζομε τη φιάλη και την ανακινούμε καλά. Η τιτλοδότηση αυτού του Ν/10 διαλύματος οξέος γίνεται κατά τον ίδιο τρόπο, όπως και για το Ν/1, με τη διαφορά ότι μέσα στην κωνική φιάλη διαλύομε το 1/10 περίπου της άνυδρης σόδας, Na_2CO_3 η οποία χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση του Ν/1 διαλύματος HC*l* δηλαδή περίπου 0,15 g. Ως δείκτης χρησιμοποιείται η ηλιανθίνη με ινδικό.

Για να είναι η μέτρηση πιο ακριβής πρέπει να ζυγισθούν επακριβώς πάλι περίπου 1,5 g Na_2CO_3, να διαλυθούν σε ογκομετρική φιάλη των 500 m*l* και μετά την αραίωση μέχρι τη χαράγή, ανάμιξη κλπ. να λάβομε με σιφώνιο ακριβώς 50 m*l* απ' αυτά στην κωνική φιάλη, οπότε θα περιέχεται εκεί το 1/10 της ποσότητας Na_2CO_3 που ζυγίσθηκε (τα 50/500 = 1/10).

Για πιο μεγάλη ακρίβεια η τιτλοδότηση γίνεται δύο φορές, σε άλλα 50 m*l* από την ογκομετρική φιάλη των 500 m*l*, υπολογίζομε δε ως καταναλωθέντα όγκο αντιδραστηρίου το μέσο όρο των δύο μετρήσεων, οι οποίες δεν πρέπει όμως να διαφέρουν μεταξύ τους περισσότερο από 1 ή 2 σταγόνες (0,05 έως 0,10 m*l*), διαφορετικά η τιτλοδότηση επαναλαμβάνεται.

Ο υπολογισμός του Σ.Δ. γίνεται με ανάλογο όπως και στο Ν/1 τρόπο (παράγρ. 22.2).

22.4 Παρασκευή Ν/10 διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (ή καλίου).

Ζυγίζομε στο φαρμακευτικό ζυγό περίπου 5,2 ως 5,5 g στερεό υδροξείδιο του νατρίου ή 6,5 g στην περίπτωση υδροξειδίου του καλίου, δηλαδή λίγο περισσότερο απ' όσο θεωρητικά απαιτείται[1] για 1 λίτρο Ν/10 διαλύματος. Τα ρίχνομε σε μικρό ποτήρι ζέσεως, και πλένομε την επιφάνεια του αντιδραστηρίου προσθέτοντας μικρό όγκο νερού και κατόπιν το χύνομε. Έτσι απομακρύνονται το ανθρακικό νάτριο (ή αντίστοιχα ανθρακικό κάλιο), το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια κάθε υδροξειδίου, λόγω του διοξειδίου του άνθρακος της ατμόσφαιρας. Το υδροξείδιο που απομένει το διαλύομε σε νερό κι αυτό το αραιώνομε κατά τα γνωστά σε 1 λίτρο. Από το διάλυμα αυτό λαμβάνομε ακριβώς με σιφώνιο 25 m*l* σε κωνική φιάλη, το αραιώνομε περίπου μέχρι 100 m*l*, προσθέτομε την αναγκαία ποσότητα δείκτη (ηλιανθίνη με ινδικό) και τιτλοδοτούμε το διάλυμα με τιτλοδοτημένο διάλυμα Ν/10 HC*l*, υπολογίζοντας, όπως αναφέραμε το συντελεστή διορθώσεως του Ν/10 διαλύματος της βάσεως.

22.5. Προσδιορισμός καυστικών αλκαλίων.

Για να προσδιορίσομε καυστικά αλκάλια ζυγίζομε ***ακριβώς*** μέσα σε ζυγισμένο φιαλίδιο ζυγίσεως περίπου 4 g (για την ανάλυση υδροξειδίου του νατρίου) ή περίπου 5,5 g (για υδροξείδιο του καλίου) το διαλύομε και αραιώνομε με νερό μέσα σε

---

1. 1 λίτρο διαλύματος Ν/10 NaOH (Μ.Β. 40,0), περιέχει διαλυμένα 40/10 = 4,0 g αυτού. 1 λίτρο διαλύματος Ν/10 KOH (Μ.Β. 56,02), περιέχει διαλυμένα 56,02/10 = 5,602 g αυτού.

ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου μέχρι τη χαραγή. Μετά την ανάδευση λαμβάνομε ακριβώς με σιφώνιο 25 m*l* από το διάλυμα μέσα σε κωνική φιάλη, το αραιώνομε μέχρι περίπου 100 m*l* και μετράμε το υδροξείδιο στο διάλυμα αυτό με διάλυμα N/10 υδροχλωρικού οξέος, όπως ακριβώς γίνεται κατά την τιτλοδότηση του N/10 διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (παράγρ. 22.4).

Κάθε m*l* ακριβώς N/10 HC*l* εξουδετερώνει:
0,00400 g υδροξειδίου του νατρίου ή
0,00561 g υδροξειδίου του καλίου.

22.6 Υπολογισμός αποτελέσματος σε ογκομετρικές αναλύσεις.

Πολλαπλασιάζοντας τα m*l* του αντιδραστηρίου που καταναλίσκεται επί το ποσοστό της ουσίας σε g επί του οποίου ποσοστού αντιδρά 1 m*l* του αντιδραστηρίου, βρίσκομε το ποσό της ουσίας στην κωνική φιάλη. Κατόπιν αυτό το ανάγομε στον όγκο του αρχικού διαλύματος, αν έχει χρησιμοποιηθεί μέρος αυτού, και τέλος αυτό που βρίσκομε το ανάγομε επί τοις % βάσει της ποσότητας που ζυγίσαμε.

Για να το καταλάβομε καλύτερα ας εξετάσομε το παράδειγμα προσδιορισμού υδροξειδίου του νατρίου σε υλικό του εμπορίου με τον τρόπο, ο οποίος περιγράφεται παραπάνω (παράγρ. 22.5).

Έστω ότι ζυγίζομε ακριβώς 4,0132 g από το προς ανάλυση υλικό, το αραιώνομε μετά τη διάλυση σε 1 λίτρο (1000 m*l*) και ότι για τα 25 m*l* απ' αυτά καταναλίσκονται 21,35 m*l* διαλύματος ακριβώς N/10 HC*l* (δηλαδή μετά τον πολλαπλασιασμό επί τον αντίστοιχο Σ.Δ.) Στην κωνική φιάλη άρα περιέχονται 0,0040 × 21,35 g NaOH[1] και σ' ολόκληρο το διάλυμα του 1 λίτρου 0,00400 × 21,35 × 1000/25 = 3,416 g NaOH. Αυτά υπάρχουν στα 4,0132 g του αναλυθέντος υλικού. Επομένως η ζητούμενη % περιεκτικότητα είναι:

$$\text{NaOH} = \frac{3{,}416 \times 100}{4{,}0132} = 85{,}12\%$$

22.7 Προσδιορισμός ανθρακικών αλκαλίων.

Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται ακριβώς όπως και η τιτλοδότηση του N/10 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (παράγρ. 22.3). Κατά τον υπολογισμό λαμβάνεται υπ' όψη ότι κάθε m*l* ακριβώς N/10 HC*l* διασπάει 0,00691 g ανθρακικού καλίου, K_2CO_3, ή 0,0053 g άνυδρου ανθρακικού νατρίου, Na_2CO_3.

22.8 Προσδιορισμός παροδικής σκληρότητας νερού[2].

Σε 100 m*l* νερό μέσα σε κωνική φιάλη ρίχνομε ως δείκτη ηλιανθίνη και μετράμε

---

1. Γιατί όπως είπαμε προηγουμένως (παράγρ. 22.5), 1 m*l* N/10 διαλύματος HC*l* εξουδετερώνει 0,00400 g NaOH.
2. Η σκληρότητα αυτή οφείλεται, ως γνωστόν, σε όξινα ανθρακικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου, τα οποία με υδροχλωρικό οξύ διασπώνται, π.χ.:
$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 = 2H_2O + 2CO_2$.

με διάλυμα Ν/10 υδροχλωρικού οξέος, έως ότου το κίτρινο χρώμα της γίνει σαφώς πορτοκαλί. Για τον υπολογισμό δίνεται ότι κάθε m*l* διαλύματος Ν/10 του οξέος, όταν η μέτρηση γίνεται σε 100 m*l* νερό αντιστοιχει προς παροδική σκληρότητα αυτού ίση προς 2,8 d° [1] ή προς 5,0 f°.

22.9 Προσδιορισμός αμμωνίου σε αμμωνιακά άλατα.

Αρχή. Στο διάλυμα του αμμωνιακού άλατος προσθέτομε περίσσεια διαλύματος βάσεως (π.χ. υδροξείδιο του καλίου). Κατόπιν με βρασμό αποστάζει η παραγομένη τότε αμμωνία και συλλέγεται σε γνωστό όγκο Ν/10 διαλύματος οξέος που βρίσκεται σε περίσσεια. Όταν τελειώσει η απόσταξη μετράμε την περίσσεια του οξέος με Ν/10 διάλυμα βάσεως (παράγρ. 22.4) και από τη διαφορά υπολογίζομε την αποσταχθείσα αμμωνία και τα κατιόντα αμμωνίου που αντιστοιχούν σ' αυτή.

Διαδοχικά συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις:

Παρασκευή και απόσταξη αμμωνίας: $KOH + NH_4^+ \rightarrow K^+ + H_2O + NH_3\uparrow$

Δέσμευση αμμωνίας από Ν/10 HC*l*: $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

Εξουδετέρωση περίσσειας του οξέος: $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$

Εκτέλεση. Χρησιμοποιούμε τη συσκευή του σχήματος 22.9. Μέσα στη σφαιρική φιάλη 2 διαλύομε σε νερό την ακριβώς ζυγισμένη ποσότητα (περίπου 0,4 ως 0,5 g) του άλατος που θα αναλύσομε και την αραιώνομε μέχρι περίπου 100 ως 150 m*l*. Προσθέτομε λίγα κομμάτια (θραύσματα) πορώδους πορσελάνης ή θηραϊκής γης για να περιορίσομε τις εκτινάξεις κατά το βρασμό. Τέλος ρίχνομε 25 m*l* διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου Ν/10 και αμέσως πωματίζομε τη φιάλη με το επίθεμα, 3, ενώ στην ειδική κωνική φιάλη 5 έχομε προσθέσει με σιφώνιο ακριβώς 100 m*l* τιτλοδοτημένου διαλύματος οξέος Ν/10.

Στην αρχή συνδέομε τον ψυκτήρα 4 με κρουνό νερού, διαβιβάζομε νερό στον ψυκτήρα και κατόπιν θερμαίνομε και βράζομε το διάλυμα στη σφαιρική φιάλη, έως ότου αποστάξουν τα 2/3 του περιεχόμενου υγρού. Τότε διακόπτομε τη θέρμανση, αποσυνδέομε το επίθεμα και μετράμε στην κωνική φιάλη την περίσσεια του προστεθέντος οξέος με Ν/10 διάλυμα βάσεως, χρησιμοποιώντας ως δείκτη ερυθρό του μεθυλίου (πίνακας 22.1.1). Αν μετά την απόσταξη συγκεντρωθεί στην κωνική φιάλη μεγάλος όγκος υγρού, το μεταφέρομε ποσοτικά για την τελική μέτρηση σε μεγαλύτερη απλή κωνική φιάλη.

Υπολογισμός. Αν ζυγίσαμε α g του άλατος και καταναλώθηκαν β m*l* του Ν/10 διαλύματος βάσεως για την περίσσεια στα 100 m*l* του Ν/10 οξέος, τα m*l* αυτού, τα οποία δεσμεύθηκαν από την αμμωνία που αποστάχθηκε, θα είναι: 100 × Σ.Δ. οξέος — β × Σ.Δ. βάσεως = κ.

Επειδή δε 1 m*l* ακριβώς Ν/10 οξύ δεσμεύει 0,0017 αμμωνίας, NH_3, τα οποία αντιστοιχούν

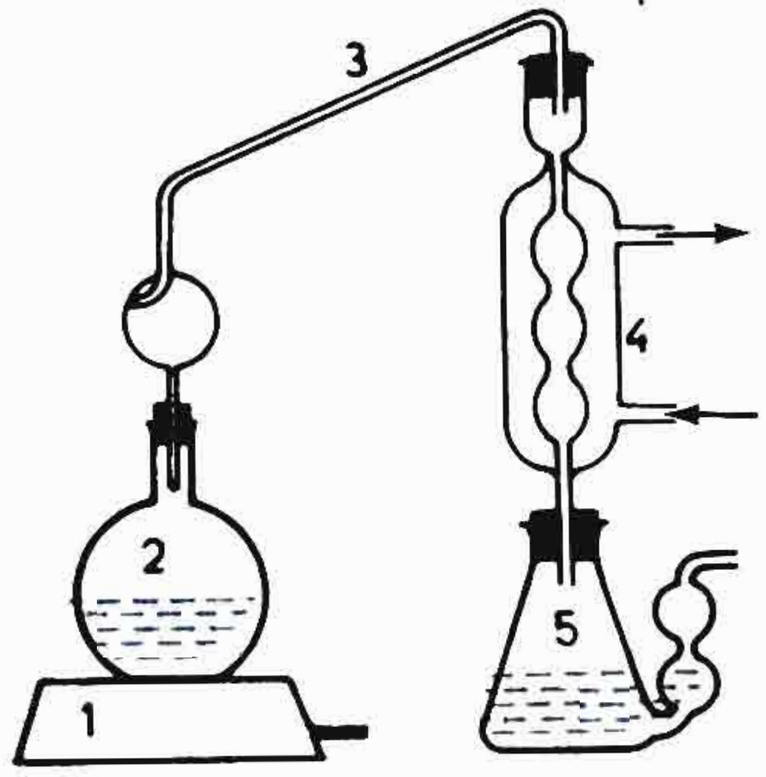
---

1. f° = γαλλικοί και d° = γερμανικοί βαθμοί σκληρότητας.

προς 0,0018 g κατιόντα αμμωνίου, NH_4^+, το τελικό αποτέλεσμα της αναλύσεως του άλατος θα είναι:

$$\text{Αμμωνία} = \frac{\kappa \times 0{,}0017 \times 100}{\alpha} \% \quad \text{ή}$$

$$\text{Κατιόντα αμμωνίου} = \frac{\kappa \times 0{,}0018 \times 100}{\alpha} \%$$



Σχ. 22.9.

Συσκευή αποστάξεως αμμωνίας: 1) Ηλεκτρική θερμαντική συσκευή. 2) Σφαιρική φιάλη - βραστήρας. 3) Ειδικό επίθεμα συγκρατήσεως εκτινασσομένων σταγονιδίων. 4) Κατακόρυφος ψυκτήρας. 5) Ειδική κωνική φιάλη με πλευρικά σφαιρώματα.

22.10 Προσδιορισμός αμμωνίας σε διάλυμά της.

Ορισμένο όγκο του διαλύματος τον αραιώνομε σε κατάλληλου μεγέθους ογκομετρική φιάλη, ώστε η περιεκτικότητά του σε αμμωνία να αντιστοιχεί περίπου σε διάλυμα N/10 αυτής (περίπου 0,17%). Από το διάλυμα αυτό λαμβάνομε ακριβώς 25 m*l* με σιφώνιο μέσα σε κωνική φιάλη και τα μετράμε με τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα υδροχλωρικού οξέος με δείκτη ερυθρό του μεθυλίου (πίνακας 22.1.1). Για τον υπολογισμό ακολουθούμε όσα γράφομε στην παράγραφο 22.6. Το αποτέλεσμα εκφράζεται είτε κατ' όγκο (για αραιά διαλύματα αμμωνίας) είτε και κατά βάρος για τα πυκνά διαλύματά της (κεφάλ. 19), λαμβάνοντας υπ' όψη ότι 1 m*l* N/10 διαλύματος οξέος δεσμεύει 0,0017 g NH_3.

22.11 Προσδιορισμός μίγματος ουδέτερου και όξινου ανθρακικού νατρίου.

Αρχή. Σε ένα μέρος του διαλύματος προσδιορίζομε το σύνολο της αλκαλικότητας με N/10 HC*l*, με δείκτη ηλιανθίνη, οπότε γίνονται οι αντιδράσεις:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2 \quad (1)$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2 \quad (2)$$

Σε άλλο μέρος του αρχικού διαλύματος προσθέτομε ορισμένο όγκο (σε περίσσεια) N/10 NaOH και κατόπιν περίσσεια διαλύματος $BaCl_2$, οπότε γίνονται διαδοχικά οι αντιδράσεις:

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (3)$$
$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow \underline{BaCO_3} + 2NaCl \quad (4)$$
λευκό αδιάλυτο

Έτσι με την αντίδραση (4) καταβυθίζονται τόσο το αρχικά περιεχόμενο Na_2CO_3 όσο και αυτό που δημιουργήθηκε με την αντίδραση (3).

Στο τελευταίο αυτό διάλυμα, που περιέχεται και το λευκό ίζημα του $BaCO_3$, χωρίς να το διηθήσομε, προσδιορίζομε με N/10 HCl και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη, την περίσσεια του N/10 NaOH. Η διαφορά της περίσσειας αυτής από τον ορισμένο όγκο N/10 NaOH που προσθέσαμε αρχικά καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση του $NaHCO_3$ κατά την (3).

Έτσι από την αντίδραση αυτή υπολογίζεται το περιεχόμενο $NaHCO_3$ και αν αφαιρέσομε τον αντίστοιχο σ' αυτό όγκο N/10 HCl από τον όγκο N/10 HCl που καταναλώθηκε για την ολική αλκαλικότητα (της 1ης μετρήσεως) βρίσκεται ο δαπανηθείς όγκος του για τη διάσπαση του Na_2CO_3 στο αρχικό διάλυμα, με την αντίδραση[1], από τον οποίο υπολογίζεται το Na_2CO_3.

Εκτέλεση. Σε 25 ml αρχικού διαλύματος προσθέτομε 1-2 σταγόνες ηλιανθίνη και μετράμε τον όγκο N/10 HCl που απαιτείται για την εξουδετέρωση του διαλύματος. Έστω ότι καταναλώθηκαν α ml N/10 HCl.

Σε άλλα 25 ml αρχικού διαλύματος προσθέτομε ακριβώς (με σιφώνιο ή προχοΐδα) 25 ml N/10 NaOH και αμέσως μετά 10 ml 10% $BaCl_2$. Αναταράσσομε καλά, προσθέτομε 2 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνη και μετράμε στο διάλυμα μαζύ με το ίζημα, την περίσσεια του προστεθέντος N/10 NaOH, με διάλυμα N/10 NaOH, μέχρι να αποχρωματισθεί το διάλυμα. Έστω ότι για την περίπτωση αυτή καταναλώθηκαν β ml N/10 HCl.

Υπολογισμοί για τα 25 ml αρχικού διαλύματος.

1) $NaHCO_3$:

Ο όγκος του N/10 NaOH, που καταναλώθηκε για την εξουδετέρωση του $NaHCO_3$, κατά την αντίδραση (3), είναι: 25 που προστέθηκαν μείον β της περίσσειας = (25—β) ml.

Άρα το $NaHCO_3$ θα είναι (25—β) × 0,0084 g (γιατί σε κάθε ml N/10 $NaHCO_3$ περιέχονται 0,0084 g αυτού).

2) Na_2CO_3:

Από τις αντιδράσεις (1) και (3) προκύπτει ότι ίσος αριθμός ml N/10 HCl και NaOH απαιτούνται αντίστοιχα για τη διάσπαση του $NaHCO_3$ στην 1η περίπτωση και για την εξουδετέρωσή του στην 2η, δηλαδή, (25—β) ml. Επομένως, κατά την 1η μέτρηση, για το Na_2CO_3 θα καταναλώθηκαν α (τα αρχικά), μείον (25—β) που αναλογούν στο $NaHCO_3$, δηλαδή α — (25—β) = (α — 25 + β) ml N/10 HCl.

Ώστε το Na_2CO_3 θα είναι (α—25+β) × 0,0053 g, (αφού σε κάθε ml N/10 Na_2CO_3 περιέχονται 0,0053 g αυτού).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

23.1 Γενικά.

Οι ογκομετρικοί προσδιορισμοί της κατηγορίας αυτής βασίζονται σε αντιδράσεις οξειδώσεως και αναγωγής. Σ' αυτές μετράμε τον όγκο τιτλοδοτημένου διαλύματος ενός οξειδωτικού ή αναγωγικού μέσου, ο οποίος απαιτείται για την οξείδωση ή αναγωγή αντιστοίχως του ιόντος που θέλομε να μετρήσομε.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι οξειδωτικά μεν το υπερμαγγανικό κάλιο $KMnO_4$, και το ιώδιο, J_2 (ιωδιομετρία), αναγωγικό δε το θειοθειικό νάτριο, $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$. Άλλα αντιδραστήρια, τα οποία χρησιμοποιούνται λιγότερο συχνά ως οξειδωτικά, είναι το διχρωμικό κάλιο, το βρώμιο, το βρωμικό κάλιο, άλατα δημητρίου κ.ά., ως αναγωγικά δε το αρσενικώδες οξύ, οξαλικό οξύ και μερικά άλλα.

Τα παρασκευαζόμενα τιτλοδοτημένα διαλύματα των σωμάτων αυτών είναι N/10, σπανίως δε και N/100.

23.2 Μετρήσεις με υπερμαγγανικό κάλιο.

Κατά τις οξειδωτικές δράσεις με το αντιδραστήριο αυτό, οι οποίες συμβαίνουν σε όξινο περιβάλλον δημιουργούμενο με προσθήκη αραιού θειικού οξέος[1], το υπερμαγγανικό ανιόν, MnO^-_4, με έντονο ερυθροϊώδες χρώμα, ανάγεται πρός κατιόν μαγγανίου Mn^{2+}, το οποίο είναι άχρωμο. Επομένως το τέλος των μετρήσεων γίνεται εύκολα αντιληπτό γιατί όσο υπάρχει ακόμη στο διάλυμα ιόν που μπορεί να οξειδωθεί, το αντιδραστήριο που προστίθεται σε μικρές δόσεις με την προχοΐδα αποχρωματίζεται αμέσως. Όταν τελειώσει η οξείδωση, μία μόνο επί πλέον σταγόνα του διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, που δεν αποχρωματίζεται αφού δεν έχει πια τι να οξειδώσει, αρκεί για να χρωματίσει σαφώς ακόμη και μεγάλο όγκο διαλύματος (500 m*l*).

---

1. Το όξινο περιβάλλον κατά την οξειδωτική δράση του υπερμαγγανικού καλίου είναι απαραίτητο για να μη σχηματισθούν στο διάλυμα αδιάλυτα οξείδια. Χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό το θειικό και όχι άλλο οξύ, γιατί αφ' ενός μεν είναι από τα ισχυρά οξέα και αφ' ετέρου στις συνθήκες υπό τις οποίες χρησιμοποιείται (αραιό), είναι σταθερό από άποψη οξειδοαναγωγικής δράσεως. Αντίθετα η χρησιμοποίηση αντ' αυτού νιτρικού οξέος, σώματος οξειδωτικού, ή υδροχλωρικού οξέος, σώματος αντιθέτως που οξειδώνεται, συντελεί σε εσφαλμένα τελικά αποτελέσματα.

α) Παρασκευή και τιτλοδότηση Ν/10 διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου.

Θεωρητικά 1 L Ν/10 διαλύματος $KMnO_4$ περιέχει διαλυμένο 3,161 g στερεό καθαρό υπερμαγγανικό κάλιο (πίνακας 9.2.4). Στην πράξη διαλύομε 3,2 έως 3,3 g στερεό άλας σε 1 L νερό, το αφήνομε σε ηρεμία επί 8 περίπου ημέρες για να οξειδώσει τις ουσίες που τυχόν οξειδώνονται και περιέχονται στο νερό και κατόπιν το διηθούμε είτε με χωνί με στρώμα υαλοβάμβακα είτε με γυάλινο ηθμό (σχ. 10.4στ) με τη βοήθεια κενού.

Το διάλυμα αυτό, μπορεί αντί να περιμένομε 8 ημέρες, να παρασκευασθεί γρήγορα με έντονο βρασμό επί 20′ περίπου μέσα σε μεγάλο ποτήρι ζέσεως σκεπασμένο με γυαλί ρολογιού. Μετά την ψύξη του το διάλυμα διηθείται όπως περιγράψαμε παραπάνω. Τελικά το φυλάσσομε σε γυάλινη φιάλη σκοτεινού χρώματος, η οποία προηγουμένως έχει καθαρισθεί καλά με χρωμοθειικό οξύ (παράγρ. 2.4).

Επακολουθεί η τιτλοδότηση του παρασκευασθέντος αντιδραστηρίου, η οποία μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, από τους οποίους σχετικά ταχύτερος και ακριβής είναι με οξαλικό νάτριο $Na_2C_2O_4$, οπότε γίνεται η αντίδραση:

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

Για το σκοπό αυτό ζυγίζομε επακριβώς 0,2 έως 0,3 g οξαλικό νάτριο χημικώς καθαρό (p.a), που το έχομε ξηράνει προηγουμένως επί 2 ώρες μέσα σε πυριατήριο στους 105° έως 110° C, το διαλύομε σε κωνική φιάλη, σε 100 m*l* νερό και προσθέτομε 25 έως 50 m*l* αραιό θειικό οξύ 2Ν. Το διάλυμα το θερμαίνομε σε 50° έως 70° C και προσθέτομε με προχοΐδα λίγο-λίγο και αναδεύοντας το υπερμαγγανικό κάλιο, έως ότου επικρατήσει το χρώμα του αντιδραστηρίου στο διάλυμα ***και παραμείνει χρωματισμένο επί 30″.***

Ο υπολογισμός του τίτλου του διαλύματος γίνεται με ανάλογο σκεπτικό όπως κατά τον προσδιορισμό του Σ.Δ. του Ν/1 υδροχλωρικού οξέος (παράγρ. 22.2), λαμβάνοντας όμως υπ' όψη ότι 1 m*l* ακριβώς Ν/10 διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου οξειδώνει 0,006701 g οξαλικό νάτριο.

Σημείωση 1. Κατά την προσθήκη των πρώτων m*l* του αντιδραστηρίου στο διάλυμα ο αποχρωματισμός του καθυστερεί λίγο, κατόπιν όμως γίνεται γρήγορα.

