



Β' Τεχνικού Λυκείου

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

δρος Άνδρ. Βασιλοπούλου
ΧΗΜ. ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ Ε.Μ.Π.



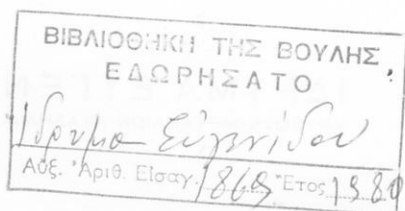


1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής





ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΕΡΓΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΡΓΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΡΓΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΡΓΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΡΓΑΝΙΑΣ

Ἡ ποιότητα τοῦ χαρτιοῦ, τὸ εἶδος τῶν τυπογραφικῶν στοιχείων, τὰ σωστά σχήματα καὶ ἡ καλαισθητὴ σελιδοποίηση, τὸ ἐξώφυλλο καὶ τὸ μέγεθος τοῦ βιβλίου περιλαμβάνονται καὶ αὐτὰ στίς φροντίδες τοῦ Ἰδρύματος.

Τὸ Ἰδρυμα θεώρησε ὅτι εἶναι ὑποχρέωσή του, σύμφωνα μέ τὸ πνεῦμα τοῦ ἱδρυτῆ του, νά θέσει στήν διάθεση τοῦ Κράτους ὅλη αὐτὴ τήν πείρα του τῶν 20 ἐτῶν, ἀναλαμβάνοντας τήν ἐκδόση τῶν βιβλίων καὶ γιά τίς νέες Τεχνικές καὶ Ἐπαγγελματικές Σχολές καὶ τὰ νέα Τεχνικά καὶ Ἐπαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα μέ τὰ Ἀναλυτικά Προγράμματα τοῦ Κ.Ε.Μ.Ε.

Τά χρονικά περιθώρια γι' αὐτὴ τήν νέα ἐκδοτικὴ προσπάθεια ἦταν πολὺ περιορισμένα καὶ ἴσως γι' αὐτό, ἰδίως τὰ πρῶτα βιβλία αὐτῆς τῆς σειρᾶς, νά παρουσιάσουν ἀτέλειες στή συγγραφὴ ἢ στήν ἐκτύπωση, πού θά διορθωθοῦν στή νέα τους ἐκδόση. Γι' αὐτό τὸ σκοπὸ ἐπικαλούμαστε τήν βοήθεια ὄλων ὄσων θά χρησιμοποιοῦσιν τὰ βιβλία, ὥστε νά μᾶς γνωστοποιήσουν κάθε παρατήρησή τους γιά νά συμβάλλουν καὶ αὐτοὶ στὴ βελτίωση τῶν βιβλίων.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ἀλέξανδρος Ι. Παπᾶς, Ὁμ. Καθηγητῆς ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ.-Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Ἀντιπρόεδρος.

Μιχαήλ Γ. Ἀγγελόπουλος, Τακτικὸς Καθηγητῆς ΕΜΠ, Διοικητῆς ΔΕΗ.

Παναγιώτης Χατζηϊωάννου, Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Γεν. Δ/ντῆς Ἐπαγ/κῆς Ἐκπ. Ὑπ. Παιδείας.

Ἐπιστημ. Σύμβουλος, **Γ. Ρουσσός**, Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ.

Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος, **Κ. Α. Μανάφης**, Μόν. Ἐπικ. Καθηγητῆς Παν/μίου Ἀθηνῶν.

Γραμματεὺς, **Δ. Π. Μεγαρίτης**.

Διατελέσαντα μέλη ἢ σύμβουλοι τῆς Ἐπιτροπῆς

Γεώργιος Κακριδῆς † (1955 - 1959) Καθηγητῆς ΕΜΠ, Ἄγγελος Καλογεράς † (1957 - 1970)

Καθηγητῆς ΕΜΠ, Δημήτριος Νιάνις (1957 - 1965) Καθηγητῆς ΕΜΠ, Μιχαήλ Σπετσιέρης (1956 -

1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960 - 1967) Θεόδωρος Κουζέλης (1968 - 1976) Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ.

XHM

E 4

Βασιλοπούλος, Ανδρέας



Β' ΤΑΞΗ ΤΕΧΝΙΚΟΥ
ΚΑΙ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Δ^{ΡΟΣ} ΑΝΔΡ. ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΗΜ. ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ Ε.Μ.Π.
ΕΠΙΘΕΩΡΗΤΟΥ ΕΠΑΓΓ. ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΕΩΣ

ΑΘΗΝΑ
1978

002
408
ΕΤ28
2138

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ
ΣΥΜΠΟΣΙΟ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

1.1 Εισαγωγή.

Οι χημικές διεργασίες πού πρέπει νά γίνουν κάθε φορά, καθορίζουν τή μορφή ή καί πολλές φορές τήν ιδιομορφία πού έχει ένα χημικό εργαστήριο.

Τά χημικά εργαστήρια (ή καί απλώς εργαστήρια) ανάλογα μέ τό σκοπό, γιά τόν όποιο προορίζονται, είναι δυνατόν νά καταταγούν σέ τρείς βασικές κατηγορίες:

1) Στά **άναλυτικά** εργαστήρια, πού σκοπός τους είναι ό έλεγχος διαφόρων υλικών.

2) Στά **χημικά** εργαστήρια διαφόρων βιομηχανιών, μέ τά όποία μπορούμε νά ρυθμίσομε τή λειτουργία τών βιομηχανιών αυτών. Ή ρύθμιση έπιτυγχάνεται μέ τόν έλεγχο τών πρώτων υλών, καθώς καί τών ενδιάμεσων καί τών τελικών προϊόντων τής βιομηχανίας.

3) Στά **έρευνητικά** εργαστήρια, στά όποία αναζητούνται νέες μέθοδοι έλέγχου διαφόρων σωμάτων, έπιτυγχάνονται νέοι τρόποι σχηματισμού τους καί ακόμη δημιουργούνται νέες χημικές ενώσεις.

Τά χημικά εργαστήρια καί τών τριών κατηγοριών ελάχιστα διαφέρουν μεταξύ τους ως πρός τίς αίθουσες καί τίς βασικές έγκαταστάσεις. Αυτό συμβαίνει, γιατί οί διαφορές τους περιορίζονται κυρίως στίς κατάλληλες συσκευές καί όργανα, πού είναι άπαραίτητα γιά νά έπιτευχθεί ό σκοπός κάθε χημικού εργαστηρίου.

1.2 Περιγραφή χημικού εργαστηρίου.

Βασικά τό χημικό εργαστήριο περιλαμβάνει μία ή καί περισσότερες κύριες αίθουσες, καθώς καί άλλους μικρότερους βοηθητικούς χώρους, όπως παρασκευαστήριο, αίθουσα ζυγών, γραφείο, άποθήκη. Ήπί πλέον μπορεί νά υπάρχουν ιδιαίτερες αίθουσες, όπου θά τοποθετούνται όρισμένες συσκευές μεγάλης άξιας καί διάφορα πολύπλοκα όργανα, ώστε νά εξασφαλίζεται ή σωστή λειτουργία τους.

Στήν κύρια αίθουσα ενός συγχρόνου χημικού εργαστηρίου (σχ. 1.2α), υπάρχουν τραπέζια έργασιας (πάγκοι), τά όποία έχουν έγκαταστάσεις παροχής φωταερίου (ή άλλου καυσίμου άερίου), παροχής καί άποχετεύσεως νερού, ρευματολήπτες (πρίζες) συνεχούς καί έναλλασόμενου ρεύματος. Τά εργαστήρια πού έχουν πληρέστε-

ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑ 1: Βελτίωση της ποιότητας της εκπαίδευσης και της
επαγγελματικής κατάρτισης

Η παρούσα πράξη αφορά στην υλοποίηση του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» (ΕΚΔΒΜ) με την προτεραιότητα 1 «Βελτίωση της ποιότητας της εκπαίδευσης και της επαγγελματικής κατάρτισης». Η πράξη υλοποιείται στο πλαίσιο του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναπτυξιακής Πολιτικής (ΕΣΠΑ) 2014-2020.

Ο σκοπός της παρούσας πράξης είναι η βελτίωση της ποιότητας της εκπαίδευσης και της επαγγελματικής κατάρτισης, καθώς και η προώθηση της καινοτομίας και της ανταγωνιστικότητας του εκπαιδευτικού συστήματος.

Η πράξη υλοποιείται με τη μορφή προγράμματος, το οποίο περιλαμβάνει διάφορα έργα και δράσεις, όπως η ανάπτυξη και υλοποίηση εκπαιδευτικών προγραμμάτων, η παροχή κατάρτισης εκπαιδευτικών, η ανάπτυξη και υλοποίηση εκπαιδευτικών εργαλείων, καθώς και η προώθηση της καινοτομίας και της ανταγωνιστικότητας του εκπαιδευτικού συστήματος.

Η πράξη υλοποιείται με τη μορφή προγράμματος, το οποίο περιλαμβάνει διάφορα έργα και δράσεις, όπως η ανάπτυξη και υλοποίηση εκπαιδευτικών προγραμμάτων, η παροχή κατάρτισης εκπαιδευτικών, η ανάπτυξη και υλοποίηση εκπαιδευτικών εργαλείων, καθώς και η προώθηση της καινοτομίας και της ανταγωνιστικότητας του εκπαιδευτικού συστήματος.

Ημερομηνία: 15/05/2023
 Αριθμός: 123456789
 Ονοματεπώνυμο: Ιωάννης Πατριάρχης
 Διεύθυνση: Πάριος 10, Αθήνα 11527
 Τηλέφωνο: +30 210 1234567
 E-mail: info@patriarchis.gr

Κατηγορία	Περιγραφή	Ποσό
Ενοίκιο	Ενοίκιο για τον μήνα Μάιο 2023	1.200,00
Υδρομή	Υδρομή για τον μήνα Μάιο 2023	150,00
Φόρος	Φόρος για τον μήνα Μάιο 2023	800,00
Αμοιβή	Αμοιβή για τον μήνα Μάιο 2023	500,00
Αποδοτέο	Αποδοτέο για τον μήνα Μάιο 2023	300,00
Σύνολο	Σύνολο για τον μήνα Μάιο 2023	2.950,00

Επίσης άλλος **άπαράβατος κανόνας**, όχι μόνο για την πρόληψη άτυχηματος αλλά και για την καλή εργασία, είναι η απόλυτη τάξη ως προς τα διάφορα χημικά αντιδραστήρια. Πρέπει όπωσδήποτε σε κάθε φιάλη να είναι γραμμένο τί περιέχει με μεγάλα γράμματα, ώστε να αναγνωρίζεται και από μακριά. Ποτέ να μην τοποθετείται, **Έστω και προσωρινά**, ένα αντιδραστήριο σε φιάλη με επιγραφή άλλου αντιδραστήριου.

Σε περίπτωση δηλητηρίασεως πρέπει **τό ταχύτερο** να ειδοποιήσει κάποιος τό Σταθμό Α΄ Βοηθειών, **αναφέροντας και τό είδος του δηλητηρίου**.

Στόν Πίνακα 1.3.1 αναγράφονται τά αντίδοτα για δηλητηριάσεις πού προκαλούν τά συνηθέστερα χημικά αντιδραστήρια είτε για περιπτώσεις εισπνοής δηλητηριωδών αερίων και ατμών είτε για περιπτώσεις τυχαίας λήψεως από τό στόμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3.1.

Δηλητήριο Χημικό αντιδραστήριο	Αντίδοτο - Πρώτη αντιμετώπιση
Άλκάλια καυστικά	Χορηγείται διάλυμα ξιδιού (100g σε κάθε λίτρο νερού). "Όχι πλύση στομάχου.
Άνιλίνη (εισπνοή ατμών) "Ανθρακα μονοξειδιο	Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου. Εισπνοή καθαρού αέρα. Σε όξεία δηλητηρίαση: άφάιμαξη - μετάγγιση αίματος. Βλ. άλκάλια καυστικά.
Άμμωνία	Πλύση στομάχου με διάλυμα ταννίνης 5-10%.
Άντιμονίου ένώσεις "Αργυρος νιτρικός	Πλύση στομάχου με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10-20% ή με λευκωματούχο νερό ¹
Άρσενικού ένώσεις Άρσενικούχο υδρογόνο Άοσετυλίνη (άκετυλένιο) Βαρίου ένώσεις	Πλύση στομαχου και ιατρική περίθαλψη. Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου. Τεχνητή άναπνοή. "Όπως στό άρσενικούχο υδρογόνο. Πλύση του στομάχου με θειικό νάτριο 20 έως 50%, ή με θειικό μαγνήσιο.
Βενζίνη (εισπνοή ατμών) Βρώμιο (εισπνοή ατμών)	Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου. Εισπνοή καθαρού αέρα, οξυγόνου. Πλύση του στομάχου με δισανθρακικό νάτριο (2 κουταλιές σε 1 λίτρο νερό). Χορήγηση γάλακτος ή λευκωματούχου νερού ¹ .
Θεικό όξύ	Άπαγορεύεται ή πλύση του στομάχου και ή χορήγηση δισανθρακικού νατρίου ή άνθρακικού καλίου. Χορηγείται σαπουνόχο νερό, λάδι ή γάλα με κεκαυμένη μαγνησια κατάπιν ιατρική περίθαλψη.
Ίώδιο Κυανιούχο κάλιο	Πλύση του στομάχου με διάλυμα κόλλας ή άμύλου 10%. Πλύση του στομάχου με διάλυμα ύπερμαγγανικού καλίου 2% ή όξυζενέ 2% ή διάλυμα θειοθειικού νατρίου 3%. Επί κωματώδους καταστάσεως, ένδοφλέβια ένεση 100 - 200 ml διαλύματος κυανού του μεθυλενίου 1%.

Συνεχίζεται

1. Λευκωματούχο νερό: 3 λευκάματα (άσπράδια) αύγοϋ σε 1 λίτρο νερό.

Συνέχεια πίνακα 1.3.1

Δηλητήριο Χημικό αντιδραστήριο	Άντιδοτο - Πρώτη αντιμετώπιση
Μολύβδου ενώσεις	Πλύση στομάχου με διάλυμα θειικού μαγνησίου ή θειικού νατρίου 50%.
Νιτρικό όξύ	Άπαγορεύεται πλύση του στομάχου, χορηγείται κεκαυμένη μαγνησία με νερό, ή σαπωνούχο νερό ή και έν ανάγκη κιμωλία.
Όξαλικό όξύ και άλατά του	Πλύση στομάχου με άσβέστιο νερό. Χορηγείται γάλα με άσβεστοσάκχαρο ή άσβέστιο νερό.
Όξικό όξύ	Πλύση του στομάχου με θειική μαγνησία ή σαπωνούχο διάλυμα. Χορηγείται κιμωλία ή άλλη αλκαλική σκόνη (δισανθρακικό νάτριο).
Υδραργύρου ενώσεις	Έμετικά. Πλύση του στομάχου με λευκωματούχο νερό ¹ (βλ. άργυρος νιτρικός).
Υδρόθειο	Είσπνοή καθαρού άερα ή όξυγόνου, τεχνητή άναπνοή, άφάιμαξη, μετάγγιση ή ένεση όρου.
Υδροφθόριο	Έπί είσπνοής: Καθαρός άερας, όξυγόνο, άφάιμαξη - όχι τεχνητή άναπνοή. Έπί καταπόσεως (διαλύματος ύδροφθορίου ή φθοριούχων άλάτων): Πλύση στομάχου με λευκωματούχο νερό (βλ. άργυρος νιτρικός). Χορήγηση χλωριούχου ή γλυκονικού άσβεστίου (1:30), όμοίως 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 ούσιες.
Χλώριο	Είσπνοή καθαρού άερα, όξυγόνου, μικρής ποσότητας άμμωνίας.

β) Έξωτερικές βλάβες από τά χημικά αντιδραστήρια.

Έκτός τής έσωτερικής δηλητηρίασεως πολλά αντιδραστήρια μπορούν να προκαλέσουν και έξωτερικές βλάβες σέ διάφορα μέρη του σώματος. Έτσι, άλλα έρεθίζουν τά μάτια ενώ άλλα καίουν τό δέρμα. Για όσους χρησιμοποιούν αντιδραστήρια πού έρεθίζουν τά μάτια είναι άπαραίτητη ή χρήση προστατευτικών γυαλιών. Σέ άτυχήματα αύτου του είδους συνιστάται γενικά ή άμεση πλύση του μέρους πού έρεθίστηκε με άφθονο νερό και κατόπιν, εάν είναι ανάγκη, ή ίατρική περίθαλψη.

Γιά τήν άμεση αντιμετώπιση τέτοιων άτυχημάτων υπάρχουν στά χημικά έργαστήρια ειδικοί καταιονητήρες (έκτοξευτές νερού), έγκαταστημένοι θέ νιπτήρα, μέ τούς όποιους ταχύτατα έκπλένονται οι όφθαλμοί και όλόκληρο τό πρόσωπο (σχ. 1.3α). Μπορεί ακόμη να υπάρχουν παρόμοιες έγκαταστάσεις για όλόκληρο τό σώμα (σχ. 1.3β).

Έπίσης μέ άφθονο νερό πρέπει να αντιμετωπίζονται τά διάφορα όξέα ή και άλλα χημικά αντιδραστήρια, όταν χύνονται είτε στους πάγκους είτε στό δάπεδο τής αίθουσας.

Faint, illegible text in a table format, possibly a list or index of items.

... (faint text) ...

Η επιστήμη, επομένως, είναι ένα πεδίο γνώσης που χαρακτηρίζεται από την αντικειμενικότητα, την ορθολογικότητα, την επαναληψιμότητα, την κρισιμότητα, την αυτοκριτική και την κοινωνικότητα.

3. Η ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΟΜΙΑ ΚΑΙ Η ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΑ

Η επιστημονολογία είναι η μελέτη της επιστήμης ως κοινωνικής δραστηριότητας. Η επιστημονολογία εξετάζει τον τρόπο με τον οποίο οι επιστήμονες παράγουν, μεταβιβάζουν και χρησιμοποιούν την επιστήμη. Η επιστημονολογία είναι μια διαμεταdisciplinary επιστήμη που συνδυάζει στοιχεία από την φιλοσοφία, την ιστορία, την κοινωνιολογία, την ψυχολογία και την πολιτική. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα.

Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα.

4. Η ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΟΜΙΑ ΚΑΙ Η ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΑ

Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα.



Εικόνα 1. Βασικά είδη εργαστηριακού υαλοπλάστου.

Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα. Η επιστημονολογία είναι μια κριτική επιστήμη που εξετάζει την επιστήμη ως κοινωνική δραστηριότητα.

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) Ύγροχημικές.

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 έπαφής μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων και μάλιστα αποτελεί βασικό παράγοντα για τη δημιουργία των χημικών φαινομένων. Έπειδή τα υγρά, όταν αναμειγνύονται, έχουν μεταξύ τους πλήρη και τελεία έπαφή, οι χημικοί επιζητούν κατά κανόνα να χρησιμοποιούν τις διάφορες ουσίες υπό μορφή υγρών. Έπομένως, ακόμη και όταν πρόκειται για στερεές ουσίες, επιδιώκουμε να τις διαλύσουμε σε νερό και να χρησιμοποιήσουμε τα ύδατικά διαλύματα. Εάν η στερεή ουσία δεν διαλύεται στο νερό, εκλέγουμε 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 **ύγροχημικές**. 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 πυρώσουμε 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).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΒΑΣΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

2.1 Κατάταξη βασικῶν χημικῶν ὀργάνων.

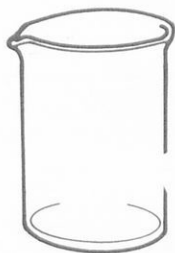
Γιὰ τὴν πραγματοποίηση τῶν διαφόρων χημικῶν διεργασιῶν τὰ χημικὰ ἐργαστήρια εἶναι ἐξοπλισμένα μὲ διάφορα χημικὰ ὄργανα. Ἐκτὸς ὀρισμένων ὀργάνων καὶ συσκευῶν, ποὺ χρησιμοποιοῦνται γιὰ τὸν εἰδικὸ σκοπὸ, γιὰ τὸν ὁποῖον προορίζεται τὸ εἰδικὸ χημικὸ ἐργαστήριο, τὰ ὑπόλοιπα ὄργανα καὶ συσκευές εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἀπαραίτητα γιὰ ὅλα τὰ χημικὰ ἐργαστήρια.

Ἄπο ὅσα ἀναφέρθηκαν προηγουμένως [παράγρ. 1.4(a)], προκύπτει ὅτι τὰ περισσότερα ὄργανα χρειάζονται γιὰ τὴν ὑδροχημικὴ δρᾶσις.

Τὰ χημικὰ ὄργανα κατατάσσονται σὲ δύο κατηγορίες:

1) Ὅργανα, στὰ ὁποῖα γίνονται οἱ χημικὲς δρᾶσεις.

2) Ὅργανα βοηθητικὰ γιὰ τὴν ἐπίτευξη τῶν χημικῶν δρᾶσεων, π.χ. ὄργανα θερμάνσεως, πυρώσεως κλπ., ἀκόμη καὶ ὄργανα στηρίξεως τῶν ὀργάνων τῆς πρώτης κατηγορίας.



Σχ. 2.1α.

Ποτήρι ζέσεως (βρασμοῦ).



Σχ. 2.1β.

Κωνικὴ φιάλη.



Σχ. 2.1γ.

Δοκίμ. σωλήνας.



Σχ. 2.1δ.

Σφαιρικὴ φιάλη

Στὰ σχήματα 2.1α ὡς 2.1γ καὶ στὰ 2.1β, 2.1δ εἰκονίζονται μερικὰ ἀπὸ τὰ συνθέστερα βασικὰ ὄργανα τῆς 1ης κατηγορίας καὶ στὰ σχήματα 2.1θ ὡς 2.1ιγ ἐκτὸς τοῦ 2.1β, μερικὰ τῆς 2ης.



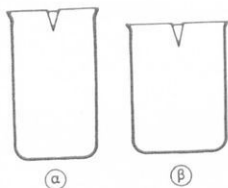


Ακόμη χρησιμοποιούνται σπανιότερα σε ειδικές περιπτώσεις και όργανα από άλλα υλικά, όπως π.χ. από λειωμένο χαλαζία, τελευταία δε όπου είναι δυνατόν, το γυαλί έχει αντικατασταθεί από πλαστική ύλη, όπως ως π.χ. σε φιάλες στερεών και υγρών αντιδραστηρίων κ.ά.

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

2.3 Γενικές οδηγίες χρήσεως γυάλινων οργάνων.

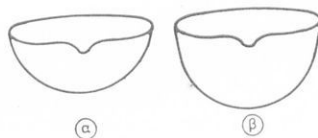
Κάθε είδος χημικού οργάνου υπάρχει σε διάφορα μεγέθη, χαρακτηρίζεται δε από το σχήμα το οποίο πολλές φορές διαφέρει στις αναλογίες (π.χ. σχ. 2.3α, 2.3β), κυρίως όμως από τη χωρητικότητά του.



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 άποτυπώνεται με άνεξιτηλο τρόπο επάνω του και εκφράζεται σε χιλιοστά του λίτρου (χιλιοστόλιτρα, ml)¹. Για όργανα μεγαλύτερης χωρητικότητας χρησιμοποιείται ως μονάδα όγκου τό λίτρο (l ή L).

Από τα διάφορα μεγέθη κάθε οργάνου χρησιμοποιείται κάθε φορά τό πιό κατάλληλο, ανάλογα μέ τόν όγκο του υγρού ή τό βάρος του υλικού, πού πρόκειται νά υποστεί τήν όρισμένη κατεργασία. Π.χ. ποτήρια ζέσεως υπάρχουν τών πιό κάτω μεγεθών:

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

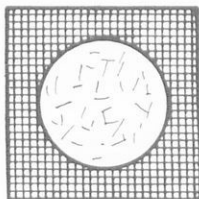
Έτσι όταν θέλομε νά βράσομε ένα διάλυμα έστω όγκου 230 ml, θά χρησιμοποιήσομε ποτήρι ζέσεως τών 400 και όχι τών 250 ml, γιατί κατά τό βρασμό θά τινάζονται

1. Παλαιότερα χρησιμοποιόταν στη Χημεία ως μονάδα όγκου τό κυβικό έκατοστόμετρο (cm³ ή ccπ ή c.c). Σήμερα όμως συνήθως χρησιμοποιείται τό χιλιοστόλιτρο (ml) τό όποίο είναι σχεδόν ίσο μέ τό cm³.

Η μεταξύ τους ελάχιστη διαφορά προέκυψε από τό ότι ό όγκος ενός χιλιόγραμμου νερού θερμοκρασίας 4° C δέν είναι ακριβώς 1000 cm³, αλλά όπως βρέθηκε ύστερα από ακριβέστερες μετρήσεις 1,000028 cm³. Έπομένως ή σχέση μεταξύ χιλιοστόλιτρου και κυβικού έκατοστόμέτρου είναι: 1 ml = 1,000028 cm³.

έξω από τό ποτήρι σταγονίδια του διαλύματος, αν χρησιμοποιήσουμε τό μικρότερο σκεύος.

Τά γυάλινα χημικά σκεύη, πλὴν τῶν φιαλῶν ἀντιδραστηρίων [σχ. 2.1στ (α), (β)], μποροῦν νά θερμανθοῦν, χωρὶς νά σπᾶσουν. Αὐτό ἐπιτυγχάνεται, ὅταν ἡ θέρμανση γίνεῖ μέσω σιδερένιου πλέγματος μέ ἄμιαντο στό μέσο (σχ. 2.3γ). Ἔτσι ἡ μετάδοση τῆς θερμότητας ἀπό τὴ φλόγα στό χημικό σκεῦος εἶναι ὁμαλὴ καὶ γίνεται μέ τὴν ἴδια ταχύτητα καὶ τὸν ἴδιο τρόπο σ' ὅλη τὴν ἐπιφάνεια τοῦ ὄργανου. Γιά τὴν ἀσφαλὴ ὁμως θέρμανση τῶν γυάλινων ὀργάνων, ἐκτός τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ πλέγματος μέ ἄμιαντο, εἶναι **ἀπαραίτητο** τό γυάλινο σκεῦος νά εἶναι στὴν ἐξωτερικὴ του



Σχ. 2.3γ.

Πλέγμα ἄμιαντου.

ἐπιφάνεια τελειῶς στεγνό, δηλαδή χωρὶς σταγονίδια νεροῦ. Διαφορετικά οἱ σταγόνες νεροῦ ἐμποδίζουν τὴν ὁμοιόμορφη θέρμανση τοῦ γυαλιοῦ στό σημεῖο ἐκεῖνο, ὅποτε τό γυαλί θά διασταλεῖ ἀνομοιόμορφα καὶ θά σπᾶσει.

Συνήθως τά γυάλινα ὄργανα πού εἶναι πιό λεπτά ἀντέχουν περισσότερο στὴ θέρμανση, ἐπειδὴ, λόγω τοῦ μικροῦ πάχους τῶν τοιχωμάτων, θερμαίνονται περισσότερο ὁμοιόμορφα.

Πολλὰ χημικά ὄργανα ἔχουν πώματα ἢ στρόφιγγες πού κατὰ τὴν κατασκευὴ τους, ἢ προσαρμογὴ τους γίνεται σὲ κάθε ὄργανο χωριστά, μέ τὴ βοήθεια πολὺ λεπτῆς σκόνης σμύριδος.

Γι' αὐτό κάθε πώμα ἢ στρόφιγγα ἀπό αὐτά, πού τότε λέγονται **ἐσμυρισμένα**, ἐφαρμόζει ἀκριβῶς μόνο στό ὄργανο, στό ὁποῖο ἀνήκει καὶ ὄχι σὲ ἄλλο, ἔστω καὶ ἂν ἔχει τό ἴδιο σχῆμα καὶ μέγεθος. Ἐπομένως, ἂν δέν φροντίσουμε νά μὴ μπερδεύονται μεταξύ τους τά πώματα τῶν διαφόρων π.χ. φιαλῶν, τότε τά ὄργανα ἀχρηστεύονται, γιατί τά ξένα πώματα δέν θά ἐφαρμόζουν ἀκριβῶς καὶ τά ὑγρά θά διαρρέουν.

Τώρα κατασκευάζονται ὄργανα, στά ὁποῖα τά μέρη πού ἔχουν σμυριδωθεῖ ἔχουν ὀρισμένες διαστάσεις, ἀπόλυτα τίς ἴδιες, γιὰ κάθε εἶδος καὶ μέγεθος ὄργανου, ὥστε ὅλα νά ἐφαρμόζουν ἀπολύτως. Τά ὄργανα αὐτά ἀνήκουν στὴν κατηγορία τῶν «μετὰ προτύπων ἐσμυρισμένων προσαρμογῶν»¹ καὶ εἶναι πολὺ ἀκριβότερα. Ἐπίσης σήμερα χρησιμοποιοῦνται στρόφιγγες καὶ πώματα ἀπὸ «τεφλόν», τά ὁποῖα ἐφαρμόζουν τελειῶς στά σμυριδωμένα στόμια καὶ στίς ὑποδοχὲς τῶν χημικῶν ὀργάνων.

1. Εἰς τούς καταλόγους παραγγελιῶν χημικῶν ὀργάνων φέρονται ὡς Normschliff-Glasgeräte.

Επιπλέον, η εφαρμογή των ψηφιακών εργαλείων μπορεί να ενισχύσει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μαθητών, επιτρέποντάς τους να μοιράζονται ιδέες και να συνεργάζονται για να λύσουν προβλήματα. Η χρήση της τεχνολογίας μπορεί επίσης να βοηθήσει στην ανάπτυξη της κριτικής σκέψης και της ικανότητας επίλυσης προβλημάτων, καθώς οι μαθητές μπορούν να ερευνήσουν διαφορετικές απόψεις και να αξιολογήσουν τις πληροφορίες που προκύπτουν.



Επιπλέον, η εφαρμογή των ψηφιακών εργαλείων μπορεί να ενισχύσει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μαθητών, επιτρέποντάς τους να μοιράζονται ιδέες και να συνεργάζονται για να λύσουν προβλήματα. Η χρήση της τεχνολογίας μπορεί επίσης να βοηθήσει στην ανάπτυξη της κριτικής σκέψης και της ικανότητας επίλυσης προβλημάτων, καθώς οι μαθητές μπορούν να ερευνήσουν διαφορετικές απόψεις και να αξιολογήσουν τις πληροφορίες που προκύπτουν.

Επιπλέον, η εφαρμογή των ψηφιακών εργαλείων μπορεί να ενισχύσει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μαθητών, επιτρέποντάς τους να μοιράζονται ιδέες και να συνεργάζονται για να λύσουν προβλήματα. Η χρήση της τεχνολογίας μπορεί επίσης να βοηθήσει στην ανάπτυξη της κριτικής σκέψης και της ικανότητας επίλυσης προβλημάτων, καθώς οι μαθητές μπορούν να ερευνήσουν διαφορετικές απόψεις και να αξιολογήσουν τις πληροφορίες που προκύπτουν.

Επιπλέον, η εφαρμογή των ψηφιακών εργαλείων μπορεί να ενισχύσει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μαθητών, επιτρέποντάς τους να μοιράζονται ιδέες και να συνεργάζονται για να λύσουν προβλήματα. Η χρήση της τεχνολογίας μπορεί επίσης να βοηθήσει στην ανάπτυξη της κριτικής σκέψης και της ικανότητας επίλυσης προβλημάτων, καθώς οι μαθητές μπορούν να ερευνήσουν διαφορετικές απόψεις και να αξιολογήσουν τις πληροφορίες που προκύπτουν.

Επισημαίνεται ότι η παρούσα μελέτη αποτελεί μέρος της έρευνας που διεξάγει το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής (ΙΕΠ) στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση».

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εκπαιδευτικών που συμμετείχαν στην έρευνα, οι οποίοι ανταλλάσσουν εμπειρίες και γνώσεις με τους συγγραφείς. Οι συγγραφείς ευχαριστούν θερμά τους συμμετέχοντες για την προσφορά τους και την εμπιστοσύνη που τους επέδειξαν. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» που χρηματοδοτείται από το Υπουργείο Παιδείας, Έρευνας και Θρησκευμάτων.

ΕΠΙΧΡΗΜΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΤΡΩΜΑΤΑ

Η μελέτη των εκπαιδευτικών είναι σημαντική για την κατανόηση των προκλήσεων που αντιμετωπίζουν οι εκπαιδευτικοί στην πράξη. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που διεξάγει το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής (ΙΕΠ) στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση». Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εκπαιδευτικών που συμμετείχαν στην έρευνα, οι οποίοι ανταλλάσσουν εμπειρίες και γνώσεις με τους συγγραφείς. Οι συγγραφείς ευχαριστούν θερμά τους συμμετέχοντες για την προσφορά τους και την εμπιστοσύνη που τους επέδειξαν. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» που χρηματοδοτείται από το Υπουργείο Παιδείας, Έρευνας και Θρησκευμάτων.

Η μελέτη των εκπαιδευτικών είναι σημαντική για την κατανόηση των προκλήσεων που αντιμετωπίζουν οι εκπαιδευτικοί στην πράξη. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που διεξάγει το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής (ΙΕΠ) στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση». Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εκπαιδευτικών που συμμετείχαν στην έρευνα, οι οποίοι ανταλλάσσουν εμπειρίες και γνώσεις με τους συγγραφείς. Οι συγγραφείς ευχαριστούν θερμά τους συμμετέχοντες για την προσφορά τους και την εμπιστοσύνη που τους επέδειξαν. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» που χρηματοδοτείται από το Υπουργείο Παιδείας, Έρευνας και Θρησκευμάτων.

Η μελέτη των εκπαιδευτικών είναι σημαντική για την κατανόηση των προκλήσεων που αντιμετωπίζουν οι εκπαιδευτικοί στην πράξη. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που διεξάγει το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής (ΙΕΠ) στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση».

Η μελέτη των εκπαιδευτικών είναι σημαντική για την κατανόηση των προκλήσεων που αντιμετωπίζουν οι εκπαιδευτικοί στην πράξη. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που διεξάγει το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής (ΙΕΠ) στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση».

Η μελέτη των εκπαιδευτικών είναι σημαντική για την κατανόηση των προκλήσεων που αντιμετωπίζουν οι εκπαιδευτικοί στην πράξη. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που διεξάγει το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής (ΙΕΠ) στο πλαίσιο του προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση».

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΝΕΡΟ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟ

3.1 Νερό άπεσταγμένο και χρήση του.

“Όπως αναφέραμε στην παράγρ. 1.4(a), όσα σώματα διαλύονται στο νερό, τὰ διαλύομε καί χρησιμοποιοῦμε στό ἐργαστήριό τὰ ὑδατικά τους διαλύματα. Στά χημικά ἐργαστήρια χρησιμοποιεῖται **πάντοτε** τὸ χημικῶς καθαρὸ νερὸ, ποῦ ἀνταποκρίνεται στό χημικὸ τύπο H_2O . Ὁ λόγος εἶναι φανερός. Τὸ φυσικὸ κοινὸ νερὸ, τὸ πόσιμο, περιέχει ἐκτός ἀπὸ ἀέρια, καί πολλὰ ἄλατα διαλυμένα, κυρίως δὲ ἄλατα ἀσβεστίου καί μαγνησίου μὲ μορφὴ ὀξείνων ἀνθρακικῶν ἀλάτων, ἀλλὰ καί ἄλλα ὅπως σιδήρου, νατρίου, σὲ μικρότερες ποσότητες, ἀκόμη δὲ ἰόντα χλωρίου, θεικὰ κ.ά. Ὅλα λοιπὸν αὐτὰ τὰ συστατικά τοῦ κοινοῦ νεροῦ προκαλοῦν σχεδὸν πάντοτε ἀνεπιθύμητες χημικὲς δράσεις, οἱ ὁποῖες καθιστοῦν τὸ νερὸ αὐτὸ ἀκατάλληλο νὰ χρησιμοποιηθεῖ στά χημικά ἐργαστήρια.

Τὸ κατάλληλο γιὰ τὰ ἐργαστήρια χημικῶς καθαρὸ νερὸ μπορεῖ νὰ ληφθεῖ μὲ δύο μεθόδους:

1) Μὲ ἀπόσταξη τοῦ κοινοῦ νεροῦ.

2) Μὲ ἀφαλάτωσή του, δηλαδὴ μὲ ἀπομάκρυνση τῶν ἀλάτων, ἢ ὁποῖα ἐπιτυγχάνεται ὅταν τὸ νερὸ περάσει ἀπὸ εἰδικὲς ρητίνες (ιοντοεναλλακτικὲς ἢ ἰοντοεναλλακτικὲς). Τὸ νερὸ ποῦ παίρνομε καί μὲ τίς δύο αὐτὲς μεθόδους καλεῖται **ἀπεσταγμένο**, θεωρεῖται ὅτι δὲν περιέχει ἄλατα διαλυμένα καί εἶναι κατάλληλο γιὰ τὰ χημικά ἐργαστήρια¹.

¹Απὸ δῶ καί πέρα ὅπου στό βιβλίό αὐτὸ γίνεται λόγος γιὰ νερὸ, ἐννοεῖται ἀπεσταγμένο νερὸ.

3.2 Ὑδροβολέας.

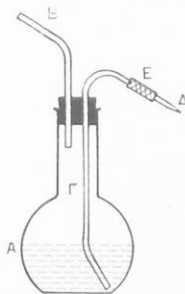
Γιὰ τὸ πλούσιο διαφόρων σωμάτων καί χημικῶν ὀργάνων μὲ ἀπεσταγμένο νερὸ,

1. Στὴν πραγματικότητα περιέχει ἀκόμα ἐλάχιστα ἴχνη ἀλάτων, τὰ ὁποῖα ὁμως, ἐπειδὴ ὑπάρχουν σὲ πολὺ ἐλάχιστη ποσότητα δὲν ἐπιρεάζουν καθόλου τίς συνηθισμένες ἐργασίες. Σὲ ἐξαιρετικὲς περιπτώσεις, ὅπου ἀπαιτεῖται ἐξαιρετικὴ καθαρότητα νεροῦ, ἀποστάζεται πάλι (δῖς-ἀπεσταγμένο νερὸ), ἢ καί περισσότερες φορές σὲ εἰδικὲς ἀποστακτικὲς συσκευές, κυρίως ἀπὸ χαλαζία.

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 δέ άκρο του συνδέεται με τόν ελαστικό σωλήνα Ε προς τό γυάλινο άκροφύσιο (μπέκ) Δ. Πρώτα πλύνουμε ολόκληρο τόν υδροβολέα με άπεσταγμένο νερό και ύστερα γεμίζουμε τή φιάλη Α πάλι με άπεσταγμένο νερό, λίγο περισσότερο από τά 3/4 τής φιάλης.

Η χρήση του υδροβολέα είναι διπλή. Έτσι, αν τόν άναστρέψουμε, συγκρατώντας τό πώμα με τόν αντίχειρα, εκκρίει από τό σωλήνα Β άφθονο τό άπεσταγμένο νερό. Με τόν τρόπο αυτό μπορούμε είτε νά άραιώσουμε διαλύματα, κατευθύνοντας τό νερό πού τρέχει προς τά **τοιχώματα** του σκεύους¹, είτε νά πλύνουμε άλλα χημικά όργανα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τό καλό πλύσιμο δέν άπαιτεί μεγάλους όγκους νερού. Άρκει νά βρέξουμε όλη τήν έσωτερική επιφάνεια του όργάνου με νερό και μετά νά τό χύσουμε· αυτό επαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές. Όταν θέλουμε λίγη ποσότητα άπεσταγμένου νερού χρησιμοποιούμε τόν υδροβολέα διαφορετικά. Αυτό γίνεται είτε όταν θέλουμε νά πλύνουμε μικρά χημικά όργανα είτε σε όρισμένες χημικές διεργασίες όπως π.χ. τό πλύσιμο ίζημάτων (παράγρ. 10.1). Ο τρόπος αυτός τής χρήσεως του υδροβολέα, είναι ό εξής: Φυσάμε με τό στόμα από τό σωλήνα Β (σχ. 3.2), όποτε λόγω πίεσεως πάνω στην επιφάνεια του νερού μέσα στη φιάλη Α, εκτοξεύεται νερό από τό άκροφύσιο Δ.



Σχ. 3.2.
Υδροβολέας.

Ακόμη μπορούμε, τοποθετώντας τό δείκτη του χεριού μας στο άκροφύσιο Δ, νά δώσουμε στο νερό πού εκτοξεύεται όποια κατεύθυνση θέλουμε.

Άπαιτείται άσφαλώς, για νά τό επιτύχουμε αυτό, κάποια εξάσκηση. Είναι όμως άπαραίτητο, για έναν καλό χειριστή των χημικών όργάνων, νά έχει τήν ικανότητα αυτή στο δεξι χέρι.

1. Έτσι εξασφαλίζεται ή όμαλή προσθήκη νερού στο διάλυμα και δέν τινάζονται σταγόνες.

... (faint text) ...



... (faint text) ...

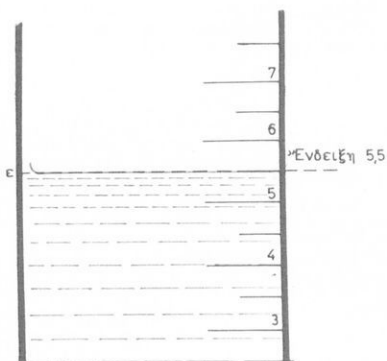


... (faint text) ...



... (faint text) ...

Για τὸ σκοπὸ αὐτὸ σὲ κάθε ὄργανο ὑπάρχουν ὀριζήντιες χαραγές πού καθεμία δείχνει τὸν ὄγκο πού ἀντιστοιχεῖ στὸ σημεῖο ἐκεῖνο· ὁ ὄγκος ἀναγράφεται δίπλα σὲ κάθε χαραγὴ καὶ συνήθως ἐκφράζεται σὲ ml (παράγρ. 2.3). Γιὰ νὰ ἀντιστοιχεῖ ἀκριβῶς ὁ ὄγκος τοῦ περιεχόμενου ὑγροῦ πρὸς τὴν ἔνδειξη τῆς χαραγῆς πρέπει ἡ ἐφαπτομένη τοῦ κάτω μέρους τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ὑγροῦ νὰ συμπίπτει μὲ τὴ χαραγὴ (σχ. 4.1).



Σχ. 4.1.

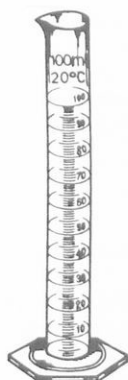
Καθορισμὸς ὄγκου μὲ ὄγκομετρικὸ ὄργανο. Ἡ ἐφαπτομένη ε τοῦ κάτω μέρους τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ὑγροῦ συμπίπτει μὲ τὴν ἔνδειξη 5,5 τοῦ ὄργανου.

4.2 Ὀγκομετρικοὶ κύλινδροι.

Τὰ ὄργανα αὐτὰ εἶναι διαφόρων μεγεθῶν καὶ χρησιμεύουν γιὰ νὰ καθορίσουμε τὸν ὄγκο ὑγροῦ πού θέλομε νὰ ἀδειάσουμε σὲ ἄλλο ὄργανο (σχ. 4.2). Δηλαδή εἶναι βαθμολογημένα ἔτσι, ὥστε ἂν ἡ ἐφαπτομένη τοῦ κάτω μέρους τῆς ἐπιφάνειας τοῦ περιεχόμενου ὑγροῦ, συμπίπτει μὲ τὴ χαραγὴ π.χ. τῶν 90 ml, αὐτὸ σημαίνει ὅχι ὅτι περιέχονται μέσα στὸ ὄργανο 90 ml, ἀλλὰ ὅτι, ἂν ἀδειάσουμε τὸν κύλινδρο, θὰ ἐκρεύσουν 90 ml ὑγροῦ. Ἡ μέτρηση τοῦ ὄγκου μὲ τοὺς κύλινδρους δὲν εἶναι ἀπολύτως ἀκριβῆς, παρουσιάζει δὲ σφάλμα περίπου 1% τοῦ μετρούμενου ὄγκου. Σὲ πολλές περιπτώσεις, ὅπου ἡ ἀπόλυτη ἀκρίβεια δὲν εἶναι ἀπαραίτητη, ἡ χρῆση τους δίνει ἀποτελέσματα ἀπολύτως ἱκανοποιητικά. Ἐάν ὅμως ἀπαιτεῖται μεγαλύτερη ἀκρίβεια χρησιμοποιοῦνται τὰ σιφώνια (παράγρ. 4.4), ἢ οἱ προχοῖδες (παράγρ. 4.5).

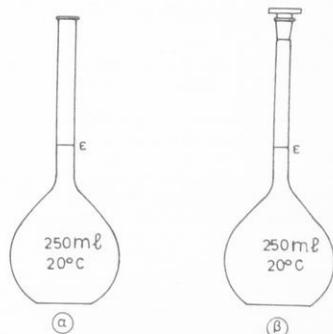
4.3 Ὀγκομετρικὲς φιάλες.

Μὲ τίς ὄγκομετρικὲς φιάλες μπορούμε νὰ μετρήσουμε τὸν ὄγκο ὑγρῶν μὲ μεγάλη ἀκρίβεια καὶ ἰδίως, ὅταν τηρήσουμε τίς γενικὲς ὁδηγίες καθαρότητος, θερμοκρασίας ὑγροῦ κλπ. (παράγρ. 4.1).



Σχ. 4.2.
Όγκομετρικός κύλινδρος
100 ml.

Τά όργανα αυτά υπάρχουν σε διάφορα μεγέθη, από 10 ml 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. Ή μεγάλη ακρίβεια της μετρήσεως φαίνεται και από τό ότι μία μόνο σταγόνα υγρού¹, εάν προστεθεί επί πλέον, προκαλεί φανερή ανύψωση της επιφάνειας του υγρού.



Σχ. 4.3α.

Όγκομετρικές φιάλες.

α) Χωρίς πώμα. β) Μέ πώμα σμυριδωμένο.



Σχ. 4.3β.

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

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

Επισημαίνεται ότι η παρούσα μελέτη αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση στην ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από το έργο. Η μελέτη αυτή είναι η πρώτη που πραγματοποιείται στο πλαίσιο του έργου και η οποία αφορά στην ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από το έργο.



Η μελέτη αυτή είναι η πρώτη που πραγματοποιείται στο πλαίσιο του έργου και η οποία αφορά στην ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από το έργο. Η μελέτη αυτή είναι η πρώτη που πραγματοποιείται στο πλαίσιο του έργου και η οποία αφορά στην ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από το έργο.



Η μελέτη αυτή είναι η πρώτη που πραγματοποιείται στο πλαίσιο του έργου και η οποία αφορά στην ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από το έργο. Η μελέτη αυτή είναι η πρώτη που πραγματοποιείται στο πλαίσιο του έργου και η οποία αφορά στην ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από το έργο.

Η μελέτη αυτή είναι η πρώτη που πραγματοποιείται στο πλαίσιο του έργου και η οποία αφορά στην ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από το έργο. Η μελέτη αυτή είναι η πρώτη που πραγματοποιείται στο πλαίσιο του έργου και η οποία αφορά στην ανάλυση των δεδομένων που συλλέχθηκαν από το έργο.

Επισημαίνεται ότι η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εργαζομένων της εταιρείας, οι οποίοι ανέλαβαν την καταγραφή των δεδομένων και την επεξεργασία τους. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που πραγματοποιείται στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας του συγγραφέα.

Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εργαζομένων της εταιρείας, οι οποίοι ανέλαβαν την καταγραφή των δεδομένων και την επεξεργασία τους. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που πραγματοποιείται στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας του συγγραφέα.

Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εργαζομένων της εταιρείας, οι οποίοι ανέλαβαν την καταγραφή των δεδομένων και την επεξεργασία τους. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που πραγματοποιείται στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας του συγγραφέα.

Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εργαζομένων της εταιρείας, οι οποίοι ανέλαβαν την καταγραφή των δεδομένων και την επεξεργασία τους. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που πραγματοποιείται στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας του συγγραφέα.

Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εργαζομένων της εταιρείας, οι οποίοι ανέλαβαν την καταγραφή των δεδομένων και την επεξεργασία τους. Η μελέτη αυτή αποτελεί μέρος της έρευνας που πραγματοποιείται στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας του συγγραφέα.

ὄγκος αὐτός καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἔνδειξη τῆς χαραγῆς, ἡ ὁποία συμπίπτει μὲ τὸ κάτω μέρος τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ὑγροῦ.

Συνήθως μὲ τὰ μεγαλύτερα σιφώνια τῆς κατηγορίας αὐτῆς μπορούμε νὰ μετρήσουμε μέχρι 10 ml, εἶναι δὲ ὑποδιαιρεμένα σὲ 0,10 ml (σχ. 4.4β). Ὑπάρχουν ἐπίσης σιφώνια συνολικοῦ ὄγκου 0,01 ml ὑποδιαιρεμένα σὲ μικρότερα κλάσματα ὄγκου.

4.5 Προχοῖδες.

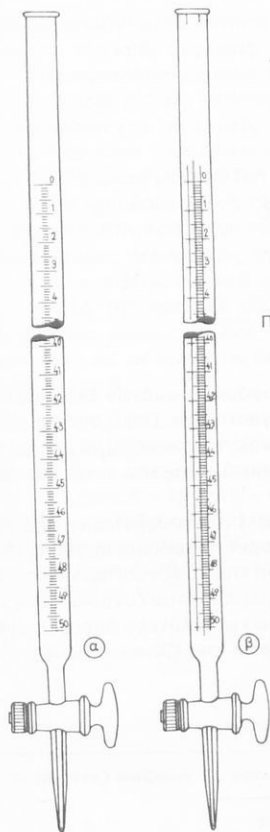
Οἱ προχοῖδες μπορεῖ νὰ θεωρηθοῦν σιφώνια ἀριθμημένα πού χωροῦν 25 ml ἢ συνηθέστερα 50 ml, μὲ εἰδικὴ στρόφιγγα στὸ κάτω ἄκρο [σχ. 4.5a(a)]. Μὲ τὴ στρόφιγγα μπορούμε νὰ διακόπτομε τὴν ἔκροή τοῦ ὑγροῦ καὶ νὰ μετράμε τὸν ὄγκο πού ἐκρέει μὲ ἀκρίβεια μιᾶς σταγόνας (ὄγκου περίπου 0,05 ml). Οἱ προχοῖδες χρησιμοποιοῦνται γιὰ νὰ καθορίσουμε τὸν ὄγκο ἑνὸς διαλύματος πού χρειάζεται γιὰ νὰ γίνῃ μιὰ ἀντίδραση.

Ὑπάρχει ἡ κατηγορία τῶν προχοῖδων «Schellbach» [σχ. 4.5a(β)] οἱ ὁποῖες ἔχουν στὸ πίσω μέρος ἄσπρη ταινία, πού στὸ μέσο τῆς καὶ καθ' ὄλο τὸ μήκος εἶναι κυανή. Μὲ τὸ φῶς πού προσπίπτει ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ὑγροῦ παίρνει τὴ μορφή τοῦ σχήματος 4.5β. Τὸ σημεῖο σ θεωρεῖται ὡς σημεῖο τῆς ἐπάνω ἐπιφάνειας τοῦ ὑγροῦ.

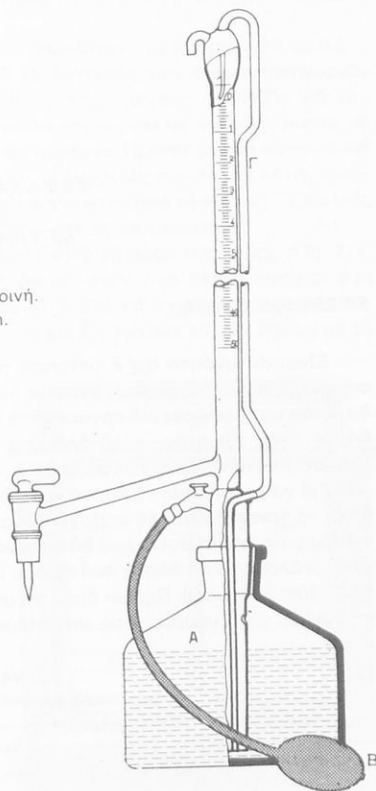
Γιὰ νὰ μετρήσουμε σωστά μὲ τίς προχοῖδες, πρέπει νὰ ἔχομε ὑπ' ὄψη μας καὶ ὅσα ἔχομε ἀναφέρει γιὰ τὰ ἄλλα ὄγκομετρικὰ ὄργανα.

Τέλος ὑπάρχουν καὶ προχοῖδες πού γεμίζουν αὐτομάτως καὶ εἶναι συνδεδεμένες μὲ, δοχεῖα 1 ἢ 2 L (σχ. 4.5γ). Στὰ δοχεῖα αὐτὰ ὑπάρχει τὸ διάλυμα, μὲ τὸ ὁποῖο αὐτομάτως γεμίζει ἡ προχοῖδα. Τὸ γέμισμα πραγματοποιεῖται μὲ συμπίεση τοῦ ἀέρα πού βρίσκεται πᾶνω ἀπὸ τὴν ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος στὸ δοχεῖο Α (σχ. 4.5γ), μὲσω τοῦ ἐλαστικοῦ ἀπίου Β.

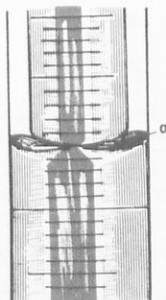
Ὅταν γεμίζουν οἱ προχοῖδες αὐτές, ἡ στάθμη τοῦ διαλύματος φθάνει πάντοτε ἀκριβῶς μέχρι τὸ μηδέν τῆς κλίμακας τῆς προχοῖδας· αὐτὸ γίνετα ἐπειδὴ τὸ διάλυμα πού εἰσάγεται ἐπὶ πλέον ἐπαναφέρεται μὲ τὸν πλευρικό σίφωνα Γ στὸ δοχεῖο Α.



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



Σχ. 4.5γ.
 Προχοίδα αυτόματης πλήρωσης.



Σχ. 4.5β.
 Προχοίδα 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 τό βάρος ενός σώματος. Αυτό άλλωστε θα γίνει αντιληπτό κατά την εκτέλεση των ασκήσεων στα επόμενα κεφάλαια.

Για να μετρήσουμε τό βάρος χρησιμοποιούμε ζυγαριές (ζυγούς). Πρέπει από την αρχή να τονισθεί ότι δέν υπάρχει ζυγαριά πού να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ή ίδια για όλες τις περιπτώσεις πού θα παρουσιασθούν σέ ένα χημικό εργαστήριο. Κι αυτό, γιατί ανάλογα μέ τό βάρος πού πρέπει να ζυγισθεί χρησιμοποιείται ζυγαριά ικανή να τό 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	Ίκανότητα ζυγίσματος		Ίκρίβεια ζυγίσματος σέ g
		άπό	έως	
1	Κοινή ζυγαριά	2 kg	5 kg	0.1 ώς 0.5
2	Ήμιαναλυτική (φαρμακευτική) ζυγαριά	100 g	200 g	0.003 ώς 0.2
3	Χημική ή αναλυτική ζυγαριά (μακροζυγός)	150 g	200 g	0.0001
4	Χημικός ήμικροζυγός	50 g	100 g	0.00001
5	Χημικός μικροζυγός	10 g	20 g	0.000001

5.2 Κατηγορίες ζυγαριών.

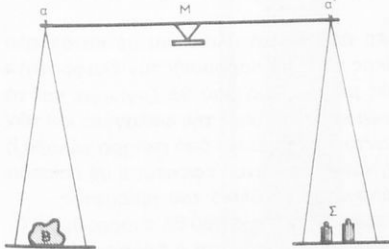
Τά βάρη, πού ζυγίζονται συνήθως στα χημικά εργαστήρια, κυμαίνονται από λίγα mg ώς λίγα kg. Στόν Πίνακα 5.1.1 αναφέρονται οί κατηγορίες ζυγαριών πού

χρησιμοποιούνται, τό μέγιστο βάρος πού μπορεί νά ζυγίσει κάθε κατηγορία καί ή άκρίβεια τής κάθε ζυγαριάς.

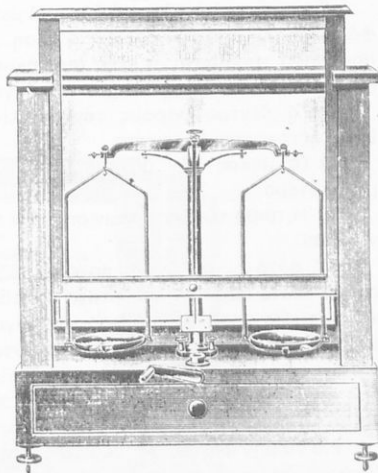
Στά περισσότερα χημικά έργαστήρια είναι άπαραίτητο νά υπάρχει μιά τουλάχιστον ζυγαριά άπ' τής κατηγορίες 1, 2 καί 3. Οι ζυγαριές τών άλλων κατηγοριών χρησιμοποιούνται σέ ειδικές περιπτώσεις καί άπαιτούν μεγάλη φροντίδα γιά τήν καλή λειτουργία τους, ιδίως οί μικροζυγοί, οί όποίοι πρέπει νά τοποθετούνται σέ ειδικές αίθουσες μέ σταθερή θερμοκρασία καί ύγρασία. Πρέπει άκόμα νά τονισθεΐ ότι, έκτός άπό όρισμένους τύπους μικροζυγών, οί ζυγαριές τών άλλων κατηγοριών βασίζονται στήν έφαρμογή του μοχλού πού είναι γνωστός άπό τή Φυσική. Έτσι στίς περισσότερες περιπτώσεις έφαρμόζεται ή έξής σχέση ισορροπίας:

"Έστω ράβδος αα' πού μπορεί νά αιώρεται κατά τό μέσο της Μ (σχ. 5.2). Στίς δύο άκρες τής κρεμάμε άπό ένα ίσοβαρή δίσκο· στόν ένα δίσκο ύπάρχει ένα άντικείμενο βάρους Β, ένω, στόν άλλο σταθμά Σ. Γιά νά ισορροπήσει ή ράβδος (φάλαγγα) αα' σέ όριζόντια θέση, πρέπει τά σταθμά Σ νά έχουν τό ίδιο βάρος μέ τό άντικείμενο Β.

Σημείωση. Ούσιαστικά μέ τόν τρόπο αυτόν προσδιορίζεται ή μάζα Μ του σώματος Β. Γιατί άπό τής σχέσεις $B = Mg$ καί $\Sigma = mg$ (όπου m ή μάζα τών σταθμών καί g ή επιτάχυνση τής βαρύτητας) προκύπτει ότι $M = m$, όποτε γιά τήν περίπτωση αυτή τό βάρος καί ή μάζα εκφράζονται μέ τόν ίδιο αριθμό.



Σχ. 5.2.



Σχ. 5.3.

Συνηθισμένη φαρμακευτική ζυγαριά.

5.3 Ήμιαναλυτική (φαρμακευτική) ζυγαριά.

Ή ζυγαριά αυτή χρησιμοποιείται όταν ή άκρίβεια του ζυγίσματος δέν χρειάζεται νά είναι μεγαλύτερη άπό 0.001 g πού είναι άρκετή γιά πολλές έργασίες.

Χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι φαρμακευτικών ζυγαριών άπό τούς πιό άπλους μέ δύο δίσκους (σχ. 5.3), μέχρι τούς πιό σύνθετους. Αυτόι οί σύνθετοι δέν έχουν μεγαλύτερη άκρίβεια, αλλά πλεονεκτούν στό ότι τό ζύγισμα είναι πιό εύκολο, γιατί γίνεται χωρίς σταθμά καί ή ένδειξη του βάρους διαβάζεται πάνω σέ μικρή

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

Οι όροι πού είναι απαραίτητοι για να επιτύχουμε 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 ζυγίσουμε σώματα βάρους μέχρι 150-200 g με προσέγγιση 1/10 mg (0,0001 g). Η λειτουργία της βασίζεται στην άρχη 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 ή φάλαγγα της από την οριζόντια θέση, ακόμη κι αν τοποθετήσουμε 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.

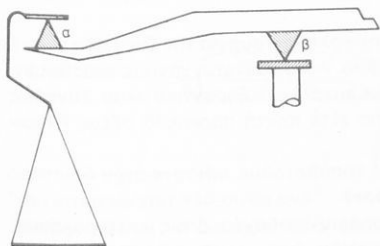
4) Η τριβή των διαφόρων σημείων εξαρτήσεως να είναι η πιό μικρή που μπορεί να γίνει.

Γι' αυτό οι φάλαγγες κατασκευάζονται από ειδικό υλικό και με κατάλληλο σχήμα, ώστε παρά τη λεπτότητα και το μήκος τους να παρουσιάζουν ελαφρότητα και άκαμψία κατά τη φόρτιση της ζυγαριάς με το σώμα που θα ζυγίσουμε και τα σταθμά. Έξ 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 άχάτη τριγωνικής τομής. Η όξεια άκμή κάθε πρίσματος εφάπτεται σε επίπεδη και έντελως λεία επιφάνεια από υλικό ανάλογο με το υλικό του πρίσματος.

Για να μην φθειρόνται οι άκμές των πρισμάτων, πράγμα που θα απορρυθμιζε 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 ζυγίσουμε, 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, όποτε διακόπτεται η επαφή των άκμών των πρισμάτων α,β,γ με τις επίπεδες επιφάνειες περιστροφής τους.

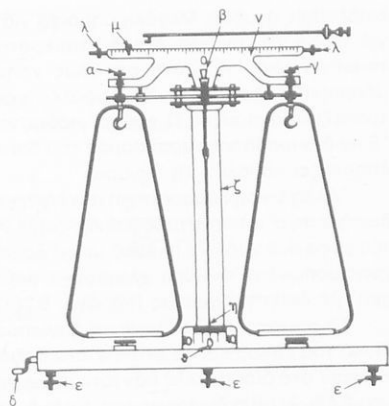
Για να προστατεύεται ολοκληρη η ζυγαριά από ύγρασία, ρεύμα αέρα κατά το ζύγισμα και τις μεταβολές της θερμοκρασίας, είναι τοποθετημένη μέσα γυάλινο πλαίσιο με θυρίδες (σχ. 5.4γ).

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



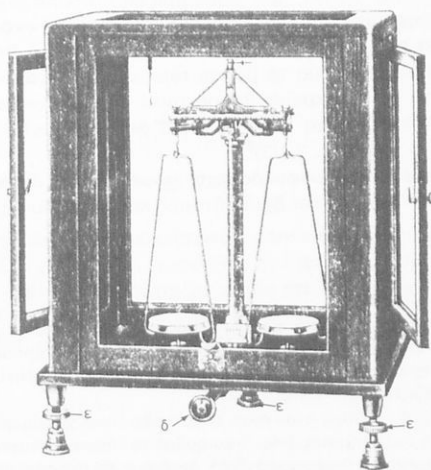
Σχ. 5.4α.

Σχηματική παράσταση άναρτήσεως φάλαγγας αναλυτικής ζυγαριάς.



Σχ. 5.4β.

Μηχανισμός συνηθισμένης αναλυτικής ζυγαριάς.



Σχ. 5.4γ.

Συνηθισμένος άπλός αναλυτικός ζυγός.

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

Ή ζυγαριά τοποθετείται πάνω σε σταθερή όριζόντια έπιφάνεια, συνήθως σε ιδιαίτερη μικρή αίθουσα. δίπλα στο κυρίως χημικό εργαστήριο, χωρίς ύγρασία και

επιβλαβείς ατμούς. Μεγάλη σημασία για την καλή λειτουργία της ζυγαριάς δηλαδή για τό σωστό ζύγισμα, έχει ή σταθερότητα της επιφάνειας πάνω στην οποία είναι τοποθετημένη. Γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται έντοιχισμένες πλάκες από μάρμαρο ή φορμαϊκά. Ό ασφαλέστερος όμως τρόπος είναι ή χρησιμοποίηση τραπεζιών σχήματος Π πού τά πόδια τους στηρίζονται μέσα σε δοχεία με άμμο. Έτσι όποιοσδήποτε κραδασμός του δαπέδου σβήνει (δέν μεταδίδεται) καί έτσι δέν επηρεάζει καθόλου τή ζυγαριά.

Άλλη επίσης άπαραίτητη συνθήκη για την καλή λειτουργία της ζυγαριάς είναι ή διατήρηση σ' αυτήν άτμόσφαιρας χωρίς ύγρασία. Αυτό τό επιτυγχάνομε τοποθετώντας μέσα στό γυάλινο πλαίσιο μικρά δοχεία μέ κατάλληλο ξηραντικό μέσο. Συνήθως χρησιμοποιείται άνυδρο χλωριούχο άσβέστιο είτε πηκτή πυριτικού όξέος (silica-gel)¹ μέ δείκτη ύγρασίας [παράγρ. 8.3(a)].

Τά σώματα, πού θέλομε νά ζυγίσομε τά τοποθετούμε **πάντοτε** στόν άριστερό δίσκο του ζυγού καί τά σταθμά στό δεξιό. **Ποτέ** ένα σώμα δέν τοποθετείται κατ' ευθείαν στό δίσκο, αλλά πάντοτε πάνω σε κάποιον ύποδοχέα, όπως γυαλί ρολογιού (σχ. 2.1ζ), λεμβίο ζυγίσεως (σχ. 5.4δ) ή καί φιαλίδιο ζυγίσεως (σχ. 2.1ιβ). Άκόμη ως ύποδοχείς σωμάτων για ζύγισμα χρησιμοποιούνται ειδικά ελαφρά κυκλικά τεμάχια είτε από πλαστική ύλη, είτε από ειδικό άδιάβροχο χαρτί.