Σημείωση 2. Όταν χρησιμοποιούμε αντιδραστήριο Titrisol ή Fixanal (παράγρ. 22.2, Σημ.) για την παρασκευή Ν/10 διαλύματος $KMnO_4$ (με Σ.Δ. = 1,0000), είναι απαραίτητο το νερό, που θα χρησιμοποιηθεί για την αραίωση του αντιδραστηρίου, να είναι τελείως απαλλαγμένο από οργανικές ουσίες, διαφορετικά το διάλυμα δεν θα έχει την αναμενόμενη περιεκτικότητα και φυσικά τον αναμενόμενο τίτλο.

Η παρασκευή νερού απαλλαγμένου από οργανικές ουσίες γίνεται με απόσταξή του (παράγρ. 11.2), προσθέτοντας στον κλασματήρα 0,5 έως 1 g στερεό $KMnO_4$. Από το αποσταζόμενο νερό χρησιμοποιείται μόνο το «σώμα», ενώ η «κεφαλή» και η «ουρά» απορρίπτονται.

β) Προσδιορισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Τα διαλύματα του υπεροξειδίου του υδρογόνου χαρακτηρίζονται στο εμπόριο από τον όγκο του οξυγόνου, το οποίο εκλύεται κατά τη θέρμανσή τους (η αντίδραση είναι: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$). Έτσι διάλυμα «20 όγκων» σημαίνει ότι κατά τη θέρμανση ενός όγκου του διαλύματος αυτού εκλύεται 20/πλάσιος όγκος οξυγόνου μετρούμενος σε κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας. Υπάρχουν διαλύματα και «100 όγκων», το δε συνηθισμένο οξυζενέ αντιστοιχεί σε διάλυμα «10 όγκων» και περιέχει περίπου 3% H_2O_2.

Αρχή. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου οξειδώνεται εν ψυχρώ (δηλαδή χωρίς να γίνει θέρμανση του διαλύματος) σε όξινο περιβάλλον από το υπερμαγγανικό κάλιο προς νερό και οξυγόνο κατα την αντίδραση:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2\uparrow.$$

Εκτέλεση: Αραιώνομε το διάλυμα που θέλομε να εξετάσομε μέσα σε ογκομετρική φιάλη αρκετά, ώστε να σχηματισθεί διάλυμα περίπου 0,3% π.χ. για διάλυμα «10 όγκων», το αραιώνομε στο 10/πλάσιο, δηλαδή 25 m*l* από το διάλυμα, τα ρίχνομε με σιφώνιο σε ογκομετρική φιάλη 250 m*l*, τα αραιώνομε μέχρι τη χαραγή και τα αναδεύομε καλά· τα πυκνότερα διαλύματα τα αραιώνομε ανάλογα. Από το αραιωμένο διάλυμα λαμβάνομε μέσα σε κωνική φιάλη 25 m*l* με σιφώνιο, το αραιώνομε σε 100 έως 150 m*l*, προσθέτομε 20 m*l* θειικό οξύ (1:5) και μετράμε το υπεροξείδιο του υδρογόνου με N/10 διάλυμα $KMnO_4$ μέχρι να επικρατήσει το ερυθροϊώδες χρώμα επί 30″.

Για τον υπολογισμό λαμβάνομε υπ' όψη τις αραιώσεις του αρχικού διαλύματος και ότι 1 m*l* N/10 διαλύματος $KMnO_4$ οξειδώνει 0,001701 g H_2O_2.

γ) Προσδιορισμός κατιόντων σιδήρου (II).

Τα κατιόντα σιδήρου (II) οξειδώνονται εν ψυχρώ σε όξινο περιβάλλον από το υπερμαγγανικό κάλιο προς κατιόντα Fe(III) κατά την αντίδραση:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Εκτέλεση: Στο διάλυμα που θέλομε να μετρήσομε (Fe^{2+}) προσθέτομε 20 m*l* θειικό οξύ (αραιωμένο 1:5) και κατόπιν ρίχνομε με την προχοΐδα, κατά το συνήθη για την ογκομετρία τρόπο, τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου μέχρι να επικρατήσει το ερυθροϊώδες χρώμα επί 30″.

Για τον υπολογισμό λαμβάνομε υπ' όψη ότι 1 m*l* ακριβώς N/10 $KMnO_4$ οξειδώνει 0,005584 g σιδήρου.

δ) Προσδιορισμός κατιόντων σιδήρου (III).

Αρχή: Τα κατιόντα σιδήρου (III) σε χλωριούχο διάλυμά τους ανάγονται εν θερμώ με διάλυμα διχλωριούχου κασσιτέρου προς κατιόντα Fe(II) κατά την αντίδραση:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2.$$

Κατόπιν δεσμεύεται η περίσσεια του $SnCl_2$ με διχλωριούχο υδράργυρο κατά την αντίδραση:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + \underline{Hg_2Cl_2}$$

και μετράμε τα αναχθέντα Fe^{2+} με N/10 διάλυμα $KMnO_4$ με την παρουσία του ειδικού διαλύματος Zimmermann - Reinhardt.

Απαιτούμενα διαλύματα:

1) Διάλυμα $SnCl_2$: Διαλύομε 25 g κρυσταλλικό διχλωριούχο κασσίτερο με θέρμανση σε 20 m*l* πυκνό HC*l* (ε.β. 1,19) και κατόπιν αραιώνομε μέχρις 100 m*l*.

2) Διάλυμα $HgCl_2$ 5%.

3) Διάλυμα Zimmermann - Reinhardt: Διαλύομε 67 g κρυσταλλικό θειικό μαγγάνιο σε 500 m*l* νερό και στο διάλυμα προσθέτομε 80 m*l* πυκνό φωσφορικό οξύ H_3PO_4 (ε.β. 1,70) και 130 m*l* πυκνό θειικό οξύ H_2SO_4 (ε.β. 1,84), μετά δε την ψύξη του αραιώνομε το διάλυμα μέχρι συνολικου όγκου 1 λίτρου.

Σημείωση: Το θειικό και το φωσφορικό οξύ τα προσθέτομε για να σχηματίσουν με τα κατιόντα σιδήρου (III) άχρωμα σύμπλοκα άλατα, ενώ το θειικό μαγγάνιο διευκολύνει την οξείδωση δρώντας καταλυτικά.

Εκτέλεση. Εξατμίζομε το διάλυμα που θέλομε να μετρήσομε μέσα σε κωνική φιάλη με την παρουσία πυκνού υδροχλωρικού οξέος (ε.β. 1,19), μέχρι να μείνει μικρός όγκος (10 έως 20 m*l*). Κατόπιν το θερμαίνομε μέχρι να βράσει και θερμό το ανάγομε με το διάλυμα $SnCl_2$ που προσθέτομε σε σταγόνες και αναδεύοντάς το. Η ποσότητα του $SnCl_2$ που ρίχνομε πρέπει να είναι τόση ώστε το κίτρινο διάλυμα να αποχρωματισθεί και να γίνει άχρωμο. Κατόπιν ψύχομε το διάλυμα, προσθέτομε περίπου 20 m*l* διάλυμα $HgCl_2$, οπότε πρέπει να σχηματισθεί μόνο ελαφρό λευκό θόλωμα από Hg_2Cl_2, και το αραιώνομε με νερό μέχρι περίπου 200 m*l*. Προσθέτομε 60 m*l* διαλύματος Zimmermann - Reinhardt και μετρούμε τα αναχθέντα κατιόντα σιδήρου με N/10 διάλυμα $KMnO_4$ όπως στην παράγραφο 23.2(γ).

Σημείωση: Η συμπύκνωση των διαλυμάτων, όταν είναι αραιά σε υδροχλωρικό οξύ, είναι απαραίτητη γιατί μόνο τότε και ελάχιστα ιόντα Fe^{3+} είναι καταφανή από το κίτρινο διάλυμά τους[1], ούτως ώστε να γίνεται ευδιάκριτο το τέλος της αναγωγής με το χλωριούχο κασσίτερο, και αποφεύγομε έτσι να προσθέσομε από το διάλυμα αυτό περίσσεια περισσότερη από μια σταγόνα. Αυτό, γιατί αν προστεθεί λιγότερο διάλυμα διχλωριούχου κασσιτέρου, δεν επιτυγχάνεται πλήρως (ποσοτικά) η αναγωγή των Fe^{3+} αν όμως προστεθεί περισσότερο, μετά την προσθήκη και του διχλωριούχου υδραργύρου, σχηματίζεται πολύ Hg_2Cl_2 (λευκό ίζημα και όχι μόνο ελαφρό θόλωμα), που δεσμεύει $KMnO_4$. Έτσι και στις δύο περιπτώσεις προκύπτουν εσφαλμένα αποτελέσματα.

ε) Προσδιορισμός οξειδωτικών σωμάτων.

Αρχή. Ο θειικός σίδηρος (II) και το οξαλικό οξύ οξειδώνονται σε όξινο περιβάλλον από πολλά οξειδωτικά σώματα, καθώς και από το υπερμαγγανικό κάλιο. Ο προσδιορισμός των οξειδωτικών αυτών σωμάτων επιτυγχάνεται ως εξής: Προσθέτομε στα διαλύματα που θέλομε να μετρήσομε ορισμένο όγκο τιτλοδοτημένων διαλυμάτων θειικού σιδήρου (II) ή οξαλικού οξέος, τόσο ώστε τα αντιδραστήρια αυτά να βρίσκονται σε περίσσεια. Μετά την αντίδραση, η οποία στην περίπτωση μεν του θειικού σιδήρου είναι άμεση, ενώ στην περίπτωση του οξαλικού οξέος απαιτεί θέρμανση του διαλύματος σε 60° έως 70° C επί 10′ έως 15′, μετράμε την περίσσεια του αντιδραστηρίου που απέμεινε με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 $KMnO_4$, όπως ήδη περιγράψαμε για κάθε περίπτωση [παράγρ. 23.2(α) και 23.2(γ)].

---

1. Σχηματίζεται τότε το έντονα κίτρινο σύμπλοκο ιόν $FeCl_6^{3-}$

Προσδιορισμός διχρωμικών ανιόντων.

Αραιώνομε το διάλυμα των διχρωμικών ανιόντων $Cr_2O_7^{2-}$, που θέλομε να μετρήσομε μέσα σε μεγάλη κωνική φιάλη (π.χ. 1 L) και προσθέτομε 20 m*l* αραιωμένο θειικό οξύ (1:5) και με σιφώνιο ακριβώς 50 m*l* διάλυμα $FeSO_4$ N/10. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται με διάλυση 13,9 έως 14 g άλατος $FeSO_4 . 7H_2O$ σε 400 m*l* περίπου νερό με την προσθήκη και 5 έως 10 m*l* πυκνό H_2SO_4 (ε.β. 1,84) και αραίωση κατόπιν του διαλύματος σε 1 L. Αν με την προσθήκη του διαλύματος $FeSO_4$, αλλάζει πλήρως το κίτρινο χρώμα των $Cr_2O_7^{2-}$ προς ελαφρά υποπράσινο, τότε είναι βέβαιο ότι υπάρχει περίσσεια του $FeSO_4$, διαφορετικά προσθέτομε άλλα 50 ml από το N/10 διάλυμα $FeSO_4$.

Η αντίδραση, η οποία γίνεται, είναι:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Στο διάλυμα που έτσι δημιουργήθηκε μετράμε την περίσσεια των Fe^{2+} με το τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 $KMnO_4$, έστω δε ότι καταναλώθηκαν α m*l*. Σε άλλη κωνική φιάλη προσθέτομε 50 m*l* από το ίδιο διάλυμα N/10 $FeSO_4$, στα οποία προσδιορίζομε τα Fe^{2+} με το τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 $KMnO_4$, ακριβώς όπως περιγράφεται στην παράγραφο 23.2(γ), έστω δε β τα καταναλωθέντα m*l* N/10 $KMnO_4$. Η διαφορά [1] (β-α) αντιστοιχεί στα οξειδωθέντα Fe^{2+} από τα διχρωμικά ανιόντα κατά την προηγούμενη αντίδραση, από την οποία υπολογίζεται ότι 1 m*l* N/10 διαλύματος $FeSO_4$, που αντιστοιχεί προς 1 ml N/10 διαλύματος $KMnO_4$, οξειδώνεται από 0,0036003 g $Cr_2O_7^{2-}$, στα οποία αντιστοιχούν 0,002534 g Cr_2O_3 ή 0,001734 g Cr.

23.3 Ιωδιομετρία.

Οι ιωδιομετρικοί προσδιορισμοί βασίζονται στην οξειδωτική δράση του ελεύθερου ιωδίου σε σώματα επιδεκτικά αυτής της οξειδώσεως.

Το τέλος της οξειδωτικής αυτής δράσεως, λόγω του ασθενούς κίτρινου χρώματος του διαλύματος ιωδίου, όταν αυτό είναι σε μικρά ποσά, γίνεται καταφανές αν προσθέσομε 1 έως 2 m*l* διάλυμα αμύλου 1%[2], οπότε αν υπάρχουν και ίχνη ακόμη ελεύθερου ιωδίου, J_2), (όχι ιωδιόντων, J^-), εμφανίζεται εντονότατο κυανό χρώμα που οφείλεται πιθανώς σε απορρόφηση του ιωδίου από το άμυλο.

Σε πολλές περιπτώσεις αντί να μετρήσομε κατευθείαν το καταναλισκόμενο διάλυμα ιωδίου, προσθέτομε περίσσεια τούτου (ορισμένο όγκο) και μετράμε την περίσσεια με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοθειικού νατρίου $Na_2S_2O_3$.

Τότε το ιώδιο ανάγεται προς ιωδιόν, J^-, και σχηματίζεται και τετραθειονικό νάτριο $Na_2S_4O_6$ κατά την αντίδραση:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

α) Παρασκευή διαλύματος N/10 θειοθειικού νατρίου.

Διαλύομε 24,38 g θειοθειικό νάτριο $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$, και 0,1 g ανθρακικό νάτριο

---

1. Αν στο διάλυμα διχρωμικών ανιόντων, αντί 50 m*l* διαλύματος N/10 $FeSO_4$, προστεθούν 100 m*l*, τότε η διαφορά δεν είναι (β-α) αλλά (2β-α).
2. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται με προσθήκη 1 g άμυλο υδατοδιαλυτό σε 100 m*l* νερό θερμό (90° έως 100° C) και ανάδευση μέχρι να διαλυθεί τελείως (χωρίς ταυτόχρονη θέρμανση).

Σημείωση. Το νερό που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του διαλύματος, πρέπει προηγουμένως να το βράσομε για να εκλυθεί το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 που είναι διαλυμένο σ' αυτό, γιατί διασπά το θειοθειικό νάτριο· διαφορετικά η τιτλοδότηση του διαλύματος πρέπει να γίνει μετά παρέλευση 2 τουλάχιστον ημερών.

Na_2CO_3 σε νερό και αραιώνομε το διάλυμα μέχρις 1 L.

Για την τιτλοδότηση του διαλύματος διαλύομε σε νερό μέσα σε κωνική φιάλη 2 g περίπου ιωδιούχο κάλιο, KJ, προσθέτομε 10 έως 12 m*l* αραιό υδροχλωρικό οξύ (2N) και ακριβώς 25 m*l* τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα $KMnO_4$ με σιφώνιο.

Τότε κατά την αντίδραση:

$$2KMnO_4 + 10KJ + 16HCl \rightarrow 12KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5J_2,$$

ελευθερώνεται μέσα στην κωνική φιάλη ορισμένο ποσό ιωδίου, J_2, ισοδύναμο προς το προστεθέν N/10 διάλυμα $KMnO_4$, το οποίο χρωματίζει το διάλυμα της κωνικής φιάλης καστανό. Το ιώδιο που ελευθερώθηκε το μετράμε με το διάλυμα θειοθειικού νατρίου που θέλομε να τιτλοδοτήσομε το οποίο προσθέτομε με προχοΐδα κατά το γνωστό τρόπο. Όταν με την προσθήκη του αντιδραστηρίου εξασθενήσει το καστανό χρώμα του ιωδίου (λόγω της αναγωγής του προς το άχρωμο ιωδιόν, J^-), και απομείνει λίγο ελεύθερο ιώδιο (ελαφρά κίτρινο χρώμα του διαλύματος), προσθέτομε 1 έως 2 m*l* άμυλο, οπότε το διάλυμα χρωματίζεται έντονα κυανό. Συνεχίζεται τότε η προσθήκη του θειοθειικού νατρίου, έως ότου με μια σταγόνα απ' αυτό το διάλυμα γίνει τελείως άχρωμο.

Εάν το αντιδραστήριο είναι ακριβώς N/10, πρέπει τα ml που καταναλώθηκαν να είναι ακριβώς ίσα προς τα προστεθέντα ml N/10 $KMnO_4$, δηλαδή 25 ml αν το N/10 $KMnO_4$, είναι ακριβώς δεκατοκανονικό, ή 25×Σ.Δ., αν ο Σ.Δ. του $KMnO_4$, δεν είναι η μονάδα. Διαφορετικά, όταν δηλαδή υπάρχει διαφορά μεταξύ των ml που απαιτούνται θεωρητικά και αυτών που πραγματικά καταναλώνονται, ο Σ.Δ. του θειοθειικού νατρίου υπολογίζεται με σκεπτικό ανάλογο προς την περίπτωση, η οποία αναφέρεται στην παράγραφο 22.2.

β) Παρασκευή διαλύματος N/10 ιωδίου.

Μέσα σε ογκομετρική φιάλη 1 L αναδεύομε 25 g ιωδιούχο κάλιο, KJ, με 12,7 g ιώδιο στερεό και λίγο νερό (20 έως 30 m*l*). Όταν το J_2, διαλυθεί τελείως αραιώνομε το διάλυμα μέχρι τη χαραγή και το αναδεύομε καλά. Για να το τιτλοδοτήσομε λαμβάνομε ακριβώς με σιφώνιο 25 m*l* απ' αυτό μέσα στην κωνική φιάλη τα αραιώνομε με νερό και μετράμε το ιώδιο με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοθειικού νατρίου [παράγρ. 23.3(α)], και υπολογίζεται με ανάλογο σκεπτικό ο Σ.Δ. αυτού.

γ) Προσδιορισμός θειώδους οξέος ή άλατος.

Αρχή: Το ιώδιο οξειδώνει εν ψυχρώ τα θειώδη ανιόντα προς θειικά ανιόντα κατά την αντίδραση:

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2HJ.$$

Εκτέλεση: Βάζομε με σιφώνιο μέσα σε κωνική φιάλη 50 ml τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα J_2 και με την προχοΐδα προσθέτομε το διάλυμα του θειώδους οξέος (ή του θειώδους άλατος που θέλομε να αναλύσομε) μέχρι να εξασθενήσει το χρώμα του ιωδίου, όπως στην τιτλοδότηση του θειοθειικού νατρίου [παράγραφος 23.3(α)]. Κατόπιν προσθέτομε διάλυμα αμύλου 1 έως 2 m*l* και συνεχίζομε τη μέτρηση μέχρι να αποχρωματισθεί το διάλυμα.

Για τον υπολογισμό λαμβάνομε υπ' όψη ότι 1 m*l* ακριβώς N/10 διαλύματος ιωδίου οξειδώνει 0,004104 g H_2SO_3, προς το οποίο αντιστοιχούν 0,003203 g SO_2.

δ) Προσδιορισμός διαλύματος χλωρίου και βρωμίου σε νερό.

Αρχή: Το χλωριούχο ύδωρ (νερό) όταν επιδράσει σε ιωδιούχο κάλιο, KJ, εκτοπίζει ιώδιο ισοδύναμο προς το χλώριο που περιέχεται σ' αυτό κατά την αντίδραση:

$$Cl_2 + 2KJ \rightarrow 2KCl + J_2.$$

Ανάλογα δρα και το βρώμιο, καθώς και το διάλυμά του σε νερό.

Το ιώδιο ή το βρώμιο που αποβάλλεται σε κάθε περίπτωση προσδιορίζεται με N/10 διάλυμα θειοθειικού νατρίου.

Εκτέλεση: 10 m*l* από τα διαλύματα που θέλομε να προσδιορίσομε το χλώριο η το βρώμιο λαμβάνομε με σιφώνιο και τα αφήνομε να εκρεύσουν πάνω από την επιφάνεια περίσσειας διαλύματος ιωδιούχου καλίου KJ[1], το οποίο βρίσκεται μέσα σε κωνική φιάλη. Κατόπιν αναταράσσομε και μετράμε το αποβαλλόμενο ιώδιο με τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα $Na_2S_2O_3$, όπως περιγράφομε στην παράγραφο 23.3(α).

Για τον υπολογισμό δίνεται ότι κάθε ml ακριβώς N/10 διαλύματος $Na_2S_2O_3$ αντιστοιχεί προς 0,003546 g Cl_2 (χλωρίου) ή 0,007991 g Br_2 (βρωμίου).

ε) Προσδιορισμός θειοϊόντων.

Αρχή: Το ιώδιο, το οποίο προστίθεται σε περίσσεια, οξειδώνει τα θειοϊόντα σε όξινο περιβάλλον εν ψυχρώ προς θείο, S, κατά την αντίδραση:

$$S^{2-} + J_2 \rightarrow S + 2J^{-}.$$

Κατόπιν μετράμε την περίσσεια του ιωδίου με τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου.

Εκτέλεση: Μέσα σε κωνική φιάλη λαμβάνομε με σιφώνιο 50 m*l* τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα ιωδίου, το αραιώνομε με νερό, το οξινίζομε με υδροχλωρικό οξύ (20 έως 25 m*l* 2N διαλύματος αυτού) και προσθέτομε με σιφώνιο ορισμένο όγκο από το διάλυμα που θέλομε να εξετάσομε. Αναδεύομε το διάλυμα και μετράμε την περίσσεια του ιωδίου με τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα $Na_2S_2O_3$ [παράγρ. 23.3(α)].

Εάν προστέθηκαν 50 Χ Σ.Δ (ιωδίου) = α m*l* ακριβώς N/10 διαλύματος J_2 και για την περίσσεια αυτού καταναλώθηκαν π.χ. 12,35 × Σ.Δ. ($Na_2S_2O_3$) = β ml ακριβώς

---

1. Αρκούν προς τούτο 100 m*l* διαλύματος ιωδιούχου καλίου 10%.

N/10 διαλύματος $Na_2S_2O_3$, η διαφορά (α-β) αντιστοιχεί σε m/ ακριβώς N/10 διαλύματος ιωδίου, τα οποία καταναλώθηκαν για την οξείδωση του προστεθέντος όγκου του διαλύματος των θειοϊόντων. Κάθε δε m/ ακριβώς N/10 διαλύματος J_2 οξειδώνει 0,001603 g S^{2-}.

Σημείωση. Αν μετά την προσθήκη του διαλύματος, που θέλομε να μετρήσομε, στο διάλυμα του ιωδίου, το τελικό διάλυμα δεν είναι καστανόχρωμο, σημαίνει ότι δεν περισσεύει ιώδιο. Τότε προσθέτομε με σιφώνιο άλλα 50 m/ τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 ιωδίου και συνεχίζομε κανονικά την ανάλυση λαμβάνοντας υπ' όψη για την εξαγωγή του αποτελέσματος και τη νέα προσθήκη του αντιδραστηρίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΜΕ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ

Οι προσδιορισμοί της κατηγορίας αυτής βασίζονται σε αντιδράσεις σχηματισμού ιζήματος.

Το κυριότερο αντιδραστήριο είναι ο νιτρικός άργυρος, $AgNO_3$, ο οποίος σχηματίζει λευκά αδιάλυτα ιζήματα με τα χλωριόντα, Cl^-, θειοκυανιόντα, SCN^-, και ελαφρά λευκοκίτρινα με τα βρωμιόντα, Br^- και ιωδιόντα J^-. Η περίσσεια του αντιδραστηρίου κατά τη μέτρηση μετά το τέλος της καταβυθίσεως γίνεται καταφανής με δείκτη, ο οποίος σχηματίζει με την περίσσεια του αντιδραστηρίου έντονα έγχρωμη ένωση.

24.1 Μέθοδος Volhard.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος κατά τις ογκομετρήσεις με βάση το διάλυμα νιτρικού αργύρου είναι η μέθοδος Volhard.

Αρχή: Οξινίζομε, το διάλυμα που θέλομε να μετρήσομε με νιτρικό οξύ και καταβυθίζομε σ' αυτό με περίσσεια γνωστού όγκου τιτλοδοτημένου N/10 διαλύματος νιτρικού αργύρου τα ανιόντα που θέλομε να μετρήσομε, π.χ. τα Cl^-. Κατόπιν μετράμε την περίσσεια του νιτρικού αργύρου με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοκυανιούχου αμμωνίου, NH_4SCN.

Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι:

$$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow \underline{AgCl} + NO_3^- \text{ και}$$
$$AgNO_3 + NH_4SCN \rightarrow \underline{AgSCN} + NH_4NO_3.$$

Το τέλος της αντιδράσεως το καταλαβαίνομε όταν προσθέσομε στο διάλυμα στυπτηρία σιδήρου[1], οπότε τα κατιόντα σιδήρου αυτής, Fe^{3+}, σχηματίζουν με την περίσσεια του θειοκυανιούχου αμμωνίου έντονο κόκκινο χρώμα από θειοκυανιούχο σίδηρο $Fe(SCN)_3$ [παράγρ. 16.6(α)].

Παρασκευή και τιτλοδότηση διαλυμάτων N/10 θειοκυανιούχου αμμωνίου και νιτρικού αργύρου.

Για να παρασκευάσομε το N/10 διάλυμα του νιτρικού αργύρου διαλύομε 17,0 g

---

1. Παρασκευάζεται με σχηματισμό κορεσμένου εν ψυχρώ διαλύματος στυπτηρίας σιδήρου - αμμωνίου περίπου 14% $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$, και προσθήκη πυκνού νιτρικού οξέος μέχρι να εξαφανισθεί το καστανό χρώμα που δημιουργείται.

στερεό άλας σε 1 L διαλύματος, ενώ το N/10 διάλυμα του θειοκυανιούχου αμμωνίου το παρασκευάζομε διαλύοντας 7,7 g στερεό θειοκυανιούχο αμμώνιο σε ίσο όγκο διαλύματος.

Η τιτλοδότησή τους γίνεται ως εξής:

1) Λαμβάνομε με σιφώνιο 50 m*l* από το διάλυμα του νιτρικού αργύρου και τα ρίχνομε μέσα σε κωνική φιάλη, όπου προσθέτομε 5 έως 7 m*l* νιτρικό οξύ 6N[1], 3 m*l* νιτροβενζόλιο και 2 έως 3 m*l* διάλυμα στυπτηρίας. Κατόπιν προσθέτομε με προχοΐδα λίγο-λίγο και αναδεύοντας δυνατά το N/10 διάλυμα NH_4SCN που θέλομε να τιτλοδοτήσομε, έως ότου επικρατήσει στην κωνική φιάλη το κόκκινο χρώμα του $Fe(SCN)_3$, έστω δε ότι καταναλώθηκαν γιαυτό α m*l* διαλύματος NH_4SCN.

2) Παρασκευάζομε διάλυμα χλωριούχου νατρίου, NaC*l*, περίπου N/10, π.χ. διαλύοντας περίπου 1,5 g καθαρό ξηρό και ακριβώς ζυγισμένο χλωριούχο νάτριο, σε ογκομετρική φιάλη των 250 m*l* που τη γεμίζομε με νερό μέχρι τη χαραγή. Από το διάλυμα αυτό λαμβάνομε με σιφώνιο μέσα σε κωνική φιάλη 25 m*l* και προσθέτομε 50 m*l* από το ίδιο διάλυμα νιτρικού αργύρου. Κατόπιν μετράμε την περίσσεια του προστεθέντος διαλύματος νιτρικού αργύρου με το θειοκυανιούχο αμμώνιο, ακριβώς όπως περιγράψαμε παραπάνω (δηλαδή μετά την προσθήκη νιτρικού οξέος κλπ.), έστω δε ότι καταναλώθηκαν γι' αυτό β m*l* του διαλύματος NH_4SCN.

Εφ' όσον προσθέσαμε τον ίδιο όγκο διαλύματος νιτρικού αργύρου (50 m*l*) και για τις 2 μετρήσεις, η διαφορά (α-β) των δύο μετρήσεων οφείλεται στα Ag^+, τα οποία δεσμεύθηκαν από το NaC*l*. Εάν δε το προστεθέν NaC*l* αντιστοιχεί προς γ m*l* ακριβώς N/10 διαλύματος αυτού[2], τότε ο Σ.Δ. του N/10 NH_4SCN ισούται προς γ/α - β. Επίσης τα 50 m*l* του διαλύματος $AgNO_3$ αντιστοιχούν προς α × Σ.Δ. του NH_4SCN = α. γ / α - β m*l* ακριβώς N/10 διαλύματος. Είναι τότε ο Σ.Δ. του N/10 διαλύματος $AgNO_3$:

$$\Sigma.\Delta. = \frac{\alpha}{50} \cdot \frac{\gamma}{\alpha - \beta}.$$

24.2 Προσδιορισμός κατιόντων αργύρου.

Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοκυανιούχου αμμωνίου, ακριβώς όπως κατά την τιτλοδότησή του [παράγρ. 24.2(1)].

Για τον υπολογισμό λαμβάνομε υπ' όψη ότι 1 m*l* ακριβώς N/10 διαλύματος NH_4SCN καταβυθίζει 0,010788 g κατιόντων Ag^+.

24.3 Προσδιορισμός αλογονοϊόντων.

Τα αλογονοϊόντα, δηλαδή χλωριόντα Cl^-, βρωμιόντα, Br^-, και ιωδιόντα J^-, προσδιορίζονται σε όξινο διάλυμα (με νιτρικό οξύ)[3]. Προσθέτομε σ' αυτό ορισμένο

---

1. Παρασκευάζεται με αραίωση του πυκνού HNO_3 (ε.β. 1,40) σε αναλογία 1:2.
2. Για τον υπολογισμό του γ λαμβάνομε υπ' όψη ότι 1 m*l* ακριβώς N/10 διαλύματος χλωριούχου νατρίου περιέχει 0,005846 g στερεού NaC*l*.
3. Όταν ευρίσκονται σε ουδέτερο διάλυμα μπορούμε να χρησιμοποιήσομε και την επόμενη μέθοδο, παρ. 24.4.

όγκο, αλλά σε περίσσεια τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 νιτρικού αργύρου και μετράμε την περίσσειά του με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοκυανιούχου αμμωνίου. Οι χειρισμοί γίνονται ακριβώς όπως στην παράγραφο 24.1(2). Ειδικότερα κατά τον προσδιορισμό ιωδιόντων η προσθήκη του διαλύματος της στυπτηρίας γίνεται ***πάντοτε*** μετά την προσθήκη του N/10 διαλύματος $AgNO_3$ και ισχυρή ανατάραξη του υγρού.

Ο υπολογισμός τους γίνεται λαμβάνοντας υπ' όψη ότι κάθε ml ακριβώς N/10 διαλύματος $AgNO_3$ που καταναλώνεται για τη δέσμευση αλογονοϊόντων δεσμεύει προς αλογονόχους ενώσεις αυτού: 0,003546 g χλωριόντα, Cl^-, 0,007992 g βρωμιόντα, Br^-, ή 0,012692 g ιωδιόντα, J^-.

24.4 Προσδιορισμός χλωριόντων και βρωμιόντων κατά Mohr.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται μόνο σε ***ουδέτερα*** διαλύματα. Τα αλκαλικά διαλύματα εξουδετερώνονται προηγουμένως με σταγόνες οξικού οξέος, ενώ τα όξινα με διαλύματα βάσεως.

Αρχή και εκτέλεση.

Σε ορισμένο όγκο διαλύματος, τα χλωριόντα ή βρωμιόντα, προσδιορίζονται με προσθήκη, κατευθείαν από την προχοΐδα, N/10 διαλύματος $AgNO_3$, οπότε καταβυθίζονται αντιστοίχως λευκό ίζημα $AgCl$ και λευκοκίτρινο AgBr κατά τις αντιδράσεις:

$$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow \underline{AgCl} + NO_3^- \text{ και}$$

$$Br^- + AgNO_3 \rightarrow \underline{AgBr} + NO_3^-$$

Ως δείκτη προσθέτομε σταγόνες διαλύματος $K_2C_2O_4$. Όταν όλα τα Cl^- ή Br^- δεσμευθούν από τον $AgNO_3$ στο μίγμα επικρατεί το κεραμιδί χρώμα του Ag_2CrO_4, που σχηματίζεται τότε.

Κάθε m*l* διαλύματος N/10 $AgNO_3$ καταβυθίζει:

0,003546 g Cl^- ή 0,007992 g Br^-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

25.1 Εισαγωγή.

Οι προσδιορισμοί της κατηγορίας αυτής βασίζονται στη μέτρηση του όγκου τιτλοδοτημένων διαλυμάτων οργανικών αντιδραστηρίων, ο οποίος καταναλώνεται για το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων με ορισμένα μεταλλοκατιόντα τα οποία έτσι μπορούμε να τα προσδιορίσομε.

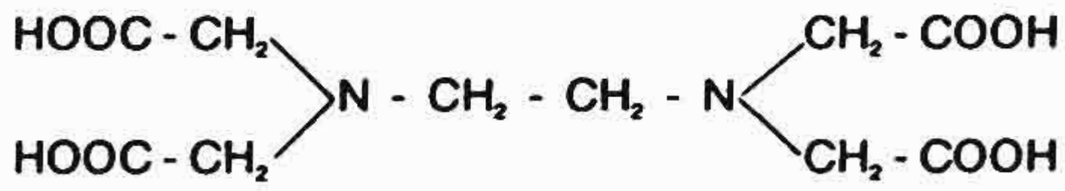
Το τέλος της αντιδράσεως, δηλαδή της συμπλοκοποιήσεως το καταλαβαίνομε αν προσθέσομε στο διάλυμα ελάχιστη ποσότητα ειδικού κάθε φορά δείκτη από τους δείκτες της συμπλοκομετρίας. Ως δείκτες στη συμπλοκομετρία χρησιμοποιούνται ορισμένες οργανικές ενώσεις, οι οποίες προσδίδουν έντονο χρώμα στο διάλυμα.

Η θεωρητική αρχή των συμπλοκομετρικών προσδιορισμών, με την απλούστερη δυνατή διατύπωση μπορεί να ορισθεί ως εξής:

Με την προσθήκη του δείκτη σχηματίζονται στην αρχή σύμπλοκοι ενώσεις μεταξύ του δείκτη και του μεταλλοκατιόντος που θέλομε να μετρήσομε· οι ενώσεις αυτές είναι σε ελάχιστη ποσότητα, δηλαδή ισοδύναμες προς την ελάχιστη ποσότητα του δείκτη. Οι σύμπλοκοι αυτές ενώσεις δείκτη - μεταλλοκατιόντος είναι και αυτές έντονα χρωματισμένες αλλά με διαφορετικό χρώμα από το χρώμα που έχει ο δείκτης στο διάλυμα χωρίς το μεταλλοκατιόν.

Με την προσθήκη του τιτλοδοτημένου αντιδραστηρίου συμπλοκοποιούνται πρώτα τα ελεύθερα μεταλλοκατιόντα που θέλομε να προσδιορίσομε και κατόπιν οι σύμπλοκοι ενώσεις δείκτη - μεταλλοκατιόντος που έχουν σχηματισθεί από την αρχή με την προσθήκη του δείκτη διασπώνται, οπότε σχηματίζονται αντίστοιχες ενώσεις αντιδραστηρίου - μεταλλοκατιόντος, ενώ ελευθερώνεται ο δείκτης. Αυτό συμβαίνει, γιατί οι σύμπλοκες ενώσεις αντιδραστηρίου-μεταλλοκατιόντος είναι σταθερότερες από τις ενώσεις δείκτη - μεταλλοκατιόντος. Η απελευθέρωση όμως του δείκτη από τη σύμπλοκη ένωση με αυτόν τον τρόπο συνοδεύεται και από αλλαγή του χρώματος του διαλύματος, το οποίο τώρα έχει το χρώμα του δείκτη που έχει ελευθερωθεί από το σύμπλοκο.

Το συνηθέστερο από τα οργανικά αντιδραστήρια, το οποίο βρίσκει εφαρμογή στη συμπλοκομετρία, είναι το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ. Ο χημικός τύπος του είναι:



ο οποίος για λόγους ευκολίας αποτυπώσεως συμβολίζεται ως: «H_4Y». Στην πράξη χρησιμοποιείται συνήθως το ένυδρο δι-νάτριο άλας αυτού, $Na_2H_2Y.2H_2O$, το οποίο είναι γνωστό στο εμπόριο με τα ονόματα: EDTA, Titriplex, Komplexon III, Versene.

Κατά τη συμπλοκοποίηση με μεταλλοκατιόντα της 2ης οξειδωτικής βαθμίδας (δισθενών) υπό το γενικό τύπο Me^{2+} γίνεται η αντίδραση:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows MeY^{2-} + 2H^+ \qquad (1)$$

Όπως φαίνεται από την αντίδραση αυτή, κατά τη συμπλοκοποίηση 1 μοριόγραμμο του αντιδραστηρίου αντιδρά με 1 ατομόγραμμο κάθε μετάλλου. Γιαυτό το αντιδραστήριο χρησιμοποιείται σε διαλύματα δεκατομοριακά ή και εκατοστομοριακά [παράγρ. 9.2(ε)] και όχι κανονικά η κλάσματα των κανονικών. Τα σύμπλοκα άλατα του αντιδραστηρίου αυτού μαζύ με τα μεταλλοκατιόντα της 2ης οξειδωτικής βαθμίδας (δισθενών) είναι σταθερά σε βασικό (αλκαλικό) περιβάλλον.

Το απαραίτητο αυτό βασικό περιβάλλον δημιουργείται με προσθήκη στο διάλυμα 3 έως 5 *ml* ρυθμιστικού διαλύματος pH = 10. Ρυθμιστικό διάλυμα για τη δημιουργία βασικού περιβάλλοντος pH = 10, παρασκευάζομε διαλύοντας 54 g χλωριούχο αμμώνιο NH_4Cl σε 350 *ml* διαλύματος πυκνής αμμωνίας 25% και αραιώνοντας το διάλυμα που προκύπτει μέχρι συνολικού όγκου 1 L [για τα ρυθμιστικά διαλύματα βλέπε παράγραφο 9.2(θ)]. Ως δείκτης χρησιμοποιείται συνήθως η ένωση «Erio T» όπως ονομάζεται στο εμπόριο. Επειδή απαιτείται κάθε φορά πολύ μικρό ποσοστό και επειδή το διάλυμά της είναι ασταθές, χρησιμοποιούνται κάθε φορά ελάχιστοι κόκκοι στερεού μίγματος που παρασκευάζεται με ανάμιξη σε γουδί πορσελάνης 0,1 g δείκτη με 10 g χλωριούχο νάτριο $NaCl$.

Σημείωση. Από το εργοστάσιο Merck πωλούνται ειδικά δισκία, που όταν τα διαλύομε στο διάλυμα του δίνουν το κατάλληλο βασικό περιβάλλον (pH = 10) και την αναγκαία ποσότητα δείκτη.

25.2 Παρασκευή και τιτλοδότηση M/10 διαλύματος EDTA.

Διαλύομε 37,21 g EDTA (άλας $Na_2H_2Y.2H_2O$) σε 1 L διαλύματος, οπότε σχηματίζεται διάλυμα M/10 EDTA.

Σημείωση. Έτσι για την παρασκευή M/100 διαλύματος EDTA παρασκευάζομε διάλυμα αυτού που περιέχει 3,721 g στερεό άλας σε 1 L.

Για την τιτλοδότηση του διαλύματος διαλύομε περίπου 6,5 g, ακριβώς όμως ζυγισμένα, χημικώς καθαρου ψευδάργυρου, Zn, σε νιτρικό οξύ αραιωμένο κατ' ίσους όγκους. Το διάλυμα που δημιουργείται το αραιώνομε μέχρι 1 L σε ογκομετρική φιάλη. Λαμβάνομε με σιφώνιο 25 *ml* απ' αυτό μέσα σε κωνική φιάλη και προσθέτομε διάλυμα αμμωνίας μέχρι να ξαναδιαλυθεί το *σχηματιζόμενο λευκό ίζημα. Κατόπιν προσθέτομε 3 - 4 ml ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 10 και* μερικούς κόκκους δείκτη αραιωμένου με χλωριούχο νάτριο, οπότε το διάλυμα χρωματίζεται έντονα κόκκινο. Κατόπιν προσθέτομε με προχοΐδα το διάλυμα M/10 EDTAπου θέλομε να τιτλοδοτήσομε και μετράμε τον όγκο που χρειάζεται μέχρι να γίνει το διάλυμα κυανό.

Εάν έχουν ζυγισθεί ακριβώς γ g Zn και έχουν αραιωθεί σε 1 L (1000 *ml*), τα 25 *ml* απ' αυτά περιέχουν

$$\frac{25}{1000} \cdot \gamma = \frac{\gamma}{40} \text{ g Zn,}$$

επειδή δε 1 *ml* ακριβώς M/10 διαλύματος Zn περιέχει θεωρητικώς 0,006538 g Zn τα

$\frac{\gamma}{40}$ g Zn αντιστοιχούν προς $\frac{\gamma}{40 \times 0{,}006538}$ *ml* M/10 διαλύματος αυτού.

Αυτά δεσμεύονται από ίσο αριθμό m*l* ακριβώς M/10 EDTA [παράγρ. 25.1 αντίδραση (1)], ώστε, αν κατά τη μέτρηση καταναλώθηκαν πραγματικά α m*l* από το EDTA, ο Σ.Δ. αυτού είναι:

$$\frac{\gamma}{40\times 0{,}006538\times \alpha}.$$

25.3 Προσδιορισμός κατιόντων μαγνησίου και άλλων κατιόντων.

Ο προσδιορισμός αυτών γίνεται όπως ακριβώς και η τιτλοδότηση του M/10 διαλύματος EDTA (παράγρ. 25.2), όπου αντί του διαλύματος ψευδάργυρου η μέτρηση γίνεται στο διάλυμα του μαγνησίου με τιτλοδοτημένο M/10 διάλυμα EDTA.

Για τον υπολογισμό λαμβάνομε υπ' όψη ότι 1 m*l* ακριβώς M/10 διαλύματος EDTA συμπλοκοποιεί 0,002432 g Mg^{2+}.

Ομοίως προσδιορίζονται εκτός από τα ιόντα ψευδάργυρου, Zn^{2+}, μαγνησίου, Mg^{2+}, και τα ιόντα Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}.

25.4 Προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας κοινού νερού.

Η ολική σκληρότητα του κοινού νερού που οφείλεται στο σύνολο των διαλυμένων αλάτων ασβεστίου Ca^{2+}, και μαγνησίου Mg^{2+}, προσδιορίζεται εύκολα συμπλοκομετρικώς, γιατί με το αντιδραστήριο συμπλοκοποιούνται και τα δύο μεταλλοκατιόντα.

Εκτέλεση: Ρίχνομε με σιφώνιο μέσα σε κωνική φιάλη 100 m*l* νερό και προσθέτομε κατά σειρά 0,1 g σύμπλοκο ένωση μαγνησίου -EDTA[1], 3 m*l* ρυθμιστικό διάλυμα pH = 10 και μερικούς κόκκους δείκτη Erio T. Κατόπιν μετράμε με προχοΐδα τον όγκο τιτλοδοτημένου διαλύματος M/100 EDTA, ο οποίος απαιτείται μέχρι το κόκκινο χρώμα να γίνει κυανό.

Κάθε ml ακριβώς M/100 διαλύματος EDTA, όταν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση 100 ml κοινού νερού, αντιστοιχεί προς ολική σκληρότητα 0,561 d° ή 1,001 f° [2].

---

1. Αυτό είναι άλας λευκό, στερεό, ευδιάλυτο σε νερό, το οποίο βρίσκεται στο εμπόριο με το όνομα Magnesium Complexonat.
2. d° καί f° = γερμανικοί και γαλλικοί βαθμοί σκληρότητας αντιστοίχως.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΚΤΟ

ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

26.1 Εισαγωγή.

Πολλές φορές στις χημικές αναλύσεις χρειάζεται να προσδιορίσομε πάρα πολύ μικρά ποσοστά διαφόρων στοιχείων, με περιεκτικότητα σε p.p.m. (Κεφ. 19) ή και ακόμη μικρότερη. Αυτό το γεγονός, μαζί με την επιδίωξη να συντομευθεί ο χρόνος των αναλύσεων, ώθησε τους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν ορισμένα φυσικά φαινόμενα[1] που η έντασή τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα των συστατικών.

Η εφαρμογή αυτή φυσικών μεθόδων έχει λάβει κατά τα τελευταία χρόνια πολύ μεγάλη έκταση. Αυτό οφείλεται στην τεράστια ανάπτυξη και τελειοποίηση της κατασκευής των διαφόρων οργάνων, συσκευών και μηχανημάτων, καθώς και στην επιτακτική ανάγκη λεπτομερέστερου και πληρέστερου ελέγχου των υλικών που χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη τεχνολογία.

Πρέπει να σημειωθεί ότι και για τις φυσικές αυτές μεθόδους, η εκλογή της κάθε φορά πιο κατάλληλης εξαρτάται από τους ίδιους παράγοντες, οι οποίοι αφορούν γενικά όλες τις μεθόδους αναλύσεως (Κεφάλ. 19). Επί πλέον όμως εξαρτάται και από την αξία του οργάνου[2], καθώς και από την ανάγκη πιο ειδικευμένου προσωπικού για τη λειτουργία και συντήρησή τους. Αυτό τουλάχιστον για τα πιο πολύπλοκα είναι απαραίτητο, γιατί διαφορετικά θα δίνουν εσφαλμένα αποτελέσματα και επομένως άχρηστα.

Πολλά φυσικά φαινόμενα έχουν αποτελέσει τη βάση για τη διαμόρφωση ισαρίθμων μεθόδων προσδιορισμού ορισμένων συστατικών και την κατασκευή αντιστοίχων οργάνων. Τα όργανα αυτά και όταν ακόμη βασίζονται στην ίδια φυσική μέθοδο και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ίδιου συστατικού, έχουν διαφορές μεταξύ τους ως προς τις λεπτομέρειες κατασκευής και χειρισμού, ανάλογα με το εργοστάσιο κατασκευής τους[3]. Έτσι κάθε όργανο συνοδεύεται από σχετικές οδηγίες για την ορθή χρήση και συντήρησή του.

Από τις φυσικές μεθόδους χημικής αναλύσεως θα αναφέρομε μόνο εκείνες που εφαρμόζονται πολύ στα περισσότερα χημικά εργαστήρια. Οι μέθοδοι αυτές

---

1. Σε μερικές περιπτώσεις και φυσικοχημικά φαινόμενα.
2. Η αξία των οργάνων αυτών κυμαίνεται από μερικές χιλιάδες δραχμές μέχρι και πάνω από το εκατομμύριο.
3. Όπως άλλωστε συμβαίνει με όλα τα παρόμοιας χρήσεως μηχανήματα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

συνδυάζουν ταχύτητα λήψεως αποτελέσματος, κατανάλωση ελάχιστης ποσότητας δείγματος και μικρή σχετικά τιμή των οργάνων· κυρίως χρησιμοποιούνται όπου είναι μεγάλος ο αριθμός των δειγμάτων, τα οποία πρέπει να υποβληθούν, σε εξέταση, όπως π.χ. σε μεγάλα νοσοκομεία, όπου ο αριθμός των δειγμάτων αίματος, τα οποία πρέπει καθημερινώς να υποβληθούν σε χημική ανάλυση ανέρχονται σε εκατοντάδες. Επίσης θα αναφέρομε και μερικές άλλες μεθόδους, που κατατάσσονται στην ίδια κατηγορία με τις φυσικές μεθόδους αναλύσεως, χωρίς όμως οι αρχές, στις οποίες βασίζονται, να είναι καθαρά ή τουλάχιστον μόνο φυσικές (π.χ. η ηλεκτρανάλυση). Αναφέρονται όμως εδώ, γιατί είναι και γι' αυτές αναγκαία η χρήση ειδικών οργάνων. Γι'αυτό, ο τομέας αυτός της αναλυτικής χημείας λέγεται και « Αναλύσεις με ειδικά όργανα» (instrumental analysis).

Παρακάτω περιγράφονται μερικές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά.

26.2 Μέτρηση ενεργού οξύτητας (pH).

Όπως είναι γνωστό από τη Χημεία η ενεργός οξύτητα ενός υγρού είναι συνήθως διαφορετική από το συνολικό ποσό ενός οξέος, το οποίο υπάρχει στο υγρό· η διαφορά αυτή είναι μεγαλύτερη στα ασθενή οξέα, γιατί τα ενεργά ιόντα υδρογόνου είναι πολύ λιγότερα από το σύνολο των ιόντων του οξέος, π.χ. στο οξικό οξύ είναι μόλις 1,36% του συνόλου των ιόντων υδρογόνου. Το σύνολο των ιόντων υδρογόνου είναι το αποτέλεσμα του ογκομετρικού προσδιορισμού των οξέων (παράγρ. 22.1). Η ενεργός οξύτητα ενός διαλύματος σημαίνει τη συγκέντρωση (περιεκτικότητα) των ενεργών κατιόντων υδρογόνου, $[H^+]$, σε ένα λίτρο διαλύματος. Μέτρο της περιεκτικότητας είναι το pH[1], το οποίο συνδέεται με τη συγκέντρωση αυτή των ενεργών κατιόντων υδρογόνου με τη σχέση:

$$pH = -\log [H^+] \qquad (α)$$

Το pH δηλαδή ισούται με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκεντρώσεως των υδρογονιόντων σε ένα λίτρο διαλύματος. Έτσι 1 L διαλύματος N/10 υδροχλωρικου οξέος, στο οποίο όλο το περιεχόμενο υδρογόνο υπάρχει υπό μορφή ενεργών ιόντων, περιέχει 1/10 g από αυτά, τα οποία εκφραζόμενα σε δύναμη του 10, είναι 10^{-1}. Η σχέση (α) τότε γράφεται $pH = -\log [10^{-1}]$ από την οποία προκύπτει $pH = 1$. Δηλαδή με απλά λόγια, στην ενεργό οξύτητα οφείλεται η ένταση της οξύτητας ενός διαλύματος, ενώ ογκομετρικά προσδιορίζεται όχι η ένταση ενός οξέος στο διάλυμα, αλλά η περιεχόμενη ποσότητά του.

Οι τιμές που μπορεί να πάρει το pH, κυμαίνονται μεταξύ 0 και 14 [παράγρ. 9.2(θ)].

Ο καθορισμός του pH ενός διαλύματος είναι μια από τις πιο συνηθισμένες περιπτώσεις σε όλα τα χημικά εργαστήρια λόγω της μεγάλης σημασίας, που έχει για τις χημικές διεργασίες, και γίνεται με διάφορες μεθόδους.

α) Μέτρηση pH με ειδικό χαρτί.

Όπως αναφέραμε (παράγρ. 22.1), οι δείκτες οξυμετρίας-αλκαλιμετρίας είναι σώματα, που αλλάζουν χρώμα ανάλογα με το όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον. Πρέπει τώρα να σημειωθεί ότι η αλλαγή αυτή του χρώματος γίνεται σε ορισμένο pH για κάθε δείκτη. Έτσι η μεταβολή του χρώματος της ηλιανθίνης από κόκκινο σε κίτρινο

---

1. pH είναι τα αρχικά των λέξεων Power Hydrogen.

γίνεται σε pH 4,4, ενώ η φαινολοφθαλεΐνη γίνεται κόκκινη σε pH 8 (πίνακας 26.2.1).

Στη μεταβολή του χρώματος των δεικτών ανάλογα με το pH βασίζεται η μέτρηση του pH με ειδικό χαρτί. Το χαρτί αυτό σε λουρίδες έχει διαποτισθεί με κατάλληλους δείκτες, όταν δε διαποτισθεί με το διάλυμα που θέλομε να μετρήσομε παίρνει χρώμα, που εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Το pH αυτό το καθορίζομε συγκρίνοντας το χρώμα του χαρτιού με ένα πίνακα που έχει τα χρώματα που παίρνει το χαρτί αυτό, όταν βραχεί σε διαλύματα, που το καθένα έχει pH τις ακέραιες τιμές της κλίμακας pH (0 ως 14). Ο Πίνακας με τα χρώματα αυτά είναι τοποθετημένος σε κάθε κουτί του ειδικού χαρτιού pH. Με τη μέθοδο αυτή η ακρίβεια του προσδιορισμού δεν είναι μεγαλύτερη από 0,5 pH.

ΠΙΝΑΚΑΣ 26.2.1.

Μεταβολή του χρώματος δεικτών μαζύ με το pH

Δείκτες	pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Κυανό της θυμόλης	ερυθρό ▬ κίτρινο
Ηλιανθίνη	ερυθρό ▬ κίτρινο
Πράσινο της βρωμοκρεζόλης	κίτρινο ▬ κυανό
Ερυθρό της χλωροφαινόλης	κίτρινο ▬ ερυθρό
Ερυθρό της φαινόλης	κίτρινο ▬ ερυθρό
Ερυθρό της κρεζόλης	κίτρινο ▬ ερυθρό
Φαινολοφθαλεΐνη	άχρωμο ▬ ερυθρό
Κίτρινο της αλιζαρίνης	άχρωμο ▬ κίτρινο

β) Ηλεκτρομετρικός προσδιορισμός pH.