Οί ύποδοχείς αυτοί ζυγίζονται πρώτα άδειοι καί κατόπιν μαζί μέ τό σώμα ύστερα αφαιρούμε τό βάρος του ύποδοχέα καί βρίσκομε τό ακριβές βάρος του σώματος.

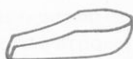
Είναι όμως άπαραίτητο τά σώματα, πού θά ζυγισθούν νά είναι άπολύτως ξηρά, γιατί διαφορετικά λόγω της ξηρής άτμόσφαιρας του ζυγού, θά χάνουν συνεχώς τήν ύγρασία τους, μέ άποτέλεσμα τό βάρος τους συνεχώς νά ελαττώνεται καί νά μñ μπορούμε νά βρούμε τό ακριβές βάρος τους. Γι' αυτό σώματα μέ ύγρασία (ή καί ύγρά) ζυγίζονται άπαραίτητα μέσα σε ξηρά φιαλίδια ζυγίσεως κλεισμένα πού τά έχομε ζυγίσει από πρίν (σχ. 2.1ιβ)².

Ή ζυγαριά πρέπει νά προφυλάσσεται έπιμελώς από άπότομες κρούσεις καί νά χρησιμοποιείται μέ ήρεμες καί όχι άπότομες κινήσεις, για νά μñ άπορρυθμίζεται.

1. "Όταν τό χλωριούχο άσβέστιο μέ τήν άπορρόφηση ύγρασίας διαρρεύσει, πρέπει νά άντικατασταθεί. Έπίσης, όταν ό κυανός δείκτης ύγρασίας (δñ χρησιμοποιείται τό Silica-gel) γίνει ρόδινο (σημείο κορεσμού του ύλικού μέ ύγρασία), πρέπει νά άναγεννηθεί, όπως περιγράφεται στην παράγρ. 8.3(a).

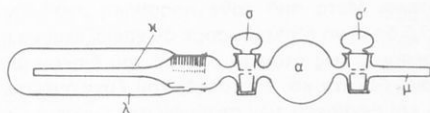
2. Ειδικότερα για ύγρά καί ιδίως όταν αυτά είναι δαβρωτικά, χρησιμοποιούνται ειδικές μικρές συσκευές, όπως ή του σχήματος 5.4ε. Άφαιρούμε τόν προστατευτικό σωλήνα λ, βυθίζομε τό άκρο κ της συσκευής στό διαβρωτικό ύγρό, άνοίγομε τίς στρόφιγγες σσ', όποτε άναρροφάται διά του μ στην κεντρική κοιλότητα α ποσότητα από τό ύγρό πού θά ζυγίσομε. Ή άναρρόφηση επιτυγχάνεται μέ τήν προσαρμογή στό κ ελαστικού άπιου. Κλείνομε τίς στρόφιγγες σσ', αφαιρούμε τό ελαστικό άπιο, προσαρμόζομε τόν προστατευτικό σωλήνα λ καί ζυγίζομε τή συσκευή μαζί μέ τό ύγρό.

Κατόπιν αφαιρούμε τό σωλήνα λ, φέρομε τή συσκευή πάνω από ένα ποτήρι ζέσεως, άνοίγομε τίς στρόφιγγες σσ', όποτε έκρέει από τό κ τό ύγρό πού άναρροφήθηκε. Κλείνομε πάλι τίς στρόφιγγες σσ', προσαρμόζομε τό σωλήνα λ καί ζυγίζομε ξανά τή συσκευή. Ή διαφορά των δύο ζυγίσεων ίσοται μέ τό βάρος του ύγρου.



Σχ. 5.4δ.

Λεμβίο ζυγίσωσης από γυαλί ή πορσελάνη.



Σχ. 5.4ε.

Ήπισης πρέπει νά διατηρείται απόλυτα καθαρή.

Πρίν από κάθε ζύγισμα γίνεται έλεγχος τής ισορροπίας του όλου συστήματος του ζυγού¹ ως εξής: Έλευθερώνομε τό κινητό σύστημά του μέ τό μοχλό δ (σχ. 5.4β καί 5.4γ) καί αφήνομε τή φάλαγγα νά αιώρείται. Κατά τήν αιώρηση τής φάλαγγας, παρακολουθοῦμε τήν ταλάντωση του δείκτη η, ό οποίος είναι σταθερά συνδεμένος μέ τή φάλαγγα καί κινείται μπροστά από τήν κλίμακα θ, ή όποία στή μέση της έχει τό 0 καί δεξιά κι άριστερά από 10 ύποδιαίρέσεις (σχ. 5.4στ). Ό ζυγός βρίσκεται σέ ισορροπία όταν ή φάλαγγα καί ό δείκτης έκτελοῦν κίνηση πού σβήνει όμαλά. Για νά



Σχ. 5.4στ.

βεβαιωθοῦμε παρατηροῦμε τρεῖς διαδοχικές άποκλίσεις του δείκτη πάνω στην κλίμακα θ (σχ. 5.4β). Για νά υπάρχει ισορροπία, πρέπει τό ήμίáθροισμα τής 1ης καί 3ης άποκλίσεως του δείκτη νά ισοῦται μέ τή 2η άπόκλιση· π.χ. άν οι διαδοχικές άποκλίσεις είναι 7, 6 καί 5 ή 7, 6 1/2 καί 6 θά είναι:

Γιά τό 1ο παράδειγμα τό ήμίáθροισμα τής 1ης καί 3ης άποκλίσεως:

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

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

Ήν όμως κατά τόν έλεγχο δέν διαπιστωθεῖ ισορροπία, σημαίνει ότι πρὸς τήν

1. Πρέπει νά τονισθεῖ ότι τόσο ό έλεγχος τής ισορροπίας του ζυγού όσο καί τό ζύγισμα πρέπει νά πραγματοποιηθοῦν μέ τό γυάλινο πλαίσιο τους τελείως κλειστό, γιατί καί τό ελάχιστο ρεύμα άέρα επηρεάζει πάρα πολύ τήν ισορροπία του.

πλευρά της μικρότερης απόκλισης τό σύστημα είναι βαρύτερο από τό σύστημα τής άλλης πλευράς. Τότε μέ κατάλληλη μικρή περιστροφή ενός κοχλία λ άπ' αυτούς πού βρίσκονται στή φάλαγγα (σχ. 5.4β), προστίθεται ή αφαιρείται βάρος καθώς ό κοχλιάς μετατοπίζεται πρós τή μία πλευρά τής φάλαγγας, έως ότου επιτευχθεί ή ισορροπία.

Μετά τόν έλεγχο τής ισορροπίας τοποθετούμε τό σώμα πού θέλομε νά ζυγίσουμε στόν άριστερό δίσκο καί τά σταθμά στό δεξιό διαδοχικά από τό μεγαλύτερο πρós τό μικρότερο. Μετά από κάθε προσθήκη σταθμών ελευθερώνομε τή φάλαγγα μέ τό μοχλό δ γιά νά εξακριβώσουμε άν χρειάζεται νά προσθέσομε κι άλλα σταθμά ή νά αφαιρέσομε, έως ότου τά σταθμά του δίσκου άντιστοιχούν πρós τό βάρος (σέ γραμμάρια, δέκατα καί έκατοστά) του ζυγιζόμενου σώματος¹.

Ή τοποθέτηση καί άφαίρεση τών σταθμών στή ζυγαριά γίνεται πάντοτε μέ τή λαβίδα πού περιέχει κάθε κουτί σταθμών, ως επίσης μέ ειδική λαβίδα τών άντικειμένων πού είναι γιά ζύγισμα.

Μέ τόν τρόπο αυτό καθορίζεται ότι τό βάρος του σώματος είναι βαρύτερο από τά σταθμά του δίσκου, όχι όμως περισσότερο από 0,01 g γιατί διαφορετικά θά τοποθετούσαμε καί άλλα σταθμά.

Γιά νά βρούμε τό άκριβές βάρος του σώματος χρησιμοποιούμε κατόπιν τόν *ίππéα* μ (σχ. 5.4β) πού άποτελείται από σύρμα πλατινας βάρους άκριβώς 0,01 g. Ό ίππέας μπορεί μέ τό μοχλό ν νά μετακινηθεί καί νά τοποθετηθεί σέ όποιοδήποτε σημείο τής φάλαγγας. Έτσι, άν τοποθετηθεί σέ σημείο άκριβώς πάνω από τό σημείο στηρίξεως του πρίσματος γ, προστίθεται στά σταθμά βάρος άκριβώς 0,01 g, ενώ άν τοποθετηθεί στό μέσο τής μεταξύ β καί γ άποστάσεως, προστίθεται στά σταθμά τό 1/2 του προηγούμενου βάρους, δηλαδή 0,0050 g κ.ο.κ.

Μετακινούμε λοιπόν τόν ίππέα πάνω στή φάλαγγα, μέχρις ότου ό ζυγός ισορροπήσει (έλεγχος μέ τics απόκλισεις του δείκτη). Τό άκριβές βάρος, τό όποιο τότε προστίθεται στά σταθμά μέ τόν ίππέα, βρίσκεται εύκολα από τή θέση του πάνω στή φάλαγγα, δεδομένου ότι ή φάλαγγα είναι ύποδιαιρεμένη μεταξύ β καί γ (σχ. 5.4β) σέ 100 ίσα μέρη, ώστε άν π.χ. ό ίππέας βρίσκεται στήν εικονιζόμενη θέση (σχ. 5.4ζ), τότε σύμφωνα μέ όσα είπαμε πρέπει νά προστεθοϋν σταθμά του δίσκου 0.0036 g.

1. Τό ζύγισμα διευκολύνεται πάρα πολύ όταν τό σώμα ζυγισθεί ιδιαίτερα σέ φαρμακευτικό ζυγό (όπου τό ζύγισμα μέ άκρίβεια έκατοστοϋ του γραμμαρίου γίνεται γρήγορα καί έτσι τοποθετούμε τά άντίστοιχα σταθμά κατευθείαν στόν αναλυτικό ζυγό.

Πρέπει νά σημειωθεί ότι ή τοποθέτηση σταθμών του ίδιου βάρους περισσότερων από ένα (π.χ. 2 τεμάχια τών 10 g) στόν ίδιο δίσκο πρέπει νά γίνει μέ *καθορισμένη σειρά* καί μέ τήν ίδια σειρά νά ξανατοποθετούνται στήν ίδια τό καθένα θέση του κουτιού. Έτσι άποφεύγονται σφάλματα κατά τό ζύγισμα ενός άντικειμένου σέ δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους, όταν χρησιμοποιηθοϋν τήν πρώτη φορά τό ένα από τά 2 όμοια σταθμά καί τήν άλλη φορά τό άλλο, γιατί μπορεί αυτά τά 2 νά παρουσιάσουν μικρή διαφορά βάρους μεταξύ τους. "Αν όμως χρησιμοποιηθεί καί τics δύο φορές τό ίδιο σταθμό τό σφάλμα άναιρείται, γιατί τελικά ενδιαφέρει σχεδόν πάντοτε όχι τό βάρος του σώματος, έστω ενός χωνευτηρίου κενού, πού θά καθορισθεί μέ τό πρώτο ζύγισμα, αλλά τής ούσίας, πού θά τοποθετηθεί μέσα στό χωνευτήριο καί θά ύπολογισθεί από τή διαφορά του πρώτου ζυγίσματος από τό δεύτερο του ίδιου χωνευτηρίου μαζί μέ τήν ούσία πού θά περιέχει.

Έτσι τό άκριβές βάρος τοϋ σώματος αύτοϋ θά τό βροϋμε άν προσθέσομε τό 0,0036 στό σταθμά τοϋ δίσκοϋ¹.

Π.χ. άν γιά τήν ίσορροπία άπαιτοϋνται τά εξής σταθμά:

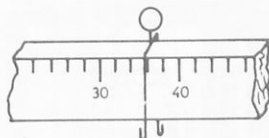
1 τών 10 g	άντίστοιχου	βάρους	10.00 g
1 τών 2 g	»	»	2.00 g
1 τών 1 g	»	»	1.00 g
1 τών 0,50 g	»	»	0.50 g
2 τών 0,20 g	»	»	0.40 g
1 τών 0,05 g	»	»	0.05 g
1 τών 0,01 g	»	»	0.01 g

Καί ό ίππέας είναι τοποθετημένος

όπως στό σχήμα 5.4ζ μέ άντίστοιχο βάρος 0.0036 g

τότε τό σώμα θά έχει βάρος

τό άθροισμά τους, δηλαδή: 13.9636 g



Σχ. 5.4ζ.

β) Βελτιωμένοι τύποι αναλυτικών ζυγών.

Έπειδή γιά τήν επίτευξη ίσορροπίας τής ζυγαριάς χρειάζεται κάποιος χρόνος σέ κάθε ζύγισμα, (3' ώς 4' άπασχόληση ενός πειραμαμένου), οί διάφοροι κατασκευαστές ζυγών επιδιώκουν μέ διάφορες τροποποιήσεις ή καί συμπληρώσεις τοϋ βασικοϋ αναλυτικοϋ ζυγοϋ, νά συντομεϋσουν όσο γίνεται περισσότερο τό χρόνο τοϋ ζυγίσματος. Βέβαια έτσι επιβαρϋνεται ή τιμή τών ζυγών, ή άκρίβειά τους όμως (0.0001 g) παραμένει ή ίδια.

Παρακάτω αναφέρονται τύποι ζυγών μέ τίς κυριότερες βελτιώσεις.

Ζυγοί μέ συστήματα άποσβέσεως ταλαντώσεων.

Οί ζυγοί αύτοί έχουν σέ κάθε άκρο τής φάλαγγας, πάνω από τοϋς δίσκους, άναρτημένους ελαφροϋς κενούς μεταλλικοϋς κύλινδρους, χωρίς τήν κάτω βάση. Κάθε κύλινδρος βυθίζεται σέ άλλο κύλινδρο μέ λίγο μεγαλύτερη διάμετρο, πού είναι άνοικτός μόνο στήν επάνω βάση καί προσαρμοσμένος σταθερά στό κατακόρυφο στήριγμα τής φάλαγγας (σχ. 5.4η).

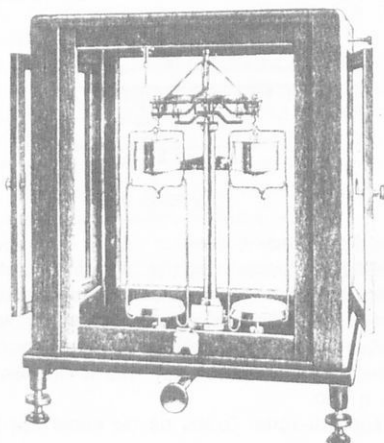
Όταν ελευθερωθεί ή φάλαγγα καί αιώρεται, κάθε άναρτημένος κύλινδρος

1. Γιά νά άποφύγομε τό σφάλμα, υπολογίζομε τό βάρος τών σταθμών τοϋ δίσκοϋ δύο φορές μέ διαφορετικό τρόπο κάθε φορά: Πρώτα τό υπολογίζομε από τά σταθμά πού λείπουν από τό κουτί τους (συνήθως, κάτω από τή θέση κάθε σταθμοϋ στό κουτί άναγράφεται τό βάρος του, όπως άναγράφεται καί πάνω σέ κάθε σταθμό). Τό άποτέλεσμα τό γράφομε στό σχετικό τετράδιο ζυγίσεων. Μετράμε κατόπιν τά σταθμά τοϋ δίσκοϋ καί ελέγχομε άν τά δύο άποτελέσματα είναι ίδια.

όλισθαίνει¹ μέσα στον σταθερό, χωρίς νά εφάπτονται, όποτε λόγω τής αντίστασως του άέρα στην όλισθηση αυτή, παύει ή ταλάντωση τής φάλαγγας.

Στους ζυγούς αυτούς δέν χρησιμοποιείται ήππέας, γιατί, όταν τοποθετηθούν όλα τά σταθμά πού χρειάζονται, ή φάλαγγα άποκλίνει από τήν όριζόντια θέση· ή άπόκλιση δέ αυτή είναι άνάλογη μέ τή διαφορά του βάρους μεταξύ των σταθμών καί του σώματος. Ό δείκτης, ό όποίος είναι συνδεμένος σταθερά μέ τή φάλαγγα, άποκλίνει καί αυτός πάνω στή βαθμολογημένη κλίμακα κατά τήν ίδια γωνία πού άποκλίνει καί ή φάλαγγα, άνάλογη δηλαδή προς τή διαφορά βάρους μεταξύ των σταθμών καί του σώματος.

Τή διαφορά αυτή τή διαβάζομε από τή θέση του δείκτη πάνω στην κλίμακα μέ φακό πού έχει προσαρμοσθεί κατάλληλα. Μέ τήν κλίμακα αυτή μπορεί νά ζυγισθεί μέγιστο βάρος 0.0100 g, κι έτσι καλύπτονται όλες οι σχετικές ύποδιαιρέσεις, όπως στην περίπτωση του ήππέα.



Σχ. 5.4η.

Ζυγός μέ σύστημα άποσβέσως ταλαντώσεων.

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

Ζυγοί ήμιαυτόματης φορτίσεως.

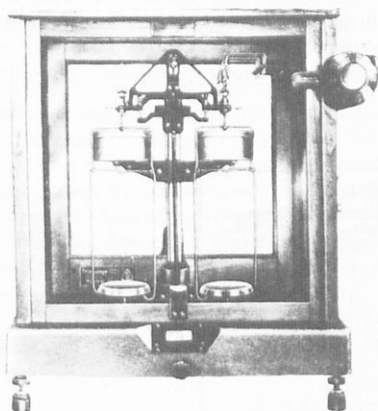
Μία άλλη βελτίωση είναι ή αυτόματη τοποθέτηση καί άφαίρεση των σταθμών πού ζυγίζουν λιγότερο από 1 γραμμάριο.

Τά σταθμά αυτά, μέ μορφή συρματινών δακτυλίων, είναι άναρτημένα σε κατάλληλους μοχλούς πάνω από τό άκρο τής δεξιής φάλαγγας τής ζυγαριάς. Οι μοχλοί αυτοί καταλήγουν στο άπ' έξω δεξιό μέρος του γυάλινου προστατευτικού

1. Ό ένας βυθίζεται μέσα, ενώ ό άλλος άνεβαίνει.

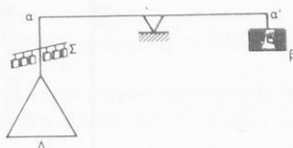
πλαisiού· από εκεί μπορούμε στρέφοντάς τους κατάλληλα νά προσθέτομε (ή νά αφαιρούμε) τά σταθμά αυτά πάνω σέ στέλεχος προσαρμοσμένο άκριβώς στό άκρο τής φάλαγγας (σχ. 5.4θ).

Τά άλλα σταθμά πού ζυγίζουν άκέραια γραμμάρια τοποθετοῦνται καί αφαιροῦνται μέ τό χέρι.



Σχ. 5.4θ.

Ζυγός ήμιαυτόματης φορτίσεως.



Σχ. 5.4ι.

Αυτόματοι ζυγοί μέ ένα δίσκο.

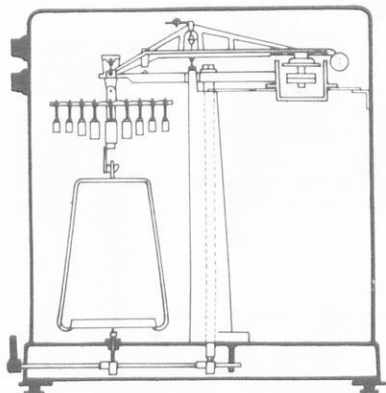
Στίς ζυγαριές αυτές τό ζύγισμα γίνεται πιό γρήγορα αλλά είναι άκριβότερες από τίς άλλες. 'Η βασική άρχή λειτουργίας τους φαίνεται στό σχήμα 5.4ι. 'Από τό ένα άκρο τής φάλαγγας aa' είναι άναρτημένος ό δίσκος Δ καί πάνω άπ' αυτόν σέ ειδικό όριζόντιο στέλεχος $\delta\lambda\alpha$ τά σταθμά Σ πού χρησιμοποιοῦνται συνήθως στούς αναλυτικούς ζυγούς. 'Από τό άλλο άκρο a' είναι άναρτημένο κυλινδρικό βάρος B , τό όποιο ίσορροπεί τό δίσκο Δ , μαζύ μέ τά άναρτημένα σταθμά Σ . Τό βάρος B είναι δυνατόν νά όλισθαίνει μέσα σέ κοίλο κύλινδρο β , γιά τήν απόσβεση τών αιωρήσεων.

"Αν στό δίσκο Δ τοποθετηθεί τό σῶμα πού θέλομε νά ζυγίσουμε, τότε γιά νά επανέλθει ή ίσορροπία του ζυγοῦ, πρέπει νά αφαιρεθοῦν άπό τά άναρτημένα σταθμά τόσα όσο είναι τό βάρος του σῶματος. Αυτό επιτυγχάνεται μέ κατάλληλους μοχλούς, πού μπορούμε νά τοῦς χειριζόμαστε μέ κουμπιά τοποθετημένα στό μπροστινό μέρος του προστατευτικοῦ πλαισιού του ζυγοῦ όπου σημειώνονται τά σταθμά πού αφαιρούμε γιά νά ίσορροπήσει ή φάλαγγα $κ'$ ἔτσι ὑπολογίζομε τό βάρος του σῶματος. Τομή ενός αυτόματου αναλυτικοῦ ζυγοῦ φαίνεται στό σχήμα 5.4ια.

Δέν αναφέρομε ἐδῶ συγκεκριμένες λεπτομέρειες ὡς πρὸς τήν άκριβή θέση τών μοχλῶν χειρισμοῦ, τών κοχλιῶν επαναφορᾶς τής ίσορροπίας του ζυγοῦ ἄν διαταραχθεί κλπ., γιαντί ὅλα αυτά διαφέρουν ὡς πρὸς τή θέση τόσο σέ ζυγούς

διαφόρων έργοστασιών κατασκευής όσο και σέ διάφορους τύπους του ίδιου έργοστασίου. Πάντως κάθε ζυγός συνοδεύεται με σχετικές οδηγίες χρήσεως ως προς τις λεπτομέρειες αυτές¹.

Πρέπει όμως και πάλι νά τονισθεί ότι όλες οι συνθήκες και οι άλλες προφυλάξεις, που αναγράφονται λεπτομερώς στην παράγραφο 5.4(a), όπως ή άποφυγή κραδασμών, ό έλεγχος της ισορροπίας του ζυγού πριν από κάθε ζύγισμα, ή διατήρηση ξηρής άτμόσφαιρας μέσα στό προστατευτικό πλαίσιο των ζυγών κλπ., είναι άπαραίτητο νά τηρούνται με μεγάλη σχολαστικότητα για όλους γενικώς τούς τύπους των ζυγών. Κι αυτό γιατί ή διαφορά μεταξύ του κλασσικού αναλυτικού ζυγού και των διαφόρων βελτιωμένων τύπων βρίσκεται μόνο στην τοποθέτηση και την άφαιρηση των σταθμών.



Σχ. 5.4ια.

Τομή αυτόματου ζυγού με ένα δίσκο.

5.5 Άσκήσεις Ζυγίσεως.

Γιά νά έξοικειωθούν οι άσκούμενοι με τή χρήση του ζυγού, πρέπει νά ζυγισθούν διαδοχικά 8 ώς 10 χημικά όργανα² άπό αυτά που χρησιμοποιούνται συνήθως για ζύγισμα όπως είναι γυαλιά ρολογιού με διάμετρο μέ διάμετρο όχι μεγαλύτερη από τή διάμετρο του δίσκου του ζυγού, φιαλίδια ζυγίσεως, χωνευτήρια πορσελάνης με και χωρίς πώμα, μικρά κρυσταλλωτήρια, ποτήρια ζέσεως κλπ.

Τά όργανα αυτά πριν από τό ζύγισμα πρέπει νά είναι άπολύτως καθαρά, ώστε νά μήν έπικαθίσουν κατά τό ζύγισμα άκαθαρσίες στό δίσκο του ζυγού, οι όποιες θά αλλάξουν και τήν

1. Νεώτερες αυτόματες ζυγαριές έχουν και άλλες εύκολίες κατά τό ζύγισμα όπως π.χ. κατευθείαν άνάγνωση στό ζυγό του καθαρού βάρους του ζυγισζόμενου σώματος (άφου αφαιρέσουμε τό βάρος του σκεύους μέσα στό όποιο βρίσκεται τό προς ζύγιση σώμα).
2. Ό αριθμός αυτός είναι άπαραίτητος για κλασσικό αναλυτικό ζυγό. Για ζυγούς βελτιωμένου τύπου μπορεί νά περιορισθεί σε 4 έως 5.

ισορροπία του, ακόμη δέ πρέπει να είναι και ξηρά. Γι' αυτό όταν πλυθούν με άποσταγμένο νερό (παράγρ. 2.4) πρέπει να τοποθετηθούν σε **पुरιατήριο** (παράγρ. 8.2) επί 1 ως 1 ½ ώρα και σε θερμοκρασία 105°C ως 110°C και ύστερα τουλάχιστον επί 30' για να ψυχθούν² μέσα σε ξηραντήρια (παράγρ. 8.3).

Κάθε άσκοπος πρέπει να τηρεί ιδιαίτερο τετράδιο, μικρού σχετικά σχήματος, όπου θα αναγράφονται τα άποτελέσματα 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. Στά αέρια όμως, δέν πρέπει να συγχέεται η πυκνότητά τους με το ειδικό βάρος τους, γιατί η σύγκριση του βάρους τους γίνεται προς το βάρος ίσου όγκου άερα.

Από αυτά είναι φανερό ότι, αν ο όγκος ενός σώματος, υγρού ή στερεού, που έχει βάρος Bg (γραμμάρια), είναι Vcm³, το ειδικό του βάρος ε.β. θά είναι:

$$\text{ε.β} = \frac{B}{V} \quad (\text{σε g/cm}^3) \quad [\text{σχέση (1)}]$$

Όπως δέ το βάρος νερού ίσου όγκου προς το άνωτέρω σώμα, ήτοι Vcm³, είναι Vg, είναι δυνατό να υπολογίσουμε το ε.β. του σώματος αυτού, με την ίδια σχέση (1), όπου αντί του όγκου V θά βάλομε το βάρος ίσου προς αυτόν όγκου νερού³.

Τό ε.β. των υγρών κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 2 g/cm³, ενώ των στερεών μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο⁴.

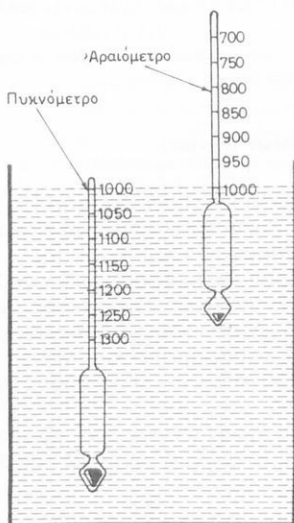
5.7 Προσδιορισμός ειδικού βάρους υγρών.

α) Μέ άραιόμετρα - πυκνόμετρα.

Τά όργανα αυτά άποτελούνται από στενό νυάλινο σωλήνα, που στό κάτω μέρος

1. Τά οκεύη από πορσελάνη αντί να τοποθετηθούν στό **पुरιατήριο** μπορεί να πυρωθούν κατ' ευθείαν σε φλόγα λύχνου (όξειδωτική) περίπου επί 10' και μετά να τοποθετηθούν στόν ξηραντήρα για να ψυχθούν επί 35' ως 40'.
2. Τό ζύγισμα, έστω και λίγο μόνο θερμών άντικειμένων, παρέχει άποτελέσματα έσφαλμένα (έλαφρότερα).
3. Λαμβάνετα νερό θερμοκρασίας 4° C, στην όποία έχει τή μεγαλύτερη πυκνότητα.
4. Άπό τά υγρά μόνο ο ύδράργυρος έχει ε.β. 13,6 g/cm³ ενώ από τά στερεά, σε όρισμένα μέταλλα υπερβαίνει τά 20 g/cm³.

φέρει διόγκωση που καταλήγει σε έρμα (σχ. 5.7α), ώστε όταν τὰ βυθίζομε σέ υγρό νά παραμένουν κατακόρυφα.



Σχ. 5.7α.

Πυκνόμετρο - Αραιόμετρο.

Τό ὄργανο, όταν τό ἀφήσομε σέ υγρό, θά βυθισθεῖ μέχρι τό σημεῖο ὅπου τό βάρος τοῦ υγροῦ πού ἐκτοπίζει θά ἰσορροπήσει τό βάρος τοῦ ὄργανου, ὥστε μέσα σέ υγρό μέ μικρότερο ε.β. θά βυθισθεῖ περισσότερο. Ἐτσι στό λεπτό στέλεχος τοῦ ὄργανου πού εἶναι βαθμολογημένο καθ' ὅλο τό μήκος του, μπορούμε νά διαβάσομε κατ'εὐθείαν τό ε.β. τοῦ υγροῦ στήν ἔνδειξη τοῦ σημείου μέχρι τοῦ ὁποίου εἶναι βυθισμένο.

Γιά μεγαλύτερη ἀκρίβεια ἀντί ἑνός ὄργανου μέ πολύ μεγάλο στέλεχος, ὑπάρχει στό ἐμπόριο σειρά ὀργάνων (σχ. 5.7β) κάθε ἓνα ἀπό τά ὁποῖα μπορεῖ νά μετρήσει εἰδικό βάρος ὀρισμένης περιοχῆς:

π.χ. ἀπό ε.β. 0,700 ὡς 0,810

ἄλλο ἀπό ε.β. 0,800 ὡς 0,910 κ.ο.κ.

μέχρι ἀπό ε.β. 1,800 ὡς 2,000 μέ ἀκρίβεια (ὑποδιαίρεσεις) 0,001 ε.β.

Πρέπει ὁμως νά σημειωθεῖ ὅτι ἐπειδή τά υγρά διαστέλλονται ἀπό τή θερμότητα, ἀλλάζει τότε καί τό εἰδικό βάρος τους. Γι' αὐτό τό ε.β. τῶν υγρῶν μετρίεται κατὰ συνθήκη στους 20°C¹.

Ἐπομένως γιά νά βροῦμε σωστό ἀποτέλεσμα πρέπει μαζί μέ τήν ἀνάγνωση τοῦ ἀραιομέτρου νά μετρήσομε **ταυτόχρονα** καί τή θερμοκρασία τοῦ υγροῦ, μέ

1. Παλαιότερα ὑπολογίζοταν στους 15° C.

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

Έκτός της σημασίας που έχει τό ε.β. των υγρών σωμάτων για τόν έλεγχο της καθαρότητάς τους, ή μέτρηση του ε.β. των διαλυμάτων παρουσιάζει μέγιστο ενδιαφέρον, γιατί τό ε.β. των διαλυμάτων μεταβάλλεται (συνήθως αύξάνει), όταν αύξάνει ή περιεκτικότητα των ουσιών που είναι διαλυμένες σ' αυτά.

Έτσι μετρώντας άπλως τό ε.β. ενός διαλύματος βρίσκομε άμέσως τήν περιεκτικότητά του ως προς τό διαλυμένο σώμα, από ειδικούς πίνακες που άναγράφουn για κάθε σώμα τήν άντιστοιχία της περιεκτικότητάς του και του ε.β. στά διαλύματά του. Τέτοιοι πίνακες διαλυμάτων των κυριότερων άντιδραστηρίων HCl, HNO₃, H₂SO₄, NH₃, NaOH, KOH, ύπάρχουn στό τέλος του βιβλίου (πίνακες II, III, IV, V, VI και VII).



Σχ. 5.7β.

Κουτί με πλήρη σειρά άραιομέτρων.

Κλίμακα Baumé.

Γιά καλύτερη διάκριση του ε.β. υγρών που έχουν γειτονικές τιμές ε.β., ό Baumé κατάρτισε, για τά πυκνότερα άπό τό νερό υγρά, αύθαίρετη κλίμακα έξ ίσων διαιρέσεων μεταξύ σημείου βυθίσεων στο νερό των πυκνομετρων ως μονάδος, δηλαδή 1, διαλύματος NaCl 12% έως 15%, και επεκτάσεως των διαιρέσεων έως περιπου τό 70.

Τά πυκνόμετρα έχουν συνήθως στό στέλεχος τους και τίς ένδείξεις του ε.β. και τίς ένδείξεις Β°, όπως συμβολίζεται ή κλίμακα Baumé. Στο τέλος του βιβλίου άναγράφεται πίνακας άντιστοιχίας βαθμών Β° και ε.β. (Πίνακας I).

β) Μέ τόν ύδροστατικό ζυγό του Mohr.

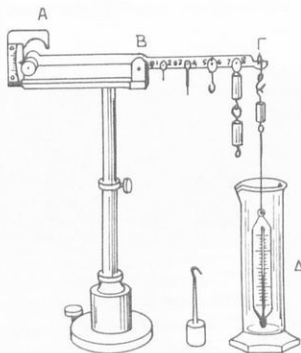
Ό ύδροστατικός ζυγός του Mohr εικονίζεται στό σχήμα 5.7γ.

Η φάλαγγα ΑΓ μπορεί νά περιστρέφεται γύρω άπό τό Β. Τό αντίβαρο Α

ισορροπεῖ στὸν ἀέρα τὸ βάρους τοῦ πλωτήρα-θερμομέτρου Δ, πού χρησιμεύει γιὰ τὴν μέτρηση ταυτόχρονα τῆς ἀνώσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας τῶν διαφόρων ὑγρῶν.

Γιὰ νὰ μετρήσουμε τὸ ε.β. ὑγροῦ, ἐλέγχουμε στὴν ἀρχὴ μὲ εἰδικὸ κοχλία τὴν ἰσορροπία τῆς φάλαγγας στὸν ἀέρα (ὀριζοντιότητα) καὶ κατόπιν βυθίζουμε τὸν πλωτήρα μέσα στὸ ὑγρὸ πού θέλομε νὰ μετρήσουμε τὸ εἰδικὸ βάρους του.

Κατόπιν προσθέτομε στὸ ἄκρο Γ ἢ σὲ κατάλληλες ἐνδιάμεσες θέσεις τῆς φάλαγγας ΒΓ, σταθμὰ πού φέρουν εἰδικὰ ἄγκιστρα ἢ ἔχουν τὴ μορφή ἰππέα (σχ. 5.4ζ), μέχρις ὅτου τὸ βάρους τους ἀντισταθμῆσι τὴν ἀνωση καὶ ἡ φάλαγγα ΑΓ ἰσορροπῆσι ἐκ νέου.



Σχ. 5.7γ.

Ἵδροστατικός ζυγὸς Mohr.

Ὁ ὑπολογισμὸς σὲ g τοῦ βάρους πού ἀπαιτεῖται γιὰ τὴν ἀντιστάθμιση τῆς ἀνώσεως ὑπολογίζεται ἀπὸ τὸ βάρους τῶν σταθμῶν καὶ ἀπὸ τὴν ἀπόσταση τοῦ καθενὸς ἀπὸ τὸ ἄκρο Γ, κατὰ τὸν ἴδιο ἀκριβῶς τρόπο, ὅπως γίνεται κατὰ τὴ χρήση τοῦ ἰππέα στοὺς ἀναλυτικὸς ζυγούς [παράγρ. 5.4(α)].

Ὁ πλωτήρας-θερμοόμετρο Δ, ἔχει ἀκριβῶς ὀρισμένο ὄγκο, συνήθως 10cm^3 καὶ φυσικὰ ἐκτοπίζει ἴσον ὄγκο ὑγροῦ, τοῦ ὁποῦ τὸ βάρους εἶναι ἴσο πρὸς τὴν ἀνωση, ὥστε, σύμφωνα μὲ τὴν ἐξίσωση (1) (παράγρ. 5.6) τὸ ε.β. τοῦ ὑγροῦ τὸ βρισκομε διαιρώντας τὸ βάρους πού ἀπαιτεῖται γιὰ τὴν ἐξισορρόπηση τῆς ἀνώσεως διὰ τοῦ 10.

Σὲ ὀρισμένους Ἵδροστατικὸς ζυγούς, τὰ σταθμὰ καὶ ὁ πλωτήρας εἶναι ὑπολογισμένα κατὰ τρόπο πού νὰ δίνουν κατ' εὐθείαν τὸ ε.β. τοῦ ὑγροῦ.

Καὶ στὴν περίπτωση τοῦ Ἵδροστατικὸς ζυγοῦ, εἶναι ἀπαραίτητη ἡ διόρθωση τοῦ ε.β., ὅπως καὶ στὴν περίπτωση τῶν ἀραιομέτρων, ἂν ἡ θερμοκρασία τοῦ ὑγροῦ, πού τὴ μετράμε ταυτόχρονα μὲ τὸν πλωτήρα-θερμοόμετρο Δ, εἶναι διαφορετικὴ ἀπὸ τοὺς 20°C .

Σημείωση. Ἡ ἀνάρτηση τοῦ πλωτήρα γίνεται μὲ λεπτότατο ἐπιπλατιωμένο σύρμα, πού ὁ μέσα στὸ ὑγρὸ ὄγκος του εἶναι ἀμελητέος.

γ) Μέ τη λήκυθο.

Ἡ λήκυθος (σχ. 5.7δ), εἶναι γυάλινο φιαλίδιο μέ ἐσυρμισμένο πῶμα (παράγρ. 2.3). Τό πῶμα ἔχει στό μέσο του κατακόρυφο σωλήνα μέ πολύ μικρή διάμετρο. Ἡ χωρητικότητα τῆς ληκύθου (μαζύ μέ τό σωλήνα τοῦ πώματος) εἶναι **ἀκριβῶς** καθορισμένη συνήθως 50cm^3 (ἤ καί ml).

Στήν ἀρχή ζυγίζομε τή λήκυθο¹ κενή καί κατόπιν τήν ἐκπωματίζομε, τή γεμίζομε μέ τό ὑγρό πού θέλομε νά μετρήσομε τό ε.β. του καί τήν πωματίζομε **ἀπότομα**, ὁπότε τό ὑγρό γεμίζει τελείως τό ὄργανο καί τό λεπτό σωλήνα τοῦ πώματος. Κατόπιν καθαρίζομε τή λήκυθο ἐξωτερικά καί τή ζυγίζομε πάλι.



Σχ. 5.7δ.
Λήκυθος.

Ἀπό τό νέο βάρος ἀφαιροῦμε τό βάρος τῆς ληκύθου κενῆς, καί ἔτσι βρίσκομε τό ἀκριβές βάρος τῶν 50cm^3 τοῦ ὑγροῦ, ἔστω δέ ὅτι εἶναι B_g . Τότε τό εἰδικό βάρος τοῦ ὑγροῦ θά εἶναι:

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

Καί ἐδῶ πρέπει νά λάβομε ὑπ' ὄψη τή θερμοκρασία τοῦ ὑγροῦ κατά τή μέτρηση. Ὑπάρχουν λήκυθοι πού ἔχουν στό πῶμα θερμομέτρο γιά τή σχετική διόρθωση [παράγρ. 5.7(α)]. Διαφορετικά πρέπει νά φροντίσομε τό ὑγρό κατά τή μέτρηση νά ἔχει θερμοκρασία 20°C .

5.8 Προσδιορισμός εἰδικοῦ βάρους στερεῶν.

α) Ἀπό τό σχῆμα.

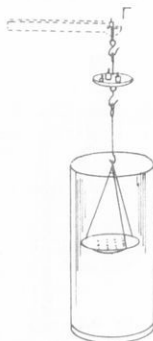
Ὅταν τό στερεό ἔχει συγκεκριμένο γεωμετρικό σχῆμα, ὥστε νά μπορούμε νά ὑπολογίσομε τόν ὄγκο του (π.χ. εἶναι κύβος, ἢ ὀρθογώνιο παραλληλεπίπεδο ἢ πρίσμα κλπ.), τό ζυγίζομε καί διαιρώντας τό βάρος του (σέ g) διά ὄγκου του (σέ cm^3) βρίσκομε τό ε.β. του.

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

β) Μέ τήν ἄνωση.

Μέ τή μέθοδο αὐτή χρησιμοποιοῦμε εἰδικό δίσκο (σχ. 5.8), πού ἀντικαθιστᾶ τόν πλωτήρα-θερμόμετρο Δ στόν ὑδροστατικό ζυγό τοῦ Mohr.

Μετά τήν ἰσορροπία τοῦ ζυγοῦ στόν ἀέρα, τοποθετοῦμε στό δίσκο ἕνα κομμάτι στερεοῦ σώματος ζυγισμένο, ἔστω βάρους Βg. Κατόπιν βυθίζομε τό δίσκο μέ τό κομμάτι μέσα στό νερό καί ἐξισορροποῦμε τήν ἄνωση μέ σταθμά [ὅπως στήν περίπτωση τῶν ὑγρῶν, παράγρ. 5.7(β)], ἔστω δέ τό βῆρος τους κ.



Σχ. 5.8.

Ἐξάρτημα ζυγοῦ Mohr γιά τή μέτρηση ε.β. στερεῶν.

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

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

Σημείωση. Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται γιά στερεά πού δέν ἔχουν πόρους.

γ) Μέ τή λήκυθο.

Ἡ μέθοδος εἶναι πολύ ἀκριβής, καί μπορούμε μέ αὐτή νά προσδιορίσομε καί σέ ἐλάχιστο βῆρος, τό ε.β. στερεοῦ σώματος, ἀκόμη καί ὅταν βρίσκεται μέ τή μορφή σκόνης.

Ζυγίζομε ἀκριβῶς στόν ἀναλυτικό ζυγό μιά ποσότητα στερεοῦ σώματος (ἔστω ὅτι εἶναι 8,1651 g) καί τήν τοποθετοῦμε μέσα στή λήκυθο (σχ. 5.7δ). Κατόπιν γεμίζομε τή λήκυθο μέ νερό καί τή ζυγίζομε καί ἔστω ὅτι ἔχει βῆρος Mg.

Τό νερό πού προσθέσαμε θά εἶναι λιγότερο σέ ὄγκο (ἄρα καί σέ βῆρος) ἀπό τά 50 cm³ πού εἶναι ὁ ὄγκος τῆς ληκύθου· καί θά εἶναι τόσο λιγότερο ὅσος εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ στερεοῦ πού βρίσκεται μέσα στή λήκυθο. Ἄν λοιπόν ἀπό τό βῆρος M ἀφαιρέσομε τό βῆρος τῆς ληκύθου κενῆς μαζί μέ τό βῆρος τοῦ στερεοῦ, βρίσκομε

τό βάρος του νερού, που περιέχει ή λήκυθος αυτή. Έστω ότι τό νερό που μένει στη λήκυθο είναι 47,45 g ή 47,45 cm³. Τότε ό όγκος του στερεού θά είναι:

50 — 47,45 = 2,55 cm³ καί τό ε.β. αυτού θά είναι:

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

Σημείωση. "Αν τό στερεό σώμα διαλύεται στό νερό ή μέτρηση γίνεται μέ άλλο υγρό στό όποίο τό στερεό δέν διαλύεται καί κατόπιν γίνεται ή σχετική διάρθρωση του ε.β.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΘΕΡΜΑΝΣΗ - ΠΥΡΩΣΗ

6.1 Γενικά.

Από τα κυριότερα μέσα, με τα οποία υποβοηθείται ή εκδήλωση της χημικής συγγένειας μεταξύ των διαφόρων σωμάτων και επομένως και η δημιουργία χημικών φαινομένων, είναι η αύξηση της θερμοκρασίας των σωμάτων αυτών. Καί αν μόν η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας φθάνει περίπου μέχρι 400°C ως 500°C, όμιλοῦμε περί «θερμάνσεως» των σωμάτων αυτών, σέ ψηλότερες δέ θερμοκρασίες περί «πυρώσεως».

Γιά τήν ὕψωση τῆς θερμοκρασίας τῶν σωμάτων στά χημικά ἐργαστήρια χρησιμοποιεῖται κατά πρῶτο λόγο ἡ θερμική ἐνέργεια τῆς φλόγας καί κατόπιν ἡ ἠλεκτρική ἐνέργεια¹.

6.2 Φλόγα.

Γενικά ἡ φλόγα δημιουργεῖται ὅταν ἕνα καύσιμο ἀέριο ἢ ἀτμός καίγεται ἀπό ἕνα ἄλλο ἀέριο καυσιγόνο. Ἐκτός ἀπό εἰδικές περιπτώσεις, συνήθως στά ἐργαστήρια ὡς καύσιμο ἀέριο χρησιμοποιεῖται τό φωταέριο, κι ἂν δέν ὑπάρχει, βουτάνιο² ἢ βενζίνα³ καί ὡς καυσιγόνο χρησιμοποιεῖται ὁ κοινός ἀτμοσφαιρικός ἀέρας.

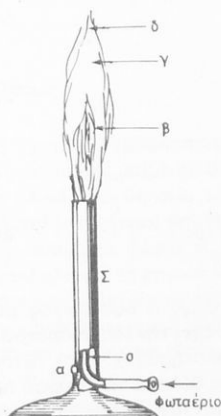
Ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀέρας μέ τό ὀξυγόνο⁴ συντελεῖ στήν καύση τῶν καυσίμων ἀερίων, καί τή θερμότητα, πού ἐκλύεται κατά τήν καύση αὐτή, τήν ἐκμεταλλεῦμαστε μέ εἰδικά ὄργανα τούς καυστήρες (ἢ λύχνους).

Ὅλα τά εἶδη τῶν καυστήρων ἀποτελοῦνται βασικά ἀπό μεταλλικό σωλήνα Σ (σχ. 6.2α), στό ἄκρο τοῦ ὁποίου ἀναφλέγεται τό μίγμα καύσιμου ἀερίου-ἀέρα, ὅπου καί δημιουργεῖται ἡ φλόγα. Ἀπό τό κάτω ἄκρο προσφυσαῖται μέσα ἀπό τό στένωμα σ φωταέριο καί ἀπό τό παρακείμενο ἄνοιγμα α, πού μπορεῖ νά μικραίνει ὅσο θέλομε,

-
1. Σήμερα, γιά τίς πυρώσεις χρησιμοποιεῖται σχεδόν ἀποκλειστικά ἡ ἠλεκτρική ἐνέργεια.
 2. Στό ἐμπόριο φέρονται ὑπό πίεση σέ μικρές χαλύβδινες φιάλες μίγματα καυσίμων ἀερίων κυρίως ἀπό βουτάνιο, μέ διάφορες ὀνομασίες (Πετρογκάζ, Ἀτζιπγκάζ κλπ.).
 3. Χρησιμοποιεῖται μέ τή μορφή ἀτμών πού παράγονται σέ εἰδική ἐγκατάσταση ἀεριογόνου.
 4. Ὅπως ξέρομε ἀπό τή Χημεία, ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀέρας ἀποτελεῖται ἀπό μίγμα κυρίως ὀξυγόνου καί ἀζώτου σέ ἀναλογία ὄγκων περίπου 1:4 ἀντίστοιχα.

εισέρχεται λόγω του δημιουργούμενου κενού, ατμοσφαιρικός αέρας. Το κενό αυτό δημιουργείται κυρίως λόγω της ταχύτητας, με την οποία εκφεύγει από το στένωμα σ προς τό επάνω άκρο του καυστήρα τό καύσιμο αέριο, κι έτσι παρασύρει καί τόν ατμοσφαιρικό αέρα. 'Ο αέρας αυτός συμβάλλει μέ τό όξυγόνο του στήν καύση του καύσιμου αερίου καί τό μίγμα αναφλέγεται στό επάνω άκρο του καυστήρα, δεδομένου ότι τό όξυγόνο του αέρα, πού βρίσκεται σ' έπαφή μέ τήν έξωτερική επιφάνεια τής φλόγας, είναι άνεπαρκές γιά τήν τέλεια καύση του καύσιμου αερίου.

"Άμεση συνέπεια αυτού είναι ότι, άν περιορισθεί ό αέρας πού εισέρχεται από τή βάση του καυστήρα ή άν διακοπεί ή είσοδος του μέ τήν τέλεια απόφραξη τής τρύπας α, ή φλόγα γίνεται φωτεινή. Αυτό συμβαίνει, επειδή τό όξυγόνο δέν έπαρκει γιά τήν τέλεια καύση του καύσιμου. "Έτσι μεταξύ των προϊόντων, πού σχηματίζονται στή φλόγα, από αυτή τήν άτελή καύση, υπάρχει καί άνθρακας σέ πάρα πολύ μικρά κομματάκια, ό όποιος καθώς διαπυρώνεται στή φλόγα φωτοβολεί. "Αν σ' αυτή τή φωτεινή φλόγα εισαχθεί λευκό ψυχρό αντικείμενο π.χ. από πορσελάνη, ό άνθρακας επικάθεται στήν πορσελάνη μέ τή μορφή αιθάλης (καπνιάς) καί τή μαυρίζει. Γι' αυτό ή φωτεινή αυτή φλόγα καλεϊται **αιθαλίζουσα φλόγα**. 'Αντίθετα, άν μεγαλώσει, δηλαδή άνοιχθεί περισσότερο ή τρύπα α, τότε ό αέρας πού εισέρχεται δημιουργεί περίσσεια όξυγόνου, όποτε ή καύση του καύσιμου γίνεται τέλεια. "Έτσι ή φλόγα γίνεται σχεδόν άχρωμη ή έλαφρά κυανή καί σχηματίζει δύο κώνους (σχ. 6.2α).



Σχ. 6.2α.

'Από τους κώνους αυτούς ό έσωτερικός β αποτελείται από άκαυστο άκόμη μίγμα καύσιμου αερίου καί αέρα, ό δέ έξωτερικός γ αποτελεί τό χώρο, όπου συντελείται ή καύση. 'Η φλόγα αυτή, επειδή ή καύση του καύσιμου είναι τέλεια, είναι πιό θερμή από τήν αιθαλίζουσα. 'Εξ άλλου, επειδή έχει ψηλή θερμοκρασία καί είναι περίσσεια όξυγόνου, παρουσιάζει όξειδωτικές ιδιότητες¹ καί ονομάζεται **όξειδωτική**

1. Για τίς όξειδωτικές καί άναγωγικές ιδιότητες των σωμάτων βλέπε σχετικό κεφάλαιο στή θεωρία τής Χημείας.

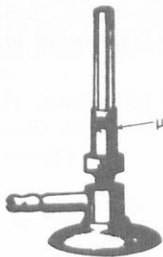
φλόγα. Αντίθετα ή αιθαλίζουσα φλόγα λόγω του διάπυρου άνθρακα, που είναι σωμα αναγωγικό, και της έλλειψης οξυγόνου παρουσιάζει αναγωγικές ιδιότητες και λέγεται **αναγωγική**.

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, ή σχέση του προς τον ατμοσφαιρικό αέρα κατά την καύση, ή μορφή και το μέγεθος του καυστήρα κλπ.¹

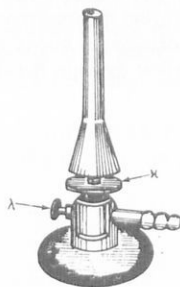
Είδη καυστήρων και χρήση τους.

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 εργαστήρια².



Σχ. 6.2β.

Συνηθισμένος καυστήρας τύπου Μπούνσεν (Bunsen).



Σχ. 6.2γ.

Ίσχυρός καυστήρας τύπου Τεκλού (Teclu).

Στο λύχνο Bunsen (σχ. 6.2β) ο εξωτερικός μανδύας μ, που περιστρέφεται ελεύθερα, έχει μία 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 περιορίσουμε όσο θέλουμε την είσοδο ατμοσφαιρικού αέρα ή και να τη διακόψουμε τελείως· στην πρώτη περίπτωση θα δημιουργηθεί οξειδωτική φλόγα και στη δεύτερη αναγωγική (αιθαλίζουσα).

Στόν καυστήρα τύπου Teclu ή ρύθμιση της εισροής αέρα επιτυγχάνεται με το δίσκο κ· όταν τον περιστρέψουμε προσεγγίζει το κάτω ανοικτό μέρος του καυστήρα, μέχρις ότου έλθει σε τέλεια έπαφή με το υπέρνω τμήμα του καυστήρα οπότε

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

ἀποκλείεται τελείως ή είσοδος αέρα. Ἀκόμη φέρει πλάγια τόν κοχλία λ με τόν όποίο ρυθμίζεται καί ή είσαγωγή του καύσιμου αερίου.

Οί καυστήρες φωταερίου στό επάνω άκρο τους είναι τελείως άνοικτοί, ενώ οί αντίστοιχοι γιά άλλα καύσιμα αέρια φέρουν στό επάνω άκρο τους μεταλλικό πλέγμα.

Μεγάλη προσοχή πρέπει νά δίνεται στό άναμμα τών καυστήρων. **Πρέπει, όταν φθάσει τό καύσιμο αέριο στό επάνω άκρο του καυστήρα, νά βρεί φλόγα σπύρτου, άναπτήρα ή καί σπινθήρα' γιά νά άναφλεγεί άμέσως.** Γιατί, άν περάσει χρόνος από τό άνοιγμα του διακόπτη του καυσίμου, π.χ. του φωταερίου, μέχρι την προσαγωγή φλόγας γιά τό άναμμα του καυστήρα, ύπάρχει μεγάλος κίνδυνος τό φωταέριο πού διαφεύγει κατά τό διάστημα αυτό νά σχηματίσει έκρηκτικό μίγμα με τόν αέρα πού είναι πάνω από τόν καυστήρα [παράγρ. 1.3(δ)] καί έτσι νά προκληθεί έκρηξη. Ἐπίσης κατά τό άναμμα του καυστήρα ή είσοδος του αέρα κοντά στη βάση του **πρέπει νά είναι κλειστή².** Σχηματίζεται τότε αιθαλιζουσα φλόγα, ρυθμίζεται κατόπιν τό επιθυμητό ύψος της φλόγας με τό διακόπτη του φωταερίου (ή του όποιοιδήποτε άλλου καυσίμου) **καί κατόπιν** άνοίγει σιγά-σιγά ή είσοδος του αέρα από τή βάση του καυστήρα γιά νά δημιουργηθεί ή όξειδωτική φλόγα.

Πρέπει νά σημειωθεί ότι εκτός σπανίων περιπτώσεων, όπως σε λίγες πυροχημικές αντίδράσεις [παράγρ. 1.4(β)], όπου χρησιμοποιείται ή αιθαλιζουσα (άναγωγική) φλόγα, σε όλες τις άλλες μόνο ή όξειδωτική φλόγα χρησιμοποιείται. Ἡ φλόγα εκτός του ότι είναι καί θερμότερη δέν προκαλεί τή δημιουργία αιθάλης στά όργανα πού θερμαίνονται με τή φλόγα αυτή.

6.3 Ἡλεκτρικές συσκευές πυρώσεως.

Γιά την πύρωση σε ψηλές σχετικά θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται σήματα σχεδόν άποκλειστικά ήλεκτρικές συσκευές (καμίνια) διαφόρων τύπων καί μεγεθών.

Στά χημικά έργαστήρια τά ύλικά θέλομε νά πυρώσουμε συνήθως έχουν μικρό βάρος (λίγα γραμμάρια ή καί μικρότερο) καί συνήθως πυρώνονται μέσα σε χωνευτήρια από προσελάνη ή πυρίμαχο ύλικό ή καί πλατίνα. Ἐπομένως τά ήλεκτρικά καμίνια πού είναι κατάλληλα γιά τά χημικά έργαστήρια πρέπει νά χωρούν ένα ή καί περισσότερα χωνευτήρια συνήθισμένου μεγέθους (σχ. 6.3α καί σχ. 6.3β). Ἐπίσης χρησιμοποιούνται καί καμίνια όπως αυτό του σχήματος 6.3γ, στα όποια ό θερμαινόμενος χώρος βρίσκεται σε όριζόντια θέση (μυφλοκάμινιο): αυτά έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα από τά άλλα.

Τά συνήθισμένα μικρά ήλεκτρικά καμίνια χωνευτηρίων θερμαίνονται με ήλεκτρική αντίσταση καί χρειάζονται χρονικό διάστημα 3/4 περίπου της ώρας, γιά νά άποκτήσουν τή μέγιστη θερμοκρασία, στην όποία διατηρούνται όσο διάστημα είναι

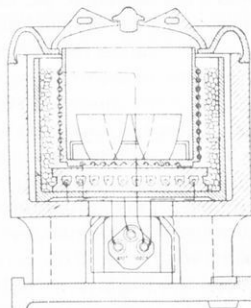
1. Σπινθήρες προκαλούνται με ειδικά όργανα πού είναι έφοδιασμένα με πέτρες άναπτήρων.
2. Ἐν αντίθετως πλησιάζουμε φλόγα στον καυστήρα, ενώ είναι άνοικτη ή είσοδος του αέρα κοντά στη βάση του, τότε τό άναμμα δέν θα γίνει όπως πρέπει, δηλαδή στό επάνω άκρο του καυστήρα, αλλά θα γίνει στό έσωτερικό του άκριβώς πάνω από τό στενωμα είσαγωγής του καυσίμου (πάνω από το σ, σχ. 6.2α). Ἡ φλόγα τότε σπανίως βγαίνει έξω από τό στόμιο του καυστήρα καί επομένως πρακτικά είναι άχρηστη, ενώ έξ άλλου ό καυστήρας διαπυρώνεται έντονα με αποτέλεσμα νά φθαρεί.

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



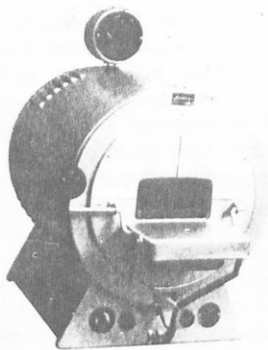
Σχ. 6.3α.

Ήλεκτρικό καμίνι χωρητικότητας ενός χωνευτηρίου.



Σχ. 6.3β.

Ήλεκτρικό καμίνι χωρητικότητας 4-έως 5 χωνευτηρίων.



Σχ. 6.3γ.

Μυφλοκάμινος με θερμορρυθμιστή και θερμοστάτη.

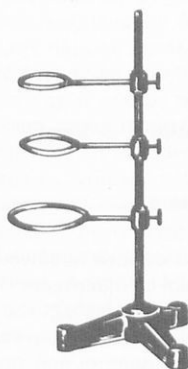
σύστημα θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή όπως του σχήματος 6.3γ. Με το σύστημα αυτό ρυθμίζεται ή θέρμανση του καμινιού έτσι, ώστε ή θερμοκρασία νά σταματά σε οποιοδήποτε επιθυμητό σημείο της κλίμακας, από τή συνηθισμένη θερμοκρασίς

μέχρι τη μέγιστη δυνατή και νά παραμείνει σταθερή όσο χρόνο χρειάζεται¹. Έκτός απ' αυτά υπάρχουν και καμίνια ύψηλοτέρων θερμοκρασιών, π.χ. πού η θερμοκρασία τους υπερβαίνει τούς 1400°C, χρησιμοποιούνται όμως μόνο σε ειδικές περιπτώσεις.

6.4 Βοηθητικά όργανα κατά τη θέρμανση-πύρωση.

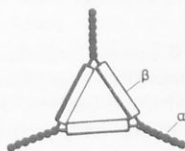
Γιά τη χρησιμοποίηση τών καυστήρων κατά τη θέρμανση-πύρωση τών διαφόρων σωμάτων χρειαζόμαστε και όρισμένα βοηθητικά όργανα.

Έτσι γιά τη θέρμανση υγρών και διαλυμάτων μέσα σε ποτήρι ζέσεως (σχ. 2.1α, 2.3α) ή σε άλλα χημικά όργανα, τοποθετούμε τά όργανα πάνω σε πλέγμα αμίαντου (σχ. 2.3γ) πού βρίσκεται σε σιδερένιο τρίποδο (σχ.2.1θ), κάτω από τό όποιο καίει λύχνος Bunsen. Ύπενθυμίζομε όσες προφυλάξεις άναφέραμε γιά τόν τρόπο τής άσφαλοϋς θερμάνσεως τών οργάνων από γυαλί (παράγρ. 2.3), και του ύδροβολέα (παράγρ. 3.2). Βοηθητικά όργανα πυρώσεως είναι τά σιδερένια στηρίγματα (στατίφ), μέ σιδερένιους δακτύλιους, οί όποιοι μπορούν νά όλισθαίνουν κατά μήκος του στηρίγματος και νά σταθεροποιούνται μέ κοχλία στό έπιθυμητό ύψος (σχ. 6.4α).



Σχ. 6.4α.

Στήριγμα σιδερένιο μέ δακτύλιο.



Σχ. 6.4β.

Τρίγωνο πυρώσεως: α) Σύρμα.
β) Πυρίμαχο ύλικό.

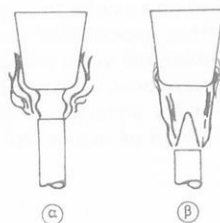
Στούς δακτύλιους τοποθετούνται τρίγωνα πυρώσεως (σχ. 6.4β) από πυρίμαχο ύλικό πορσελάνη ή και χαλαζία μέ μορφή μικρών σωλήνων πού συγκρατούνται όπως δείχνει τό σχήμα. Στό τρίγωνο αυτό τοποθετούνται χωνευτήρια πού περιέχουν τό ύλικό πού θέλομε νά πυρώσομε ένω από κάτω τοποθετούμε λύχνο Bunsen, ή άν

1. Μέ τό σύστημα αυτό θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή είναι έφοδιασμένες, έκτός από όρισμένα ηλεκτρικά καμίνια, και πολλές άλλες ηλεκτρικές συσκευές, όπως θά άναφερθει στα έπόμενα, π.χ. ηλεκτρικά πυριατήρια κλπ.

απαιτείται πύρωση σέ ψηλότερη θερμοκρασία, λύχνο Teclu.

Κατά τήν πύρωση ύλικών μέσα σέ χωνευτήρια μέ καυστήρες πρέπει νά ρυθμίζομε τό ύψος του σιδερένιου δακτύλιου, ό όποιος φέρει τό τρίγωνο μέ τό χωνευτήριο κατά τρόπο, ώστε τό χωνευτήριο νά εφάπτεται στον έξωτερικό μόνο κώνο τής φλόγας καί όχι στον έσωτερικό, ό όποιος αποτελείται, όπως είναι γνωστό (παράγρ. 6.2), από ψυχρό άκαυστό μίγμα καύσιμου καί καυσιγόνου άερίου (σχ. 6.4γ).

Γιά νά μεταφέρομε τά θερμά άκόμη χωνευτήρια ή άλλα χημικά όργανα από τούς καυστήρες ή τά καμίνια στον ξηραντήρα γιά νά ψυχθούν, χρησιμοποιούμε ειδικές μεταλλικές πυρολαβίδες μήκους 15cm τουλάχιστον¹.



Σχ. 6.4γ.

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

6.5 Άλλοιώσεις σωμάτων κατά τή θέρμανση καί πύρωση.

Κατά τή θέρμανση καί πύρωσή τους τά διάφορα σώματα παθαίνουν πολλές άλλοιώσεις. Παρακάτω περιγράφονται οί κυριότερες καί συνηθέστερες άπ' αυτές.

Έτσι τά πηκτικά σώματα, όταν ή θερμοκρασία φθάσει στού σ.ζ. του καθενός, εξατμίζονται καί έτσι άπομακρύνονται από τό υπόλοιπο ύλικό, τό όποιο θερμαίνεται ή πυρώνεται. Έπομένως ένα ύλικό θερμαινόμενο άπαλλάσσεται από τήν ύγρασία πού τυχόν περιέχει σέ θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από τό σ.ζ. του νερού, δηλαδή στούς 105°C ως 110°C. Μέ περισσότερη θέρμανση (μέχρι περίπου 250°C) τά ύλικά

1. Οί πυρολαβίδες κατασκευάζονται συνήθως από κοινό χάλυβα έπινικελωμένο ή έπιχρωμωμένο είτε από νικέλιο. Στά χημικά όμως έργαστήρια τά όργανα αυτά προσβάλλονται μέ τήν πάροδο του χρόνου από τήν επίδραση των χημικών αντίδραστηρίων (όπως άτμών όξέων κλπ.). Τελείως άμετάβλητες από τήν επίδραση των αντίδραστηρίων (υπό μορφή άτμών) είναι οί λαβίδες, πού κατασκευάζονται από άνοξειδωτο χάλυβα τής κατηγορίας «8/18», δηλαδή χάλυβα μέ 8% νικέλιο καί 18% χρώμο. Έκτός από τίς λαβίδες καί άλλα μεταλλικά βοηθητικά όργανα όπως σπαθίδες (σπάτουλες), κοχλιάρια κλπ. είναι άπόλύτως άνθεκτικά στή διάβρωση, όταν είναι κατασκευασμένα από άνοξειδωτο χάλυβα «8/18». Τά όργανα από τόν άνοξειδωτο αυτό χάλυβα διακρίνονται από τά άλλα γιατί φέρουν τούς άριθμούς «8/18» χαραγμένους πάνω τους ή τά στοιχεία «V2A».

ἀπαλλάσσονται ἀπὸ τὸ κρυσταλλικὸ νερὸ¹ πού τυχόν περιέχουν καὶ μεταβάλλονται σὲ ἄνυδρες ἐνώσεις.