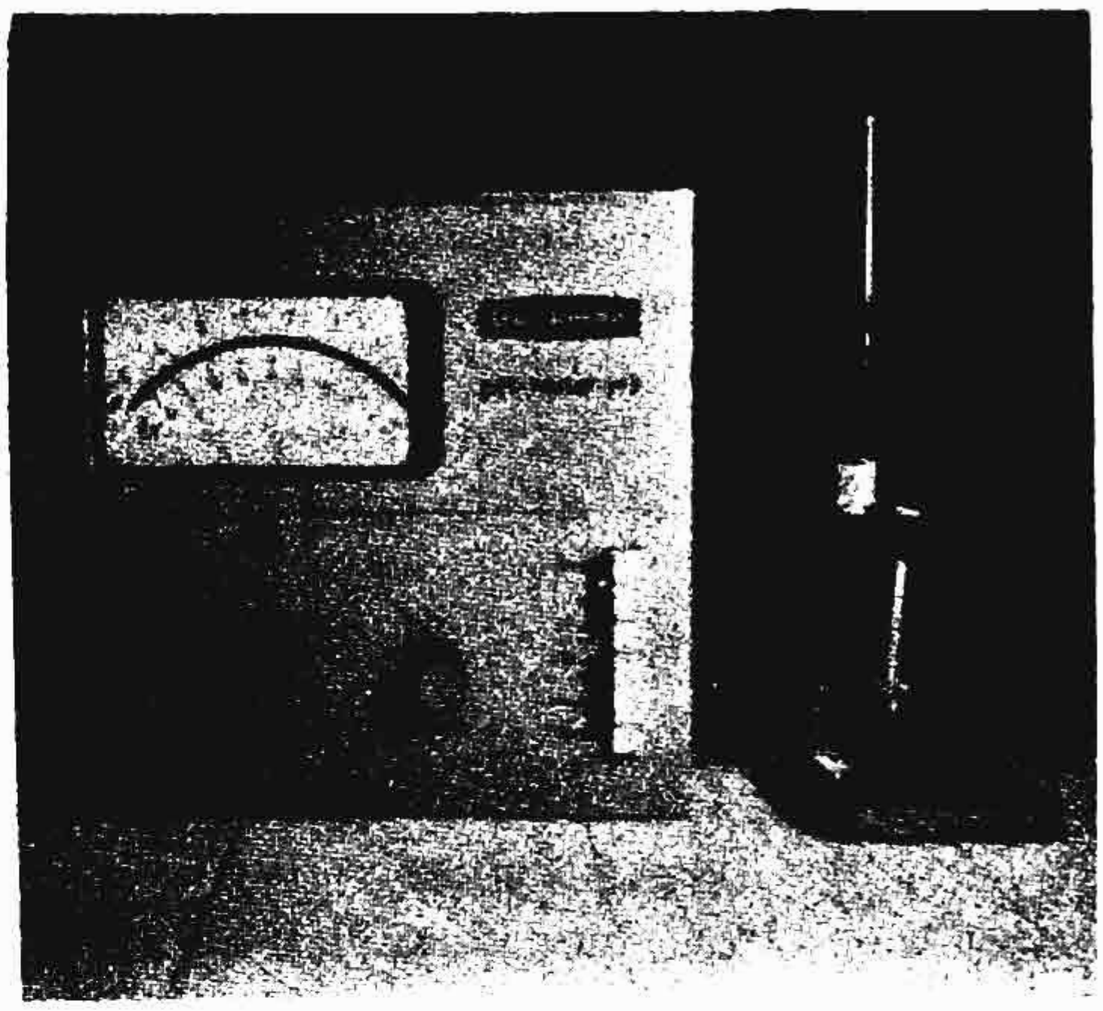
Ο ακριβέστερος προσδιορισμός του pH γίνεται ηλεκτρομετρικά με ειδικά όργανα, τα ***pH-μετρα*** (σχ. 26.2α).

Δύο ηλεκτρόδια, το ένα μετρήσεως και το άλλο αναφοράς, συνδεμένα με το pH-μετρο βυθίζονται στο διάλυμα που θέλομε να μετρήσομε και μετά από 30" ως 1', διαβάζομε στο όργανο την τιμή pH του διαλύματος. Το όργανο έχει βελόνα που κινείται μπροστά σε κλίμακα με ενδείξεις για όλη την περιοχή pH (από 0 ως 14). Η μέτρηση αυτή βασίζεται στην αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού στο ηλεκτρόδιο μετρήσεως (σχ. 26.2β), σε σχέση προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (26.2γ), του οποίου το δυναμικό λαμβάνεται ως 0. Αυτή η διαφορά δυναμικού είναι συνάρτηση της ενεργού οξύτητας του διαλύματος, δηλαδή του pH αυτού.

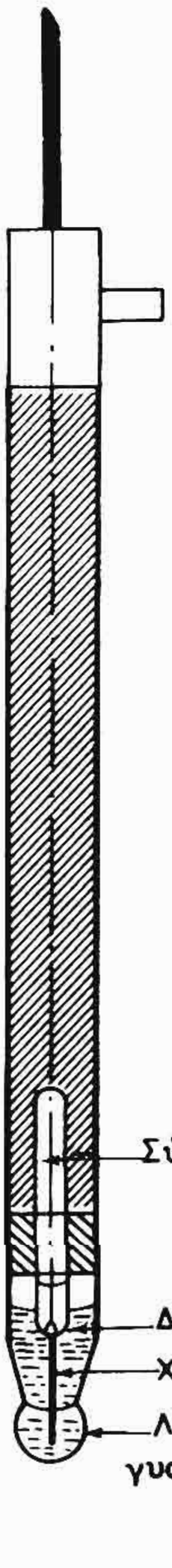
Στο εμπόριο διατίθενται pH-μετρα κατασκευής διαφόρων εργοστασίων με τις σχετικές οδηγίες χρήσεως.

Βασικό τμήμα της όλης συσκευής και ευπαθέστατο είναι τα ηλεκτρόδια μετρήσεως.

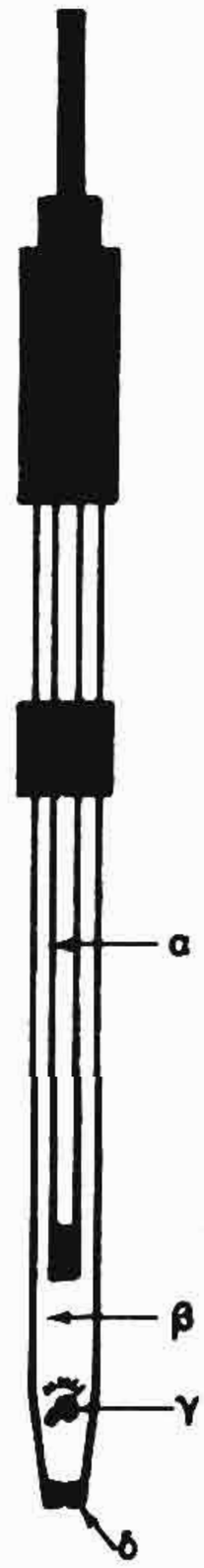
Χρησιμοποιούνται πολλές κατηγορίες ηλεκτροδίων πιο πολύ όμως απ' όλα χρησιμοποιούνται τα ηλεκτρόδια γυαλιού, που καταλήγουν σε σφαιρικό κοίλωμα από πολύ λεπτή γυάλινη ευαίσθητη μεμβράνη (σχ. 26.2β).



Σχ. 26.2α.
pH μέτρο.



Σχ. 26.2β.
Ηλεκτρόδιο γυαλιού (μετρήσεως).



Σχ. 26.2γ.
Ηλεκτρόδιο αναφοράς (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 καλών pH-μετρήσεων είναι η διατήρηση του ηλεκτροδίου γυαλιού σε άριστη κατάσταση. Πριν χρησιμοποιηθεί πρέπει να το βουτήξομε σε καθαρό, απεσταγμένο νερό τουλάχιστον επί 12 ώρες. Με τον τρόπο αυτό η γυάλινη μεμβράνη μπορεί να μεταβιβάσει μέσω του ηλεκτροδίου το αναπτυσσόμενο δυναμικό. Γι'αυτό για να είναι έτοιμο να χρησιμοποιηθεί αμέσως φυλάσσομε το ηλεκτρόδιο γυαλιού μέσα σε νερό, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς μέσα σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου: Μετά από κάθε μέτρηση πλένομε και τα δύο ηλεκτρόδια με νερό απεσταγμένο και ακουμπάμε ελαφρά στα άκρα τους μαλακό απορροφητικό χαρτί (Softex, Klinex κλπ.) για να απορροφήσει το νερό που συγκρατείται εκεί.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να απομακρυνθεί το νερό που τυχόν υπάρχει στα ηλεκτρόδια, ώστε να μην αραιωθεί το διάλυμα όταν το βουτήξομε μέσα. Απαιτείται όμως μεγάλη προσοχή ιδίως για το λεπτότατο σφαίρωμα του ηλεκτροδίου γυαλιού, γιατί είναι πολύ εύθραυστο.

Το pH-μέτρο πρέπει να ελέγχεται κατά διαστήματα και ρυθμίζεται έτσι, ώστε να παρέχει ακριβή αποτελέσματα. Για το σκοπό αυτό βουτάμε τα ηλεκτρόδια μέσα σε ρυθμιστικό διάλυμα [παράγρ. 9.2(θ)] γνωστού pH (π.χ. 6,5) και μετά από 30" ως 1' διαβάζομε την ένδειξη του οργάνου. Αν η βελόνα του δεν συμπίπτει με την ένδειξη pH 6,5, την φέρομε στρέφοντας το κατάλληλο κουμπί του οργάνου στην ορθή θέση (ένδειξη pH 6,5) και το όργανο είναι έτοιμο για μετρήσεις όπως περιγράψαμε προηγουμένως.

26.3 Ηλεκτρανάλυση.

Ο προσδιορισμός μεταλλοκατιόντων με ηλεκτρόλυση ενώσεων αυτών λέγεται ηλεκτρανάλυση.

Αρχή: Ορισμένος όγκος διαλύματος ή διάλυμα που δημιουργήθηκε από τη διάλυση ορισμένου βάρους ακριβώς ζυγισμένου στερεού υλικού υποβάλλεται σε ηλεκτρόλυση με κατάλληλα κάθε φορά ηλεκτρόδια από τα οποία η κάθοδος έχει πριν από την ανάλυση ζυγισθεί ακριβώς.

Κατά την ηλεκτρόλυση το προσδιοριζόμενο με αυτή μεταλλοκατιόν αποτίθεται στην κάθοδο υπό μεταλλική μορφή. Μετά το τέλος της ηλεκτρολύσεως η κάθοδος ζυγίζεται πάλι επακριβώς. Η διαφορά βάρους της καθόδου πριν και μετά την ηλεκτρόλυση οφείλεται στο μέταλλο που αποτέθηκε σ' αυτή, το οποίο ανάγεται επί τοις ‰ του διαλύματος ή επί τοις % του στερεού υλικού, αν αυτό έχει αναλυθεί.

Οι συνθήκες της ηλεκτρολύσεως, δηλαδή η σύσταση και η μορφή των ηλεκτροδίων, το περιβάλλον του διαλύματος από χημική άποψη, η θερμοκρασία του καθώς και η τάση και η ένταση του συνεχούς ρεύματος είναι ιδιαίτερες και καθορισμένες για κάθε μεταλλοκατιόν απ' αυτά που μπορούν να προσδιορισθούν ηλεκτρολυτικά και αναφέρονται στα σχετικά βιβλία. Έτσι μπορούν να προσδιορισθούν ηλεκτρολυτικά τα: Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+} και άλλα.

Η συνδεσμολογία των οργάνων και οι απαιτούμενοι χειρισμοί κατά την ηλεκτρόλυση αναφέρονται παρακάτω σε παράδειγμα ηλεκτρολυτικού προσδιορισμού του χαλκού.

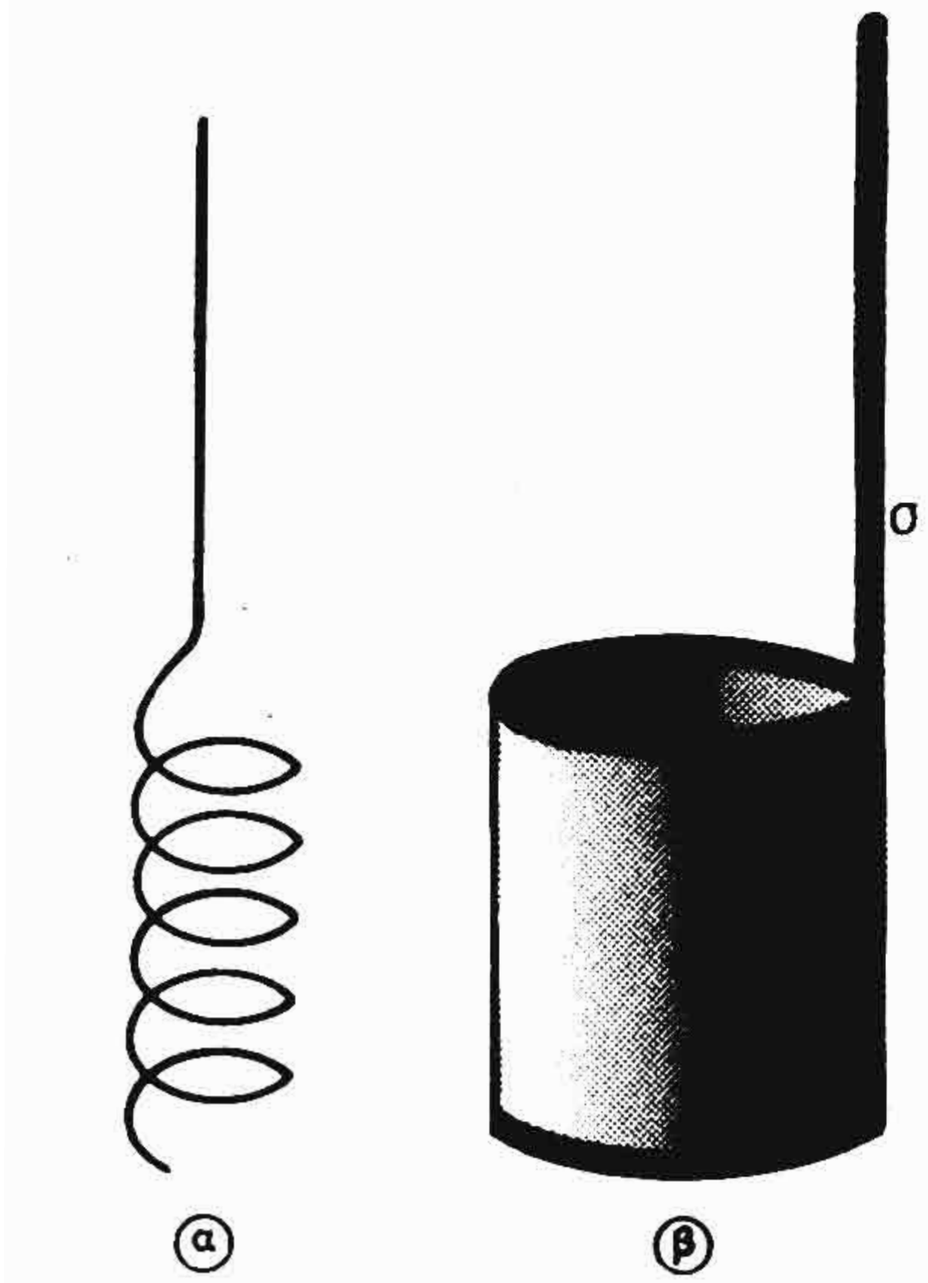
ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

α) Ηλεκτρολυτικός προσδιορισμός χαλκού.

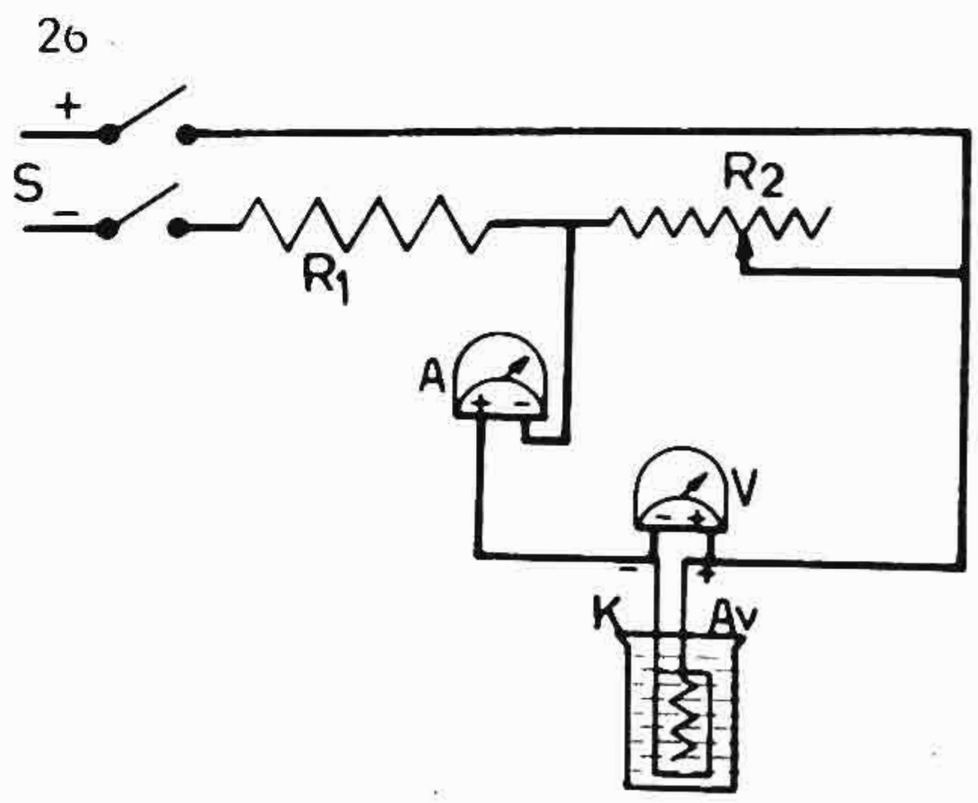
Είναι μια από τις ακριβέστερες μεθόδους προσδιορισμού του χαλκού και γίνεται σε διάλυμα θειικού άλατός του με τις εξής συνθήκες:

Το διάλυμα του θειικού χαλκού πρέπει να περιέχει περίσσεια 10 m*l* θειικό οξύ 10% και 0,5 ως 1 m*l* νιτρικό οξύ (ε.β. 1,40), ανά 100 m*l* διαλύματος προς ηλεκτρόλυση.

Αν ο χαλκός βρίσκεται στο διάλυμα υπό μορφή άλλης ενώσεως, π.χ. ως χλωριούχος, εξατμίζομε το διάλυμα προσθέτοντας και 10 m*l* θειικού οξέος 10%, στην αρχή σε ατμόλουτρο και κατά το τέλος σε αερόλουτρο (παράγρ. 7.4), μέχρι να αρχίσει να διασπάται η περίσσεια του οξέος (λευκοί πνιγηροί καπνοί τριοξειδίου του θείου, SO_3). Τότε, όλα τα άλατα στο διάλυμα έχουν μετατραπεί σε θειικά. Μετά την ψύξη αραιώνομε το υπόλειμμα προσεκτικά με 100 m*l* νερό περίπου, προσθέτομε 0,5 ως 1 m*l* HNO_3 (ε.β. 1,40), οπότε είναι πια έτοιμο το διάλυμα για ηλεκτρόλυση.



Σχ. 26.3α.
Ηλεκτρόδια από πλατίνα.
α) Άνοδος. β) Κάθοδος.



Σχ. 26.3β.
Διάταξη ηλεκτρολύσεως.
S) Παροχή συνεχούς ρεύματος και διακόπτης.
R_1) Σταθερή αντίσταση π.χ. σειρά λαμπτήρων.
R_2) Αντίσταση μεταβλητή. Α) Αμπερόμετρο. V) Βολτόμετρο. Κ) Κάθοδος. Αν) Άνοδος.

Τοποθετούμε το ποτήρι με το προς ηλεκτρόλυση διάλυμα πάνω σε τρίποδα με πλέγμα αμίαντου, ενώ με μικρό λύχνο θερμαίνομε το διάλυμα σε 60° C περίπου και διατηρούμε τη θερμοκρασία αυτή σ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως. Μέσα στο ποτήρι βυθίζομε τα δύο ηλεκτρόδια από πλατίνα (σχ. 26.3α), έχοντας προηγουμένως ζυγίσει[1] την κάθοδο, αναρτημένα από ειδικό στήριγμα, με μόνωση (π.χ. σε γυάλινο κατακόρυφο στήριγμα) και συνδεμένα με το υπόλοιπο σύστημα της ηλεκτρολύσεως, όπως ακριβώς φαίνεται στο σχήμα 26.3β.

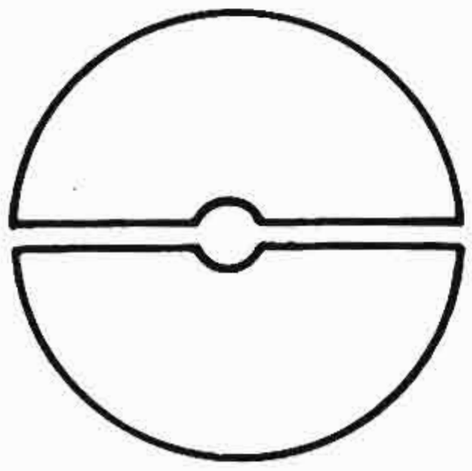
---

1. Το ηλεκτρόδιο από πλατίνα καθαρίζεται με θέρμανση βουτώντας το σε ένα ποτήρι με ***καθαρό*** νιτρικό οξύ (ε.β. 1,2). Κατόπιν το πλένομε καλά με νερό απεσταγμένο, το πυρώνομε σε οξειδωτική φλόγα, το ψύχομε σε ξηραντήρα και το ζυγίζομε επακριβώς. Υπενθυμίζομε όσα είπαμε για τη χρήση σκευών από πλατίνα [παράγρ. 18.3(β), σημ. 2].

Μετά τη σύνδεση της διατάξεως με την πηγή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος ρυθμίζομε με τη μεταβλητή αντίσταση R_2 την τάση, η οποία ελέγχεται με το βολτόμετρο, σε 2,5 V (βολτ) και την ένταση του ρεύματος, σε 0,5 ως 1 A (αμπέρ) με το αμπερόμετρο A. Τότε αρχίζει η απόθεση του χαλκού στην κάθοδο, η οποία και χρωματίζεται κόκκινη. Η ηλεκτρόλυση διαρκεί 2 ως 2 1/2 περίπου ώρες. Το τέλος της το ελέγχομε με την προσθήκη λίγου νερού στο ποτήρι ηλεκτρολύσεως, οπότε ανέρχεται η στάθμη του υγρού, και νέο τμήμα του στελέχους σ καθόδου Β (σχ. 26.3α), βρίσκεται μέσα σ' αυτό. Αν η ηλεκτρόλυση έχει τελειώσει, το νέο βυθισμένο τμήμα του ηλεκτροδίου παραμένει αργυρόχρωμο, διαφορετικά χρωματίζεται κόκκινο, οπότε συνεχίζεται η ηλεκτρόλυση, μέχρι να ολοκληρωθεί.

Όταν τελειώσει η ηλεκτρόλυση πλένομε το ηλεκτρόδιο (την κάθοδο) με νερό και ταυτοχρόνως το βγάζομε από το διάλυμα, ***χωρίς να διακόψομε τη δίοδο του ρεύματος,*** γιατί διαφορετικά μέρος του χαλκού που έχει αποτεθεί διαλύεται από την περίσσεια του νιτρικού οξέος που είναι στο διάλυμα. Το ηλεκτρόδιο το πλένομε κατόπιν με καθαρό οινόπνευμα, το ξηραίνομε σε πυριατήριο επί 5′ ως 10′ σε θερμοκρασία 90° C (όχι μεγαλύτερη για να μην οξειδωθεί ο χαλκός και αυξηθεί το βάρος του), το ψύχομε σε ξηραντήρα και τέλος το ζυγίζομε επακριβώς.

Σημείωση 1. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως το ποτήρι καλύπτεται με γυαλί ρολογιού ειδικά χωρισμένο σε δύο μέρη για να διέρχεται το στέλεχος των ηλεκτροδίων (σχ. 26.3γ). Αυτό γίνεται γιατί η έκλυση αερίων κατά την ηλεκτρόλυση, όπως οξυγόνο από την άνοδο, συνοδεύεται με εκτίναξη σταγονιδίων από το διάλυμα. Για να μην υπάρχουν απώλειες τα κομμάτια αυτά του γυαλιού ρολογιού τα πλένομε με νερό κατά διαστήματα και συλλέγομε το υγρό εκπλύσεως μέσα στο ποτήρι της ηλεκτρολύσεως.



Σχ. 26.3γ.
Γυαλί ρολογιού σε 2 κομμάτια για να σκεπάζομε το δοχείο ηλεκτρολύσεως.



Σχ. 26.3δ.
Στήριγμα ηλεκτρολύσεως περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου.

Σημείωση 2. Για να συντομευθεί ο χρόνος της ηλεκτρολύσεως χρησιμοποιούμε σήμερα στηρίγματα ηλεκτρολύσεως στα οποία το ένα ηλεκτρόδιο (η κάθοδος) μπορεί να περιστρέφεται, οπότε με τη συνεχή ανάδευση του διαλύματος ο χρόνος της ηλεκρολύσεως μειώνεται σε 20′ περίπου. Σε ένα τέτοιο σύστημα (σχ. 26.3δ), η κάθοδος στηρίζεται στο άκρο του κινητήρα Μ, του οποίου ο αριθμός στροφών ρυθμίζεται με κουμπί στη βάση του στηρίγματος, η άνοδος στηρίζεται στον ακροδέκτη 2, και το ποτήρι με το προς ηλεκτρόλυση διάλυμα τοποθετείται στην πλάκα 3, η οποία θερμαίνεται με ηλεκρική αντίσταση και μπορούμε να ρυθμίσομε τη θέρμανσή της με άλλο κουμπί στη βάση του στηρίγματος.