Ἄν ἡ θέρμανση συνεχισθεῖ, ἀρχίζουν νὰ δημιουργοῦνται φαινόμενα χημικῆς διασπάσεως, ἐφ' ὅσον φυσικὰ τὸ σῶμα μπορεῖ νὰ διασπασθεῖ. Τέτοια σῶματα εἶναι ὅσα περιέχουν π.χ. χημικῶς ἐνωμένο νερὸ, τὰ ὁποῖα διασπῶνται σὲ νερὸ πού ἐξατμίζεται καὶ στὸν ἀντίστοιχο ἄνυδριτῆ². Ἡ ἀπομάκρυνση τοῦ χημικῶς ἐνωμένου νεροῦ ἀπαιτεῖ μερικές φορές ψηλές σχετικὰ θερμοκρασίες 700°C ὡς 900°C.

Ἄλλη διάσπαση ἐπέρχεται κατὰ τὴν πύρωση τῶν ἀνθρακικῶν ἐνώσεων [ἀπὸ τὰ ἀνθρακικὰ ἄλατα τὸ ἀνθρακικὸ κάλιο (K_2CO_3) καὶ τὸ ἀνθρακικὸ νάτριο (Na_2CO_3) δὲν διασπῶνται, ἀλλὰ λειώνουν] ὅποτε ἐκλύεται διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα καὶ ἀπομένει ὀξειδίου τοῦ ἀντίστοιχου μετάλλου. Ἀκόμη ὀρισμένες θεικῆς ἐνώσεις μὲ ἔντονη πύρωση σὲ ψηλὴ θερμοκρασία παθαίνουν μερικὴ διάσπαση καὶ ἐκλύεται τριοξειδίου τοῦ θείου (SO_3).

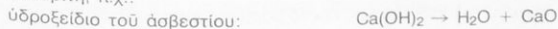
Ὅσες ὀργανικές ἐνώσεις δὲν εἶναι πτητικές διασπῶνται κατὰ τὴν πύρωση (αὐτὸ συμβαίνει, ὅταν ἡ πύρωση γίνεται χωρὶς ἐπαρκῆ ποσότητα ἀέρα, γιὰτὶ διαφορετικὰ καίγονται πλήρως) καὶ ἐκλύονται διάφορα πτητικὰ προϊόντα, ἐνῶ ταυτόχρονα ἀποβάλλεται ἀνθρακας (ἀπανθράκωση ὀργανικῶν ἐνώσεων). Ὁ ἀνθρακας πού ἀποβάλλεται ἂν πυρωθεῖ κι ἄλλο στὸν ἀέρα καίγεται τελείως, ὅποτε σχηματίζεται διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα (CO_2).

Κατὰ τὴν πύρωση μετάλλων ἢ κραμάτων αὐτὰ λειώνουν ὅταν ἡ θερμοκρασία φθάσει στὸ ἀντίστοιχο σημεῖο τήξεως (σ.τ.). Ἡ θέρμανση καὶ κατόπιν, ἂν ἀπαιτεῖται, ἢ πύρωση στερεῶν οὐσιῶν πρέπει νὰ γίνονται πάντοτε μὲ βαθμιαία ἀνύψωση τῆς θερμοκρασίας. Διαφορετικὰ ἢ ἀπότομη ἔκλυση ἀτμῶν καὶ ἀερίων πού προέρχονται, ὅπως εἶπαμε ἀπὸ τὴ θέρμανση ἢ τὴν πύρωση τοῦ ὑλικοῦ, προκαλεῖ ἀπώλειες τοῦ ὑλικοῦ λόγω ἐκτινάξεων, καὶ εἶναι ἐξ ἄλλου σχετικὰ ἐπικίνδυνη λόγω τῆς ψηλῆς θερμοκρασίας τοῦ ὑλικοῦ πού ἐκτινάσσεται.

ἌΟ χρόνος τῆς ἀποπερατώσεως κάθε ἀλλοιώσεως κατὰ τὴν πύρωση ἐνὸς ὑλικοῦ, εἶναι ἀντιτρόφως ἀνάλογος πρὸς τὴν ἐλεύθερη ἐπιφάνεια καὶ τὴ λεπτότητα τοῦ ὑλικοῦ. Δηλαδή τὸ ἴδιο βάρος τοῦ ἴδιου ὑλικοῦ ἀπαιτεῖ πολὺ μικρότερο χρόνο γιὰ νὰ ὑποστῇ μίαν ἀπὸ τίς διεργασίες πού ἀναφέραμε, ὅταν εἶναι λεπτότερα τριμμένο καὶ τροποθετηθεῖ σὲ χωνευτήριο μεγαλύτερης διαμέτρου.

1. Ὅπως εἶναι γνωστὸ ἀπὸ τὴ Χημεία, **κρυσταλλικὸ νερὸ** ὀνομάζεται τὸ νερὸ πού συμβάλλει στὸ σχηματισμὸ τῶν ἐνυδρῶν κρυσταλλικῶν ἐνώσεων, π.χ. τῆς γαλαζόπετρας ($CuSO_4 + 5H_2O$) τοῦ ἐνυδροῦ γύψου ($CaSO_4 + 2H_2O$) κλπ. Ἡ συμβολὴ αὐτὴ γίνεται μὲ ὀρισμένο ἀριθμὸ μορίων νεροῦ σὲ κάθε περίπτωση γιὰ ἓνα μόριο χημικῆς ἐνώσεως. Ὁ συμβολισμὸς τοῦ κρυσταλλικοῦ νεροῦ γίνεται εἴτε μὲ τὸ +, ὅπως πρὸ πάνω, εἴτε μὲ τελεία, π.χ. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ καὶ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

2. Ἐπίσης εἶναι γνωστὸ ἀπὸ τὴ Χημεία ὅτι τὰ ὑδροξειδία τῶν μετάλλων καὶ τὰ περισσότερα ὀξέα πού περιέχουν καὶ ὀξυγόνο, ὅταν πυρωθοῦν διασπῶνται σὲ νερὸ καὶ τὸν ἀντίστοιχο ἄνυδριτῆ, π.χ.:



Τὸ νερὸ, τὸ ὁποῖο χημικῶς ἐνωμένο μὲ τὰ ὀξειδία τῶν μετάλλων ἀποτελεῖ τίς βάσεις, ἐνῶ μὲ τὰ ὀξειδία τῶν ἀμετάλλων ἀποτελεῖ τὰ ὀξέα (ὀξυγονικά), καλεῖται **χημικῶς ἐνωμένο νερὸ**.

6.6 Άσκήσεις.

1) Άπανθράκωση-έκτέφρωση διηθητικού χαρτιού.

Ένα κομμάτι διηθητικό χαρτί διαστάσεων 8×8 cm τó διπλώνουμε, ώστε νά έχει τó μικρότερο δυνατό όγκο και τó τοποθετούμε μέσα σ' ένα χωνευτήριο πάνω από μικρή φλόγα μήκους όχι μεγαλύτερου από 1cm). Στην άρχή ή κυτταρίνη τού χαρτιού άρχίζει νά διασπάται, ενώ έκλύονται οργανικές πτητικές ένώσεις μέ μορφή καπνού' και άπομένει μέσα στό χωνευτήριο άνθρακας. 'Η διεργασία αύτή ονομάζεται **άπανθράκωση**. Οί έκλυόμενες πτητικές οργανικές ένώσεις, καθώς βρίσκονται σ' έπαφή μέ τά τοιχώματα τού χωνευτηρίου και μάλιστα στά πιό ψυχρά μέρη του, παθαίνουν νέα διάσπαση μέ άποτέλεσμα τήν άποβολή άνθρακα πάνω στά τοιχώματα τού χωνευτηρίου μέ τή μορφή μαύρου έπικαθίσματος (καπνιάς).

Όταν ή άπανθράκωση τού διηθητικού χαρτιού ολοκληρωθεί (πράγμα πού τó καταλαβαίνουμε όταν παύσουν νά έκλύονται καπνοί από τó χωνευτήριο), κρατάμε τó χωνευτήριο έλαφρά κεκλιμένο (για νά διευκολυνθεί ή είσοδος άτμοσφαιρικού άέρα) και τó πυρώνουμε μέ τήν πιό ισχυρή όξειδωτική φλόγα τού λύχνου. Έτσι συντελείται ή καύση και τού άνθρακα πού προήλθε από τή διάσπαση τής κυτταρίνης και αύτου πού έπικάθησε στά τοιχώματα τού χωνευτηρίου. Τό ύλικό πού άπομένει μέσα στό χωνευτήριο μετά τήν πύρωση άποτελείται από άνόργανα συστατικά τού χαρτιού, πού δέν μπορεί νά κοϋν, και ονομάζεται **τέφρα**· ή διεργασία αύτή μετά τήν άπανθράκωση ονομάζεται **έκτέφρωση**.

2) Πύρωση άσβεστόλιθου ή μαρμάρου.

Τοποθετούμε ένα μικρό κομμάτι άσβεστόλιθου ή μάρμαρο βάρους 1-2 g μέσα σ' ένα χωνευτήριο από πορσελάνη και τó βάζουμε σ' ένα ήλεκτρικό καμίνι. Έκει τó πυρώνουμε επί 45' ώς 1 ώρα στην πιό μεγάλη θερμοκρασία τού καμινιού (περίπου 1100°C). Κατά τήν πύρωση τó ύλικό διασπάται και σχηματίζεται άσβεστος (CaO) μέ σύγχρονη έκλυση διοξειδίου τού άνθρακα².

Κατόπιν τó χωνευτήριο τó τοποθετούμε σκεπασμένο μέ τó πώμα μέσα σέ ξηραντήρα για νά ψυχθεί. Τó σκέπασμα μέ τó πώμα γίνεται για πολλούς λόγους (παράγρ. 8.3) αλλά στην περίπτωση αύτή είναι άπαραίτητο για νά μήν άπορροφήσει ή άσβεστος διοξειδίο τού άνθρακα από τόν άέρα, όποτε θά σχηματιζόταν άνθρακικό άσβεστόιο. 'Η μετατροπή τού άσβεστόλιθου ή τού μαρμάρου σέ άσβεστο μπορεί νά έλεγχθεί εύκολα. Για τó σκοπό αυτό μετά τήν ψύξη διαβρέχουμε τó υπόλειμμα πού έχει μείνει στό χωνευτήριο μέ σταγόνες νερό, όποτε ή άσβεστος διογκώνεται και άποκτά μεγάλη θερμοκρασία και κατόπιν, μέ τήν προσθήκη κι άλλου νερού, μετατρέπεται τελικά σέ ύδροξείδιο τού άσβεστίου (σβήσιμο τού άσβέστη). 'Η χημική έξίσωση είναι:



Έπίσης άν προσθέσουμε ένα δείκτη, π.χ. σταγόνες διαλύματος φαινολφθαλεΐνης, τó τελικό προϊόν χρωματίζεται έντονα κόκκινο έξ αίτίας τής βάσεως τού ύδροξειδίου τού άσβεστίου Ca(OH)_2 πού σχηματίζεται (βλ. στη Χημεία τίς ιδιότητες τών βάσεων).

1. Άν ή φλόγα τού λύχνου είναι μεγαλύτερη, τότε τά άέρια πού έξέρχονται από τó χωνευτήριο άναφλέγονται, πράγμα άνειπιθύμητο, γιατί ή ανάφλεξη αύτή συνοδεύεται από άπώλειες τού ύλικού χωνευτηρίου, τó όποιο παρασύρεται μέ τó άέριο τής φλόγας.
2. Κατά τά γνωστά από τή Χημεία, ό άσβεστόλιθος και τó μάρμαρο άποτελούνται κατά βάση από άνθρακικό άσβεστόιο (CaCO_3), και ή διάσπασή τους κατά τήν πύρωση γίνεται κατά τήν έξίσωση:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΕΞΑΤΜΙΣΗ

7.1 Γενικά.

Στά χημικά έργαστήρια παρουσιάζεται πολύ συχνά ή ανάγκη να συμπυκνώσουμε όρισμένα διαλύματα. Αυτό κυρίως τό επιτυγχάνομε μέ σιγανή καί παρατεταμένη θέρμανση του διαλύματος, όποτε εξατμίζεται μέρος του διαλυτικού μέσου καί ελαττώνεται ό όγκος του υπόλοιπου διαλύματος (όπως, θά δούμε στην παράγρ. 9.1 **διαλυτικό μέσο ή διαλύτης** είναι τό υγρό, μέσα στο όποίο βρίσκεται διαλυμένο ένα σώμα). Αυτό βεβαίως γίνεται μέ την προϋπόθεση ότι τά διαλυμένα σώματα δέν εξατμίζονται καί αυτά μαζί μέ τό διαλυτικό μέσο. Κατά γενικό κανόνα τά στερεά σώματα πού είναι διαλυμένα σε ύδατικά διαλύματα δέν εξατμίζονται κατά την εξατμηση του διαλυτικού μέσου (νερού), όταν θερμάνομε τά διαλύματα, ενώ άπομακρύνονται, τουλάχιστον έν μέρος, τά διαλυμένα άέρια καί άτμοί. Έπομένως, κατά την εξατμηση ενός διαλύματος παραμένει μέν στο διάλυμα άκριβώς τό ίδιο βάρος του διαλυμένου σώματος, όσο ήταν πριν από την εξατμηση, άλλ' όμως, επειδή μέ την εξατμηση ελαττώνεται ό όγκος του διαλύματος, ή επί τοις % άναλογία του διαλυμένου σώματος, ή μέ άλλους λόγους ή περιεκτικότητα του διαλύματος ως προς τό διαλυμένο σώμα, αυξάνεται. Η εξατμηση μπορεί νά συνεχισθει μέχρι νά άπομακρυνθει έντελώς τό διαλυτικό μέσο, όποτε στο σκεύος της εξατμίσεως άπομένει τό αρχικά διαλυμένο σώμα σε στερεή κατάσταση. Τό στερεό σώμα πού άπομένει μετά την εξατμηση λέγεται **στερεό υπόλειμμα** καί ή διεργασία αυτή **εξατμηση μέχρι ξηρού**.

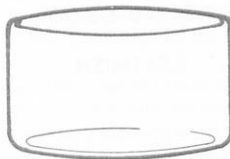
Γιά νά συντομευθει ό χρόνος της εξατμίσεως, πού είναι μία από τις πιό άργές διεργασίες των χημικών έργαστηρίων, πρέπει νά τηρούνται γενικά οι έξης όροι:

1) Η θέρμανση του διαλύματος νά γίνεται σε θερμοκρασία κατά τό δυνατό πλησιέστερη προς τό σ.ζ. του διαλυτικού μέσου καί πάντως χαμηλότερη άπ' αυτό. Αυτό, γιατί από τη μία πρέπει **όπωςόδηποτε** νά άποφευχθει ό βρασμός του διαλύματος, ό όποιος επιφέρει άπώλειες λόγω έκτινάξεως σταγονιδίων, καί από την άλλη ή θερμοκρασία του διαλύματος πρέπει νά είναι κατά τό δυνατόν ψηλότερη, ώστε ή ταχύτητα εξατμίσεως νά είναι ή μεγαλύτερη δυνατή.

2) Η επιφάνεια του υγρού νά είναι σχετικά μέ τόν όγκο του όσο γίνεται μεγαλύτερη. Γιαυτό ένδεδειγμένα χημικά όργανα για την εξατμηση είναι όσα έχουν μεγάλη διάμετρο καί χαμηλό ύψος, όπως κάψες (σχ. 2.3β) κρυσταλλωτήρια (σχ. 7.1) καί άλλα παρόμοια.

3) Νά γίνεται καλή άπορρόφηση των αερίων στο χώρο της εξατμίσεως για νά άπομακρύνονται οι άναπτυσσόμενοι άτμοί. Διαφορετικά ό κορεσμός του χώρου της

εξατμίσεως με άτμούς επιβραδύνει σημαντικά την εξάτμιση. "Ετσι είναι προτιμότερο ή εξάτμιση να γίνει μέσα σε άπαγωγό που λειτουργεί καλά. Αυτό είναι **άπαραίτητο**, όταν μεταξύ των εξατμιζόμενων άτμών υπάρχουν και άτμοί ή άέρια επιβλαβή ή διαβρωτικά, όπως άέρια, άτμοί όξέων κλπ.



Σχ. 7.1.
Κρυσταλλωτήριο.

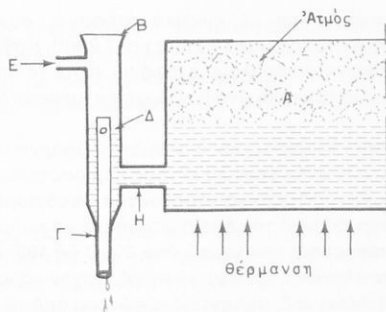
7.2 'Ατμόλουτρο.

Ήπειδή τά συνηθέστερα διαλύματα είναι ύδατικά, δηλαδή περιέχουν ως διαλυτικό μέσο τό νερό, γιά την εξάτμισή του χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές, τά **άτμόλουτρα**. Στίς συσκευές αυτές ή θέρμανση των διαλυμάτων γίνεται με ύδρατμούς (σε συνηθισμένη πίεση) που παράγονται από τό βρασμό κοινού νερού. "Ετσι ή θερμοκρασία του άτμου, ενώ είναι κοντά στους 100° C, ούδέποτε τούς υπερβαίνει καί έπομένως τό διάλυμα που θερμαίνεται μ' αυτόν τόν τρόπο δέν ύπάρχει ποτέ κίνδυνος νά βράσει. Κι αυτό, γιατί ή παρουσία των άλάτων στό διάλυμα προκαλεί (όπως ξέρομε από τή Φυσική) άνύψωση του σ.ζ. του διαλύματος, ώστε νά χρειάζεται θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από τούς 100° C γιά νά βράσει τό διάλυμα.

Τά άτμόλουτρα κατασκευάζονται κατά τρόπο, ώστε ή αναπλήρωση του νερού που γίνεται ύδρατμός νά είναι συνεχής, κι έτσι δέν χρειάζεται καμιά παρακολούθηση γιά τήν καλή λειτουργία τους.

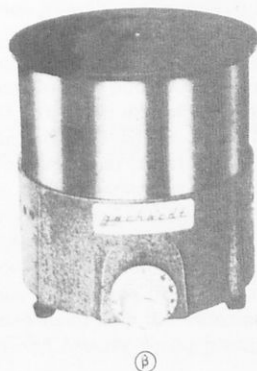
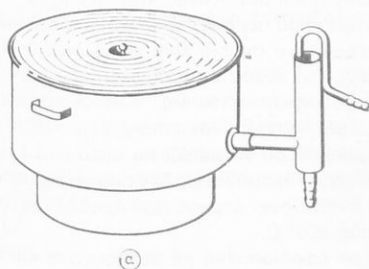
Τό βασικό σύστημα με τό όποιο επιτυγχάνεται αυτό φαίνεται στό σχ. 7.2α.

Τό κυρίως δοχείο Α συνδέεται μέσω του πλευρικού σωλήνα Η προς τόν κατακόρυφο καί πλατύτερο σωλήνα Β, ό όποιος περιέχει στό κάτω μέρος του άλλο σωλήνα Γ πιο στενό. Ό σωλήνας αυτός Γ στό επάνω κλειστό άκρο του έχει μικρή τρύπα Δ καί μπορεί νά άνεβοκατεβαίνει όσο θέλομε μέσα στόν Β. Ή από τό σημείο Ε ή καί από τό επάνω άνοικτό στόμιο του Β εισάγεται νερό, τό όποιο μέσω του σωλήνα Η τροφοδοτεί τό δοχείο Α. "Όταν τό νερό μέσα στό Α φθάσει στό ύψος Δ (σύμφωνα με τήν άρχή των συγκοινωνούντων δοχείων), τότε τό επί πλέον νερό που εισέρχεται από τό Ε δέν φθάνει στό άτμόλουτρο Α, αλλά από τήν τρύπα Δ τρέχει έξω από τό όργανο. "Όταν εξάλλου τό νερό στό Α βράσει καί με τήν εξάτμιση έλαττωθεί, τότε ή στάθμη κατεβαίνει καί αντίστοιχα κατεβαίνει καί στό Β. Τότε τό νερό που εισέρχεται από τό Ε δέν φθάνει μέχρι τό Δ καί έτσι εισέρχεται στό Α. Αυτό γίνεται μέχρι που ή στάθμη στό Α καί στό Β νά φθάσει στό ύψος τής τρύπας Δ.



Σχ. 7.2α.

Βασικό σύστημα τροφοδοσίας ατμόλουτρου με νερό.



Σχ. 7.2β.

Ἀτμόλουτρα: α) Μὲ φλόγα. β) Ἡλεκτρικό.

Ἔτσι, ὅταν ἡ τροφοδότηση τοῦ ὄργάνου μὲ νερό ρυθμισθεῖ, ὥστε ἀπὸ τὸ Γ νὰ ἐκρέει **συνεχῶς** ἐλάχιστο ἔστω νερό, εἶναι βέβαιο ὅτι παρὰ τὸ βρασμὸ μέσα στὸ Α ἡ στάθμη τοῦ νεροῦ θὰ παραμένει πάντοτε σταθερή. Ἀποφεύγεται ἔτσι ὁ κίνδυνος ἐξατμίσεως τοῦ νεροῦ ποῦ εἶναι μέσα στὸ ατμόλουτρο καὶ τῆς καταστροφῆς τοῦ ὄργάνου ἀπὸ τὴ θέρμανσή του χωρὶς νὰ ἔχει μέσα νερό. Τὸ ὕψος τῆς στάθμης τοῦ νεροῦ στὸ Α ρυθμίζεται κατὰ βούληση μετακινώντας τὸν Γ μέσα στὸ Β, ὁπότε αὐξάνεται ἢ μειώνεται τὸ ὕψος, ὅπου βρίσκεται ἡ τρύπα Δ.

Ἡ θέρμανση τῶν ατμολούτρων μπορεῖ νὰ γίνεῖ εἴτε μὲ φλόγα, ὅπως στὸ σχῆμα 7.2β(α), εἴτε μὲ ἠλεκτρισμὸ [σχ. 7.2β(β)]. Ἡ θέρμανση μὲ φλόγα ἐπιτυγχάνει πολὺ πρὶο γρήγορα τὴν ἔναρξη τοῦ βρασμοῦ τοῦ νεροῦ.

Τά 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 τόν πυθμένα του δοχείου, μέσα στο οποίο πρόκειται να εξατμισθεί το διάλυμα.

Γιά όμαδική εξάτμιση περισσότερων διαλυμάτων υπάρχουν ατμόλουτρα μεγαλύτερα, τά οποία διαθέτουν στην επιφάνειά τους περισσότερες θέσεις εξατμίσεως (2,4 και 6). 'Ακόμη υπάρχουν ηλεκτρικά ατμόλουτρα εφοδιασμένα με θερμοστάτη-θερμορρυθμιστή (παράγρ. 6.3), με τόν οποίο μπορούμε να ρυθτίσουμε σε επιθυμητό σταθερό σημείο τη θερμοκρασία του νερού από 20° C ως 100° C. Αύτά χρησιμοποιούνται κυρίως γιά τήν εξάτμιση διαλυμάτων σε οργανικούς διαλύτες (αιθέρα, χλωροφόρμιο κλπ.) πού έχουν ο.ζ. σημαντικά κατώτερο από τό ο.ζ. του νερού τούς 100°C).

7.3 'Ελαιόλουτρο.

Γιά τή θέρμανση ύλικων ή και εξάτμιση όρισμένων διαλυμάτων σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τούς 100° C χρησιμοποιούνται τά **έλαιόλουτρα**. Αύτά στην απλούστερη μορφή τους είναι κάψες πορσελάνης ή και μεταλλικές, πού περιέχουν κατά τά 3/4 του όγκου τους όρυκτέλαιο. Τό δοχείο πού περιέχει τό ύλικό πού θέλομε να θερμάνομε βυθίζεται μέσα στό έλαιο μέχρις ένα σημείο λίγο ψηλότερα από τόν πυθμένα του, τό δέ δοχείο πού περιέχει τό έλαιο θερμαίνεται από κάτω με όποιονδήποτε τρόπο (είτε με φλόγα είτε με ηλεκτρική πλάκα). 'Η θερμοκρασία του έλαιόλουτρου παρακολουθείται με θερμόμετρο πού είναι στηριγμένο κατάλληλα, ώστε ή λέκάνη του ύδράργυρου του θερμομέτρου να βυθίζεται μέσα στό έλαιο.

Με τά έλαιόλουτρα ή μέγιστη θερμοκρασία θερμάνσεως δέν μπορεί να υπερβεί τό σημείο, κατά τό όποιο τό όρυκτέλαιο αναπτύσσει άτμούς πού αναφλέγονται. 'Η θερμοκρασία αύτή κυμαίνεται γύρω στους 300° C.

'Υπάρχουν και ηλεκτρικά έλαιόλουτρα εφοδιασμένα με θερμοστάτη και θερμορρυθμιστή με τά γνωστά ήδη πλεονεκτήματα.

7.4 'Αερόλουτρο.

Αυτό αναφέρεται μάλλον στον τρόπο θερμάνσεως παρά σε ιδιαίτερο όργανο. Χρησιμοποιείται γιά τήν ήπιότερη θέρμανση και εξάτμιση ύγρων με ψηλό ο.ζ. (πάνω από τούς 100° C, π.χ. πυκνού θειικού όξέος) αντί της κατευθείαν θερμάνσεως πάνω σε φλόγα ή μέσω άμιαντου. Τό αερόλουτρο γίνεται ως εξής; Στηρίζομε κατάλληλα τό δοχείο με τό ύγρό πού θέλομε να εξατμισθεί 1/2 ως 1 cm πάνω από τήν επιφάνεια πλέγματος άμιαντου πού θερμαίνεται πάνω σε τρίποδα με φλόγα λύχνου· π.χ. μεταξύ του χωνευτηρίου του στηριγμένου πάνω στα βοηθητικά όργανα πυρώσεως (σχ. 6.4a και 6.4b) και της φλόγας λύχνου μπορεί να παρεμβληθεί τρίποδας με πλέγμα, τό όποιο βρίσκεται σε απόσταση 1/2 ως 1 cm από τόν πυθμένα του χωνευτηρίου. "Ετσι ή θέρμανση γίνεται όχι κατευθείαν με τή φλόγα αλλά μέσω του θερμαινόμενου άερα μεταξύ πλέγματος και χωνευτηρίου, και είναι πολύ ήπιότερη.

Με τό αερόλουτρο έπιτυγχάνεται τό ίδιο περίπου αποτέλεσμα όπως καί στο έλαιόλουτρο. Τό έλαιόλουτρο όμως έχει τό μειονέκτημα ότι τά χημικά όργανα έρχονται σέ έπαφή μέ τό όρυκτέλαιο πράγμα πού είναι ανεπιθύμητο γιά τήν εκτέλεση όρισμένων διεργασιών όπως π.χ. στις περισσότερες χημικές αναλύσεις.

7.5 'Αμμόλουτρο.

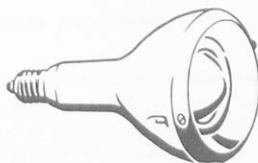
"Άλλος τρόπος θερμάνσεως σέ ακόμη ψηλότερες θερμοκρασίες, είναι ή θέρμανση σέ άμμόλουτρο. Μέ τόν τρόπο αυτό έπιτυγχάνεται πολύ περισσότερο όμοιόμορφη θέρμανση παρά κατά τήν χρησιμοποίηση κατευθείαν φλόγας¹.

Τόσο ή συγκρότηση όσο καί ή λειτουργία του άμμόλουτρου είναι ή ίδια ακριβώς όπως του έλαιόλουτρου (παράγρ. 7.3), μέ τή διαφορά ότι τό όρυκτέλαιο έδω άντικαθίσταται μέ άμμο. Καί έδω ή θέρμανση μπορεί νά γίνει καί μέ φλόγα καί μέ πλάκα ήλεκτρική. 'Η παρακολούθηση τής θερμοκρασίας έπιτυγχάνεται μέ θερμόμετρο, του όποιου ή λεκάνη του ύδράργυρου βυθίζεται στην άμμο σέ σημείο κοντά στο θερμαινόμενο δοχείο. 'Η θερμοκρασία στα άμμόλουτρα μπορεί νά υπερβεί τούς 300° C. Χρησιμοποιούνται κυρίως γιά θέρμανση ή καί εξάχνωση στερεών υλικών.

7.6 'Εξάτμηση μέ υπέρυθρη ακτινοβολία.

"Ένας διαφορετικός τρόπος εξάτμσεως διαλυμάτων είναι ή χρήση λυχνιών πού εκπέμπουν φώς πλούσιο σέ υπέρυθρες ακτίνες, οι όποιες όπως γνωρίζομε από τή Φυσική, παρέχουν μεγάλη θερμότητα.

Οί λυχνίες αυτές είτε είναι κλεισμένες σέ ειδικό όξύμαχο περίβλημα (σχ. 7.6) είτε έχουν μορφή κύλινδρου μέ μεγάλη σχετικά διάμετρο καί μικρό ύψος καί



Σχ. 7.6.

Λυχνία υπέρυθρης ακτινοβολίας.

περιβάλλονται έξωτερικά μέ λειωμένο χαλαζία. Έτσι γίνονται άπρόσβλητες από τούς άτμούς των εξεατμιζομένων όξέων. Είναι άπαραίτητο νά παρουσιάζουν τήν άντοχή αυτή έναντι των όξέων, γιατί κατά τή χρήση τους τοποθετούνται συνήθως

1. Αυτό είναι καταφανές προκειμένου γιά δοχεία μέ μεγάλο πυθμένα, όποτε είναι σχεδόν άδύνατη ή όμοιόμορφη θέρμανσή τους μέ φλόγα.

πάνω ακριβώς από τὰ δοχεία πού περιέχουν τὰ διαλύματα πού θέλομε νά εξεατμισθοῦν. Ἡ εξεάτμιση μέ τή λυχνία αὐτή γίνεται ἤπια, εἶναι δέ πολύ πιό γρήγορη ἀπ' ὅσο μέ τό ἀτμόλουτρο.

Οἱ λυχνίες αὐτές εἶναι κατάλληλες γιά εξεάτμιση ὁποιασδήποτε φύσεως διαλυμάτων, πλὴν ἐκείνων, πού περιέχουν ὑδροφθορικό ὄξύ, τό ὁποῖο προσβάλλει τό χαλαζία ὅπως καί τό γυαλί (παράγρ. 2.2).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ

ΞΗΡΑΝΣΗ

8.1 Γενικά.

Τά διάφορα υλικά σώματα γενικά, είναι δυνατόν νά συγκρατοῦν στή μάζα τους μικρή σχετικά ποσότητα νεροῦ, τό ὁποῖο καλεῖται **ύγροσκοπικό** νερό ἢ ὑγρασία¹. Τό συγκρατούμενο ποσοστό ὑγρασίας ποικίλλει, εἶναι ὁμως συνήθως μικρό καί δέν εἶναι ἐκ πρώτης ὄψεως φανερό.

Ἄπό τά διάφορα υλικά σώματα τά στερεά μποροῦν νά συγκρατήσουν τό μεγαλύτερο ποσοστό ὑγρασίας, μερικές φορές μέχρι καί 30% (βεβαίως, ὅταν γίνεται λόγος γιά τήν ὑγρασία, δέν ἐννοοῦμε περιπτώσεις, ὅπου τό νερό εἶναι τόσο πολύ, ὥστε τό υλικό νά ἔχει μορφή πολτοῦ). Πολύ μικρότερο ποσοστό ὑγρασίας συγκρατοῦν τά ὑγρά, τά ὁποῖα δέν ἀναμιγνύονται μέ τό νερό, ἐνώ τά ἀέρια μποροῦν νά περιλαμβάνουν καί ποσοστό ὑγρασίας μέ τή μορφή ὑδρατμῶν.

Στίς χημικές διεργασίες εἶναι δυνατόν νά χρειασθεῖ ἡ **ξήρανση**, δηλαδή ἡ ἀπομάκρυνση τῆς ὑγρασίας ἀπό υλικά σώματα καί τῶν τριῶν φυσικῶν καταστάσεων. Συνηθέστερα ὁμως ἀντιμετωπίζεται ἡ ξήρανση τῶν στερεῶν σωμάτων.

8.2 Ξήρανση στερεῶν σωμάτων. Πυριατήριο.