Σημείωση 3. Ο χαλκός μπορεί να προσδιορισθεί ηλεκτρολυτικά και με διαφορετικές συνθήκες, δηλαδή σε νιτρικό διάλυμά του με περίσσεια περίπου 25 *ml* HNO_3 (ε.β. 1,2) σε 200 *ml* διαλύματος, σε θερμοκρασία 60° C, υπό τάση 3 V και ένταση 3 A, οπότε ταυτοχρόνως προσδιορίζεται και ο μόλυβδος (Pb^{2+}), αν υπάρχει στο διάλυμα, ο οποίος αποβάλλεται στην άνοδο ως διοξείδιο του μολύβδου, PbO_2, το οποίο ξηραίνεται σε 180° C και ζυγίζεται. Η πρώτη όμως μέθοδος, με θειικό διάλυμα, θεωρείται ακριβέστερη.

26.4 Χρωματομετρία.

Η χρωματομετρία είναι ένας από τους σπουδαιότερους κλάδους της αναλυτικής χημείας, και έχει αναπτυχθεί πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια με την παράλληλη κατασκευή και τελειοποίηση των καταλλήλων οργάνων.

Βασικά η μέθοδος στηρίζεται στη σύγκριση του χρώματος, που έχει το διάλυμα μιας έγχρωμης ενώσεως του συστατικού που θέλομε να προσδιορίσομε προς το χρώμα, που εμφανίζει με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, το διάλυμα της έγχρωμης ενώσεως, που γνωρίζομε όμως την περιεκτικότητά της ως προς το συστατικό αυτό.

Αν η ουσία που θέλομε να προσδιορίσομε δεν είναι έγχρωμη, τη μετατρέπομε με την προσθήκη του κατάλληλου αντιδραστηρίου σε έγχρωμη ένωση.

Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η δυνατότητα προσδιορισμού διαφόρων συστατικών που βρίσκονται σε εξαιρετικά μικρή περιεκτικότητα, ακόμη και σε ίχνη. Αυτό είναι αδύνατο να επιτευχθεί με τις σταθμικές και ογκομετρικές μεθόδους, με την απαραίτητη τουλάχιστον ακρίβεια. Αντιθέτως τα ίδια συστατικά δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθούν με φωτομετρικές μεθόδους, όταν βρίσκονται σε μεγαλύτερες κάπως περιεκτικότητες, για τις οποίες είναι κατάλληλες οι σταθμικές και ογκομετρικές μέθοδοι.

Στην πράξη, για τη σύγκριση του χρώματος μεταξύ διαλυμάτων άγνωστης και γνωστής περιεκτικότητας ενός συστατικού ακολουθούμε την εξής διαδικασία: Παρασκευάζομε αφ' ενός μεν μία σειρά διαλυμάτων του συστατικού αυτού με γνωστή και συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση (περιεκτικότητα), τα οποία καλούνται ***διαλύματα αναφοράς,*** αφ' ετέρου δε παρασκευάζομε διάλυμα με το συστατικό άγνωστης περιεκτικότητας. Αν τα διαλύματα αυτά δεν είναι έντονα χρωματισμένα μετατρέπομε το συστατικό που θέλομε να προσδιορίσομε σε έγχρωμη ένωση με την προσθήκη κατάλληλου κάθε φορά αντιδραστηρίου.

Κατόπιν, συγκρίνοντας, βλέπομε με ποιο διάλυμα αναφοράς έχει ακριβώς το ίδιο χρώμα το διάλυμα της άγνωστης περιεκτικότητας. Γιατί αυτό προϋποθέτει ότι στα δύο διαλύματα που έχουν το ίδιο χρώμα, το συστατικό που θέλομε να προσδιορίσομε περιέχεται στην ίδια ποσότητα η οποία είναι γνωστή για το διάλυμα

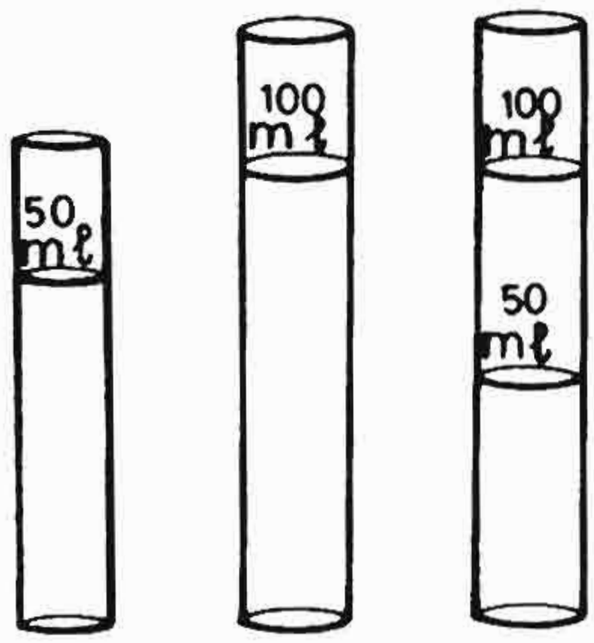
αναφοράς. Η σύγκριση του χρώματος των διαλυμάτων μπορεί να γίνει ακόμη και με γυμνό οφθαλμό ή για μεγαλύτερη ακρίβεια με ειδικά όργανα, τα ***χρωματόμετρα.***

Η σύγκριση του χρώματος με γυμνό οφθαλμό γίνεται με ειδικούς πλατείς δοκιμαστικούς σωλήνες χωρητικότητας 50 ή 100 m*l* με χαραγή, τους λεγόμενους σωλήνες Nessler (σχ. 26.4α), οι οποίοι πρέπει να αποτελούνται από γυαλί της ίδιας ποιότητας και της ίδιας αποχρώσεως. Η τεχνική της χρωματομετρήσεως με τους σωλήνες αυτούς γίνεται, όπως περιγράφεται παρακάτω [παράγρ. 26.4(α)], κατά τον προσδιορισμό των κατιόντων σιδήρου.

α) Χρωματομετρικός προσδιορισμός σιδήρου.

Αρχή: Τα κατιόντα σιδήρου (III) με την προσθήκη διαλύματος θειοκυανιούχου αμμωνίου χρωματίζουν το διάλυμα κόκκινο από το σχηματιζόμενο θειοκυανιούχο σίδηρο [παράγρ. 16.6(α)]. Το χρώμα του διαλύματος συγκρίνεται προς το χρώμα διαλύματος Fe^{3+} γνωστής περιεκτικότητας, στο οποίο έχει προστεθεί η ίδια ποσότητα θειοκυανιούχου αμμωνίου.

Απαιτούμενα διαλύματα: Πρότυπο διάλυμα[1] σιδήρου (III) που περιέχει 0,1 mg Fe^{3+} ανά m*l*:



Σχ. 26.4α.
Χρωματομετρικοί σωλήνες Nessler.

Το παρασκευάζομε διαλύοντας σε λίγο νερό μέσα σε ποτήρι 0,8640 g ακριβώς ζυγισμένη στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου (χημ. τύπος: $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$). Προσθέτομε κατόπιν 10 m*l* υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19) και μεταφέρομε το διάλυμα ***ποσοτικά*** με τη βοήθεια χωνιού μέσα σε ογκομετρική φιάλη 1 L, το αραιώνομε με νερό μέχρι τη χαραγή, πωματίζομε τη φιάλη και την ανακινούμε καλά. Διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου:

Διαλύομε 20 g θειοκυανιούχο αμμώνιο, NH_4SCN, σέ 100 m*l* νερό που το μετράμε με ογκομετρικό κύλινδρο.

Εκτέλεση: Ο σίδηρος στο διάλυμα που θέλομε να προσδιορίσομε πρέπει να βρίσκεται ως Fe^{3+}. Για το σκοπό αυτό το διάλυμά του το οξειδώνομε με λίγο διάλυμα βρωμίου σε νερό. Κατόπιν μεταφέρομε το διάλυμα ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη, συμπληρώνομε με νερό μέχρι τη χαραγή, πωματίζομε το διάλυμα και την ανακινού-

---

1. Τα αρχικά διαλύματα με ορισμένη περιεκτικότητα, με την αραίωση των οποίων σχηματίζονται τα διαλύματα αναφοράς, ονομάζονται ***πρότυπα.***

με καλά. Κατόπιν λαμβάνομε ορισμένο όγκο απ' αυτό με σιφώνιο μέσα σε σωλήνα Nessler των 100 m*l* (σχ. 26.4α). Ο όγκος του διαλύματος που λαμβάνομε δεν πρέπει να περιέχει Fe^{3+} περισσότερα από 0,06 έως 0,07 mg. Διαφορετικά το αρχικό διάλυμα αραιώνεται σε μεγαλύτερη ογκομετρική φιάλη.

Εξάλλου με σιφώνιο εκροής ***ακρίβειας*** συνολικού όγκου 1 m*l* λαμβάνομε ορισμένο όγκο σε τρεις όμοιους με τον προηγούμενο σωλήνες Nessler από το πρότυπο διάλυμα σιδήρου. Έτσι ρίχνομε π.χ. 0,02 m*l* στον πρώτο 0,04 m*l* στο δεύτερο και 0,06 m*l* στον τρίτο σωλήνα. Σε καθένα από τους τρεις αυτούς σωλήνες με τα διαλύματα αναφοράς καθώς και σ' αυτόν που περιέχει το διάλυμα που θέλομε να εξετάσομε προσθέτομε 2 m*l* HC*l* (ε.β. 1,19) και 5 m*l* διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου, κατόπιν προσθέτομε νερό αποσταγμένο μέχρι τη χαραγή των 100 m*l* και ανακινούμε κάθε σωλήνα καλά.

Κατόπιν συγκρίνομε το χρώμα του διαλύματος που θέλομε να εξετάσομε προς το χρώμα των διαλυμάτων αναφοράς. Η σύγκριση αυτή γίνεται κρατώντας τους δύο σωλήνες που συγκρίνομε κάθε φορά με το ένα χέρι πάνω από λευκό χαρτί έτσι, ώστε να φωτίζονται ομοιόμορφα. Η παρατήρηση γίνεται από πάνω και όχι πλαγίως. Έτσι και η ελάχιστη διαφορά χρώματος γίνεται φανερή.

Αν το χρώμα του εξεταζόμενου διαλύματος είναι το ίδιο με ένα από τα διαλύματα αναφοράς, π.χ. με το διάλυμα του δεύτερου σωλήνα που περιέχει 0,04 m*l* πρότυπου διαλύματος, αυτό σημαίνει ότι στον όγκο του εξεταζόμενου διαλύματος περιέχεται σίδηρος ίσος προς 0,04 mg, αφού κάθε m*l* πρότυπου διαλύματος σιδήρου περιέχει εκ κατασκευής 0,1 mg σιδήρου. Απ' αυτά υπολογίζομε το ποσό σιδήρου που περιέχεται συνολικά, βάσει και των όγκων σιφωνίου και ογκομετρικής φιάλης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για το διάλυμα άγνωστης περιεκτικότητας.

Αν όμως τα χρώματα δεν συμπίπτουν, σχηματίζομε άλλο διάλυμα αναφοράς, με λίγο μικρότερο ή μεγαλύτερο όγκο πρότυπου διαλύματος σιδήρου, προσθέτοντας και τα άλλα αντιδραστήρια κατά τους ίδιους όγκους, μέχρι το χρώμα του διαλύματος αναφοράς να συμπέσει ακριβώς με το χρώμα του εξεταζόμενου διαλύματος.

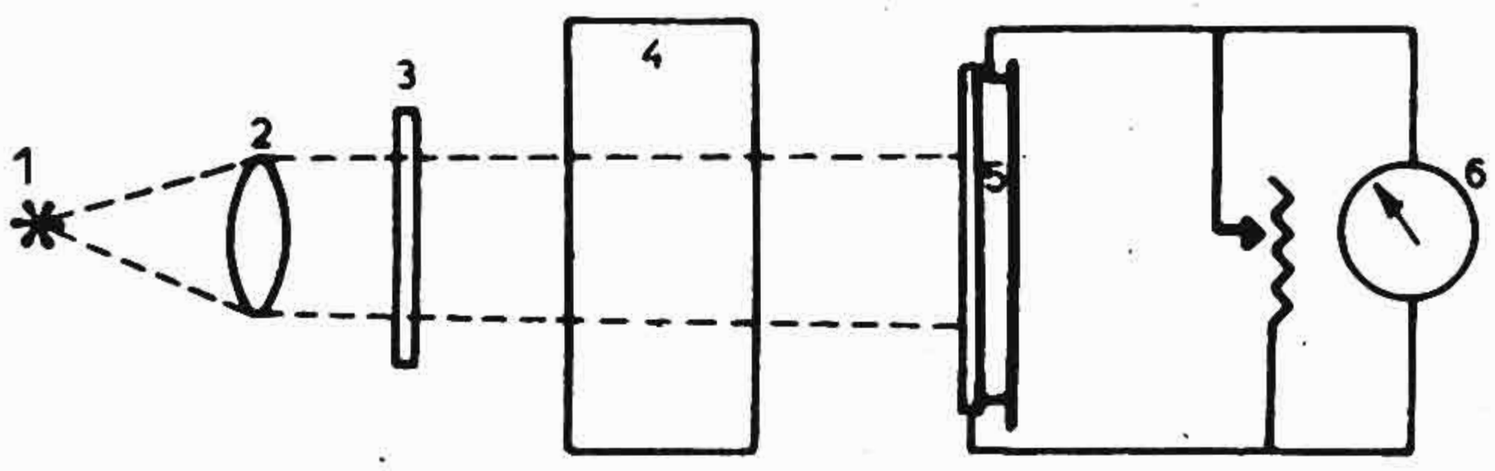
Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί για τον προσδιορισμό σιδήρου που βρίσκεται σε μικρές περιεκτικότητες με ανώτατο όριο περίπου το 1,5%. Στην περίπτωση αυτή 0,5 g του υλικού μετά τη διαλυτοποίηση και οξείδωση του σιδήρου αραιώνεται σε ογκομετρική φιάλη 1 L και απ' αυτό ρίχνομε με σιφώνιο 10 m*l* στο σωλήνα Nessler.

β) Χρωματόμετρα.

Υπάρχουν πολλοί τύποι και αυτών των οργάνων και ο καθένας συνοδεύεται από τις σχετικές οδηγίες λειτουργίας και χρήσεως. Αυτά πάντως βασίζονται στην αρχή, κατά την οποία, όταν φωτεινή δέσμη διέλθει από έγχρωμο διάλυμα, η έντασή της υφίσταται μείωση, η οποία καλείται απόσβεση (απορρόφηση). Η μείωση αυτή, αν η φωτεινή δέσμη αποτελείται από μονοχρωματικό φως[1], είναι ανάλογη προς την περιεκτικότητα της έγχρωμης ενώσεως στο διάλυμα. Η απόσβεση είναι επίσης

---

1. Δηλαδή από φως ενός χρώματος, ή με άλλους λόγους, φωτεινή ακτινοβολία ενός μόνο μήκους κύματος.



Σχ. 26.4β.
Σχηματική παράσταση απλού χρωματομέτρου: 1) Φωτεινή πηγή (λυχνία). 2) Συγκεντρωτικός φακός. 3) Φωτοηθμός (φίλτρο). 4) Διάλυμα έγχρωμο. 5) Φωτοκύτταρο. 6) Γαλβανόμετρο.

ανάλογη και προς το πάχος του έγχρωμου διαλύματος, από το οποίο θα διέλθει. Αν όμως χρησιμοποιηθεί για περισσότερες μετρήσεις το ίδιο δοχείο διαλύματος ή διαφορετικά δοχεία αλλ' ίσου ακριβώς πλάτους, ο παράγοντας αυτός παραλείπεται και η απόσβεση φωτός του ίδιου μήκους κύματος είναι ανάλογη μόνο προς την περιεκτικότητα του διαλύματος στην έγχρωμη ένωση.

Η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας πριν και μετά τη δίοδό της από το έγχρωμο διάλυμα μετριέται πάνω σε φωτοκύτταρο στο οποίο προσπίπτει [σχ. 26.4α(5)] (βλ. την αρχή στην οποία στηρίζεται στη Φυσική). Το φωτοκύτταρο διεγείρεται και παρέχει ηλεκτρικό ρεύμα που μετριέται στο γαλβανόμετρο (σχ. 26.4β).

Το γαλβανόμετρο αντί για άλλες ενδείξεις είναι βαθμολογημένο σε δύο κλίμακες. Από αυτές η μία εκφράζει την επί τοις % διαπερατότητα (transmittance %) της ακτινοβολίας που διέρχεται από το έγχρωμο διάλυμα με ένδειξη από 0 έως 100. Έτσι η ένδειξη 85 σημαίνει ότι από την ακτινοβολία που προσπίπτει στο διάλυμα διέρχονται τα 85% αυτής, ενώ τα υπόλοιπα 15% απορροφούνται από το διάλυμα. Ταυτόχρονα η άλλη κλίμακα παρέχει την οπτική πυκνότητα του έγχρωμου διαλύματος.

Για τη δημιουργία μονοχρωματικού φωτός παρεμβάλλεται μεταξύ της φωτεινής πηγής (μετά το συγκεντρωτικό φακό) και του διαλύματος (σχ. 26.4β) ο ειδικός φωτοηθμός (φίλτρο), ο οποίος κατασκευάζεται από ειδικά έγχρωμα υλικά. Τα φίλτρα αυτά επιτρέπουν τη δίοδο μόνο σε ορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολία, γιατί απορροφούν τις υπόλοιπες.

Σε τελειότερα όργανα αντί φίλτρου υπάρχει ***αναλυτής ακτινοβολίας,*** πρίσμα ή φράγμα (βλ. φυσική), το οποίο αναλύει το φως που προσπίπτει σε όλες τις μονοχρωματικές ακτινοβολίες που το αποτελούν με το ορισμένο για καθεμιά μήκος κύματος. Ο αναλυτής αυτός μπορεί να περιστραφεί έτσι, ώστε να διέλθει από το διάλυμα κατά βούληση καθεμιά από τις μονοχρωματικές ακτινοβολίες. Τα όργανα αυτά λέγονται ***φασματοφωτόμετρα*** (spectrophotometers), έχουν δε το πλεονέκτημα έναντι των άλλων χρωματομέτρων ότι με αυτά μπορούμε να διαλέξομε ώστε να διέλθει από το διάλυμα η μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία σε κάθε περίπτωση υφίσταται τη μεγαλύτερη απόσβεση. Άρα τα όργανα αυτά έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία, δηλαδή μπορούμε να μετρήσομε μ' αυτά διαλύματα με πολύ μικρότερη περιεκτικότητα έγχρωμης ενώσεως, απ' ότι με τα απλά χρωματόμετρα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

Γενικά στα όργανα αυτά επειδή έχουν μεγάλη ευαισθησία προσδιορισμού χρησιμοποιούμε πολύ μικρούς όγκους εγχρώμων διαλυμάτων, συνήθως από 1 m*l* έως 5 m*l*, έναντι των 50 η 100 m*l*, που χρησιμοποιούμε στους σωλήνες Nessler. Τα διαλύματα αυτά, τοποθετούνται σε μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες ή και φιαλίδια με πώμα που ονομάζονται ***κυψελίδες.***

Τα δοχεία αυτά έχουν ή κυκλική ή τετραγωνική διατομή και διαλέγονται πολύ προσεκτικά από τα πολλά όμοια που υπάρχουν, ώστε οπτικά να επηρεάζουν την ακτινοβολία εξ ίσου, τόσο μεταξύ τους όσο και προς όλες τις διευθύνσεις από τα πλάγια, προκειμένου για ένα και τον αυτό δοκιμαστικό σωλήνα ή κυψελίδα.

Εξ άλλου τα δοχεία κυκλικής διατομής τοποθετούνται στο όργανο σε θέση τελείως καθορισμένη, γιατί έχουν ένα διακριτικό σημείο ή γραμμή κατακόρυφη, η οποία πρέπει να συμπίπτει προς αντίστοιχη γραμμή του οργάνου.

Η απόλυτη καθαρότητά τους εσωτερικά και εξωτερικά είναι απαραίτητος όρος για την αποφυγή σφαλμάτων. Γι' αυτό δεν πρέπει να ακουμπάμε τα χέρια μας στο μέρος της επιφάνειάς τους από την οποία διέρχεται η ακτινοβολία κατά τη μέτρηση. Ακόμη κατά τη χρήση τους πρέπει να είναι ξηρά, για να μην υπάρχει κίνδυνος να αραιωθούν τα διαλύματα που θα τοποθετήσομε μέσα, διαφορετικά χρειάζεται να τα πλύνομε τρεις τουλάχιστον φορές με το διάλυμα που θα μετρήσομε.

Χρωματομετρικός προσδιορισμός με φωτόμετρο.

Παρασκευάζομε το διάλυμα που θέλομε να μετρήσομε και σειρά διαλυμάτων αναφοράς. Ο τρόπος του σχηματισμού τους και το κατάλληλο μήκος κύματος για τη μέτρηση κάθε στοιχείου περιγράφεται με κάθε λεπτομέρεια στα σχετικά βιβλία. Κατόπιν ρυθμίζομε το όργανο με ειδικό κουμπί στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, η οποία πρόκειται να διέλθει από το διάλυμα ή, για τα απλά φωτόμετρα, τοποθετούμε το κατάλληλο φίλτρο, κατόπιν δε ρυθμίζομε το όργανο με άλλο κουμπί ώστε, χωρίς να παρεμβάλλεται το διάλυμα, η βελόνα να δείχνει διαπερατότητα 0. Κατόπιν τοποθετούμε κυψελίδα ή δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει όλα τα αντιδραστήρια, με τα οποία παρασκευάσθηκαν τα διαλύματα αναφοράς ***εκτός του πρότυπου διαλύματος και του συστατικού που θέλομε να μετρήσομε.***

Ρυθμίζομε τότε το όργανο με τρίτο κουμπί, ώστε η βελόνα να συμπέσει με το 100 της κλίμακας διαπερατότητας. Με τον τρόπο αυτό αντισταθμίζεται κάθε απορρόφηση ακτινοβολίας εκ μέρους των αντιδραστηρίων.

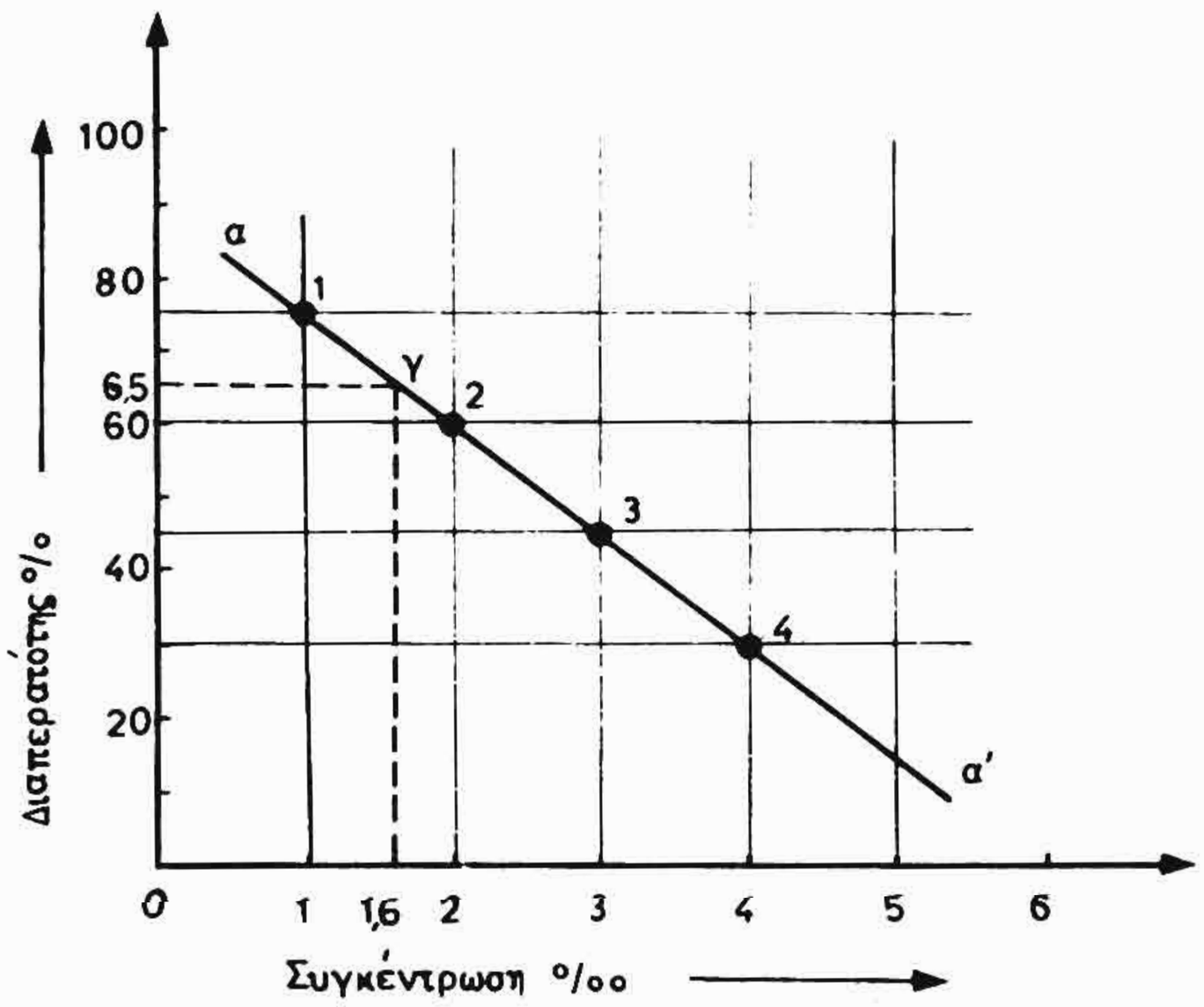
Τοποθετούμε κατόπιν διαδοχικά τις κυψελίδες με τα διαλύματα αναφοράς καθώς και αυτήν που περιέχει το διάλυμα που θέλομε να μετρήσομε και σημειώνομε τις ενδείξεις διαπερατότητας.

Έστω π.χ. ότι *σημειώσαμε τα εξής αποτελέσματα:*

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
Άγνωστης συγκεντρώσεως	×	65

Από τα αποτελέσματα αυτά σχηματίζεται η γραφική παράσταση της σχέσεως περιεκτικότητας-διαπερατότητας, η οποία λέγεται ***καμπύλη αναφοράς,*** ως εξής: Σε δύο κάθετους άξονες (σχ. 26.4γ) λαμβάνεται αναλογικά στον οριζόντιο η περιεκτικότητα των διαλυμάτων αναφοράς ως προς το στοιχείο και στον κατακόρυφο η διαπερατότητα %. Το σημείο 1 καθορίζεται από την τομή ευθείας παράλληλης προς τον κατακόρυφο άξονα που διέρχεται από το σημείο της συγκεντρώσεως 1‰ και ευθείας παράλληλης προς τον οριζόντιο άξονα που διέρχεται από τη μετρηθείσα διαπερατότητα 75%, η οποία αντιστοιχεί στη συγκέντρωση 1‰. Βάσει των συγκεντρώσεων και των αντιστοίχων ποσοστών διαπερατότητας καθορίζονται ανάλογα και τα σημεία 2, 3 και 4, τα οποία όλα μαζύ αποτελούν τη γραμμή αα' [1]. Κάθε σημείο της αντιστοιχεί προς τη σχέση της διαπερατότητας, με την αντίστοιχη περιεκτικότητα. Εάν λοιπόν από τη διαπεραιότητα 65 φέρομε οριζόντια ευθεία, θα τμήσει τη γραμμή αα' σε σημείο γ, από το οποίο παράλληλη προς το κατακόρυφο άξονα τέμνει τον άξονα συγκεντρώσεων στην ένδειξη 1,6, η οποία αντιστοιχεί στην επί τοις ‰ ζητούμενη άγνωστη συγκέντρωση του διαλύματος.

Η καμπύλη αναφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποτεδήποτε χρειασθεί, για να μετρηθεί το ίδιο συστατικό, χωρίς να είναι αναγκαία η παρασκευή νέων διαλυμάτων αναφοράς, αρκεί η μέτρηση να γίνει στο ίδιο όργανο και να τηρηθούν όλες οι συνθήκες, με τις οποίες σχηματίσθηκαν τα διαλύματα και μετρήθηκε η διαπερατότητά τους για τη διαμόρφωση της καμπύλης αναφοράς.



Σχ. 26.4γ.
Καμπύλη αναφοράς φωτομετρικού προσδιορισμού.

---

1. Στην περίπτωση της φωτομετρίας οι γραμμές αυτές είναι ευθείες, σε άλλες όμως περιπτώσεις, μπορεί να είναι καμπύλες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΟΥΣΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

27.1 Προετοιμασία στερεών ενώσεων για την ανάλυση.

Η προετοιμασία των στερεών ενώσεων για ποσοτική ανάλυση γίνεται βασικά με τον ίδιο τρόπο όπως και για την ποιοτική ανάλυση [παράγρ. 18.1(α)]· φροντίζομε όμως προσεκτικά για τα εξής:

1) Χρειάζεται πιο επιμελημένη δειγματοληψία, ώστε το δείγμα, που θα αναλυθεί να ανταποκρίνεται πλήρως στη σύσταση του υλικού, από το οποίο το παίρνομε.

2) Το δείγμα είναι απαραίτητο να το τρίβομε σε γουδί από αχάτη [παράγρ. 18.1(α)Ι] μέχρι να δημιουργηθεί σκόνη ***τελείως αναφής.***

3) Πριν από την ανάλυση πρέπει το δείγμα που τρίψαμε να το ξηράνομε σε πυριατήριο σε θερμοκρασία 105°C έως 110°C επί 1 1/2 έως 2 ώρες. Για το σκοπό αυτό το τοποθετούμε μέσα σε φιαλίδιο ζυγίσεως το οποίο μέσα στο πυριατήριο το βάζομε ανοικτό και το κλείνομε όταν το τοποθετήσομε στον ξηραντήρα για να ψυχθεί.

Η ξήρανση γίνεται γιατί είναι φανερό ότι σε υλικά με υγρασία η οποία συνήθως εύκολα μεταβάλλεται και κατά σημαντικά ποσά, μεταβάλλεται αντιστοίχως και η εκατοστιαία σύστασή τους.

Επομένως τα αποτελέσματα αναλύσεως υλικού, το οποίο περιέχει υγρασία, είναι άχρηστα, γιατί θα είναι ακριβή μόνο εφ' όσον διατηρείται η υγρασία του σταθερή, όπως ήταν κατά τη στιγμή της δειγματοληψίας. Αντίθετα τα αποτελέσματα αναλύσεως δειγμάτων ξηρών ανταποκρίνονται επακριβώς στη σύσταση των υλικών, γιατί αυτή παραμένει σταθερή και αμετάβλητη.

27.2 Ποσοτική διαλυτοποίηση στερεών ενώσεων.

Η διαλυτοποίηση των διαφόρων στερεών υλικών γίνεται με τα ίδια ακριβώς διαλυτικά μέσα και αντιδραστήρια όπως και στην ποιοτική ανάλυση [παράγρ. 18.2, 18.3 και 18.4]. Πρέπει όμως απαραιτήτως να φροντίσομε, ώστε όλες οι διεργασίες κατά τη διαλυτοποίηση και την ανάλυση να γίνουν με τρόπο ***ποσοστικό,*** δηλαδή με τρόπο που να αποκλείει σφάλματα (συνήθως απώλειες) από την ατελή διεξαγωγή τους.

Πάντως τονίζεται και πάλι ότι όσα αναφέρθηκαν μέχρι τώρα για την ακριβή εκτέλεση των επί μέρους διεργασιών κατά τους σταθμικούς, ογκομετρικούς κλπ.

προσδιορισμούς ***είναι απολύτως απαραίτητα για οποιαδήποτε ποσοτική ανάλυση,*** θεωρούνται όμως γνωστά και ***δεν θα επαναλαμβάνονται*** στη συνέχεια του βιβλίου.

α) Τεχνική διαλυτοποιήσεως σε υγρά αντιδραστήρια.

Το βάρος του υλικού, το οποίο συνήθως υποβάλλεται σε χημική ανάλυση, είναι περίπου 0,5 g από το δείγμα που έχομε ξηράνει και που το έχομε ζυγίσει ακριβώς. Το ξηραμένο δείγμα το ζυγίζομε σε γυαλί ρολογιού ή σε ειδικό λεμβίο ζυγισμένο κι' αυτό ακριβώς (σχ. 5.4δ). Κατόπιν το ζυγισμένο δείγμα το ρίχνομε με προσοχή σε ποτήρι ξέσεως και όσα τυχόν ελάχιστα υπολείμματα μείνουν πάνω στο γυαλί τα ρίχνομε κι αυτά στο ποτήρι πλένοντας με προσοχή το γυαλί με λίγο νερό που εκτοξεύομε με το ακροφύσιο του υδροβολέα. Κατόπιν σκεπάζομε το ποτήρι σχεδόν πλήρως με γυαλί ρολογιού και από το μικρό άνοιγμα, που αφήνομε, προσθέτομε τον προκαθορισμένο όγκο του υγρού αντιδραστηρίου που τον μετράμε με ογκομετρικό κύλινδρο. Το αντιδραστήριο πρέπει να τρέχει κατά μήκος των τοιχωμάτων του ποτηρίου, για να μην εκτιναχθεί υλικό από το ποτήρι.

Συνήθως μετά την προσθήκη του αντιδραστηρίου χρειάζεται και βρασμός για να διαλυτοποιηθεί το δείγμα. Γι' αυτό τοποθετούμε το ποτήρι σκεπασμένο με το γυαλί ρολογιού πάνω σε τρίποδα με πλέγμα αμιάντου και το θερμαίνομε με μικρή φλόγα λύχνου Bunsen. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι το υγρό να βράσει ήπια και συνεχίζομε το βρασμό στον ίδιο βαθμό μέχρι το δείγμα να διαλυθεί εντελώς. Εάν ο βρασμός παραταθεί επί πολύ χρόνο και το αντιδραστήριο κινδυνεύσει να εξατμισθεί, ρίχνομε κι άλλο με προσοχή. Μετά τη διάλυση αποσύρομε το ποτήρι από τη φλόγα και πλένομε το γυαλί του ρολογιού και τα εσωτερικά τοιχώματα του ποτηρίου ώστε να συλλεγούν μέσα σ' αυτό όσα τυχόν σταγονίδια εκτοξεύθηκαν κατά το βρασμό.

Εάν κατά τη διαλυτοποίηση δεν χρειασθούμε να προσθέσομε μεγάλο όγκο αντιδραστηρίου, το διάλυμα είναι έτοιμο για την ανάλυση, διαφορετικά το τοποθετούμε ακάλυπτο σε ατμόλουτρο μέσα σε απαγωγό, έως ότου εξατμισθεί το μεγαλύτερο μέρος του προστεθέντος αντιδραστηρίου (συνήθως υδροχλωρικού ή νιτρικού οξέος ή και τα δύο) και το αραιώνομε κατόπιν λίγο με νερό.

Σημείωση. Η επιλογή του αντιδραστηρίου διαλυτοποιήσεως, συνήθως οξέος, εξαρτάται από *τη χημική σύσταση του υλικού.*

Γι' αυτό, όπως έχομε πει, πριν από την ποσοτική ανάλυση, πρέπει να γίνεται η ποιοτική ανάλυση, κατά την οποία εκλέγομε και το διαλυτικό μέσο [παράγρ. 18.1(β)]. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις είναι γνωστή η βασική ποιοτική σύσταση του υλικού καθώς και ποιες τυχόν προσμίξεις, μπορεί να περιέχονται, από ανάλυση άλλων ομοειδών υλικών. Έτσι παραλείπεται η ποιοτική ανάλυση και εκτελείται κατ' ευθείαν η ποσοτική με τη μέθοδο που είναι κάθε φορά κατάλληλη για το αναλυόμενο υλικό και η οποία αναγράφεται στα σχετικά βιβλία (Πίνακας στο τέλος του βιβλίου).

Παραδείγματα μεθόδων αναλύσεως διαφόρων υλικών αναγράφονται στο Κεφάλαιο 28.

β) Προσδιορισμός αδιάλυτου υπολείματος.

Ως και προηγουμένως είπαμε [παράγρ. 18.1(β) καί 18.2], κατά τη διαλυτοποίηση ενός υλικού οι τυχόν πυριτικές προσμίξεις (δηλαδή μικρά ποσοστά πυριτικού οξέος και πυριτικών ενώσεων) δεν διαλύονται στα οξέα και στο αποτέλεσμα της αναλύσε-

ως αναφέρονται χωριστά μεταξύ των λοιπών συστατικών ως «υπόλειμμα αδιάλυτο στα οξέα» ή και απλώς ως «αδιάλυτο υπόλειμμα».

Για τον ακριβή προσδιορισμό αυτού, αφού διαλύσομε το υλικό και πλύνομε το γυαλί ρολογιού, τοποθετούμε το ποτήρι μαζί με το διάλυμα ακάλυπτο σε ατμόλουτρο, μέσα σε απαγωγό και εξατμίζομε το περιεχόμενο μέχρι να ξηραθεί. Το υπόλειμμα της εξατμίσεως, θερμό ακόμη, το διαβρέχομε με πυκνό υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19) και το αραιώνομε αναδευόντάς το με θερμό νερό μέχρι 50 περίπου ml όγκο. Τότε τα μεν διαλυτά άλατα διαλύονται, ενώ το αδιάλυτο υπόλειμμα έχει προσλάβει με την εξάτμιση μέχρι ξηρού, μορφή που μπορεί να συγκρατηθεί ποσοτικά στον ηθμό.

Διηθούμε ποσοτικά με ηθμό λευκής ταινίας, συλλέγομε δε το διήθημα σε καθαρό υποδοχέα, όπου συλλέγομε και τα υγρά της πλύσεως του ιζήματος, δεδομένου ότι το διήθημα θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των υπολοίπων συστατικών του υλικού. Το ίζημα το μεταφέρομε ποσοτικά στον ηθμό [παράγρ. 20.3(γ)], το πλένομε πρώτα με θερμό υδροχλωρικό οξύ 1% και κατόπιν με θερμό νερό, μέχρις ότου η αντίδραση ανιχνεύσεως χλωριόντων σε μέρος του διηθήματος γίνει αρνητική [παράγρ. 16.7(β)]. Κατόπιν εκτεφρώνομε το ίζημα μέσα σε ζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, το πυρώνομε σε ηλεκτρικό καμίνι και μετά την ψύξη σε ξηραντήρια το ζυγίζομε. Από το βάρος που θα βρούμε υπολογίζομε το αδιάλυτο υπόλειμμα επί τοις εκατόν του διαλυτοποιηθέντος υλικού κατά το γνωστό τρόπο.

γ) Προετοιμασία και διαλυτοποίηση μετάλλων και κραμάτων.

Η δειγματοληψία των μετάλλων και κραμάτων γίνεται ακριβώς όπως περιγράφεται στην παράγραφο 18.1(α) ΙΙ.

Τα δείγματα αυτά δεν περιέχουν υγρασία και έτσι δεν χρειάζονται να τα ξηράνομε. Υπάρχει όμως πιθανότητα να περιέχουν λιπαντικά υλικά, εάν τα όργανα με τα οποία πήραμε τα ρινίσματα ή τορνεύματα των δειγμάτων, δεν είναι τελείως καθαρά και απαλλαγμένα από λιπαντικές ουσίες. Ο καθαρισμός των δειγμάτων από τις ουσίες αυτές επιτυγχάνεται με τη διάλυση των ακαθαρσιών αυτών σε ένα πτητικό οργανικό διαλύτη (αιθέρα, βενζίνη ελαφρή κλπ.).

Η απομάκρυνση των λιπαντικών αυτών ουσιών από τα δείγματα μπορεί να γίνει με κατεργασία τους επί 2′ έως 3′ μέσα σε κωνική φιάλη μαζί με τον πτητικό οργανικό διαλύτη. Η κατεργασία αυτή επαναλαμβάνεται δύο έως τρεις φορές, χύνοντας κάθε φορά τον οργανικό διαλύτη και αντικαθιστώντας τον με καθαρό. Μετά την αποστράγγιση του δείγματος από την κατεργασία αυτή το βάζομε μέσα σε ακάλυπτο φιαλίδιο ζυγίσεως σε πυριατήριο και σε θερμοκρασία λίγο ανώτερη από το σ.ζ. του οργανικού διαλύτη που χρησιμοποιήσαμε, ώστε να εξατμισθούν και τα τελευταία ίχνη του. Μετά από μισή ώρα περίπου το δείγμα το ψύχομε σε ξηραντήρα κσι είναι έτοιμο για ανάλυση.

Η τεχνική της διαλυτοποιήσεως κραμάτων και μετάλλων ακολουθεί ακριβώς τον ίδιο τρόπο, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 27.2(α).

δ) Τεχνική διαλυτοποιήσεως με σύντηξη.

Η διαλυτοποίηση με σύντηξη εφαρμόζεται σε υλικά, που είναι αδιάλυτα σε οξέα (παράγρ. 18.3).

Στην ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιείται η ίδια τεχνική των συντήξεων όπως περιγράφεται με κάθε λεπτομέρεια για καθένα υλικό, ιδιαίτερα στην παράγραφο

18.3(β) για τις πυριτικές ενώσεις, στην παράγραφο 18.3(γ) για τα αδιάλυτα σε οξέα οξείδια και στην παράγροφο 18.3(δ) και το θειικό βάριο και μερικές άλλες ενώσεις. Προκειμένου περί ποσοτικού προσδιορισμού όσα αναφέρονται εκεί πρέπει να συμπληρωθούν σε δύο μόνο σημεία, τα οποία αφορούν την αρχή της συντήξεως το ένα και το τέλος της το άλλο.

1) Το χωνευτήριο στο οποίο θα γίνει η σύντηξη το πυρώνομε πρώτα καθαρό και μετά την ψύξη το ζυγίζομε ἐπακριβώς. Κατόπιν ρίχνομε μέσα περίπου 0,5 g σκόνη ξηραμένη από το υλικό πού θέλομε να αναλύσομε και το ζυγίζομε πάλι ακριβώς, ώστε από τη διαφορά να βρούμε το ακριβές βάρος του υλικού, το οποίο θα αναλυθεί. Προσθέτομε κατόπιν στο χωνευτήριο το υλικό συντήξεως [1], και αναδεύομε καλά με σύρμα από πλατίνα, μέχρι να σχηματισθεί ομογενές μίγμα. Καθαρίζομε κατόπιν πάνω από το χωνευτήριο το σύρμα με καθαρό μικρό, φτερό, ώστε αν τυχόν έχουν προσκοληθεί στο σύρμα κομματάκια υλικού να πέσουν πάλι στο χωνευτήριο. Τέλος καλύπτομε την επιφάνεια του μίγματος μέσα στο χωνευτήριο ρίχνοντας λίγο καθαρό υλικό συντήξεως. Το χωνευτήριο καλύπτεται κατόπιν με το κάλυμμά του, και είναι έτοιμο για τη σύντηξη.

2) Μετά τη σύντηξη και διάσπαση του τήγματος με νερό στο ατμόλουτρο, ανασύρομε το χωνευτήριο με γυάλινη ράβδο, το πλένομε καλά με νερό και κατόπιν με αραιό υδροχλωρικό οξύ, τα δε υγρά της πλύσεως τα προσθέτομε στο βασικό διάλυμα του τήγματος. Επίσης καθαρίζομε με θερμό νερό και κατόπιν με το ίδιο οξύ το κάλυμμα του χωνευτηρίου, συλλέγομε δε και αυτά τα υγρά πλύσεως στο βασικό διάλυμα του τήγματος. Κατόπιν το τελικό αυτό διάλυμα του τήγματος το οξινίζομε προσεκτικά με υδροχλωρικό οξύ (1 : 1), έχοντας σκεπασμένο το ποτήρι [2] με γυαλί ρολογιού, γιατί από τη διάσπαση της περίσσειας του ανθρακικού καλιονατρίου (αν χρησιμοποιηθεί αυτό) προκαλείται αφρισμός λόγω του εκλυομένου διοξειδίου του άνθρακα.

---

1. Για συντήξεις με ανθρακικό καλιονάτριο, $KNaCO_3$, προσθέτομε 3 g αυτού, ενώ για συντήξεις με όξινο θειικό κάλιο, $KHSO_4$, προσθέτομε 4g αυτού. Και τα δύο τα ζυγίζομε σε φαρμακευτικό ζυγό.
2. Σε περιπτώσεις αλκαλικών συντήξεων, για τη διάσπαση του τήγματος [παράγρ. 18.3(β)] χρησιμοποιούμε αντί ποτηρίου, κάψα πορσελάνης, ώστε να συντομεύεται ο χρόνος εξατμίσεως του προκύπτοντος υγρού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΟΓΔΟΟ

ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

28.1 Ανάλυση ανθρακικών ορυκτών.

Αρχή. Τα ορυκτά αυτά διαλύονται σε αραιό υδροχλωρικό οξύ. Μετά τη διήθηση του αδιάλυτου υπολείμματος καταβυθίζονται στο διήθημα τα ιόντα σιδήρου και αργιλίου μαζί, ως υδροξείδια, και με την πύρωση προσδιορίζονται ως οξείδια. Στο διήθημά τους καταβυθίζονται τα ιόντα ασβεστίου ως οξαλικά και προσδιορίζονται είτε σταθμικά ως οξείδιο του ασβεστίου είτε ογκομετρικά με υπερμαγγανικό κάλιο. Στο διήθημα του οξαλικού ασβεστίου καταβυθίζονται τα ιόντα μαγνησίου ως φωσφορικό αμμωνιο-μαγνήσιο, το οποίο με πύρωση προσδιορίζεται ως πυροφωσφορικό μαγνήσιο. Εξ άλλου σε ιδιαίτερο δείγμα που διαλύεται στο υδροχλωρικό οξύ προσδιορίζονται τα περιεχόμενα ιόντα σιδήρου είτε ογκομετρικά είτε χρωματομετρικά. Όταν από το άθροισμα οξειδίων σιδήρου και αργιλίου αφαιρέσομε το οξείδιο σιδήρου που αντιστοιχεί, υπολογίζομε από τη διαφορά το οξείδιο του αργιλίου. Τέλος σε ιδιαίτερο δείγμα υλικού προσδιορίζομε την απώλεια αυτού με πύρωση.

Εκτέλεση.

α) ***Διαλυτοποίηση του δείγματος.*** Διαλύομε περίπου 0,5 g σκόνη ξηραμένη και επακριβώς ζυγισμένη [παράγρ. 27.2(α)] σε μικρή περίσσεια αραιού υδροχλωρικού οξέος (περίπου 50 m*l* 2N). Προσθέτομε 0,5 έως 1 m*l* νιτρικό οξύ (ε.β. 1,40) και βράζομε το διάλυμα λίγα λεπτά για να οξειδωθούν τα ιόντα του σιδήρου (II).

β) ***Αδιάλυτο υπόλειμμα.*** Στο διάλυμα που προέκυψε από τη διαλυτοποίηση προσδιορίζομε το αδιάλυτο υπόλειμμα, όπως ακριβώς περιγράφομε στην παράγραφο 27.2(β).

γ) ***Οξείδια αργιλίου και σιδήρου.*** Στο διήθημα του αδιάλυτου υπολείμματος καταβυθίζονται με αμμωνία τα Al^{3+} και Fe^{3+} μαζί ως $Al(OH)_3$ και $Fe(OH)_3$ και προσδιορίζονται μαζί με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως κατά το σταθμικό προσδιορισμό του σιδήρου [παράγρ. 20.4(α)]. Το ίζημα μετά την πύρωση ζυγίζεται υπό τη μορφή των οξειδίων: Al_2O_3 και Fe_2O_3.

δ) ***Οξείδιο του ασβεστίου.*** Το διήθημα των υδροξειδίων αργιλίου και σιδήρου, του οποίου ο όγκος δεν πρέπει να είναι μικρότερος από 300 m*l* (διαφορετικά το αραιώνομε μέχρι τον όγκο αυτό), το οξινίζομε με υδροχλωρικό οξύ (δείκτης

ηλιανθίνη). Κατόπιν προσθέτομε 0,5g στερεό κρυσταλλικό οξαλικό οξύ[1], το θερμαίνομε μέχρι να βράσει, προσθέτομε 50 m*l* θερμό διάλυμα οξαλικού αμμωνίου και κατόπιν αμμωνία μέχρι να γίνει ελαφρή αλκαλική αντίδραση. Με τις συνθήκες αυτές τα κατιόντα ασβεστίου καταπίπτουν ως λευκό ίζημα από οξαλικό ασβέστιο, CaC_2O_4. Το ίζημα αυτό το διηθούμε ποσοτικά ***μετά από 4 ώρες*** με ηθμό λευκής ταινίας και το πλένομε με θερμό διάλυμα οξαλικού αμμωνίου 1% μέχρι να απομακρυνθούν απ' αυτό τα χλωριόντα, πράγμα που ελέγχομε με νιτρικό άργυρο με την παρουσία και νιτρικού οξέος [παράγρ. 16.7(β)].

Το ίζημα αυτό μπορούμε να το κατεργασθούμε κατά τους εξής δύο τρόπους:

1) Το εκτεφρώνομε σε ζυγισμένο (μαζί με το πώμα του) χωνευτήριο πορσελάνης και το ζυγίζομε μετά την ψύξη (κλεισμένο με το πώμα) ως οξείδιο του ασβεστίου, CaO.

2) Το ίζημα μετά το πλύσιμο με οξαλικό αμμώνιο το πλένομε στον ηθμό ***3 φορές*** με νερό απεσταγμένο και το διαλύομε πάνω στον ηθμό με θερμό αραιό θειικό οξύ. Το διήθημα το συλλέγομε σε κωνική φιάλη των 500 ή 750 m*l*. Μετά τη διάλυση του ιζήματος συνεχίζομε το πλύσιμο του ηθμού με το θερμό αραιό θειικό οξύ επί 5 έως 7 φορές, και συλλέγομε τα υγρά πλύσεως μαζί στην ίδια κωνική φιάλη. Στο θερμό αυτό διάλυμα, το οποίο περιέχει τα κατιόντα ασβεστίου και ακριβώς ισοδύναμα προς αυτά οξαλικά ανιόντα, προσδιορίζομε τα τελευταία με N/10 διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου ογκομετρικώς, όπως ακριβώς κατά τον προσδιορισμό του τίτλου αυτού [παράγρ. 23.2(α)].

Για τον υπολογισμό λαμβάνομε υπ' όψη ότι 1 m*l* ακριβώς N/10 διαλύματος $KMnO_4$ αντιστοιχεί προς 0,0020 g Ca ή 0,0028 g CaO.

Σημείωση. Η πύρωση και το ζύγισμα του πυρωθέντος ιζήματος μετά την ψύξη επαναλαμβάνονται μέχρι να βρούμε σταθερό βάρος. Εάν αυτό μείνει πολύ χρόνο στον ξηραντήρα, βαραίνει, γιατί το CaO απορροφεί CO_2 από την ατμόσφαιρα και σχηματίζει $CaCO_3$.

ε) ***Οξείδιο του μαγνησίου.*** Το διήθημα από το οξαλικό ασβέστιο το οξινίζομε με υδροχλωρικό οξύ, προσθέτομε σ' αυτό 6 g κρυσταλλικό όξινο φωσφορικό νάτριο, το θερμαίνομε μέχρι να βράσει, το κάνομε ελαφρά αλκαλικό με αμμωνία (δείκτης ηλιανθίνη) και το αφήνομε να ψυχθεί σε 35° έως 40°C. Τότε προσθέτομε πυκνή αμμωνία (ε.β. 0,91) σε όγκο ίσο προς το 1/10 του όγκου του διαλύματος και το αφήνομε να σχηματισθεί το ίζημα του μαγνησίου, δηλαδή το φωσφορικό αμμωνιομαγγνήσιο $MgNH_4PO_4$. Η παρουσία των οξαλικών ανιόντων στο διάλυμα (από την περίσσεια του αντιδραστηρίου κατά την καταβύθιση των Ca^{2+}) παρεμποδίζει την

1. Εάν με την προσθήκη του οξαλικού οξέος σχηματισθεί λευκό ίζημα, προσθέτομε στο διάλυμα λίγο πυκνό υδροχλωρικό οξύ μέχρι να ξαναδιαλυθεί.

άμεση καταβύθιση του ιζήματος του μαγνησίου. Γι' αυτό η διήθηση του $MgNH_4PO_4$ γίνεται 24 ώρες μετά την καταβύθισή του, με ηθμό λευκής ταινίας, το πλένομε δε με διάλυμα αμμωνίας 2,5% μέχρι να απομακρυνθούν τα χλωριόντα. Το ίζημα εκτεφρώνομε μέσα σε ζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, το πυρώνομε σε ηλεκτρικό καμίνι και το ζυγίζομε ως πυροφωσφορικό μαγνήσιο $Ng_2P_2O_7$. Το βάρος του πολλαπλασιαζόμενο επί 0,21832 δίνει μαγνήσιο, και επί 0,36211 δίνει οξείδιο αυτού, MgO.