Ὅπως ἀναφέραμε (παράγρ. 6.5), τά στερεά σώματα ὅταν θερμανθοῦν σέ θερμοκρασία λίγο ἀνώτερη ἀπό τούς 100° C, πού εἶναι τό σ.ζ. τοῦ νεροῦ ἀπαλλάσσονται ἀπό τήν ὑγρασία γιὰτί τό ὑγροσκοπικό νερό ἐξατμίζεται. Ἡ θερμοκρασία πού ἀπαιτεῖται γιὰυτό εἶναι 105° C ὡς 110° C, ὁ δέ χρόνος, πού πρέπει νά παραμείνει ἕνα στερεό υλικό στή θερμοκρασία αὐτή γιά νά ἀπαλλαγεῖ τελείως ἀπό τήν ὑγρασία ποικίλλει. Ὁ χρόνος αὐτός ἐξαρτᾶται ἀπό τό ποσοστό τῆς ὑγρασίας τοῦ σώματος, ἀπό τό μέγεθος καί τήν ὕψη τῶν κόκκων του, ἀπό τό συνολικό βάρος τοῦ στερεοῦ καί τέλος ἀπό τή μορφή τοῦ δοχείου, στό ὁποῖο βρίσκεται. Ὅσο μικρότερο εἶναι τό ποσοστό ὑγρασίας ἐνός σώματος, οἱ κόκκοι, τό βάρος του, καί ὅσο, τέλος, σέ μεγαλύτερη ἐπιφάνεια καί μικρό ὕψος κατανεμηθεῖ τό υλικό πού πρέπει νά ξηράνομε τόσο λιγότερος χρόνος ἀπαιτεῖται.

Ἄκόμη καί ἡ ὕψη τῶν υλικῶν ἐπηρεάζει τό χρόνο ξηράνσεως, π.χ. γιά τήν

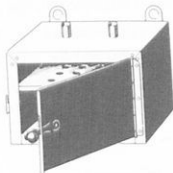
1. Ὑπενθυμίζομε τή γνωστή ἀπό τή χημεία διάκριση μεταξύ 1) ὑγροσκοπικοῦ, 2) κρυσταλλικοῦ καί 3) χημικῶς ἐνωμένου νεροῦ (Παρατηρήσεις Κεφάλ. 6.5).

ξηράνση άργιλούχου χωματος χρειάζεται περισσότερος χρόνος παρά για τη θαλασσινή άμμο, και άν ακόμη υπάρχουν οι ίδιες ποσότητες και συνθήκες πού αναφέραμε.

Ένδεικτικά αναφέρεται ότι 2 ως 3 g ύλικού 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 ή θέρμανση σε ψηλότερη θερμοκρασία επιταχύνει πολύ τό χρόνο της ξηράνσεως. Δέν επιτρέπεται όμως αυτό, παρά στίς ελάχιστες περιπτώσεις, στίς όποιες ή αύξηση της θερμοκρασίας δέν πρόκειται να δημιουργήσει άλλες αλλοιώσεις, όπως άπώλεια κρυσταλλικού νερού κλπ. (παράγρ. 6.5).

Όποιοδήποτε δοχείο, πού παρουσιάζει μεγάλη διάμετρο σχετικά με τό ύψος του, όπως κάψες, κρυσταλλωτήρια κ.ά., μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τοποθετήσομε τό ύλικό πού θέλομε να ξηράνομε. Τά καταλληλότερα όμως σκεύη είναι τά φιαλίδια ζυγίσσεως, γιατί, μετά την ξήρανση, είναι δυνατόν να κλεισθούν καλά με τό πώμα τους έτσι, ώστε τό ύλικό να μήν έχει τόν κίνδυνο να ύγρανθεί ξανά.

Για την ξήρανση των στερεων χρησιμοποιούνται ειδικά όργανα, τα όποια λέγονται **πυριατήρια**. Στήν απλούστερη μορφή τους (τά παλαιότερα) αποτελούνται από ένα μικρό μεταλλικό θάλαμο με πλευρική θυρίδα, ό όποιος φέρει έσωτερικώς διάτρητο έλασμα πάνω στο όποίο τοποθετούνται τά δοχεία με τά ύλικά πού θέλομε να ξηράνομε (σχ. 8.2α). Τά πυριατήρια αυτά φέρουν στο επάνω μέρος δύο τρύπες στή μία από τίς όποιες προσαρμόζομε θερμόμετρο¹ για να παρακολουθούμε τη



Σχ. 8.2α.

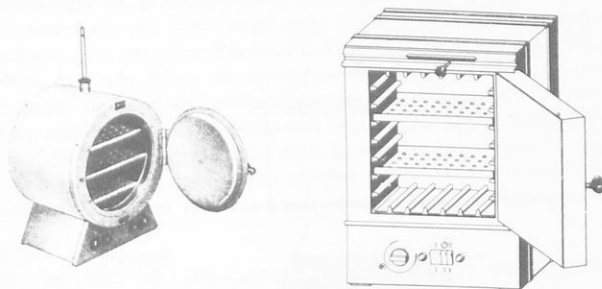
Πυριατήριο θερμαινόμενο με φλόγα.

θερμοκρασία ενώ από την άλλη εξέρχονται οι ύδρατμοί πού εκλύονται. Τά πυριατήρια αυτά θερμαίνονται από κάτω με λύχνο, έχουν όμως σήμερα σχεδόν έγκαταλειφθεί γιατί ή χρήση τους παρουσιάζει πολλές δυσκολίες ως προς τη ρύθμιση της φλόγας, ή όποια πρέπει να διατηρεί σταθερή στο όργανο την επιθυμητή θερμοκρασία. Συνεχώς π.χ. και μεγάλες μεταβολές της πίεσεως του φωταερίου, οι όποιες παρουσιάζονται σε πολύ σύντομα χρονικά διαστήματα, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας της φλόγας. Έτσι είναι άπαραίτητο να παρακολουθείται συνεχώς ή θερμοκρασία αυτών των πυριατη-

1. Η προσαρμογή του θερμόμετρου γίνεται έτσι, ώστε ή λεκάνη ύδραργγυρου όταν βυθίζεται στο πυριατήριο να μήν εφάπτεται σε μεταλλικό μέρος του όργάνου, γιατί τότε μόνο δείχνει την ακριβή θερμοκρασία του έσωτερικού χώρου.

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

Τά σύγχρονα πυριατήρια θερμαίνονται με ηλεκτρική αντίσταση και είναι



Σχ. 8.2β.
Ηλεκτρικά πυριατήρια.

έφοδιασμένα με θερμοστάτη — θερμορρυθμιστή (παράγρ. 6.3) με κλίμακα θερμοκρασίας, από τη συνηθισμένη 20° C έως περίπου 200° C (σχ. 8.2β). Είναι από τά πιά χρήσιμα και εύχρηστα όργανα του εργαστηρίου πού δέν άπαιτούν άλλη φροντίδα πλύν τής συνδέσεώς τους με τό ηλεκτρικό ρεύμα. Διατηρούν τή θερμοκρασία τους σταθερή χωρίς χρονικό περιορισμό και σε σημείο, τό όποιο καθορίζεται με τό σχετικό δείκτη του θερμορρυθμιστή.

8.3 Ξηραντήρας.

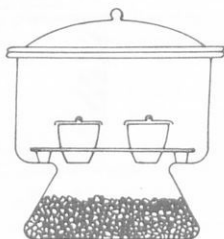
Ο άτμοσφαιρικός άέρας περιέχει πάντοτε ένα κυμαινόμενο ποσό ύγρασίας. Όταν ένα σώμα ξηρό έλθει σ' έπαφή με τόν άτμοσφαιρικό άέρα, προσλαμβάνει ύγρασία, έως ότου αυτή έξισωθεί πρós τήν ύγρασία του περιβάλλοντος. Γιαυτό γιά νά μήν προσλάβουν ύγρασία τά υλικά πού έχουν πυρωθεί ή ξηραθεί σε πυριατήριο τά τοποθετούμε μέσα σε ειδικά όργανα, τούς **Ξηραντήρες**.

Οί Ξηραντήρες (σχ. 8.3α) είναι γυάλινα σκεύη με μεγάλη σχετική χωρητικότητα, τά όποια χωρίζονται όριζοντίως σε δύο τμήματα με μία διάτρητη πλάκα από πορσελάνη πού τοποθετείται στό σημείο όπου εύρύνονται [σχ. 8.3β(α) ή (β)]. Στο κάτω μέρος τοποθετείται υλικό άπ' αυτά πού έχουν τήν τάση νά άπορροφούν ύγρασία, δηλαδή ένα **Ξηραντικό μέσο**.

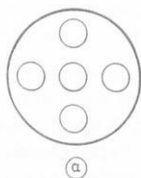
Τό πώμα του Ξηραντήρα, τό όποιο καλύπτει τό επάνω μέρος του έχει τά χείλη του έσμυρισμένα και έτσι έφαρμόζει άεροστεγώς. Τά έσμυρισμένα χείλη του Ξηραντήρα έπαλείφονται με λεπτότατο στρώμα βαζελίνης, ή όποια καθιστά και τό κλείσιμο του Ξηραντήρα τέλειο, αλλά και τό άνοιγμα διευκολύνεται πολύ με τήν όλίωση του πώματος, όπως δείχνει τό σχήμα 8.3γ. Κατ' αυτόν τόν τρόπο ό επάνω

χώρος του ξηραντήρα είναι σχετικά ξηρός¹, ἐφ' ὅσον τό ξηραντικό ὑλικό βρίσκεται σέ καλή κατάσταση καί ἐξακολουθεῖ νά ἔχει τήν τάση ἀπορροφῆσεως τῆς ὑγρασίας.

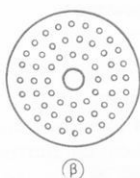
Ἡ πλάκα τοῦ σχήματος 8.3β(α) ἔχει τρύπες μέ διάμετρο τόση, ὥστε μέσα σ' αὐτές νά τοποθετοῦνται μέ ἀσφάλεια χωνευτήρια, ἐνῶ ἡ πλάκα (β) μέ τίς μικρές τρύπες μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ γιά ὅποιοδήποτε ἄλλο χημικό σκεῦος, ὅπως φιαλίδια ζυγίσεως κ.ἄ.



Σχ. 8.3α.
Ξηραντήρας.



(α)



(β)

Σχ. 8.3β.

Πλάκες πορσελάνης γιά ξηραντήρες.



Σχ. 8.3γ.

Ἐκπωματισμός ξηραντήρα.

Γιά τήν καλή χρήση τοῦ ξηραντήρα πρέπει νά τονισθοῦν τά ἐξῆς τρία σημεῖα:

1) Τό ἄνοιγμα τοῦ ξηραντήρα, ὅπως εἶπαμε ἐπιτυγχάνεται εὐκόλα καί ἀκίνδυνα γιά τόν ξηραντήρα μόνο μέ ὀλίσηση (σχ. 8.3γ).

2) Ἡ μεταφορά τοῦ ξηραντήρα σέ διάφορες θέσεις γίνεται μέ ἀσφάλεια, ὅταν τόν κρατήσομε καί μέ τά δύο χέρια ἀπό τά χεῖλη πού ἐξέχουν μαζί μέ τά χεῖλη τοῦ πώματός του.

3) Ὄταν τοποθετήσομε μέσα στόν ξηραντήρα διάλυρο ἢ καί ἀπλῶς θερμό ἀντικείμενο (ὡς π.χ. χωνευτήριο μετά τήν πύρωσή του), ὁ ἀέρας πού εἶναι μέσα στόν ξηραντήρα θερμαίνεται καί διαστελλεται. Γιαυτό κατά τήν πρώτη στιγμή τῆς τοποθετήσεως τοῦ θερμοῦ ἀντικειμένου ὁ ἀέρας τείνει νά φύγει ἀπό τόν ξηραντή-

1. Πρέπει νά σημειωθεῖ ὅτι μετά ἀπό κάθε ἄνοιγμα τοῦ ξηραντήρα κατά τή χρήση του, εἰσέρχεται σ' αὐτόν ἀπό τό περιβάλλον καί ποσοστό ὑγρασίας. Ὄταν ἡ ὑγρασία τοῦ περιβάλλοντος εἶναι ἀρκετή, ὑπολογίζεται ὅτι ἡ ἀπορρόφηση ἀπό τό ξηραντικό μέσο τῆς ὑγρασίας πού εἰσέρχεται στόν ξηραντήρα κατά τό ἄνοιγμά του, ἀπαιτεῖ περίπου μία ὥρα.

ρα, και εάν δέν δοθεῖ προσοχή, ὑπάρχει πιθανότητα ν' ἀποσπασθεῖ τό πῶμα καί νά σπάσει. Γιά νά ἀποφύγομε αὐτό τό ἐνδεχόμενο πρέπει νά διευκολύνομε τήν ἔξοδο τοῦ θερμαινόμενου ἀέρα ἀπό τόν ξηραντήρα. Ἔτσι στήν ἀρχή δέν κλεινομε τελείως τό πῶμα ἀλλά ἀφήνομε γιά λίγα δευτερόλεπτα ἓνα μικρό ἄνοιγμα, μέχρις ὅτου παύσει ἡ ὑπερπίεση τοῦ ἀέρα μέσα στόν ξηραντήρα. Ἀντίθετα κατά τήν ψύξη δημιουργεῖται ὑποπίεση τοῦ ἀέρα μέσα στόν ξηραντήρα καί ἀπαιτεῖται προσοχή ὅταν τόν ἀνοίγομε μετὰ τήν ψύξη. Γιατί κατά τό ἀπότομο ἄνοιγμα τοῦ ξηραντήρα ἡ εἰσορή τοῦ ἀέρα σ' αὐτόν, λόγω τῆς ὑποπίεσεως στό ἐσωτερικό εἶναι τόσο βίαιη, ὥστε πολλές φορές τά ὑλικά πού εἶναι μέσα στά χωνευτήρια νά παρασύρονται ἔξω ἀπ' αὐτά καί νά καλύπτουν ὅλο τό χώρο τοῦ ξηραντήρα. Γιά νά ἀποφευχθεῖ αὐτό πρέπει νά ἀνοίγομε τόν ξηραντήρα πολύ σιγά, ὥστε ὁ ἀέρας νά εἰσέλθει ὅσο γίνεται πιό ἥρεμα. Ἐπίσης ὅπωςδήποτε πρέπει τά χωνευτήρια πού τοποθετοῦνται στόν ξηραντήρα μετὰ τήν πύρωση νά εἶναι **πάντοτε κλεισμένα μέ τό πῶμα τους.**

Ξηραντικά μέσα.

Ὡς ξηραντικά μέσα γιά τούς ξηραντήρες χρησιμοποιοῦνται χημικές ἐνώσεις δύο κατηγοριῶν:

- 1) Ἐνώσεις πού ἀπορροφοῦν καί συγκρατοῦν ἀπλῶς στή μάζα τους τό νερό.
- 2) Ἄνυδρες ἐνώσεις, πού ἀπορροφοῦν τήν ὑγρασία γιατί ἔχουν τήν τάση νά σχηματίζουν ἐνυδρες κρυσταλλικές ἐνώσεις (παράγρ. 6.5).

Στήν πρώτη κατηγορία ἀνήκουν κυρίως ἡ πηκτὴ πυριτικὴ ὀξεία (silica gel)¹, τό πυκνὸ θεικὸ ὀξύ καί ἡ ἐνεργοποιημένη ἀλουμίνα. Στὴ δευτέρη κατηγορία τὸ ἄνυδρο λειωμένο χλωριούχο ἀσβέστιο², ὁ ἄνυδρος γύψος (σικόν)³ καί ἡ ντράοβε-στος. Ἡ τελευταία εἶναι μίγμα ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου καί κεκαυμένης ἀσβέστου (NaOH καί CaO), ἀπορροφᾷ δὲ πλὴν τῆς ὑγρασίας καί τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα.

Κάθε ξηραντικὸ μέσο χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὸ βαθμὸ ξηράνεως πού ἐπιτυγχά-νει σὸ χώρο τοῦ ξηραντήρα καί ἀπὸ τὸ βάρος τῆς ὑγρασίας, πού μπορεῖ νά ἀπορροφήσει 1 g ἀπ' αὐτό. Τὰ ξηραντικά μέσα τῆς πρώτης κατηγορίας ἐπιτυγχά-νουν τήν ξήρανση τοῦ χώρου σὲ μεγαλύτερο βαθμὸ, ἀπορροφοῦν ὅμως μικρότερο βάρος ὑγρασίας.

Τὰ περισσότερα ξηραντικά μέσα ἔχουν χρῶμα λευκὸ. Ὅρισμένα κυρίως τὸ κολλοειδὲς πυριτικὸ ὀξύ καί τὸ ἄνυδρο θεικὸ ἀσβέστιο, χρωματίζονται κυανοπράσι-να μέ τήν προσθήκη ἀνύδρων ἀλάτων κοβαλτίου πού ἔχουν αὐτὸ τὸ χρῶμα. Μέ τήν ἀπορρόφηση ὑγρασίας τὸ ἄλας τοῦ κοβαλτίου ἐνυδατώνεται (προσλαμβάνει μόρια νεροῦ γιά τὸ σχηματισμὸ ἐνυδρου κρυσταλλικοῦ ἄλατος), ὅποτε τὸ χρῶμα του γίνεται ρόδινο. Ἡ ἀλλαγὴ τοῦ χρωματισμοῦ ἀποτελεῖ ἐνδειξη ὅτι τὸ ξηραντικὸ μέσο κοντεύει νά κορεσθεῖ ἀπὸ ὑγρασία καί ὅτι πρέπει νά ἀντικατασταθεῖ. Τὸ κορεσμένο ξηραντικὸ ὑλικὸ μπορεῖ νά ἀποβάλλει τήν ὑγρασία καὶ νά χρησιμοποιηθεῖ πάλι. Γιά νά γίνει αὐτὸ, τὸ ξηραίνουμε σὲ πυριατήριον σὲ 130° C ἕως 150° C, μέχρις ὅτου μέ τήν ἀφυδάτωση τοῦ ἄλατος τοῦ κοβαλτίου ξαναποκτήσει τὸ κυανοπράσινο χρῶμα.

Γιά τὸ χλωριούχο ἀσβέστιο ἐνδειξὴ ὅτι ἔχει κορεσθεῖ καί ὅτι πρέπει νά

1. Κολλοειδὲς πυριτικὸ ὀξύ.

2. CaCl₂.

3. CaSO₄.

άντικατασταθεί είναι όταν αρχίσει να διαρρέει¹ σάν πυκνόρευστο υγρό, λόγω άπορροφήσεως ύγρασίας. Το ξηραντικό αυτό μέσο δέν αναγεννάται, αλλά άχρηστεύεται καί άντικαθίσταται μέ νέο (άνυδρο).

Πολύ ισχυρότερο ξηραντικό (ή άφυδραντικό) είναι τό πεντοξειδίο του φωσφόρου. Αυτό χρησιμοποιείται σπανιότερα, άφου άναμειχθεί μέ ίνες άμιαντου.

Ή ξήρανση ενός ύλικου μπορεί επίσης νά γίνει άν τό εκπλύνομε διαδοχικά πρώτα μέ καθαρό οινόπνευμα καί κατόπιν μέ κοινό αϊθέρα, καί ύστερα τό άφήσομε σέ ξηρό χώρο (χωρίς καμιά θέρμανση). Τότε ό αϊθέρας, μέ τόν όποιο έχει διαποτισθεί τό ύλικό, έπειδή έχει χαμηλό σ.ζ. (35°C), εξατμίζεται καί τό ύλικό άπομένει ξηρό, γιατί τό μέν οινόπνευμα παρασύρει τήν ύγρασία του καί ό αϊθέρας τό οινόπνευμα.

Προϋπόθεση βέβαια γιά τή χρήση τής μεθόδου αυτής είναι ότι τό ύλικό πρέπει νά είναι άδιάλυτο στό οινόπνευμα καί στόν αϊθέρα.

8.4 Ξήρανση ύγρων καί αερίων.

Ή ξήρανση όρισμένων ύγρων πού δέν άναμειγνύονται μέ τό νερό, αλλά συγκρατούν μερικές φορές μικρές ποσότητες του, επιτυγχάνεται μέ τά ξηραντικά μέσα πού άναφέραμε² υπό τήν προϋπόθεση ότι αυτά δέν διαλύονται από τά υγρά πού θέλομε νά ξηράνομε. Κατά κανόνα ή ξήρανση των ύγρων αυτών επιτυγχάνεται άν τά άναταράξομε μαζί μέ τό κατάλληλο ξηραντικό μέσο (Πίνακας 8.4.1) καί άφήσομε τό ξηραντικό νά δεσμεύσει τήν ύγρασία. Κατόπιν τό ξηραντικό μέσο άπομακρύνεται καί τό υγρό, άν χρειάζεται, καθαρίζεται μέ τόν κατάλληλο κάθε φορά τρόπο.

Τό πυκνό θειικό όξύ τό άνυδρο χλωριούχο άσβέστιο είναι τά συνηθέστερα άφυδραντικά μέσα γιά τήν ξήρανση των αερίων. Διά νά ξηράνομε πυκνό θειικό όξύ χρησιμοποιούμε τήν πλυντρίδα αερίων (σχ. 8.4α). Τό άέριο διαβιβάζεται μέ τό σωλήνα α καί άναγκάζεται έτσι νά διέλθει μέ τή μορφή φυσαλλίδων μέσα από τό πυκνό θειικό όξύ, πού βρίσκεται στό κάτω μέρος τής πλυντρίδας. Τέλος έξέρχεται τό άέριο από τό β άπαλλαγμένο από τήν ύγρασία τήν όποια συγκρατεί τό θειικό όξύ. Ή πλυντρίδα των αερίων (σχ. 8.4α) δέν χρησιμοποιείται μόνο γιά τή δέσμευση τής ύγρασίας των αερίων, αλλά, όπως θά αναφερθεί πάρα κάτω, καί σέ πολλές άλλες περιπτώσεις, όπου επιδιώκεται ή άπαλλαγή αερίων από άλλα άέρια, μέ τά όποια είναι άναμειγμένα. Βεβαίως τότε, αντί του θειικού όξέος τοποθετείται τό κατάλληλο υγρό γιά τή δέσμευση του άνεπιθύμητου αερίου.

Γιά τήν ξήρανση των αερίων μέ χλωριούχο άσβέστιο χρησιμοποιούνται ύοειδείς

1. Σέ όρισμένες ένώσεις, όπως στα ύδροξειδία των άλκαλιών (ΚΟΗ, ΝαΟΗ), τό χλωριούχο άσβέστιο (CaCl₂) τό χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl₂) κ.ά. είναι τόσο μεγάλη ή τάση προσλήψεως ύγρασίας, ώστε τά στερεά αυτά σώματα λίγο-λίγο υγραίνονται καί διαρρέουν μέ τελικό άποτέλεσμα τό σχηματισμό διαλύματος.

2. Ένα άλλο ξηραντικό μέσο που χρησιμοποιείται μερικές φορές είναι ό άνυδρος θειικός χαλκός (CuSO₄).

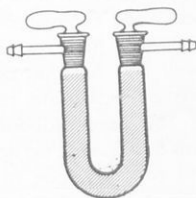
σωλήνες ή ειδικοί πύργοι που περιέχουν τό ξηραντικό μέσο (σχ. 8.4β και 8.4γ), μέσα από τούς οποίους αναγκάζεται νά διέλθει τό άέριο που θέλομε νά ξηράνομε.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4.1.
Ξηραντικά μέσα οργανικών διαλυτών

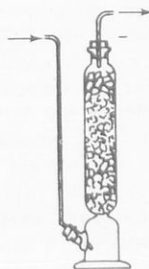
Όργανικός διαλύτης	Μέσο Ξηράνσεως
Άκετόνη (άσετόν)	"Ανυδρο χλωριούχο ασβέστιο, CaCl_2
Οινόπνευμα	Όξειδιο του ασβεστίου, CaO
Αιθέρας (κοινός)	"Ανυδρο χλωριούχο ασβέστιο, CaCl_2
Βενζόλιο	"Ανυδρο χλωριούχο ασβέστιο, CaCl_2
Όξικό όξύ	Άπόσταξη
Γλυκερίνη	Θέρμανση σέ 180°C
Μεθυλικό πνεύμα (μεθανόλη)	Όξειδιο του ασβεστίου, CaO
Τετραχλωριούχος άνθρακας	"Ανυδρο χλωριούχο ασβέστιο, CaCl_2



Σχ. 8.4α.
Πλυντρίδα αερίων.



Σχ. 8.4β.
Όσειδής σωλήνας αερίων.



Σχ. 8.4γ.
Πύργος ξηράνσεως αερίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

9.1 Γενικά.

Τά διάφορα υγρά έχουν τήν ιδιότητα νά διαλύουν μέσα στή μάζα τους όρισμένα σώματα, π.χ. ποσότητα κοινής ζάχαρης διαλύεται μέσα στό νερό· τό ίδιο συμβαίνει καί μέ τό κοινό μαγειρικό άλάτι (NaCl). Τά προϊόντα πού σχηματίζονται από τή διάλυση τών σωμάτων μέσα σέ υγρό καλούνται **διαλύματα**, ένώ τά υγρά, στά όποία τά σώματα αυτά διαλύονται, καλούνται **διαλύτες** ή **διαλυτικά μέσα** (παράγρ. 7.1). Τά διαλύματα χαρακτηρίζονται από τό διαλυτικό μέσο, π.χ. ύδατικά, άν τό διαλυτικό μέσο είναι τό νερό, οίονοπνευματικά¹, άν είναι τό οίονοπνευμα, αίθερικά, άν είναι ό αίθερας κ.ο.κ. Τό κυριότερο διαλυτικό μέσο είναι τό νερό καί έπομένως τά ύδατικά διαλύματα παρουσιάζουν τό μεγαλύτερο ένδιαφέρον.

Τό βάρος του διαλυμένου σώματος (π.χ. του μαγειρικού άλατιού), τό όποιο περιέχεται στή μονάδα του όγκου του διαλύματος καλείται **συγκέντρωση** του σώματος στό διάλυμα. Για πυκνότερα διαλύματα τό βάρος του διαλυμένου σώματος, τό όποιο περιέχεται σέ 100 μέρη βάρους² του διαλύματος, καλείται **περιεκτικότητα** (% κατά βάρος) του διαλύματος ως προς τό διαλυμένο σώμα. Για τά άραιά διαλύματα ή περιεκτικότητά τους ως προς τό διαλυμένο σώμα έκφράζεται συνήθως επί τοίς χιλίοις (‰) κατ' όγκο, δηλαδή βάρος σέ g (ή καί mg) του διαλυμένου σώματος σέ όγκο διαλύματος 1000 ml (1 L).

Τέλος, πρέπει νά τονισθεί ότι τά διαλύματα είναι όμογενή υγρά χωρίς κανένα στερεό ή αιώρημα, τελείως διαυγή, όχι όμως ύποχρεωτικά άχρωμα. Τό χρώμα τους στά ύδατικά διαλύματα έξαρτάται από τό διαλυμένο σώμα.

9.2 Παρασκευή διαλυμάτων.

Γιά νά παρασκευάσομε ένα διάλυμα, διαλύομε όρισμένη ζυγισμένη ποσότητα

-
1. Τά οίονοπνευματικά λέγονται καί άλκοολικά, γιατί τό οίονοπνευμα λέγεται καί άλκοόλη αίθυλική.
 2. Σέ μερικές περιπτώσεις ή περιεκτικότητα άναφέρεται όχι σέ βάρος (δηλ. βάρος διαλυμένου σώματος σέ 100 μέρη βάρους διαλύματος), αλλά σέ όγκο διαλύματος, δηλαδή είναι τότε τό βάρος του διαλυμένου σώματος σέ 100 όγκους διαλύματος. Δέν γίνεται όμως σύγχυση, γιατί όπου χρησιμοποιείται, δηλώνεται ως περιεκτικότητα «κατ' όγκο».

του στερεού πού θέλομε νά διαλύσομε μέσα σέ νερό ή άλλο διαλυτικό μέσο έτσι, ὥστε τό τελικό διάλυμα νά ἔχει τόν ὄγκο πού θά ἔχομε προκαθορίσει. Γιά νά γίνει αὐτό διαλύομε τό σῶμα σέ ὄγκο διαλύτη λίγο μικρότερο ἀπό τόν προκαθορισμένο καί κατόπιν συμπληρώνομε τό διάλυμα μέ διαλύτη μέχρι νά φθάσει στόν ὄγκο πού θέλομε.

Στίς περισσότερες ὁμως περιπτώσεις (ἐκτός ἀπό τά διαλύματα, πού χρησιμοποιοῦνται στίς ὀγκομετρικές ἀναλύσεις) ἀκολουθοῦμε ἀπλούστερο τρόπο γιά τήν παρασκευή διαλυμάτων: Τήν ὀρισμένη ζυγισμένη ποσότητα στερεοῦ τή διαλύομε σέ τόσο ὄγκο ὑγροῦ διαλύτη, ὅσοι εἶναι ὁ προκαθορισμένος ὄγκος, πού πρέπει νά ἔχει τό διάλυμα. Ἔτσι τό διάλυμα πού σχηματίζεται εἶναι ἐλάχιστα πιά ἀραιό ἀπό τό ἀναμενόμενο (ιδίως γιά τά σχετικῶς πυκνότερα διαλύματα), γιατί κατά τή διάλυση τοῦ στερεοῦ σώματος, ὁ ὄγκος τοῦ τελικοῦ διαλύματος εἶναι ἐλάχιστα μεγαλύτερος ἀπό τόν ὄγκο πού εἶχε ὁ διαλύτης πρὶν ἀπό τή διάλυση. Ἡ ἐλάχιστη ὁμως αὐτή διαφορά δέν ἐπηρεάζει τά ἀποτελέσματα τῶν συνηθισμένων χημικῶν διεργασιῶν.

Ἡ διαφορά τῶν δύο τρόπων παρασκευῆς διαλυμάτων γίνεται περισσότερο κατανοητή μέ παράδειγμα. Ἔστω ὅτι ζητεῖται ἡ παρασκευή ὑδατικοῦ διαλύματος ἑνὸς σώματος συνολικοῦ ὄγκου 250 ml καί περιεκτικότητας 4% κατ' ὄγκο.

1ος τρόπος. Ζυγίζονται $4 \times 250/100 = 10$ g τοῦ σώματος, διαλύονται περίπου σέ 200 ml νερό καί κατόπιν τό διάλυμα συμπληρώνεται μέ νερό, μέχρις ὅτου φθάσει στόν προκαθορισμένο ὄγκο τῶν 250 ml. Ὁ τρόπος αὐτός εἶναι ἀπολύτως ἀκριβής.

2ος τρόπος. Διαλύονται κατ' εὐθείαν τά 10 g τοῦ σώματος σέ νερό ὄγκου 250 ml. Τό τελικό ὁμως διάλυμα, πού σχηματίζεται, δέν ἔχει ὄγκο 250 ml, ἀλλά μεγαλύτερο, π.χ. 251,5 ml.

Ἡ ποσότητα τοῦ σώματος πού κάθε φορά εἶναι ἀναγκαία καθορίζεται ἀνάλογα μέ τή χρήση τοῦ διαλύματος, τό ὁποῖο θά προκύψει καί εἴτε ὑπολογίζεται θεωρητικά εἴτε ἀπλούστερα βρῖσκεται γραμμική σέ εἰδικούς πίνακες γιά κάθε χρήση. Τέτοιοι βοηθητικοί πίνακες γιά τά συνηθέστερα διαλύματα ὑπάρχουν στίς ἐπόμενες σελίδες τοῦ βιβλίου. Γιά τό ζύγισμα τῶν στερεῶν οὐσιῶν ἀρκεῖ συνήθως ἡ ἀκρίβεια, τήν ὁποία παρέχει ὁ φαρμακευτικός ζυγός (παράγρ. 5.3).

Ὁ ἀναγκαῖος ὄγκος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου μετρεῖται μέ ὀγκομετρικό κύλινδρο¹ (παράγρ. 4.2), καί τοποθετεῖται μέσα σέ ποτήρι ζέσεως ἀνάλογης χωρητικότητας, ὅπου κατόπιν προστίθεται καί ἡ ζυγισμένη ποσότητα τοῦ σώματος πού θά διαλυθεῖ. Ἡ διάλυση τοῦ σώματος ὑποβροθεῖται συνήθως μέ θέρμανση. Τό ποτήρι τοποθετεῖται πάνω σέ πλέγμα πού βρῖσκεται σέ τρίποδα καί θερμαίνεται μέ μικρή φλόγα Bunsen², ἀφοῦ ληφθοῦν ὅλες οἱ προφυλάξεις πού ἀναφέραμε γιά τή θέρμανση γυαλίνων ἀντικειμένων (παράγρ. 2.3). Κατά τή θέρμανση ἀναδεύομε τό ὑγρό μέ γυάλινη ράβδο³ καί τό θερμαίνομε, ἕως ὅτου διαλυθεῖ τό στερεό καί σχηματισθεῖ

- ¹ Ἐκτός ἀπό τά διαλύματα πού χρησιμοποιοῦνται στίς ὀγκομετρικές ἀναλύσεις, τά ὁποῖα παρασκευάζονται μέσα σέ ὀγκομετρικές φιάλες (βλ. Β' μέρος τοῦ βιβλίου).
- ² Ἐάν ὁ διαλύτης δέν εἶναι τὸ νερό, ἀλλά εὐφλεκτό ὀργανικό ὑγρό, ὅπως π.χ. αἰθέρας, οἰνόπνευμα κ.ά., ἡ θέρμανση δέν πρέπει νά γίνει μέ φλόγα γιατί ὑπάρχει κίνδυνος ἀναφλέξεως, ἀλλά μέ ἀτμόλουτρο θερμαινόμενο μέ ἠλεκτρισμό.
- ³ Κατά τήν ἀνάδευση διαλυμάτων μέ γυάλινη ράβδο πρέπει νά φροντίζομε, ὥστε ἡ ράβδος νά μὴν κτυπᾷ τά ἐσωτερικά τοιχώματα τοῦ ποτηριοῦ, γιατί καί ἂν ἀκόμη δέν σπάσει, πάντως χαράσσεται ἡ ἐσωτερικὴ του ἐπιφάνεια καί ἔτσι τό ποτήρι ἀχρηστεύεται, γιά ὀρισμένες τουλάχιστον ἐργασίες, ὅπως π.χ. οἱ ποσοτικές ἀναλύσεις.

διαγές διάλυμα, τό όποίο άφού ψυχθει μπορεί νά χρησιμοποιηθει.

Μερικά σώματα έχουν τόσο μεγάλη τάση νά διαλυθούσιν στό νερό ώστε διαλύονται άμέσως, όταν έλθουσιν σ' έπαφή μαζί του, καί έτσι ή θέρμανση καταντά περιττή.

Ή διάλυση ύγρων αντιδραστηρίων σέ νερό, όπως συμβαίνει π.χ. κατά την παρασκευή άραιών όξέων από πυκνά διαλύματά τους, δέν είναι τίποτε άλλο παρά άπλή άραιώση τών διαλυμάτων τών πυκνών όξέων μέ την προσθήκη άπεσταγμένου νερού.

Γιά τό σκοπό αυτό καθορίζεται πάλι, είτε θεωρητικά είτε από πίνακες, ό όγκος του διαλύματος του πυκνού όξέος, πού τόν μετράμε μέ κύλινδρο καί τόν άραιώνουμε μέ άπεσταγμένο νερό¹, ενώ συγχρόνως αναδεύουμε, έως ότου τό διάλυμα καταλάβει τόν προκαθορισμένο τελικό όγκο του. Κατά την άραιώση τών πυκνών διαλυμάτων τών όξέων προκαλείται άνύψωση της θερμοκρασίας τών παρασκευαζομένων άραιών διαλυμάτων, όποτε ό όγκος τους διαστέλλεται, ώστε μετά την ψύξη ό όγκος τους νά είναι λίγο μικρότερος. Αυτό συμβαίνει γιατί ή μέτρηση του όγκου γίνεται ενώ τό διάλυμα είναι θερμό καί έτσι μετά την ψύξη συστέλλεται καί καταλαμβάνει μικρότερο όγκο. Στίς περισσότερες περιπτώσεις τό μικρό αυτό σφάλμα δέν ένοχλεί κατά τίς έργασίες καί δέν λαμβάνεται ύπ' όψη. Γιά νά επιτύχουμε όμως, άν είναι άπαραίτητο, στή συνέχεια άραιώση στόν άκριβή συνολικό όγκο, πρέπει πρώτα νά άφήσουμε νά ψυχθει τό διάλυμα καί κατόπιν νά συμπληρώσουμε τόν όγκο του προσθέτοντας άπεσταγμένο νερό μέχρι νά φθάσει στόν όγκο πού είχαμε καθορίσει άπ' την άρχή. Ή νέα προσθήκη του νερού δέν προκαλεί νέα θέρμανση του διαλύματος, γιατί αυτό έχει ήδη προηγουμένως άραιωθεί.

α) Ύδατικά διαλύματα.

Στά χημικά έργαστήρια χρησιμοποιούνται πιό συχνά τά ύδατικά διαλύματα. Γιά νά τά παρασκευάσουμε ύπολογίζουμε την περιεκτικότητά τους βάσει θεωρητικών δεδομένων, άνάλογα μέ τή χρήση, γιά την όποία προορίζονται.

Παρακάτω έξηγείται ή θεωρητική άρχή, στήν όποία βασίζεται κάθε τρόπος ύπολογισμού της ποσότητας την όποία πρέπει νά χρησιμοποιήσουμε από κάθε ουσία γιά νά παρασκευάσουμε διάλυμα όγκου ενός λίτρου (1L). Ήπίσης παρίσθενται στήν παράγραφο 9.2(δ) πίνακες της περιεκτικότητας διαλυμάτων τών πιό συνηθισμένων αντιδραστηρίων. Ήτοι ή παρασκευή τους καθίσταται εύκολη βάσει του γενικού τρόπου, πού αναφέραμε προηγουμένως (παράγρ. 9.2).

β) Κορεσμένα διαλύματα.

Κατά τή διαδοχική προσθήκη νέας κάθε φοράς ποσότητας ενός σώματος (π.χ. κοινού μαγειρικού άλατιού) σέ όρισμένη ποσότητα νερού, παρατηρείται στήν άρχή ότι τό άλάτι διαλύεται συνεχώς καί σχηματίζεται διάλυμα στό όποίο ή συγκέντρωση (παράγρ. 9.1) του σώματος πού περιέχεται στό διάλυμα αύξάνεται προοδευτικά. Ή ικανότητα αυτή του νερού² νά διαλύει καί νέα συνεχώς ποσότητα δέν είναι

1. Ήξάιρηση γίνεται κατά την άραιώση του πυκνού θεικού όξέος, ή όποία πρέπει νά γίνεται άντιστρόφως, δηλαδή προσθέτουμε πυκνό θεικό όξύ σέ νερό, λίγο-λίγο αναδεύοντάς το. Διαφορετικά, όπως γνωρίζουμε από τή Χημεία, ή άραιώση άποβαίνει πολύ επικίνδυνη λόγω έκτινάξεων.

2. Τά ίδια φαινόμενα παρατηρούνται όχι μόνο στό νερό άλλα καί στους άλλους διαλύτες.

άπεριορίστη. "Όταν διαλυθεί μιά ποσότητα, πού είναι όρισμένη γιά κάθε σωμα, τό νερό, όπως καί κάθε άλλο διαλυτικό μέσο, δέν μπορεί νά διαλύσει νέα ποσότητα του σώματος. Τό διάλυμα τότε λέγεται **κορεσμένο**.

Τό βάρος κάθε σώματος, πού βρίσκεται διαλυμένο σέ 100 g κορεσμένου διαλύματος λέγεται **διαλυτότητα** του σώματος αυτού. 'Η διαλυτότητα ενός σώματος είναι διαφορετική στά διάφορα διαλυτικά μέσα. 'Επίσης η διαλυτότητα των σωμάτων αυξάνεται γενικά, όταν αυξάνει η θερμοκρασία του διαλύματος.

'Από αυτά συμπεραίνουμε ότι:

1) Κάθε διαλυτικό μέσο μπορεί νά διαλύσει ένα σώμα σέ οποιαδήποτε επιθυμητή αναλογία, ή οποία όμως δέν υπερβαίνει την διαλυτότητά του στή θερμοκρασία, στήν οποία γίνεται ή διάλυση.

2) Τό διάλυμα παραμένει διαυγές, έφ' όσον ή περιεκτικότητα % κατά βάρος του διαλυμένου σώματος δέν υπερβαίνει ή διαλυτότητά του στή θερμοκρασία, ήν οποία έχει τό διάλυμα.

Γιά νά κατανοήσουμε καλύτερα αυτά τά δύο θά εξετάσουμε ένα συγκεκριμένο παράδειγμα: "Εστω σώμα, του οποίου ή διαλυτότητα στό νερό, σέ θερμοκρασία 70°C είναι 18, ενώ στους 20°C είναι 10. Αυτό σημαίνει ότι κατά τό σχηματισμό 100 g κορεσμένου διαλύματος του σώματος αυτού στους 70°C θά διαλυθούν 18 g του σώματος. 'Εάν τώρα τό διάλυμα αυτό πού είναι κορεσμένο στους 70°C ψυχθεί στους 20°C, τότε τό νερό δέν μπορεί νά συγκρατήσει διαλυμένα καί τά 18 g του σώματος, τά οποία διαλύθηκαν στους 70°C, παρά μόνο τά 10 g'. 'Η επί πλέον ποσότητα, δηλαδή 8 g, θά αποβληθεί μέσα στό διάλυμα μέ μορφή κρυστάλλων.

'Από αυτά συνάγεται ό τρόπος της παρασκευής πραγματικά κορεσμένων διαλυμάτων. Μέσα σέ ποτήρι ζέσεως μεγέθους ανάλογου προς τόν επιθυμητό όγκο του διαλύματος, προσθέτουμε τόν καθορισμένο όγκο νερού, πού τόν έχουμε μετρήσει μέ όγκομετρικό κύλινδρο, καί ποσότητα του σώματος πού θέλομε νά διαλύσουμε, αφού ή ζυγίσουμε σέ φαρμακευτικό ζυγό.

'Η ποσότητα αυτή πρέπει νά είναι λίγο μεγαλύτερη (2 - 5 g) από αυτήν πού υπολογίζεται θεωρητικά από τους πίνακες διαλυτότητας του σώματος στους 20°C. Π.χ. έστω ότι θέλομε νά παρασκευάσουμε 300 ml κορεσμένου διαλύματος στή συνήθη θερμοκρασία ενός σώματος. 'Από τους πίνακες βρίσκομε ότι ή διαλυτότητα του σώματος στους 20°C είναι 10. 'Επομένως τό βάρος του σώματος, πού πρέπει νά προστεθεί στά 300 ml νερού, είναι $300 \times 10/100 = 30$ (θεωρητικό) σύν 5 επί πλέον = 35 g.

Τό ποτήρι μέ τό μίγμα νερού-στερεού τό τοποθετούμε πάνω σέ πλέγμα μέ τρίποδα καί τό θερμαίνουμε, κατά τά γνωστά, μέ μικρή φλόγα λύχνου Bunsen αναδεύοντάς το μέ γυάλινη ράβδο, έως ότου τό στερεό σώμα διαλυθεί ή διαφορετικά, παρατείνουμε ή θέρμανση μέχρι νά αρχίσει τό διάλυμα νά βράζει. Κατόπιν αφήνομε τό διάλυμα νά ψυχθεί, όποτε, όπως είπαμε, τό επί πλέον ποσό πού διαλύθηκε μέ ή θέρμανση αποβάλλεται εκ νέου, καί τό διάλυμα πού είναι πάνω από αυτό είναι κορεσμένο.

Πρέπει νά τονισθεί ότι μόνο μέ τόν τρόπο αυτό είναι βέβαιο ότι τό διάλυμα είναι πραγματικά κορεσμένο.

1. "Οση δηλαδή είναι ή διαλυτότητα του σώματος στους 20°C.

γ) Κορεσμένα διαλύματα αερίων.

Τά 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 ή συγκράτηση του αερίου στο διάλυμα απαιτεί μικρότερη θερμοκρασία και σχετική ήρεμια του διαλύματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι ή διαλυτότητα των αερίων στο νερό αύξάνεται σημαντικά όταν αυξηθεί ή πίεσή τους.

Γιά να παρασκευάσουμε ένα κορεσμένο διάλυμα αερίου φέρνομε τό αέριο σ' έπαφή με τό υγρό, μέχρι να κορεσθεί τό υγρό, δηλαδή να μήν διαλύει πιά άλλη ποσότητα αερίου. Τό αέριο διαβιβάζεται με μορφή μικρών φυσαλίδων μέσα στή μάζα του υγρού με καμπύλο γυάλινο σωλήνα (σχ. 9.2).



Σχ. 9.2.

Ο κορεσμός ενός διαλύματος με αέριο μπορεί να έλεγγθει ως εξής: Διακόπτομε τη διαβίβαση του αερίου, πωματίζομε καλά τη φιάλη και τήν αναταράσσομε. Αν τό υγρό έχει ήδη κορεσθεί από τό αέριο, με τήν ανατάραξη εκλύεται ένα μέρος του και αυξάνει τήν πίεση του αερίου, πού βρίσκεται μέσα στή φιάλη πάνω από τή στάθμη του υγρού. Τότε, αν ανοίξομε τό πώμα τής φιάλης πολύ σιγά και με προσοχή, καταλαβαίνομε εύκολα τήν πρόσ τά έξω έκλυση του αερίου με μορφή φυσαλίδων ανάμεσα στο πώμα και στα χείλη τής φιάλης λόγω τής έσωτερικής υπερπίεσώς του. Αντίθετα, αν τό υγρό δέν έχει κορεσθεί με τήν ανατάραξη διαλύεται στο υγρό ένα μέρος του αερίου, πού βρίσκεται στο επάνω μέρος τής φιάλης και δημιουργείται ύποπίεση. Έτσι κατά τό προσεκτικό άνοιγμα τής φιάλης παρατηρούμε ότι δημιουργείται εισροή του άερα μέσα στή φιάλη και όχι έκλυση του αερίου πρόσ τά έξω.

δ) Περιεκτικότητα συνηθεστέρων διαλυμάτων.

Στούς Πίνακες 9.2.1, 9.2.2, και 9.2.3, πού δείχνουν τήν περιεκτικότητα των πιό συνηθισμένων διαλυμάτων, αναγράφονται όλα τά στοιχεία πού χρειάζονται γιά τήν παρασκευή υδατικών διαλυμάτων των διαφόρων σωμάτων.

Γιά τά πυκνά υγρά αντίδραστήρια αναγράφονται τά ε.β τους καθώς και ή % κατά βάρος περιεκτικότητά τους, ώστε να μπορεί να γίνει ό θεωρητικός ύπολογισμός του όγκου τους, προκειμένου να παρασκευασθούν διαλύματα διαφορετικής

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.1.

Βοηθητικός Πίνακας παρασκευής άραιων οξέων και άμμωνίας

Πυκνά διαλύματα αντίδραστηρίων					* Όγκος (ml) πυκνού αντιδραστηρίου που απαιτείται για παρασκευή 1 λίτρου άραιού διαλύματος	- Κανονικότητα άραιού διαλύματος
* Όνομα αντίδραστηρίου	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Ειδικό βάρος	Περιεκτικότητα % κατά βάρος		
* Υδροχλωρικό όξύ	HCl	36,5	1,19	38	162	2N
Νιτρικό όξύ	HNO ₃	63	1,40	67	135	*
Θειικό όξύ	H ₂ SO ₄	98	1,84	96	56	*
Φωσφορικό όξύ	H ₃ PO ₄	98	1,69	85	45,5	*
* Υδροφθορικό όξύ	HF (ή H ₂ F ₂)	20,01	1,13	40	Δέν άραιώνεται	
* Οξικό όξύ	CH ₃ COOH	60	1,05	99,5	114	2N
* Άμμωνία	NH ₃	17	0,905	27	140	*
* Άμμωνία	NH ₃	17	0,91	24	156	*

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.2.

Βοηθητικός πίνακας για την παρασκευή διαλυμάτων στερεών χημικών αντίδραστηρίων

Χημικά αντίδραστήρια			Βάρος (g) αντίδραστηρίου που απαιτείται για παρασκευή 1 λίτρου διαλύματος	Κανονικότητα διαλύματος
* Όνομα	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος		
* Άμμωνιο άνθρακικό	(NH ₄) ₂ CO ₃	96,09	96,1	2N
* Άμμωνιο όξαλικό	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	142,12	35,5	N/2
* Άμμωνιο χλωριούχο	NH ₄ Cl	53,50	107,0	2N
* Αργιλίου-καλίου στυπτηρία	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	474,40	79,1	N/2
* Αργυρος νιτρικός	AgNO ₃	169,89	17,0	N/10
* Ασβέστιο χλωριούχο	CaCl ₂ · 6H ₂ O	219,1	109,5	N
Βάριο χλωριούχο	BaCl ₂ · 2H ₂ O	244,31	122,2	N/2
Βισμούθιο νιτρικό*	Bi(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	484,11	80,7	*
Κάδμιο θειικό	3CdSO ₄ · 8H ₂ O	769,56	64,1	*
Κάλιο άρσενικό	KH ₂ AsO ₄	180,17	30,0	*
Κάλιο διχρωμικό	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,22	49,1	N
Κάλιο θειοκυανιούχο	KCNS	97,19	48,9	N/2
Κάλιο ιωδιούχο	KJ	166,01	83,1	*
Κάλιο κυανιούχο ²	KCN	65,12	32,6	*

(Συνεχίζεται)

1. Η διάλυση του άλατος αυτού επιτυγχάνεται αν προσθέσουμε πριν από την τελική άραίωση του διαλύματος και λίγο πυκνό νιτρικό όξύ, τόσο ώστε να σχηματίζεται τελικά αδιάλυτο σώμα.
2. Το σώμα αυτό είναι πολύ επικίνδυνο, γιατί όταν επιδράσει σ' αυτό οποιοδήποτε όξύ διασπάται με έκλυση αερίου υδροκυανίου (HCN), που είναι **ισχυρότατο δηλητήριο**. Γι' αυτό απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά τη χρήση του, δηλαδή τὰ διαλύματα, στα όποια θα προστεθεί, πρέπει να μην περιέχουν καθόλου όξέα. Έπίσης η απόρριψη μετά τη χρήση ύγρων, τὰ όποια περιέχουν κυανιούχα άλατα, πρέπει να γίνει σε λεκάνες αποχετεύσεως, όπου δέν έχουν προηγούμενες απορριφθεί όξέα, και όπωσδήποτε αφήνουμε κατόπιν να τρέξει άρκετο νερό για να άπομακρυνθούν τὰ διαλύματά τους.

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_3	85,16	85,2	N
Κάλιο σιδηροκυανιοῦχο	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422,41	105,7	*
Καλίου ὑδροξειδίο	KOH	56,11	112,2	2N
Κασσιτέρος διχλωριούχος ¹	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225,65	113,0	N
Κοβάλτιο νιτρικό	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,05	145,6	*
Μαγνήσιο θειικό	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,50	123,3	*
Μαγγάνιο θειικό	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	223,12	55,8	N/2
Μόλυβδος οξικός	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	379,35	189,5	N
Νάτριο άνθρακικό	Na_2CO_3	106,00	106,0	2N
Νάτριο βρωμιούχο	$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	138,94	69,5	N/2
Νάτριο θειοθειικό	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,19	124,1	*
Νάτριο νιτρώδες	NaNO_2	69,00	69,0	N
Νάτριο οξικό	$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136,09	136,1	*
Νατρίου ὑδροξειδίο	NaOH	40,00	80,0	2N
Νάτριο ὑποχλωριώδες	NaOCl	74,45	37,2	N
Νάτριο φωσφορικό	$\text{Na}_3\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	358,16	119,4	*
Νάτριο χλωριούχο	NaCl	58,45	58,5	*
Νικέλιο θειικό	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280,86	70,2	N/2
Σίδηρος τριχλωριούχος	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,32	90,1	N
Υδράργυρος (I) νιτρικός	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	561,27	280,6	*
Υδράργ. (II) χλωριούχος ²	HgCl_2	271,52	67,9	N/2
Χαλκός θειικός	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,69	62,5	*
Χρωμίου-καλίου στυπτηρία	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	499,43	83,3	*
Ψευδάργυρος θειικός	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,56	71,9	*

περιεκτικότητας από αυτήν που αναγράφεται στον πίνακα 9.2.1. Για τόν ίδιο λόγο αναφέρονται στους πίνακες ο χημικός τύπος και τό μοριακό βάρος όλων τών σωμάτων. Έπίσης για όλα τά διαλύματα, πλην τών κορεσμένων, αναφέρεται ή (περιπου) κανονικότητα³ τους για νά γίνεται σύγκριση τής ισοδυναμίας τών διαλυμάτων.

1. Τό σῶμα αυτό διασπάται από τό νερό ὅποτε σχηματίζεται λευκό ἀδιάλυτο βασικό ἄλας. Γι' αυτό για νά παρασκευάσουμε τό διάλυμα τοῦ χλωριούχου κασσιτέρου, ἀντί νά διαλύσουμε τό ἄλας σέ νερό, τό διαλύουμε σέ ὑδροχλωρικό ὄξύ πικνό, ἀραιωμένο μέ νερό, σέ ἀναλογία ὄγκων 40:60 ἀντιστοίχως (μέ τή βοήθεια ἐλαφρῆς θερμάνσεως).
2. Αἰταιτεῖται προσοχή κατά τή χρήση τοῦ σώματος αὐτοῦ, γιατί ὅταν τό καταπιούμε ἀποτελεῖ ἰσχυρότατο δηλητήριο. Εἶναι τό κοινῶς λεγόμενο σουμπλιμέ.
3. Για τήν κανονικότητα τών διαλυμάτων γνωρίζουμε ἀπό τή Χημεία, ἀναφέρομε ὁμως περιληπτικά καί στό βιβλίο αὐτό [παράγρ. 9.2 (στ)]. Ἐδῶ τονίζεται ή ισοδυναμία, πού ἔχουν σέ ὄγκο τά διαλύματα μέ ἴση κανονικότητα στίς διάφορες χημικές ἀντιδράσεις.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.3.

Βοηθητικός πίνακας παρασκευής κορεσμένων διαλυμάτων
όρισμένων αντιδραστηρίων¹

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
¹ Αοβέστιο θειικό (γύψος) ²	CaSO ₄ · 2H ₂ O	0,26	1
¹ Αοβεστίου υδροξειδίου ³	Ca(OH) ₂	0,17	0,5-1
Βαρίου υδροξειδίου ³	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	5,95	7
¹ Υδρόθειο ⁴	H ₂ S	0,48	
Νερό βρωμιούχου ⁵	Br ₂	3,66	4-5
Νερό χλωριούχου ⁴	Cl ₂	0,73	

Τονίζεται ιδιαίτερα ότι η έργασία με πυκνά όξέα, π.χ. υδροχλωρικό, νιτρικό και υδροφθορικό, καθώς και με πυκνή άμμωνία, ή παρασκευή υδροθείου, χλωρίου, καθώς και η χρήση του βρωμίου και του βρωμιούχου νερού, πρέπει να εκτελείται μέσα σε άπαγωγούς που λειτουργούν καλά.

ε) Μοριακά διαλύματα.

Σε μερικές περιπτώσεις για να καθορίσουμε εύκολα τό βάρος τών αντιδραστηρίων από τόν όγκο τών καταναλισκομένων διαλυμάτων τους κατά τήν όγκομέτρηση, χωρίς να μεσολαβήσουν πολλοί υπολογισμοί, παρασκευάζομε διαλύματα, τά όποια σε 1 λίτρο τους περιέχουν διαλυμένο τό μοριόγραμμα κάθε αντιδραστηρίου. Τά διαλύματα αυτά καλούνται **μοριακά** και συμβολίζονται με τό γράμμα M (Molar = Μοριακό). Έκτός άπ' αυτά μπορεί να χρησιμοποιούνται και διαλύματα με διπλάσια συγκέντρωση, που λέγονται διπλάσια μοριακά (2 M), ή και με ύποπολλαπλάσια άκόμη συγκέντρωση, όπως τά: δέκατο-μοριακά (0,1 M), έκατοστο-μοριακά (0,01 M) κ.ο.κ.

1. Τά αντιδραστήρια αυτά έπειδι έχουν μικρή διαλυτότητα χρησιμοποιούνται ώς κορεσμένα.
2. Τό διάλυμα αυτό μετά τήν παρασκευή του [παράγρ. 9.2(β)] διηθείται [παράγρ. 10.3 (α)].
3. Τά διαλύματα αυτά μετά τήν παρασκευή και τή διήθησή τους, όπως στήν προηγούμενη σημείωση, πρέπει να προφυλάσσονται από τό διοξειδίο του άνθρακα τής άτμόσφαιρας, γιατί τό άπορροφούν και σχηματίζουν άδιάλυτα άνθρακικά άλατα.
4. Τό υδρόθειο και τό χλώριο παρασκευάζονται ιδιαίτερα σε χωριστές συσκευές [παράγρ. 13.2 (β) και 13.2 (ε)] και κάθε άέριο διαβιβάζεται σε νερό μέχρι αυτό να κορεσθεί [παράγρ. 9.2 (γ)].
5. Προστίθενται 4 έως 5 g ή 1 έως 2 ml του ύγρου βρωμίου (μέσα σε άπογωγό που λειτουργεί καλά) κατ' ευθειαν σε 100 ml νερό μέσα σε φιάλη, ή όποια άφου πωματισθεί καλά άναταράσσεται δυνατά.

στ) Κανονικά διαλύματα.

Όπως είναι γνωστό από τη Χημεία, **κανονικό** διάλυμα μιάς ουσίας λέγεται το διάλυμα, το οποίο σε 1 λίτρο του (1000 ml) περιέχει 1 γραμμοίσοδύναμο του συστατικού της ουσίας, με το οποίο αυτή δρᾷ. Γραμμοίσοδύναμο ενός σώματος είναι το βάρος του σε γραμμάρια, το οποίο μπορεί να αντικατασταθεί σε μία ένωση ή να ένωθεί με 1 g υδρογόνου (ή και 8 g οξυγόνου)¹. Τά κανονικά διαλύματα συμβολίζονται με το γράμμα N (Normal = Κανονικό).

Έκτός απ' αυτά χρησιμοποιούνται και διαλύματα που έχουν μέχρι πενταπλάσια συγκέντρωση όπως τά: διπλάσια κανονικά (2N), τριπλάσια κανονικά (3N), τετραπλάσια κανονικά (4N) και πενταπλάσια κανονικά (5N). 'Ακόμη, και συνηθέστερα, χρησιμοποιούνται διαλύματα με υποπολλαπλάσια συγκέντρωση από τά κανονικά, όπως τά: δέκατο-κανονικά (0,1 N ή N/10), τά εκατοστοκανονικά (0,01N ή N/100) και τά χιλιοστο-κανονικά (0,001 N ή N/1000). Τά διαλύματα αυτά περιέχουν σε ένα λίτρο τους διαλυμένη πολλαπλάσια ή υποπολλαπλάσια αντίστοιχως ποσότητα από ότι τά κανονικά διαλύματα. Π.χ. διάλυμα 0,5 N ή N/2 (μισό-κανονικό) μιάς ενώσεως περιέχει σε 1 λίτρο του τό μισό του βάρους της ενώσεως, τήν όποια θά περιείχε τό κανονικό διάλυμα.

Είναι τεράστια ή χρησιμότητα τών κανονικών διαλυμάτων, ιδίως γιά τίς όγκομετρικές αναλύσεις. Καί τούτο γιατί, όπως αναφέραμε πρίν, είναι κατά τέτοιο τρόπο θεωρητικά υπολογισμένη ή περιεκτικότητά τους, ώστε τά διαλύματα ίσης κανονικότητας νά είναι μεταξύ τους από χημική άποψη **ίσοδύναμα**. Αυτό σημαίνει ότι αντιδρούν κατά τίς διάφορες μεταξύ τους χημικές δράσεις **άκριβώς κατ' ίσους όγκους**, χωρίς νά περισσεύει αντιδραστήριο ούτε από τό ένα, ούτε από τό άλλο διάλυμα. Π.χ. 7,35 ml/ένός N/10 διαλύματος υδροχλωρικού όξέος έξουδετερώνονται άκριβώς από 7,35 ml διαλύματος N/10 υδροξειδίου του νατρίου ή και όποιασδήποτε άλλης βάσεως της ίδιας κανονικότητας N/10. 'Ακόμη τά ίδια 7,35 ml/του N/10 διαλύματος υδροχλωρικού όξέος έξουδετερώνονται από άκριβώς 73,5 ml/διαλύματος N/100 όποιασδήποτε βάσεως, έστω π.χ. υδροξειδίου του βαρίου Ba(OH)₂, κ.ο.κ. 'Η ίσοδυναμία αυτή τών διαλυμάτων με ίση κανονικότητα ισχύει γιά όλες τίς μεταξύ τους χημικές δράσεις.

Θά έξετάσουμε τώρα μερικά παραδείγματα ύπολογισμού του γραμμοίσοδύναμου διαφόρων σωμάτων, τό όποίο πρέπει νά περιέχεται σε 1 λίτρο κανονικού διαλύματος αυτού.

1) Κανονικά διαλύματα όξέων.

Στά όξέα, όπου τό συστατικό πού δρᾷ είναι τό περιέχομενο υδρογόνο, τό γραμμοίσοδύναμό τους είναι τό μοριόγραμμό² τους, διαφεμένο διά του άριθμού τών άτόμων υδρογόνου, τά όποία περιέχονται στό μόριο. "Έτσι γιά τό υδροχλωρικό όξύ: HCl, (ΜΒ. 36,5) τό γραμμοίσοδύναμο θά είναι:

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

1. Τά 8 g οξυγόνου αποτελούν τό γραμμοίσοδύναμό του, όπως εύκολα προκύπτει από τη σχέση: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, από τήν όποια προκύπτει ή κατά βάρος αναλογία: $4 + 32 = 36$, άρα 1 g H₂ ένώνεται με 8 g O₂.

2. 'Υπενθυμίζεται ότι μοριόγραμμα ενός σώματος είναι τό μοριακό βάρος εκφρασμένο σε γραμμάρια.

Για τό θειικό οξύ, H_2SO_4 , (M.B. 98), τό γραμμοίσοδύναμο θά είναι: $98/2 = 49$ g.

2) Κανονικά διαλύματα βάσεων.

Οι βάσεις δρουν μέ τίς ρίζες ύδροξυλίου (OH), κάθε μία από τίς όποιες μπορεί νά ένωθει μέ 1 g ύδρογόνου, όπως δείχνει ή έξίσωση:



"Αρα τό γραμμοίσοδύναμο τών βάσεων περιέχει ένα ύδροξύλιο καί ίσοϋται μέ τό μοριόγραμμό τους διαιρεμένο διά τοϋ αριθμοϋ τών ριζών ύδροξυλίου πού περιέχονται στό μόριό τους. Π.χ. τοϋ ύδροξειδίου τοϋ νατρίου NaOH , (M.B. 40), τό γραμμοίσοδύναμο θά είναι $40/1 = 40$ κ.ο.κ.

3) Κανονικά διαλύματα άλάτων (μή όξειδωτικών ή άναγωγικών).

Στίς ένώσεις αυτές, πού ή δράση τους όφείλεται στά κατιόντα τών μετάλλων¹, τό γραμμοίσοδύναμό τους βρίσκεται άν διαιρέσομε τό μοριακό βάρος του διά τοϋ σθένους όλων τών άτόμων τοϋ μετάλλου, τά όποία περιέχονται στό μόριο. Π.χ. τό γραμμοίσοδύναμο τοϋ θειικοϋ χαλκοϋ, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (M.B. 249,74) είναι $249,74/2 = 124,87$, γιατί ό χαλκός στή ένωση αύτή είναι δισθενής. Τό γραμμοίσοδύναμο τοϋ θειικοϋ αργιλίου, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, (M.B. 668,4) είναι $668,4/6 = 111,4$ G, γιατί στό μόριό του ύπάρχουν 2 άτομα Al, πού τό καθένα έχει σθένος 3, δηλαδή $2 \times 3 = 6$.

4) Κανονικά διαλύματα σωμάτων όξειδωτικών-άναγωγικών.

"Η δράση τών σωμάτων αύτών όφείλεται στήν ικανότητά τους νά προκαλούν μέ όρισμένες συνθήκες, άλλα άπ' αύτά όξειδωση καί άλλα άναγωγή².

Στά όξειδωτικά σώματα τό γραμμοίσοδύναμο είναι τό βάρος τους, πού παρουσιάζει τήν ίδια όξειδωτική ισχύ μέ τό γραμμοίσοδύναμο τοϋ όξυγόνου. Στά άναγωγικά σώματα τό γραμμοίσοδύναμο είναι τό βάρος τους, πού παρουσιάζει τήν ίδια άναγωγική ισχύ μέ τό γραμμοίσοδύναμο τοϋ ύδρογόνου (δηλαδή μέ 1 g ύδρογόνου).

"Έτσι π.χ. γραμμοίσοδύναμο τοϋ διχρωμικοϋ καλίου, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (M.B. 294,5) όταν δρᾷ ως όξειδωτικό μέσο, είναι τό $1/6$ τοϋ M.B. αύτοϋ, δηλαδή $294/6 = 49,1$ g. Γιατί τό ποσό αύτό παρέχει τήν ίδια όξειδωτική ισχύ τήν όποία παρέχει 1 γραμμοίσοδύναμο (δηλαδή 8 g) όξυγόνου. Π.Χ. όξειδωση 55,84 g σιδήρου δισθενοϋς (Fe^{++}) πρός τρισθενή (Fe^{+++}) μπορεί νά γίνει είτε από 8 g όξυγόνου είτε από 49,1 g διχρωμικοϋ καλίου, υπό όρισμένες φυσικά γιά κάθε περίπτωση συνθήκες. Σημειωτέον ότι γιά τό ίδιο σῶμα, τό διχρωμικό κάλιο, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, όταν δέν δρᾷ όξειδωτικά αλλά μέ τά κατιόντα τοϋ καλίου, τό γραμμοίσοδύναμο, όπως είπαμε στήν παράγραφο 9.2στ (3) θά είναι M.B./2, δηλαδή:

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

1. "Όταν ή δράση τών άλάτων όφείλεται στά άνιόντα τους, τόσο τό σκεπτικό όσο καί ό ύπολογισμός τών γραμμοίσοδυνάμων είναι παρόμοια όπως τών κατιόντων.