Σημείωση. Η εκτέφρωση του ιζήματος πρέπει να γίνει με μεγάλη προσοχή, δηλαδή, μέχρι να καεί πλήρως ο άνθρακας του ηθμού και να ασπρίσει το ίζημα, η θέρμανση του χωνευτηρίου πρέπει να γίνει με μικρή οξειδωτική φλόγα. Εάν το ίζημα πυρωθεί με μεγάλη φλόγα λειώνει και περικλείει άκαυστο άνθρακα, ο οποίος επειδή δεν έρχεται πια σε επαφή με το οξυγόνο του αέρα, δεν είναι δυνατόν να καεί (το ίζημα παραμένει μαύρο) και παρέχει εσφαλμένα αποτελέσματα. Το σφάλμα τότε μπορεί να περιορισθεί με την εξής κατεργασία: στο χωνευτήριο προσθέτομε 5 έως 6 σταγόνες πυκνό νιτρικό οξύ (ε.β. 1,40) και το εξατμίζομε ***μέχρι ξηρού*** με θέρμανση σε ατμόλουτρο. Κατόπιν το πυρώνομε ήπια, μέχρι να ασπρίσει το ίζημα και κατόπιν το πυρώνομε έντονα στο ηλεκτρικό καμίνι, ύστερα το ψύχομε στον ξηραντήρα και το ζυγίζομε.

στ) ***Οξείδιο του σιδήρου.*** Όταν ο σίδηρος περιέχεται σε αναλογία πάνω από 1,5% (περίπου 2% ως οξείδιο αυτού Fe_2O_3), προσδιορίζεται ογκομετρικώς, διαφορετικά χρωματομετρικώς.

Για τον ογκομετρικό προσδιορισμό διαλύομε 0,5 έως 1 g σκόνη από ξηραμένο υλικό, ακριβώς ζυγισμένη, μέσα σε κωνική φιάλη των 500 ή 700 m*l* σε 10 έως 15 m*l* πυκνό υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19). Θερμαίνομε το διάλυμα[1] μέχρι να βράσει και ο προσδιορισμός συνεχίζεται, όπως ακριβώς περιγράφεται στην παράγραφο 23.2(δ) με αναγωγή των Fe^{3+} προς Fe^{2+} με διάλυμα $SnCl_2$ κλπ.

Για το χρωματομετρικό προσδιορισμό του σιδήρου, διαλύομε 0,5 g περίπου ξηραμένη σκόνη, ακριβώς ζυγισμένη σε αραιό υδροχλωρικό οξύ, όπως αναφέρομε πριν κατά τον προσδιορισμό του αδιάλυτου υπολείμματος προσθέτομε λίγο (0,5 έως 1 m*l*) πυκνό νιτρικό οξύ (ε.β. 1,40), θερμαίνομε το διάλυμα μέχρι να βράσει και μετά την ψύξη του το μεταφέρομε ποσοτικά (μαζί με το τυχόν αδιάλυτο υπόλλειμμα) μέσα σε ογκομετρική φιάλη 1L. Γεμίζομε τη φιάλη μέχρι τη χαραγή, την ανακινούμε και κατόπιν διηθούμε μέρος του σχηματισθέντος διαλύματος με ξηρό πτυχωτό ηθμό, ξηρό χωνί, σε ξηρό υποδοχέα (τα ξηρά όργανα χρησιμοποιούνται για να μην αραιωθεί το διάλυμα). Λαμβάνομε ακριβώς με το σιφώνιο 10 ή 20 m*l* από το διάλυμα που διηθήσαμε και προσδιορίζομε σ' αυτά το σίδηρο που περιέχεται χρωματομετρικώς με σωλήνες Nessler, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 26.4(α). Ο σίδηρος που προσδιορίσθηκε ογκομετρικώς ή χρωματομετρικώς υπολογιζόμενος ως τριοξείδιο αυτού επί τοις εκατόν του αρχικού ορυκτού αφαιρείται εκ του % του ορυκτού προσδιορισθέντος αθροίσματος οξειδίων σιδήρου και αργιλίου, η δε διαφορά ισούται προς το % περιεχόμενο οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3.

ζ) ***Απώλεια με πύρωση.*** Αυτή προσδιορίζετα ακριβώς, όπως έχει περιγραφεί στην παράγραφο 20.2(β).

---

1. Η παρουσία στο διάλυμα του τυχόν περιεχομένου στο ορυκτό αδιάλυτου υπολείμματος δεν ενοχλεί ούτε επηρεάζει καθόλου τη μέτρηση με το υπερμαγγανικό κάλιο.

Ειδικώς για τα ορυκτά αυτά (τα ανθρακικά) συνιστάται να ζυγισθεί το υλικό μέσα στο χωνευτήριο μαζί με το πώμα του, όπως κατά τον προηγούμενο προσδιορισμό του οξειδίου του ασβεστίου και για τον ίδιο λόγο.

28.2 Προσδιορισμός σιδήρου σε σιδηρομετάλλευμα.

Αρχή. Διαλύομε πρώτα με το μετάλλευμα σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ, ανάγομε το σίδηρο (III) προς σίδηρο (II) με διάλυμα διχλωριούχου κασσιτέρου και κατόπιν προσδιορίζομε το σίδηρο (II) ογκομετρικώς με τιτλοδοτημένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου.

Εκτέλεση.

Γίνεται ακριβώς όπως κατά τον ογκομετρικό προσδιορισμό του σιδήρου στα ανθρακικά ορυκτά. Η διαλυτοποίηση στην κωνική φιάλη θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν όλο το στερεό μετάλλευμα έχει διαλυθεί, ή όταν απομένει μεν αδιάλυτο υπόλειμμα, έχει όμως χρώμα λευκό ή ανοικτόχρωμο, πάντως διαφορετικό από το κόκκινο ή το καστανό του αρχικού υλικού. Μερικές σταγόνες διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου στην κωνική φιάλη διευκολύνουν διαλυτοποίηση των σιδηρομεταλλευμάτων.

28.3 Ανάλυση πυριτικών υλικών.

Αρχή. Τα φυσικά πυριτικά υλικά έχουν ως βάση το πυριτικό αργίλιο, περιέχουν όμως και προσμίξεις ενώσεων σιδήρου, τιτανίου, ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, νατρίου και τριοξειδίου του θείου, του τελευταίου με τη μορφή θειικών ανιόντων. Η διαλυτοποίησή τους για τον προσδιορισμό των συστατικών αυτών (πλήν των ενώσεων καλίου και νατρίου που προσδιορίζονται με άλλο τρόπο) γίνεται με σύντηξή τους μαζί με ανθρακικό καλιο-νατριο $KNaCO_3$, μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα. Στο τήγμα, αφού το διαμερίσομε με νερό και το οξινίσομε, προσδιορίζομε με διπλή εξάτμιση μέχρι ξηρού το διοξείδιο του πυριτίου, και στο διήθημα που παίρνομε απ' αυτό προσδιορίζομε τα υπόλοιπα συστατικά, όπως στην ανάλυση των ανθρακικών ορυκτών (παράγρ. 28.1).

Εκτέλεση.

α) ***Διαλυτοποίηση πυριτικών υλικών.*** Για τη διαλυτοποίηση ακολουθείται ακριβώς η τεχνική, που περιγράψαμε στην παράγραφο 27.2(δ). Ζυγίζομε επακριβώς μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα περίπου 0,5 g του υλικού και το αναμιγνύομε με 3 g ανθρακικό καλιο-νάτριο. Μετά τη σύντηξη, διαμερίζομε το τήγμα με θερμό νερό στο ατμόλουτρο και απομακρύνομε το χωνευτήριο όπως περιγράψαμε στην παράγραφο 27.2(δ). Κατόπιν σκεπάζομε το δοχείο με γυαλί ρολογιού και οξινίζομε το διάλυμα με υδροχλωρικό οξύ (1 : 1) που το προσθέτομε λίγο-λίγο. Η προσθήκη του οξέος σταματά λίγο μετά την παύση εκλύσεως του διοξειδίου του άνθρακα που προέρχεται από τη διάσπαση της περίσσειας του ανθρακικού άλατος.

β) ***Προσδιορισμός διοξειδίου του πυριτίου.*** Το διάλυμα που δημιουργήθηκε από τη διαλυτοποίηση το εξατμίζομε στον απαγωγό πάνω στο ατμόλουτρο μέχρι ξηρού

αφού πλύνομε και αφαιρέσομε το γυαλί ρολογιού. Το υπόλειμμα θερμό ακόμη το διαβρέχομε με πυκνό υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1.19) και το αφήνομε 5′ έως 15′ σε ηρεμία. Κατόπιν παραλαμβάνεται με βραστό νερό, που προσθέτομε μέχρι όγκο περίπου 50 m*l* και το αναδεύομε με ράβδο, έως ότου διαλυθούν όσες ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό ή οξύ.

Με τον τρόπο αυτό το μεγαλύτερο μέρος του πυριτικού οξέος, το οποίο σχηματίζεται ως υδατόλυμα[1] κατά την οξίνιση του προϊόντος της συντήξεως, μεταβάλλεται με την εξάτμιση μέχρι ξηρού και την προσθήκη του πυκνού οξέος σε αδιάλυτη μορφή, που συγκρατείται από τον ηθμό. Η διεργασία αυτή λέγεται ***θρόμβωση του υδατολύματος.***

Το πυριτικό οξύ, που αποβλήθηκε με τον τρόπο αυτό, το διηθούμε ποσοτικά με ηθμό λευκής ταινίας το πλένομε στην αρχή με θερμό υδροχλωρικό οξύ 2N και κατόπιν με θερμό νερό μέχρι να απομακρυνθούν τα χλωριόντα, πράγμα που ελέγχομε σε μέρος του διηθήματος. Το διήθημα το εξατμίζομε πάλι μέχρι ξηρού, θερμαίνομε κατόπιν το υπόλειμμα επί 30′ σε 120°C μέσα σε πυριατήριο, το αφήνομε να ψυχθεί λίγο και το βρέχομε με πυκνό υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19). Κατόπιν το αφήνομε 5′ έως 10′ σε ηρεμία και συνεχίζομε την ίδια ακριβώς διεργασία — παραλαβή με θερμό νερό — διήθηση — πλύσιμο κ.λπ., με την οποία θρομβώνεται και όσο πυριτικό οξύ μετά την πρώτη εξάτμιση παρέμεινε ως υδατόλυμα και δεν το συγκράτησε ο ηθμός. Οι δύο ηθμοί μαζί με τα ιζήματα εκτεφρώνονται μαζί σε ζυγισμένο χωνευτήριο το οποίο κατόπιν το πυρώνομε σε ηλεκτρικό καμίνι και αφού ψυχθεί το ζυγίζομε. Το πυριτικό οξύ έχει τότε μετατραπεί σε διοξείδιο του πυριτίου SiO_2.

γ) ***Οξείδιο του σιδήρου.*** Το διήθημα που παίρνομε από τη β) διήθηση του πυριτικού οξέος το βράζομε αφού προσθέσομε 0,5 έως 1 m*l* νιτρικό οξύ (ε.β. 1,40). Κατόπιν το ψύχομε και το μεταφέρομε σε ογκομετρική φιάλη των 500 m*l* την οποία γεμίζομε με νερό μέχρι τη χαραγή και το αναδεύομε. Σχηματίζεται τότε διάλυμα Α, ορισμένος όγκος του οποίου χρησιμοποιείται κάθε φορά για τους προσδιορισμούς που αναγράφονται παρακάτω. [Έτσι 10 ή 20 m*l* που τα παίρνομε με σιφώνιο χρησιμοποιούνται για χρωματομετρικό προσδιορισμό του σιδήρου, παράγρ. 26.4(α)].

δ) ***Οξείδιο του τιτανίου*** (TiO_2). Λαμβάνομε με σιφώνιο 50 m*l* από το διάλυμα Α μέσα σε σωλήνα Nessler των 10 m*l*. Προσθέτομε 10 m*l* (που τα μετράμε με κύλινδρο) θειικό οξύ (1 : 1) και 10 m*l* φωσφορικό οξύ (ε.β. 1,7) και κατόπιν 3 m*l* διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 3% (οξυζενέ). Ύστερα αραιώνομε μέχρι τα 100 m*l* και ανακινούμε. Σχηματίζεται τότε μια κίτρινη διαλυτή ένωση του τιτανίου, της οποίας το χρώμα συγκρίνεται προς το χρώμα, που έχουν υπό τις ίδιες συνθήκες διαλύματα αναφοράς με γνωστή περιεκτικότητα σε τιτάνιο, όπως και στην περίπτωση του χρωματομετρικού προσδιορισμού του σιδήρου.

Παρασκευή και τιτλοδότηση προτύπου διαλύματος τιτανίου.

Μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 400 m*l* σκεπασμένο με γυαλί ρολογιού τοποθετούμε με 4,5 g άλας οξαλικό καλιο-τιτανίου $K_2TiO(C_2O_4)_2.2H_2O$, 8 g θειικό αμμώνιο $(NH_4)SO_4$

---

1. Τα κολλοειδή ιζήματα, παίρνουν υπό ορισμένες συνθήκες τη μορφή ψευδοδιαλυμάτων (παράγρ. 10.1), τα οποία λέγονται ***υδατολύματα.*** Τα υδατολύματα δεν συγκρατούνται από τους ηθμούς κατά τη διήθηση.

και 50 m*l* πυκνό θειικό οξύ, ε.β. 1,84. Θερμαίνομε το ποτήρι βαθμιαία και τελικά το βράζομε επί 10′ μέσα σε απαγωγό (για να καταστραφούν τα οξαλικά ανιόντα). Το διάλυμα που θα προκύψει το ψύχομε και το αραιώνομε στο 1L.

Τιτλοδότηση: Παίρνομε 50 m*l* από το διάλυμα αυτό, τα αραιώνομε μέχρι 150 έως 200 m*l* και στο διάλυμα καταβυθίζεται το περιεχόμενο τιτάνιο ως υδροξείδιο αυτού με αμμωνία. Κατόπιν το διηθούμε το πλένομε το πυρώνομε και το ζυγίζομε ως TiO_2. Η καταβύθιση και η υπόλοιπη κατεργασία μέχρι και το ζύγισμα του TiO_2 γίνεται όπως στον προσδιορισμό του σιδήρου ως Fe_2O_3 [παράγρ. 20.4(α)]. Από το βάρος TiO_2 που βρήκαμε για τα 50 m*l* διαλύματος υπολογίζομε την αντίστοιχη περιεκτικότητα του προτύπου διαλύματος σε κάθε m*l* αυτού.

ε) ***Οξείδιο του αργιλίου.*** Σε 200 m*l* από το διάλυμα Α προσδιορίζομε το άθροισμα οξειδίων σιδήρου, τιτανίου και αργιλίου [Fe_2O_3 και TiO_2 και Al_2O_3] με την ίδια ακριβώς μέθοδο όπως περιγράφεται στην παράγραφο 28.1(γ). Από το άθροισμα αυτό, που το ανάγομε επί τοις εκατό του δείγματος, αφαιρούμε το τριοξείδιο του σιδήρου και το διοξείδιο του τιτανίου που έχουν προσδιορισθεί % και η διαφορά αυτή αντιστοιχεί στο οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3%.

στ) ***Οξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του μαγνησίου.*** Αυτά προσδιορίζονται στο διήθημα που πήραμε από τα προηγούμενα οξείδια. Πρώτα καταβυθίζεται το ασβέστιο ως οξαλικό και στο διήθημα αυτού καταβυθίζεται το μαγνήσιο ως φωσφορικό αμμωνιομαγνήσιο. Η όλη διαδικασία και λεπτομέρειες της καταβυθίσεως τους και του τελικού προσδιορισμού τους γίνεται ακριβώς όπως στα ανθρακικά ορυκτά παράγρ. 28.1(δ) και 28.1(ε).

ζ) ***Τριοξείδιο του θείου.*** Λαμβάνομε με σιφώνιο άλλα 200 m*l* από το διάλυμα Α μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 400 m*l* και προσθέτομε αραιή αμμωνία μέχρι να εξουδετερωθεί η περίσσεια του περιεχομένου οξέος (δείκτης ερυθρό του μεθυλίου). Κατόπιν προσθέτομε 2 m*l* πυκνό υδροχλωρικό οξύ (ε.β. 1,19) και στο διάλυμα που προκύπτει καταβυθίζονται τα θειικά αντιόντα «εν θερμώ» με διάλυμα χλωριούχου βαρίου. Η όλη καταβύθιση και κατεργασία του ιζήματος μέχρι και το ζύγισμα του ως θειικού βαρίου, $BaSO_4$, περιγράφονται στην παράγραφο 20.4(β). Για τον υπολογισμό λαμβάνομε υπ' όψη ότι το βάρος του $BaSO_4$ αν πολλαπλασιασθεί επί 0,34298 παρέχει το τριοξείδιο του θείου, SO_3, που αντιστοιχεί και αν πολλαπλασιασθεί επί 0,41152 παρέχει τα θειικά ανιόντα, SO_4^{2-}, που αντιστοιχούν.

Όταν επιζητάμε πολύ μεγάλη ακρίβεια, η καταβύθιση των θειικών ανιόντων πρέπει να γίνει σε διάλυμα χωρίς μεταλλοκατιόντα της τρίτης οξειδωτικής βαθμίδας, όπως Al^{3+} και Fe^{3+}, μικρό ποσοστό από τα οποία μπορεί να συγκρατηθεί από το $BaSO_4$. Τότε πριν από την καταβύθιση των θειικών ανιόντων καταβυθίζονται τά Al^{3+}, Fe^{3+} και Ti^{4+}, όπως ακριβώς περιγράφεται στην παράγραφο 28.3(ε) και στο διήθημα αυτών καταβυθίζονται, όπως περιγράφονται παραπάνω τα θειικά ανιόντα.

Σημείωση. Κατά τον υπολογισμό του τελικού αποτελέσματος της αναλύσεως για τα συστατικά, για τα οποία χρησιμοποιείται το διάλυμα Α, πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ο όγκος αυτού, που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

Έστω π.χ. ότι έγινε σύντηξη σε 0,5022 g, από το υλικό, ότι μετά τον αποχωρισμό του πυριτικού οξέος το διήθημα αραιώθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 500 m*l* και ότι 20 m*l* απ' αυτά περιέχουν σίδηρο ίσο προς αυτόν που περιέχεται σε 0,37 m*l* προτύπου διαλύματος αυτού, το

οποίο περιέχει 0,0001 g/ml Fe. Τότε στα 20 ml (από τα 500) θα περιέχονται 0,000037 g Fe, άρα στα 500 ml (τα οποία αναλογούν στο υλικό που έγινε η σύντηξη) θα περιέχονται:

$$0{,}000037 \times \frac{500}{20} = 0{,}000925 \text{ g Fe}$$

Αυτά βρίσκονται στα 0,5022 g του υλικού, ενώ στα 100 g αυτού θα περιέχονται:

$$\frac{0{,}000925 \times 100}{0{,}5022} = 0{,}184$$

Συμπέρασμα: Το υλικό περιέχει σίδηρο = 0,184% ή εκφρασμένο ως τριοξείδιο αυτού Fe_2O_3 = 0,184 × 1,43 = 0,263%.

28.4 Προσδιορισμός ολικού μαγγανίου σε μεταλλεύματά του.

Αρχή. Το μετάλλευμα διαλυτοποιείται με πυκνό υδροχλωρικό οξύ και η ένωση μαγγανίου που σχηματίζεται τελικά, Mn(II), προσδιορίζεται ογκομετρικώς με τιτλοδοτημένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου σε ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον με την παρουσία και θειικού ψευδαργύρου, πότε οξειδώνεται προς μαγγανιώδη ψευδάργυρο (μέθοδος Volhard).

Οι αντιδράσεις οι οποίες συμβαίνουν είναι:

Διαλυτοποίηση: $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$.

Μέτρηση: $2KMnO_4 + 3MnCl_2 + 5ZnSo_4 + 7H_2O \rightarrow 5ZnMnO_3 + K_2SO_4 + 4H_2SO_4 + 6HCl$

Εκτέλεση.

Περίπου 0,5 g σκόνη μεταλλεύματος ξηραμένη και ζυγισμένη επακριβώς τη διαλύομε σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml σκεπασμένο με γυαλί ρολογιού, με την προσθήκη 15 έως 20 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (ε.β. 1,19). Η διάλυση επιτυγχάνεται με ήπιο βρασμό σε μικρή φλόγα[1], ο οποίος παρατείνεται, μέχρι το υγρό να πάρει ανοικτό κίτρινο χρώμα (απομάκρυνση του εκλυομένου χλωρίου). Πλένομε κατόπιν το γυαλί ρολογιού και τα τοιχώματα του ποτηριού και εξατμίζομε το διάλυμα σε ατμόλουτρο μέσα σε απαγωγό μέχρι να μείνει μικρός όγκος (5 έως 10 ml). Προσθέτομε κατόπιν 5 έως 10 ml νιτρικό οξύ (ε.β. 1, 2) και εξατμίζομε πάλι το διάλυμα μέχρι περίπου 5 έως 8 ml. Αραιώνομε κατόπιν με νερό μέχρι 20 έως 30 ml και το μεταφέρομε με μικρό χωνί μέσα σε ογκομετρική φιάλη 1L. Στο διάλυμα αυτό προσθέτομε λίγο-λίγο πολτό οξειδίου του ψευδαργύρου ZnO αναταράσσοντας δυνατά (ο πολτός σχηματίζεται με ανάδευση στερεού ZnO με λίγο νερό).

---

1. Η διαλυτοποίηση του μεταλλεύματος έχει τελειώσει, όταν το αδιάλυτο υπόλειμμα, που τυχόν μένει, δεν περιέχει μαύρους κόκκους, αλλά είναι άσπρο ή ανοικτού χρώματος.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

Στην αρχή το οξείδιο του ψευδαργύρου που προσθέτομε διαλύεται από την περίσσεια του νιτρικού οξέος του διαλύματος, και σχηματίζεται νιτρικός ψευδάργυρος. Όταν όμως δεσμευθεί όλο το οξύ, οι προσμίξεις του μεταλλεύματος σε βαρέα μέταλλα, π.χ. τα κατιόντα σιδήρου, Fe^{3+}, σχηματίζουν ιζήματα υδροξειδίων κατά την αντίδραση:

$$2Fe^{3+} + 3H_2O + 3ZnO \rightarrow 3Zn^{2+} + \underline{2Fe(OH)_3}.$$

Το υδροξείδιο του σιδήρου, που σχηματίζεται, είναι καστανόχρωμο. Σταματάμε να προσθέτομε πολτό, όταν αρχίσει να περισσεύει οξείδιο του ψευδαργύρου (όταν δηλ. καταβυθισθούν πλήρως όλα τα βαρέα μέταλλα), οπότε το χρώμα του ιζήματος γίνεται ανοικτότερο. Τότε γεμίζομε την ογκομετρική φιάλη μέχρι τη χαραγή, την πωματίζομε, ανακινούμε καλά και διηθούμε το περιεχόμενο σε ξηρό πτυχωτό ηθμό και ξηρό χωνί, σε ξηρό υποδοχέα. Από το διήθημα λαμβάνομε με σιφώνιο από 100 *ml* σε 2 κωνικές φιάλες των 500 *ml* (δηλαδή το 1/10 του όλου διαλύματος, το οποίο αντιστοιχεί φυσικά στο 1/10 του ζυγισμένου μεταλλεύματος).

Σε κάθε φιάλη προσθέτομε 0,5 g (περίπου) στερεό θειικό ψευδάργυρο $ZnSO_4.7H_2O$ (ζύγισμα σε φαρμακευτικό ζυγό). Θερμαίνομε τη μια φιάλη μέχρι να βράσει το διάλυμα και με προχοΐδα προσθέτομε τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Η προσθήκη του $KMnO_4$ γίνεται με δόσεις διαδοχικές από ένα *ml* κάθε φορά. Μετά από κάθε προσθήκη βράζομε το μίγμα στην κωνική φιάλη και παρατηρούμε μετά την καθίζηση του ιζήματος ($ZnMnO_3$), πότε το χρώμα του διαλύματος θα γίνει ερυθροϊώδες λόγω της περίσσειας του $KMnO_4$. Η παρατήρηση αυτή γίνεται στο πάνω μέρος του διαλύματος, αφού το σχηματιζόμενο ίζημα κατακαθίσει στον πυθμένα της κωνικής φιάλης.

Έστω ότι το χρώμα έγινε ορυθροϊώδες αφού προσθέσαμε α *ml* διαλύματος N/10 $KMnO_4$. Τότε θερμαίνομε τη δεύτερη κωνική φιάλη μέχρι να βράσει, προσθέτομε σ' αυτήν όλα μαζί (α-1) *ml* N/10 $KmnO_4$, βράζομε πάλι και παρατηρούμε ξανά το χρώμα του υγρού μετά την καθίζηση του ιζήματος. Συνεχίζομε το ίδιο όπως και με την πρώτη κωνική φιάλη, αλλά τώρα το αντιδραστήριο το προσθέτομε όχι ανά 1 *ml* αλλά ανά 1 σταγόνα (0,05 *ml*) και το βράζομε μετά από κάθε προσθήκη σταγόνας, έως ότου με την προσθήκη μιας σταγόνας επικρατήσει στο διάλυμα το ερυθροϊώδες χρώμα του $KMnO_4$. Καθορίζεται έτσι επακριβώς ο όγκος του αντιδραστηρίου που καταναλώθηκε.

Για τον υπολογισμό λαμβάνομε υπ' όψη ότι κάθε *ml* ενός ακριβώς N/10 διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου οξειδώνει 0,0016479 g μαγγανίου.

Σημείωση. Όταν πολλαπλασιάσομε τα καταναλωθέντα *ml* N/10 $KMnO_4$ επί 10 (λόγω της αραιώσεως) και επί το συντελεστή που βρήκαμε (0,0016479) βρίσκομε το μαγγάνιο που περιέχεται στο ζυγισμένο βάρος μεταλλεύματος, από το οποίο υπολογίζεται η % περιεκτικότητά του.

28.5 Προσδιορισμός κασσιτέρου σε κράματά του.

Ο προσδιορισμός του κασσιτέρου γίνεται με διαφορετικό τρόπο σε κράματά του με βάση το χαλκό, όπως ο μπρούντζος, και με άλλο τρόπο στα υπόλοιπα κράματά του.

α) Προσδιορισμός κασσιτέρου σε κράματα με χαλκό.

Αρχή. Το κράμα προσβάλλεται με νιτρικό οξύ «καπνίζον», οπότε ο κασσίτερος οξειδώνεται προς λευκό αδιάλυτο μετακασσιτερικό οξύ, το οποίο διηθείται, πυρώνεται και ζυγίζεται ως διοξείδιο του κασσιτέρου SnO_2.

Η μέθοδος εφαρμόζεται για κράματα που δεν περιέχουν φώσφορο, διαφορετικά απαιτειται ειδική επεξεργασία του ιζήματος που παίρνομε με τον τρόπο αυτό, γιατί το μετακασσιτερικό οξύ απορροφά φωσφορικό οξύ, το οποίο σχηματίζεται από την οξείδωση του φωσφόρου κατά τη διάλυση του κράματος στο πυκνό νιτρικό οξύ.

Εκτέλεση.

Περίπου 0,5 g ρινίσματα κράματος, επακριβώς ζυγισμένα, τοποθετούνται σε μικρό ξηρό ποτήρι σκεπασμένο με γυαλί ρολογιού. Στο ποτήρι, τοποθετημένο μέσα σε απαγωγό, προσθέτομε 5 έως 6 m*l* ***καπνίζον νιτρικό οξύ ε.β. 1,52 (προσοχή στη χρήση του)*** και κατόπιν 3 έως 4 m*l* νερό. Όταν σταματήσει η βίαιη αντίδραση και διαλυθεί το κράμα, προσθέτομε στο ποτήρι 60 m*l* νερό βραστό και αφήνομε το ποτήρι σκεπασμένο με το γυαλί τουλάχιστον 2 ώρες στο ατμόλουτρο για να συσσωματωθεί το ίζημα που σχηματίζεται. Κατόπιν το διηθούμε ποσοτικά σε ηθμό κυανής ταινίας. Το ίζημα το πλένομε μέσα στον ηθμό χωρίς, όσο είναι δυνατό, να αναδεύται, πρώτα 3 έως 4 φορές με θερμό διάλυμα νιτρικού αμμωνίου 1%, κατόπιν με 20 m*l* θερμό νιτρικό οξύ ε.β. 1,2 και τέλος ακόμη 3 φορές με θερμό διάλυμα νιτρικού αμμωνίου όπως προηγουμένως.

Το ίζημα μαζί με τον ηθμό το εκτεφρώνομε με προσοχή σε χωνευτήριο πορσελάνης, το πυρώνομε περίπου σε 1000°C και μετά την ψύξη το ζυγίζομε. Πολλαπλασιάζοντας το βάρος του ιζήματος επί 0,78766 βρίσκομε το μεταλλικό κασσίτερο που περιέχεται.

Επειδή κατά την εκτέφρωση υπάρχει πιθανότητα αναγωγής του SnO_2, προς μεταλλικό κασσίτερο από τον άνθρακα λόγω της διασπάσεως της κυτταρίνης του ηθμού, διαποτίζομε το ίζημα στο χωνευτήριο (μετά την εκτέφρωση και πριν από την πύρωση) με πυκνό νιτρικό οξύ ε.β. 1,40. Εξατμίζομε κατόπιν την περίσσεια του οξέος στο ατμόλουτρο και μετά πυρώνομε το χωνευτήριο στους 1000°C.

β) Προσδιορισμός κασσιτέρου σε κράματα με μόλυβδο.

Αρχή. Διαλύομε το κράμα με θέρμανση σε πυκνό θειικό οξύ, οπότε ο κασσίτερος σχηματίζει θειικό κασσίτερο (IV), $Sn(SO_4)_2$, ο οποίος ανάγεται με υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι» προς κασσίτερο (II), του οποίου ο προσδιορισμός γίνεται ιωδιομετρικώς.

Εκτέλεση.

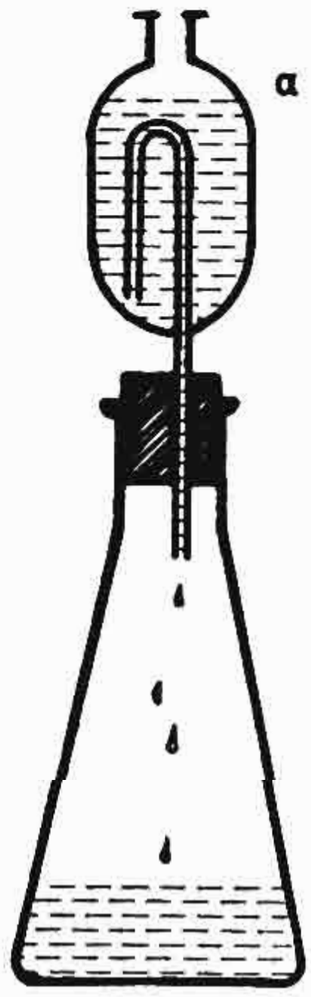
Περίπου 0,5 g ρινίσματα κραμάτων, επακριβώς ζυγισμένα τα τοποθετούμε σε ξηρή κωνική φιάλη των 750 m*l* όπου προσθέτομε και 20 m*l* πυκνό θειικό οξύ (ε.β. 1,84). Θερμαίνομε την κωνική φιάλη με μικρή φλόγα μέσα σε απαγωγό μέχρι να διαλυθεί πλήρως το κράμα. Μετά την ψύξη προσθέτομε στην κωνική φιάλη 200 m*l* νερό, 50 m*l* υδροχλωρικό οξύ πυκνό (ε.β. 1,19) 10 g χλωριούχο νάτριο και 25 g μόλυβδο σε χοντρούς κόκκους (μεγέθους περίπου φακής). Θερμαίνομε το διάλυμα, οπότε με τη διάλυση του μολύβδου στο υδροχλωρικό οξύ, εκλύεται υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι», το οποίο ανάγει τον θειικό κασσίτερο (IV) προς διχλωριούχο άλας.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

Η έκλυση του υδρογόνου με τη θέρμανση διατηρείται επί 30′. Κατόπιν πωματίζομε αμέσως την κωνική φιάλη με ειδική δικλείδα (σχ. 28.5) που είναι γεμάτη μέχρι το επάνω σημείο α με διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου κορεσμένου περίπου εν ψυχρώ. Η δικλείδα αυτή χρησιμεύει για να αποκλείσει την είσοδο στην κωνική φιάλη αέρα, ο οποίος με το οξυγόνο του, θα μπορούσε να οξειδώσει, καθώς είναι το διάλυμα θερμό, το διχλωριούχο κασσίτερο. Αυτό επιτυγχάνεται ως εξής: όταν στην κωνική φιάλη με την ψύξη του υδρογόνου που είναι πάνω από το διάλυμα δημιουργηθεί κενό, αναρροφάται από τη δικλείδα διάλυμα $NaHCO_3$, το οποίο καθώς έρχεται σ' επαφή με την περίσσεια του υδροχλωρικού οξέος του διαλύματος, παρέχει αέριο διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο αποκαθιστά πάλι την ισορροπία στην πίεση. Αυτό συνεχίζεται μέχρι να ψυχθεί τελείως το διάλυμα της κωνικής φιάλης.

Χρειάζεται όμως προσοχή, ώστε το άκρο του σωλήνα μέσα στη δικλείδα να βρίσκεται πάντοτε βυθισμένο μέσα σε διάλυμα οξίνου ανθρακικού νατρίου. Γι' αυτό κατά διαστήματα αναπληρώνεται το διάλυμα της δικλείδας που ρέει στην κωνική φιάλη.

Μετά την ψύξη του διαλύματος αφιαρούμε τη δικλείδα, προσθέτομε στην κωνική φιλάξη διάλυμα αμύλου και μετράμε το διχλωριούχο κασσίτερο που έχει σχηματισθεί με Ν/10 διάλυμα ιωδίου μέχρι να επικρατήσει το κυανό χρώμα (παράγρ. 23.3).



Σχ. 28.5.
Κωνική φιάλη με ειδική δικλείδα.

Η δύναμη του διαλύματος ιωδίου σε κασσίτερο, δηλαδή το βάρος του κασσιτέρου, το οποίο οξειδώνεται από 1 ml του διαλύματος ιωδίου, βρίσκεται αν διαλύσομε 0,4 έως 0,5 g ακριβώς ζυγισμένο καθαρό μεταλλικό κασσίτερο και τον αναλύσομε πλήρως με τον τρόπο ποο περιγράψαμε. Η ζητουμένη δύναμη του διαλύματος ιωδίου βρίσκεται εύκολα από τα ml αυτού, τα οποία θα καταναλωθούν για το γνωστό βάρος του καθαρού κασσιτέρου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.

Γενική Βιβλιογραφία

Ι. Χ. Σαραντινού: Εγχειρίδιο εφηρμοσμένης Ανοργάνου 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[1].

I. Qualitative Analyse.

II. Quantitative Analyse.

G. Charlot: L'analyse qualitative et les réactions à solution.

G. Charlot: Les Méthodes de la Chímie Analytique.

F. Bayer, G. Wagner: Gasanalyse.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.

Βαθμοί Baume και ειδικό βάρος (πυκνότητα)

Βαθμοί Bé	ε.β. σε 15°C	Βαθμοί Bé	ε.β. σε 15°C	Βαθμοί Bé	ε.β. σε 15°C	Βαθμοί Bé	ε.β. σε 15°C	Βαθμοί Bé	ε.β. σε 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. Το σύγγραμμα αυτό έχει μεταφρασθεί στην αγγλική και τη γαλλική γλώσσα.

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.
Νιτρικό οξύ

Μορ. βάρος HNO_3 63,02

ε.β. σε 20°C	Βάρος % HNO_3	ε.β. σε 20°C	Βάρος % HNO_3	ε.β. σε 20°C	Βάρος % HNO_3	ε.β. σε 20°C	Βάρος % HNO_3	ε.β. σε 20°C	Βάρος % HNO_3
1,000	0,3333	1,130	22,38	1,260	42,14	1,390	64,74	1,504	97,74
1,005	1,255	1,135	23,16	1,265	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	6,661	1,165	27,76	1,295	47,63	1,425	72,86	1,511	99,52
1,040	7,530	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 ΙΙΙ.
Υδροχλωρικό οξύ

Μορ. βάρος HCl 36,47

ε.β. σε 20°C	Βάρος % HCl	ε.β. σε 20°C	Βάρος % HCl	ε.β. σε 20°C	Βάρος % HCl	ε.β. σε 20°C	Βάρος % HCl	ε.β. σε 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	06,23
1,020	4,388	1,065	13,50	1,105	21,36	1,145	29,17	1,185	37,2
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.

Θειικό οξύ

Μορ. βάρος H_2SO_4 98,08

ε.β. σε 20°C	Βάρος % H_2SO_4	ε.β. σε 20°C	Βάρος % H_2SO_4	ε.β. σε 20°C	Βάρος % H_2SO_4	ε.β. σε 20°C	Βάρος % H_2SO_4	ε.β. σε 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	0,9855	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	4,746	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 αμμωνίας

Μορ. βάρος NH, 17,0

ε.β. σε 20°C	Βάρος % NH_3	ε.β. σε 20°C	Βάρος % NH_3	ε.β. σε 20°C	Βάρος % NH_3	ε.β. σε 20°C	Βάρος % NH_3	ε.β. σε 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	0,898	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. σε 20°C	Βάρος % KOH	ε.β. σε 20°C	Βάρος % KOH	ε.β. σε 20°C	Βάρος % KOH	ε.β. σε 20°C	Βάρος % KOH	ε.β. σε 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 του νατρίου

Μορ. βάρος NaOH 40,01

ε.β. σε 20°C	Βάρος % NaOH	ε.β. σε 20°C	Βάρος % NaOH	ε.β. σε 20°C	Βάρος % NaOH	ε.β. σε 20°C	Βάρος % NaOH	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 αναγωγής των ενώσεων που συνηθέστερα προσδιορίζονται σταθμικά σε αντίστοιχες ζητούμενες ενώσεις ή στοιχεία

Ζητούμενο	Ζυγισθέν	Συντελεστής	Ζητούμενο	Ζυγισθέν	Συντελεστής
Ag	AgCl	0,75263	Mg	$Mg_2P_2O_7$	0,21843
Al	Al_2O_3	0,52913	MgO	$Mg_2P_2O_7$	0,36211
As	$Mg_2As_2O_7$	0,48274	Na_2O	NaCl	0,53028
As_2O_3	»	0,63730	Ni	$(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$	0,20319
C	CO_2	0,27289	NiO	»	0,25859
$CaCO_3$	CaO	1,78479	P	$Mg_2P_2O_7$	0,27865
Cl	AgCl	0,24736	P_2O_5	»	0,63788
Fe	Fe_2O_3	0,69939	Pb	$PbSO_4$	0,68323
FeO	»	0,89979	PbO	»	0,73599
H_2S	$BaSO_4$	0,14598	S	$BaSO_4$	0,13736
H_2SO_4	»	0,42017	SO_3	»	0,34298
K	KCl	0,52441	SO_4^{2-}	»	0,41152
K_2O	$KClO_4$	0,33991	Si	SiO_2	0,46720
KCl	»	0,53808	Sn	SnO_2	0,78766

ΠΙΝΑΚΑΣ IX.
Χρησιμοποιηθέντες συμβολισμοί

kg	χιλιόγραμμο	σ.τ.	σημείο τήξεως
g	γραμμάριο	σ.ζ.	σημείο ζέσεως
mg	χιλιοστόγραμμο	°C	βαθμός Κελσίου
p.p.m.	μέρη ανά εκατομμύριο	d°	γερμανικός βαθμός σκληρότητας νερού
m	μέτρο	f°	γαλλικός βαθμός σκληρότητας νερού
cm^3	κυβικό εκατοστόμετρο	N	κανονικό διάλυμα
L	λίτρο	M	μοριακό διάλυμα
ml	χιλιοστόλιτρο	M.B.	μοριακό βάρος
ε.β.	ειδικό βάρος		

ΠΙΝΑΚΑΣ X.
Συντελεστές αναγωγής σε 20° C διαλυμάτων ογκομετρίας τιτλοδοτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες

	Συντελεστής			Συντελεστής	
Θερμοκρασία τιτλοδοτήσεως	Για νερό, N/10 HCl και N/100 λοιπά διαλύματα	Για N/10 διαλύματα, εκτός N/10 HCl	Θερμοκρασία τιτλοδοτήσεως	Για νερό, N/10 HCl και N/100 λοιπά διαλύματα	Για N/10 διαλύματα, εκτός N/10 HCl
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	0,9989
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 (ορισμένου pH)

Παρασκευάζονται με ανάμιξη των διαλυμάτων των δύο πρώτων στηλών κατά τους αναφερόμενους όγκους και με αραίωσή τους μέχρι συνολικό όγκο 200 m*l* για όλες τις περιπτώσεις

m*l* διαλύματος A	m*l* διαλύματος B	pH	m*l* διαλύματος Δ	m*l* διαλύματος Γ	pH	m*l* διαλύματος Ε	m*l* διαλύματος Γ	pH
50	46,60	2,2	50	3,66	5,8	50	2,65	7,8
»	39,60	2,4	»	5,64	6,0	»	4,00	8,0
»	33,00	2,6	»	8,55	6,2	»	5,90	8,2
»	26,50	2,8	»	12,60	6,4	»	8,55	8,4
»	20,40	3,0	»	17,74	6,6	»	12,00	8,6
»	14,80	3,2	»	23,60	6,8	»	16,40	8,8
»	9,95	3,4	»	29,54	7,0	»	21,40	9,0
»	6,00	3,6	»	34,90	7,2	»	26,70	9,2
»	2,25	3,8	»	39,34	7,4	»	32,00	9,4
			»	42,74	7,6	»	36,85	9,6
			»	45,17	7,8	»	40,80	9,8
				46,85	8,0	»	43,90	10,0

m*l* διαλύματος A	m*l* διαλύματος Γ	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:

Α = Μ/5 όξινο φθαλικό κάλιο.
Β = Μ/5 υδροχλωρικό οξύ.
Γ = Μ/5 υδροξείδιο του νατρίου.
Δ = Μ/5 δισόξινο φωσφορικό κάλιο.
Ε = Μ/5 βορικό οξύ και Μ/5 χλωριούχο κάλιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ XII.

Περιοδικό σύστημα των στοιχείων

	Ομάδα I	Ομάδα II	Ομάδα III	Ομάδα IV	Ομάδα V	Ομάδα VI	Ομάδα VII	Ομάδα VIII			Ομάδα 0 ευγενή αέρια
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	**28 Ni** 58,69	
	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
5	**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	**46 Pd** 106,7	
	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				**54 Xe** 131,3
6	**55 Cs** 132,91	**56 Ba** 137,36	**57-71** *	**72 Hf** 178,6	**73 Ta** 180,88	**74 W** 183,92	**75 Re** 186,31	**76 Os** 190,2	**77 Ir** 193,1	**78 Pt** 195,23	
	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
7	**87 Fr** 221	**88 Ra** 226,05	**89-** **								

* Σειρά Λανθανίου	**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	**66 Dy** 162,46	**67 Ho** 164,94	**68 Er** 167,2	**69 Tm** 169,4	**70 Yb** 173,04	**71 Lu** 175,0
** 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** 256	**102 No** 253	**103 Lw** 257

ΠΙΝΑΚΑΣ XIII.

Σύμβολα, κυριότερα σθένη και ατομικά βάρη των κυριοτέρων στοιχείων.

Όνομα	Σύμβ.	Σθένος	Ατομ. βαρος
Άζωτο	N	III, V	14,007
Άνθρακας	C	IV	12,011
Αργίλιο	Al	III	26,982
Άργυρος	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
Θείο	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
Ουράνιο	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

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Το Χημικό Εργαστήριο

1. 1 Εισαγωγή 1

1. 2 Περιγραφή χημικού εργαστηρίου 1

1. 3 Ασφάλεια κατά την εργασία στο εργαστήριο 3

1. 4 Βασικές χημικές διεργασίες 8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Βασικά Χημικά Όργανα

2. 1 Κατάταξη βασικών χημικών οργάνων 9

2. 2 Υλικά κατασκευής χημικών οργάνων 11

2. 3 Γενικές οδηγίες χρήσεως γυάλινων οργάνων 12

2. 4 Καθαρισμός και πλύσιμο των χημικών οργάνων 14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Νερό Απεσταγμένο

3. 1 Νερό απεσταγμένο και χρήση του 16

3. 2 Υδροβολέας 16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Μέτρηση Όγκου Υγρών

4. 1 Ογκομετρικά όργανα και τρόπος χρήσεώς τους 19

4. 2 Ογκομετρικοί κύλινδροι 20

4. 3 Ογκομετρικές φιάλες 20

4. 4 Σιφώνια 22

4. 5 Προχοΐδες 24

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Μέτρηση Βάρους

5. 1 Ζύγισμα. Γενικά 26
5. 2 Κατηγορίες ζυγαριών 26
5. 3 Ημιαναλυτική (φαρμακευτική) ζυγαριά 27
5. 4 Αναλυτική ζυγαριά 28
5. 5 Ασκήσεις ζυγίσεως 36
5. 6 Ειδικό βάρος των σωμάτων (Γενικά) 37
5. 7 Προσδιορισμός ειδικού βάρους υγρών 37
5. 8 Προσδιορισμός ειδικού βάρους στερεών 41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Θέρμανση - Πύρωση

6. 1 Γενικά 44
6. 2 Φλόγα 44
6. 3 Ηλεκτρικές συσκευές πυρώσεως 47
6. 4 Βοηθητικά όργανα κατά τη θέρμανση-πύρωση 49
6. 5 Αλλοιώσεις σωμάτων κατά τη θέρμανση και πύρωση 50
6. 6 Ασκήσεις 52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Εξάτμιση

7. 1 Γενικά 53
7. 2 Ατμόλουτρο 54
7. 3 Ελαιόλουτρο 56
7. 4 Αερόλουτρο 56
7. 5 Αμμόλουτρο 57
7. 6 Εξάτμιση με υπέρυθρη ακτινοβολία 57

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Ξήρανση

8. 1 Γενικά 59

8. 2 Ξήρανση στερεών σωμάτων. Πυριατήριο 59

8. 3 Ξηραντήρας 61

8. 4 Ξήρανση υγρών και αερίων 64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Διαλύματα

9. 1 Γενικά 66

9. 2 Παρασκευή διαλυμάτων 66

9. 3 Ασκήσεις 78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Καταβύθιση - Διαχωρισμός Στερεού - Υγρού

10. 1 Γενικές αρχές 80

10. 2 Απόχυση 82

10. 3 Διήθηση με διηθητικό χαρτί 83

10. 4 Διήθηση με τη βοήθεια κενού 87

10. 5 Φυγοκέντριση 92

10. 6 Διαχωρισμός υγρών που δεν αναμιγνύονται 93

10. 7 Παραδείγματα για άσκηση 94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Απόσταξη

11. 1 Αρχή 96

11. 2 Απλή απόσταξη 96

11. 3 Κλασματική απόσταξη 99

11. 4 Απόσταξη σε κενό 99

11. 5 Απόσταξη αζεοτροπικού μίγματος 100

11. 6 Απόσταξη με υδρατμούς 100

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Κρυστάλλωση - Ανακρυστάλλωση

12. 1 Αρχή 102
12. 2 Κρυστάλλωση διπλών αλάτων 103
12. 3 Κρυστάλλωση στυπτηρίας καλίου - αργιλίου 104
12. 4 Κρυστάλλωση του σύμπλοκου άλατος θειικού τετραμινο-χαλκού 105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

Παρασκευή Μερικών Ανοργάνων Σωμάτων

13. 1 Γενικά 106
13. 2 Παρασκευή αερίων χρησίμων στο εργαστήριο 106
13. 3 Παρασκευή άλλων ανοργάνων ενώσεων 111

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Εισαγωγή 114

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Εισαγωγή στην Ποιοτική Ανάλυση

15. 1 Ποιοτική ανάλυση 115
15. 2 Περί αντιδράσεων 115
15. 3 Κατηγορίες αντιδράσεων 117

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

Αντιδράσεις Υγροχημικές

16. 1 Είδη υδροχημικών αντιδράσεων 118

16. 2 Ανίχνευση ιόντων 118

16. 3 Διαχωρισμός και ανίχνευση κατιόντων 118

16. 4 Γενικές οδηγίες 120

16. 5 Συστηματικός διαχωρισμός και ανίχνευση κατιόντων 123

16. 6 Μεμονωμένη ανίχνευση ορισμένων κατιόντων 132

16. 7 Ανίχνευση ανιόντων 137

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

Αντιδράσεις Πυροχημικές

17. 1 Είδη πυρομαχικών αντιδράσεων 144

17. 2 Χρωμάτισμα της φλόγας 144

17. 3 Πύρωση με σόδα πάνω σε άνθρακα 147

17. 4 Πύρωση με σόδα και νίτρο 148

17. 5 Χρωμάτισμα των μαργαριτών 149

17. 6 Πύρωση σε ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα 150

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΟΟ

Ποιοτική Ανάλυση Στερεών Ουσιών

18. 1 Διαλυτοποίηση στερεών ουσιών 152

18. 2 Διαλυτοποίηση στερεών ενώσεων, που διαλύονται σε οξέα (οξυδιαλυτές ενώσεις). 155

18. 3 Διαλυτοποίηση ενώσεων αδιαλύτων σε οξέα 155

18. 4 Διαλυτοποίηση μετάλλων και κραμάτων 159

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΝΑΤΟ

Εισαγωγή στην Ποσοτική Ανάλυση 161

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ

Σταθμικοί Προσδιορισμοί

20. 1 Γενικά 164
20. 2 Σταθμικοί προσδιορισμοί που βασίζονται σε διαφορά βάρους 165
20. 3 Σταθμικοί προσδιορισμοί με καταβύθιση 167
20. 4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθμικών προσδιορισμών 173

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΡΩΤΟ

Ογκομετρικοί Προσδιορισμοί 177

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία

22. 1 Βασικές αρχές - Δείκτες 178
22. 2 Παρασκευή Ν/1 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 180
22. 3 Παρασκευή Ν/10 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 182
22. 4 Παρασκευή Ν/10 διαλύματος υδροξειδίου του · ατρίου (ή καλίου) 182
22. 5 Προσδιορισμός καυστικών αλκαλίων 182
22. 6 Υπολογισμός αποτελέσματος σε ογκομετρικές αναλύσεις 183
22. 7 Προσδιορισμός ανθρακικών αλκαλίων 183
22. 8 Προσδιορισμός παροδικής σκληρότητας νερού 183
22. 9 Προσδιορισμός αμμωνίου σε αμμωνιακά άλατα 184
22. 10 Προσδιορισμός αμμωνίας με διάλυμα της 185
22. 11 Προσδιορισμός μίγματος ουδέτερου και όξινου ανθρακικού νατρίου 185

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1954

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΡΙΤΟ

Οξειδοαναγωγικοί προσδιορισμοί

23. 1 Γενικά 187

23. 2 Μετρήσεις με υπερμαγγανικό κάλιο 187

23. 3 Ιωδιομετρία 191

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Ογκομετρικοί Προσδιορισμοί με Καταβύθιση

24. 1 Μέθοδος Volhard 195

24. 2 Προσδιορισμός κατιόντων άργυρου 196

24. 3 Προσδιορισμός αλογονοϊόντων 196

24. 4 Προσδιορισμός χλωριόντων και βρωμιόντων κατά Mohr 197

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Συμπλοκομετρικοί Προσδιορισμοί

25. 1 Εισαγωγή 198

25. 2 Παρασκευή και τιτλοδότηση M/10 διαλύματος EDTA 199

25. 3 Προσδιορισμός κατιόντων μαγνησίου και άλλων κατιόντων 200

25. 4 Προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας κοινού νερού 200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΚΤΟ

Φυσικές Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση

26. 1 Εισαγωγή 201

26. 2 Μέτρηση ενεργού οξύτητας (pH) 202

26. 3 Ηλεκτρανάλυση 205

26. 4 Χρωματομετρία 208

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ 1956

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

Διαλυτοποίηση Ουσιών για την Ποσοτική Ανάλυση

27. 1 Προετοιμασία στερεών ενώσεων για την ανάλυση 214
27. 2 Ποσοτική διαλυτοποίηση στερεών ενώσεων 214

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΟΓΔΟΟ

Ανάλυση Μερικών Υλικών

28. 1 Ανάλυση ανθρακικών ορυκτών 218
28. 2 Προσδιορισμός σιδήρου σε σιδηρομετάλλευμα 221
28. 3 Ανάλυση πυριτικών υλικών 221
28. 4 Προσδιορισμός ολικού μαγγανίου σε μεταλλεύματά του 224
28. 5 Προσδιορισμός κασσιτέρου σε κράματά του 225

Παράρτημα πινάκων 228

COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΕΚΤΥΠΩΣΗ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ Π. ΞΑΝΘΑΚΗΣ Τηλ. 28.14.355