2. Τά φαινόμενα αύτά θεωροϋνται γνωστά από τή Χημεία.



ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.4.
Βοηθητικός πίνακας για την παρασκευή κανονικῶν διαλυμάτων

Χημικά αντιδραστήρια			Τελικά διαλύματα	
Όνομα	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος	Βάρος σέ (g) αντιδραστηρίου πού απαιτείται για τήν παρασκευή 1 λίτρου διαλύματος	Κανονικότητα διαλύματος
Ύδροχλωρικό όξύ	HCl	36,47	36,47	N
Ύδροχλωρικό όξύ	HCl	36,47	3,647	N/10
Θειικό όξύ	H ₂ SO ₄	98,08	4,904	»
Ύδροξειδιο του καλίου	KOH	56,11	5,611	»
Ύδροξειδιο του νατρίου	NaOH	40,00	4,00	»
Ύπερμαγγανικό κάλιο	KMnO ₄	158,04	3,161	»
Όξελικό όξύ	COOH·2H ₂ O COOH	126,07	6,31	»
Ίώδιο	I ₂	253,84	12,691	»
Θειοθειικό νάτριο	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	248,19	24,819	»
Άργυρος νιτρικός	AgNO ₃	169,89	16,989	»
Θειοκυανιοϋχο άμμώνιο	NH ₄ SCN	76,13	7,613	»
Βρωμικό κάλιο	KBrO ₃	167,02	2,784	»
Διχρωμικό κάλιο	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,22	4,91	»

Στόν Πίνακα 9.2.4 αναγράφονται τά βάρη πού απαιτούνται για τό σχηματισμό κανονικῶν διαλυμάτων, ὅπως αὐτά πού χρησιμοποιούνται κυρίως στίς ὄγκομετρικές αναλύσεις, αναγράφεται δέ καί τό αντίστοιχο κάθε φορά μοριακό βάρος. Πλήν ὁμως, ἐπειδή απαιτεῖται μεγάλη ἀκρίβεια τά διαλύματα αὐτά ὑποβάλλονται, μετά τήν παρασκευή τους, σέ ἰδιαίτερη τό καθένα χημική ἀνάλυση, για νά καθορισθεῖ ἡ ἀκριβής περιεκτικότητά τους.

Ἀκόμη, για μερικά ἀπ' αὐτά, απαιτεῖται εἰδικός τρόπος διαλύσεως, ὅπως εἶναι τά N/10 διαλύματα ἰωδίου, ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καί θειοθειικοῦ νατρίου. Για τό ὕδροχλωρικό καί θειικό όξύ χρησιμοποιεῖται ὀρισμένος ἀπό τό καθένα ὄγκος (ἀπό τά πυκνά διαλύματα τους) πού περιέχει τό βάρος καθαροῦ αντιδραστηρίου, πού ἀναφέρεται στόν Πίνακα.

Όλα αὐτά θά ἀναγραφοῦν λεπτομερῶς στό περί Ὀγκομετρίας κεφάλαια 21 ἔως καί 25 τοῦ βιβλίου.

ζ) Ἐμπειρικά διαλύματα.

Υπάρχουν ἀρκετές περιπτώσεις, ὅπου ἡ περιεκτικότητά τῶν διαλυμάτων καθορίζεται ὄχι θεωρητικά, ἀλλά ἀντιθέτως πρακτικά, ὥστε χρησιμοποιώντας αὐτά τά διαλύματα νά μή χρειάζεται νά κάνομε κανένα ὑπολογισμό για νά ἐξαχθεῖ τό ἀποτέλεσμα τῆς μετρήσεως.

1. Μέ τά αντιδραστήρια αὐτά παρασκευάζονται ὄχι μόνο ὕδατικά ἀλλά καί οἰνοπνευματικά διαλύματα.

Αυτό επιτυγχάνεται εάν η περιεκτικότητα ενός διαλύματος για κάθε ml του αντιστοιχεί σε όρισμένο 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 αντιδραστήριου, είναι δυνατόν η περιεκτικότητα του διαλύματος αυτού να αντιστοιχεί σε 1 βαθμό σκληρότητας νερού για όρισμένο όγκο του π.χ. δια 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). Τά διαλύματα αυτά καλούνται **έμπειρικά**.

η) Διαλύματα σε οργανικούς διαλύτες.

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

Γενική παρατήρηση είναι ότι η διαλυτότητα των άνοργάνων ενώσεων στους οργανικούς διαλύτες είναι σχετικά περιορισμένη, αντίθετα με ό,τι συμβαίνει στα οργανικά σώματα τά περισσότερα από τά όποια 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 όρισμένη τιμή, δηλαδή όρισμένο pH¹.

Με τά ρυθμιστικά διαλύματα μπορούμε να μεταβάλομε τό pH των διαλυμάτων

Διαλύματα	[H ⁺]	pH	Άντιδραση
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 ₂ O	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. Τό σύμβολο αυτό, όπως γνωρίζομε από τή Χημεία, χρησιμοποιείται για νά έκφράζει τό μέτρο τής ένεργούς όξύτητας του διαλύματος και ίσοῦται πρὸς τόν άρνητικό δεκαδικό λογάριθμο τής συγκεντρώσεως τών ιόντων ύδρογόνου του διαλύματος (H⁺), ήτοι pH = - log (H⁺). Οί τιμές πού μπορεί νά λάβει τό pH, κυμαίνονται από 0 έως 14. Παρακάτω δίνεται πίνακας αντίστοιχίας συγκεντρώσεως κατιόντων ύδρογόνου, διαλυμάτων ύδροχλωρικού όξέος και ύδροξειδίου του νατρίου, και τιμών του pH τους.

μέχρι να αποκτήσουν την τιμή που θέλομε.

¹Αποδεικνύεται θεωρητικά ότι διαλύματα μειγμάτων ασθενών οξέων με άλατα των ίδιων οξέων, π.χ. όξινο όξεος με όξινο νάτριο, CH_3COOH και CH_3COONa , όταν προστεθούν σε όξινα διαλύματα μπορούν να ελαττώσουν την ενεργό οξύτητα, δηλαδή να αυξήσουν τό pH τους.

²Ακόμη ύπολογίζοντας την ποσότητα του άλατος που απαιτείται μπορούμε να παρασκευάσουμε διαλύματα με την επιθυμητή κάθε φορά τιμή pH. Τά διαλύματα αυτά, όταν προστεθούν σε διαλύματα που έχουν διαφορετική ενεργό οξύτητα, τούς προσδίδουν τή δική τους τιμή pH, ή όποια παραμένει σταθερή έστω και αν άραιωθούν τά διαλύματα αυτά. Τά διαλύματα αυτά λέγονται, όπως είπαμε ρυθμιστικά, άρκει δέ ή προσθήκη 3 έως 5 ml άπ' αυτά γιά να ρυθμίσουμε στην επιθυμητή τιμή pH ένα διάλυμα όγκου 100 έως 150 ml.

³Η ικανότητα των ρυθμιστικών διαλυμάτων γιά τή ρύθμιση του pH ενός διαλύματος δέν είναι άπερίοριστη, και προϋποθέτει ότι τά διαλύματα που θέλομε να ρυθμίσουμε δέν είναι πολύ όξινα ή πολύ άλκαλικά. Διαφορετικά πρέπει πρώτα να περιορίσουμε τή μεγάλη οξύτητα του διαλύματος με τήν προσθήκη μιás βάσεως ή τή μεγάλη άλκαλικότητα με τήν προσθήκη όξεος· κατόπιν ρυθμίζουμε τό pH του διαλύματος που προέκυψε με τήν προσθήκη του κατάλληλου ρυθμιστικού διαλύματος.

⁴Ενώσεις που χρησιμοποιούνται γιά τήν παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων διαφόρων τιμών pH είναι όργανικά όξεα μετά των διά καλίου και νατρίου άλάτων τους, μονόξινα και δισόξινα φωσφορικά άλατα, άμμωνία και χλωριούχο άμμώνιο κ.ά. (Πίνακας XI στό τέλος του βιβλίου).

9.3 Άσκήσεις.

Οί κυρίως έργαστηριακές άσκήσεις άρχίζουν από τήν παρασκευή διαλυμάτων, γιάτί ή παρασκευή αυτή περιλαμβάνει τήν έξάσκηση στη χρήση του ύδροβολέα, στη ζύγιση (σε φαρμακευτικό στην άρχή ζυγό), στη μέτρηση όγκων ύγρών με τούς κυλίνδρους και ίσως στη θέρμανση των διαλυμάτων. Έτσι συιστάται ή παρασκευή από κάθε άσκούμενο 200 ml γιά καθένα από τά έξης αντίδραστήρια:

Άραιό ύδροχλωρικό όξύ	
» νιτρικό	» κατά τίς όδηγίες του Πίνακα 9.2.1.
» θειικό	»
άραιή άμμωνία	

¹Επίσης άραιό ύδροξειδιο του νατρίου ή ύδροξειδιο του καλίου κατά τίς όδηγίες του Πίνακα 9.2.2. Τά αντίδραστήρια αυτά θά παραμείνουν γιά άτομική χρήση του κάθε άσκούμενου.

²Από τά λοιπά αντίδραστήρια που έχουν μικρότερη κατανάλωση από τά προηγούμενα άπαιτούνται περίπου 200 ml γιά μιá ομάδα 20 άσκουμένων, μπορεί δέ να άνατεθεί ή παρασκευή τους κατά τίς όδηγίες του Πίνακα 9.2.2 σε κάθε ομάδα (1 έως 2 αντίδραστήρια γιά κάθε άσκούμενο). Τά γενικά αυτά αντίδραστήρια που χρειάζονται γιά τίς άσκήσεις, που θά άκολουθήσουν είναι τά έξης:

νιτρικός άργυρος
διχρωμικό κάλιο
ιωδιοϋχο κάλιο
σιδηροκυανιοϋχο κάλιο
θειικό μαγγάνιο
θειικό μαγνήσιο
όξικός μόλυβδος
φωσφορικό νάτριο
τριχλωριοϋχος σίδηρος

θειικός χαλκός
στυπτηρία άργιλίου
(ή θειικό άργίλιο)
χλωριοϋχο βάριο
όξαλικό άμμώνιο
χλωριοϋχο άμμώνιο
άνθρακικό νάτριο
διχλωριοϋχος υδράργυρος
διχλωριοϋχος κασσίτερος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ - ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΥΓΡΟΥ

10.1 Γενικές αρχές.

Μία από τις θεμελιώδεις χημικές διεργασίες είναι η μετατροπή μιᾶς ουσίας, πού βρίσκεται διαλυμένη σέ ἓνα διάλυμα, σέ ἄλλη οὐσία ἀδιάλυτη. Ἡ διεργασία αὐτή καλεῖται **καταβύθιση** (ἢ καί καθίζηση) καί ἐπιτυγχάνεται συνήθως μέ προσθήκη στό διάλυμα ἑνός ἄλλου διαλύματος (τοῦ ἀντιδραστηρίου). Τό ἀδιάλυτο σῶμα, τό ὁποῖο σχηματίζεται, λέγεται **ἰζημα** ἢ **ὑπόστημα**.

Μέ τήν καταβύθιση ἐπιδιώκομε ἕναν ἀπό τούς ἐξῆς δύο σκοπούς:

1) Νά ἐλέγξομε ποιοτικά τό διάλυμα, δηλαδή νά ἐξετάσομε ἂν περιέχει ὀρισμένα σῶματα. Αὐτό γίνεται μέ τήν προσθήκη ἑνός ἀντιδραστηρίου στό διάλυμα, ὅποτε παρατηροῦμε ἂν σχηματίζεται ἢ ὄχι ἰζημα. Στήν περίπτωση πού σχηματισθεῖ ἰζημα ἐξετάζομε τίς ἰδιότητες του, ὅπως τό χρῶμα του, πού διαλύεται κ.ἄ.

Ἐπί αὐτά συμπεραίνομε ἂν στό ἀρχικό διάλυμα ὑπάρχει κι' ἄλλο σῶμα καί ποῖό.

Οἱ ἐργασίες αὐτές ἐκτελοῦνται σέ δοκιμαστικούς σωλήνες (σχ. 2.1γ), ὅπου ὄγκος 1 ἕως 3 ml κάθε διαλύματος ἀπ' αὐτά πού παρασκευάζονται μέ τίς ὁδηγίες τῶν Πινάκων 9.2.1, 9.2.2 καί 9.2.3 εἶναι ἀρκετός γιά τή δημιουργία ἰζήματος. Τό ἀντιδραστήριο πού κάθε φορά εἶναι κατάλληλο πρέπει νά προστίθεται σέ ὄγκο περίπου ἴσο μέ τόν ὄγκο τοῦ διαλύματος. Στήν περίπτωση αὐτή δέν εἶναι ἀπαραίτητη ἡ μέτρηση τοῦ ὄγκου τῶν διαλυμάτων μέ κύλινδρο ἢ σιφώνιο, ἀλλά ἀρκεῖ ἡ προσωπική ἐκτίμηση καθενός τοῦ ὄγκου τῶν δοκιμαστικῶν σωλήνων. Ἀκόμη, ἐπειδὴ ἡ διατομή τῶν δοκιμαστικῶν σωλήνων, οἱ ὁποῖοι ἔχουν ὕψος 16 cm εἶναι περίπου 1 cm², χωρίς μεγάλο σφάλμα μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ὅτι κάθε 1 cm ὕψους αὐτοῦ ἀντιστοιχεῖ σέ ὄγκο 1 cm³ ἢ 1 ml.

Ἰδιαίτερα πρέπει νά προσέξομε, ἐάν ἀπαιτεῖται θέρμανση τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνα. Ἡ θέρμανση αὐτή μπορεῖ νά γίνει μέ πλήρη ἀσφάλεια, τοποθετώντας τό δοκιμαστικό σωλήνα κατευθεῖαν μέσα στήν ὀξειδωτική φλόγα λύχνου Bunsen, ἂν τηρήσομε τίς ἐξῆς-προφυλάξεις:

α) Ὁ δοκιμαστικός σωλήνας ἐξωτερικά νά εἶναι ξηρός (στεγνός), γιατί διαφορετικά θά σπάσει.

β) Τό ὑγρό νά μὴν ὑπερβαίνει τό 1/3 περίπου τῆς χωρητικότητας τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνα, γιατί διαφορετικά, ἐπειδὴ ἡ ἐπιφάνεια τῆς στάθμης τοῦ ὑγροῦ εἶναι μικρή, δέν εἶναι δυνατόν νά βράσει ὁμαλά, ἀλλά τινάζεται καί ἐκτοξεύεται σέ μεγάλη ἀπόσταση. Γιαυτό πρέπει κατά τή θέρμανση δοκιμαστικοῦ

σωλήνα να φροντίζουμε **πάντοτε**, ώστε το στόμιό του να κατευθύνεται προς εκεί που δέν 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 καταβύθσεως είναι να άποχωρίσουμε διαλυμένα σώματα.

Σέ πολλές περιπτώσεις δέν άρκει ή καταβύθιση άλλα άπαιτείται να διαχωρίσουμε τό ίζημα από τό υπόλοιπο διάλυμα και να τό περισυλλέξουμε. Τότε ή καταβύθιση πραγματοποιείται σέ ποτήρια ζέσεως μέ μέγεθος ανάλογο, ώστε να χωράει και τό διάλυμα στο όποιο θά γίνει ή καταβύθιση, και τό αντίδραστήριο που θά προσθέσουμε (παράγρ. 2.3). Τό αντίδραστήριο προστίθεται λίγο-λίγο κατά μήκος των έσωτερικών τοιχωμάτων του ποτηριού ζέσεως (πρός άποφυγή έκτινάξεων του υγρού) αναδεύοντας συνεχία τό διάλυμα μέ γυάλινη ράβδο. 'Η ποσότητα αντίδραστηρίου που είναι άπαραίτητη για τήν καταβύθιση, πρέπει να είναι πάντοτε λίγο περισσότερη άπ' αυτήν που θεωρητικά χρειάζεται.

'Εάν δέν μπορούμε να καθορίσουμε από πριν τήν ποσότητα του αντίδραστηρίου, τή βρίσκομε δοκιμαστικά ως εξής: Μετά από κάθε προσθήκη μικρης ποσότητας αντίδραστηρίου τό αναδεύουμε και αφήνομε τό υγρό να ήρεμήσει όποτε, τό ίζημα που σχηματίζεται κατακάθεται και συγκεντρώνεται στον πυθμένα του ποτηριού. Προσθέτομε τότε μερικές σταγόνες αντίδραστηρίου στο διαυγές διάλυμα που είναι πάνω από τό ίζημα και, αν σχηματισθεί ίζημα, επαναλαμβάνομε τήν καταβύθιση, όπως πριν, μέ νέα ποσότητα αντίδραστηρίου, μέχρις ότου δέν σχηματίζεται (μέ τη δοκιμή που αναφέραμε) νέο ίζημα.

Τά ιζήματα που σχηματίζονται κατά τήν καταβύθιση είναι είτε **κρυσταλλικά**, είτε **πηγματώδη**. Τά πηγματώδη λέγονται και κολλοειδή (άπό τό όνομα της κόλλας).

Τά κρυσταλλικά άποτελούνται από συναθροίσματα κρυστάλλων άλλοτε πολύ μικρού μεγέθους (μικροκρυσταλλικά), άλλοτε μεγαλύτερου, ανάλογα μέ τις συνθήκες της καταβύθσεως και τό είδος του ιζήματος: π.χ. ή καταβύθιση από άραιότερα διαλύματα και ή παραμονή τους σέ ήρεμία επί μακρό σχετικά χρόνο (άρκετες ώρες), συντελούν στο σχηματισμό μεγαλοκρυσταλλικών ιζημάτων. Τά πηγματώδη ή κολλοειδή ιζήματα άποτελούνται από συσσωματώματα άδιαλύτων σωμάτων μέ τή μορφή θρόμβων ή πηγμάτων.

Μετά τήν καταβύθιση του ιζήματος τό διαχωρίζομε από τό υπόλοιπο διάλυμα και τό έκπλένομε για να άπαλλαγεί από τό διάλυμα, μέ τό όποιο είναι διαποτισμένο, ώστε να πάρομε τελικά τό ίζημα καθαρό.

'Ο διαχωρισμός αυτός πρέπει να γίνει μέ ιδιαίτερη φροντίδα, γιατί παρουσιάζει δυσκολίες, όπως θά δοϋμε παρακάτω, και επιτυγχάνεται μηχανικώς μέ διάφορους τρόπους που θά περιγράφομε.

Για τήν έκπλυση των ιζημάτων σέ λίγες μόνο περιπτώσεις χρησιμοποιείται τό καθαρό νερό για τούς εξής δύο λόγους κυρίως:

1) Κανένα σώμα δέν είναι τελειώς άδιάλυτο στο νερό και έπομένως διαλύεται όπωσδήποτε ένα μικρό ποσό ιζήματος. Για να περιορισθεί στο ελάχιστο ή διάλυση αυτή του ιζήματος, χρησιμοποιείται ως υγρό πλύσεως συνήθως νερό που περιέχει μικρή ποσότητα (περίπου 1%) από τό αντίδραστήριο της καταβύθσεως.

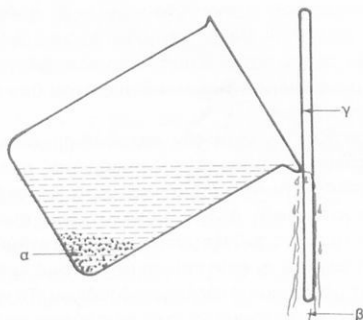
2) Όρισμένα ιζήματα (τά πηγματώδη) όταν πλένονται με καθαρό νερό παίρνουν τη μορφή ψευδοδιαλύματος και ο διαχωρισμός τους αποβαίνει αδύνατος. "Αν όμως το υγρό πλύσεως περιέχει όρισμένα όξεα ή άλατα, τότε τά ιζήματα διατηρούνται στη μορφή τών πηγμάτων, πράγμα πού καθιστά δυνατό και σχετικά εύκολο και τό διαχωρισμό και τήν πλύση τών ιζημάτων.

Γιά τούς λόγους αυτούς, για κάθε ίζημα χρειάζεται και τό κατάλληλο υγρό πλύσεως.

10.2. Απόχυση.

Γιά νά διαχωρίσμε ένα ίζημα μέ απόχυση, αφήνομε τό ποτήρι ζέσεως, στό όποιο έγινε ή καταβύθιση, σέ ήρεμία, όποτε τό ίζημα συγκεντρώνεται στόν πυθμένα του σκεύους. Τότε χύνομε ήρεμα τό υγρό πού είναι πάνω από τό ίζημα μέ τή βοήθεια γιάλινης ράβδου (σχ. 10.2) κατά τρόπο, ώστε νά μήν παρασυρθεί και ίζημα μαζί μέ τό διάλυμα.

Έάν τό ίζημα χρειάζεται πλύσιμο προσθέτομε μετά τήν απόχυση του διαλύματος υγρό πλύσεως στό ποτήρι, άναδεύομε τό ίζημα μέ τή ράβδο, τό αφήνομε σέ ήρεμία νά συγκεντρωθεί πάλι στόν πυθμένα του ποτηριού και χύνομε τό υγρό ξανά μέ τόν ίδιο τρόπο.



Σχ. 10.2.

Απόχυση: α) Ίζημα. β) Ύγρο άποχεόμενο. γ) Ραβδί γυάλινο.

Η απόχυση είναι μέθοδος διαχωρισμού ιζήματος, πού μπορεί νά χρησιμοποιηθεί κυρίως για τά κρυσταλλικά ιζήματα και όχι για τά πηγματώδη. Αυτό συμβαίνει, γιατί λόγω του μεγάλου όγκου τών πηγματωδών ιζημάτων ή συσσωμάτωσή τους στόν πυθμένα δέν γίνεται τέλεια και έτσι παρασύρονται εύκολα μαζί μέ τό υγρό πού χύνομε. Πάντως μικρή άπώλεια ιζήματος μέ τή μέθοδο αυτή είναι αναπόφευκτη, και γιαυτό, όταν πρέπει νά περισυλλέξομε τό ίζημα, πρέπει νά εφαρμόζομε άλλη μέθοδο.

Παράδειγμα: "Έχομε 15 έως 20 ml/χλωριούχο άσβέστιο (Πίνακας 9.2.2) μέσα σε

Ένα ποτήρι ζέσεως των 250 ml¹ τό άραιώνομε στό 2/πλάσιο έως 3/πλάσιο μέ νερό καί τό θερμαίνομε έλαφρά. Κατόπιν προσθέτομε διάλυμα άνθρακικού άμμωνίου λίγο-λίγο, όπως περιγράψαμε παραπάνω (παράγρ. 10.1) ένώ συγχρόνως τό αναδεύομε. Τό ίζημα άνθρακικού άσβεστίου¹ πού θά σχηματισθεί τό αφήνομε επί 1/2 ώρα περίπου γιά νά κατακαθήσει καί κατόπιν χύνομε τό υγρό πού είναι από πάνω.

10.3 Διήθηση μέ διηθητικό χαρτί.

Μέ τόν τρόπο αυτό τά ίζήματα συγκρατούνται πάνω σέ ειδικό πορώδες χαρτί, τοποθετημένο σέ γυάλινο χωνί, πού επιτρέπει όμως νά περάσει τό διάλυμα. Ή μέθοδος λέγεται **διήθηση**, τό ειδικό χαρτί **διηθητικό χαρτί** καί τό υγρό πού περνά μέσα από τό χαρτί καί είναι πιά διαυγές λέγεται **διήθημα**.

Τό διηθητικό χαρτί άποτελείται από ίνες καθαρής κυτταρίνης καί είναι άνθεκτικό στήν επίδραση των διαλυμάτων των διαφόρων αντίδραστηρίων, άκόμη καί των άραιών οξέων καί βάσεων. Άντίθετα δέν άντέχει στήν επίδραση των πυκνών οξέων καί βάσεων. Ύπάρχουν τρεις κυρίως κατηγορίες διηθητικού χαρτιού, άνάλογα μέ τό μέγεθος πού έχουν οι πόροι του καί χρησιμοποιούνται άνάλογα μέ τό μέγεθος των σωματιδίων του ίζήματος, τά όποία πρέπει νά συγκρατηθούν, δηλαδή:

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

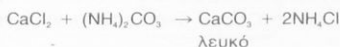
2) Διηθητικό χαρτί **λευκής ταινίας**, **μαλακό** ή **χαρτί όξάλικου άσβεστίου** κατάλληλο γιά διήθηση του όξάλικου άσβεστίου καί των περισσοτέρων ίζημάτων, πού έχουν τό ίδιο περίπου μέγεθος κόκκων.

3) Διηθητικό χαρτί **κυανής ταινίας**, **σκληρό** ή **θειικού βαρίου** κατάλληλο γιά τό θειικό βάριο, BaSO₄, καί γιά μερικά άλλα ίζήματα, όπως ό θειικός μόλυβδος, PbSO₄, τά όποία είναι πάρα πολύ μικροκρυσταλλικά.

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

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

1. Ή αντίδραση, πού γίνεται, είναι:



* **Σημείωση:** Τά ίζήματα στίς χημικές αντιδράσεις ύπογραμμίζονται, αναγράφεται δε συνήθως καί τό χρώμα τους.

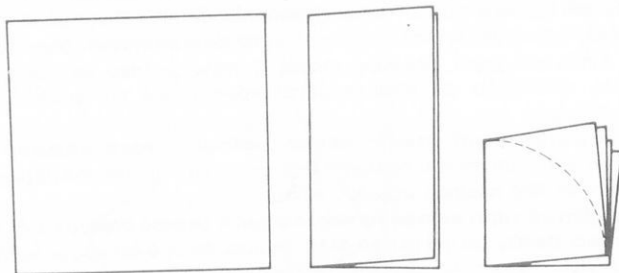
α) Διήθηση με κοινό χωνί.

Αυτός ο τρόπος είναι κατάλληλος για όλες τις περιπτώσεις που χρησιμοποιούμε διηθητικό χαρτί, εκτός αν θέλουμε να περισυλλέξουμε πλήρως ολόκληρο τό ιζημα, όπως συμβαίνει στους σταθμικούς προσδιορισμούς.

Τό μέγεθος του χωνιού και του διηθητικού χαρτιού που θά τοποθετήσομε μέσα πρέπει νά είναι ανάλογο **όχι μέ τόν ὄγκο τοῦ ὑγροῦ**, που θά διηθήσομε, ἀλλά μέ τόν **ὄγκο τοῦ ιζήματος**, που θά περισυλλέξομε.

Ἡ τοποθέτηση τοῦ διηθητικοῦ χαρτιοῦ μέσα στό χωνί μπορεῖ νά γίνει μέ τούς ἐξῆς δύο τρόπους:

1) Διαμόρφωση ἀπλοῦ ἤθμοῦ¹ Κόβομε ἀπό ἓνα φύλλο διηθητικοῦ χαρτιοῦ ἓνα τετράγωνο μέ πλευρά ἀνάλογο πρὸς τό μέγεθος τοῦ χωνιοῦ καί τό διπλώνομε δύο φορές, ὥστε νά γίνει τετραπλό (σχ. 10.3α). Κόβομε τίς 4 ἄκρες στρογγυλά κατὰ ἓνα τεταρτοκύκλιο περίπου, ὅπως δείχνει ἡ διακεκομμένη γραμμὴ τοῦ σχήματος 10.3α. Τοποθετοῦμε τόν ἤθμό μέσα στό χωνί κατὰ τρόπο ὥστε τό ἓνα ἀπό τά τεταρτοκύκλια νά καλύπτει τή μισή κωνική ἐπιφάνεια τοῦ χωνιοῦ ἐνῶ τά ἄλλα 3 τεταρτοκύκλια



Σχ. 10.3α.

Διαμόρφωση ἤθμοῦ ἀπό διηθητικό χαρτί γιά κοινό χωνί.

τήν ἄλλη μισή (σχ. 10.3β). Ὑστερα τόν βρέχομε μέ νερό καί τόν πιέζομε μέ τά δάκτυλα, ὥστε νά γίνει τέλεια ἐπαφή τοῦ χαρτιοῦ μέ τά ἐσωτερικά τοιχώματα τοῦ χωνιοῦ. Ἡ τέλεια αὐτή ἐπαφή εἶναι ἀπαραίτητη γιατί ἡ τυχόν παρεμβολή ἀέρα μεταξύ τοῦ διηθητικοῦ χαρτιοῦ καί τῶν τοιχωμάτων τοῦ χωνιοῦ παρεμποδίζει τή διόδο τοῦ ὑγροῦ καί ἔτσι δυσχεραίνεται ἡ διήθηση καί ἐπιβραδύνεται πολύ. Ὁ ἤθμος πού φτιάξαμε μ' αὐτό τόν τρόπο πρέπει, ὄχι μόνο νά μήν ἐξέχει ἀπό τά ἐπάνω χεῖλη τοῦ χωνιοῦ, ἀλλά ἀντίθετα τό ἐπάνω ἄκρο τοῦ ἤθμοῦ πρέπει νά εἶναι 0,5 ἕως 1 cm χαμηλότερα ἀπό τά τείχη τοῦ χωνιοῦ (σχ. 10.3γ).

Ὁ ὑποδοχέας, συνήθως ποτήρι ζέσεως, μέσα στό ὁποῖο θά ἐκρέει ἀπό τό χωνί τό διήθημα, τοποθετεῖται ἔτσι πού τό κάτω ἄκρο τοῦ χωνιοῦ νά ἐφάπτεται στό

1. Ἔτσι ὀνομάζεται τό μέσο, μέ τό ὁποῖο ἐπιτυγχάνεται ἡ διήθηση. Στήν προκειμένη περίπτωση ὁ ἤθμος διαμορφώνεται μέ διηθητικό χαρτί.

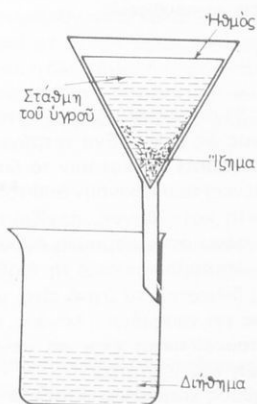
έσωτερικό τοίχωμα του υποδοχέα (σχ. 10.3γ). Έτσι αποφεύγεται η έκτίναξη διαλύματος κατά τη διήθηση.

Η διήθηση ιζήματος επιτυγχάνεται **πάντοτε** με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου. Έφαρμόζομε την ίδια τεχνική όπως και κατά την απόχυση (σχ. 10.2), μόνο πού τό υγρό πάνω από τό ίζημα τό χύνομε με τη βοήθεια τής γιάλινης ράβδου πού τοποθετείται κατακόρυφα πάνω από τόν ήθμο. Κατόπιν προσθέτομε στό ποτήρι λίγο υγρό πλύσεως, τό αναταράσσομε καί ρίχνομε στό χωνί καί τό ίζημα. Κατά τή διήθηση, προσέχομε ώστε ή στάθμη του υγρού μέσα στό χωνί νά είναι τουλάχιστον 0,5 έως 1 cm **κάτω** από τό άκρο του ήθμου (σχ. 10.3γ).



Σχ. 10.3β.

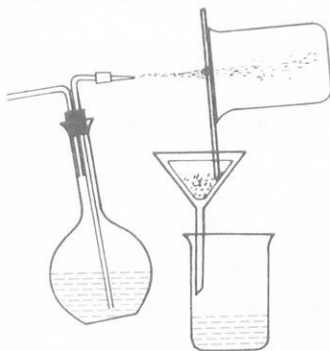
Πώς τοποθετείται ήθμος μέσα σε χωνί.



Σχ. 10.3γ.

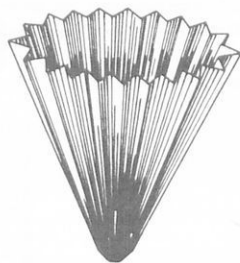
Σωστή θέση ήθμου μέσα στό χωνί καί του χωνιού ως προς υποδοχέα (ποτήρι ζέσεως).

Ἡ ράβδος μετά ἀπό κάθε διήθηση τοποθετεῖται πλαγίως μέσα στό ποτήρι τῆς καταβυθίσεως τοῦ ἰζήματος. Τέλος γιά νά συγκεντρώσουμε μέσα στόν ἠθμό ὅλο τό ἰζημα, πού ἀπομένει στό ποτήρι καταβυθίσεως, φέρνομε τό ποτήρι μέ τή ράβδο μέ τό ἓνα χέρι πάνω ἀπό τό χωνί, καί μέ τόν ὑδροβολέα, πού τόν κρατᾶμε μέ τό ἄλλο χέρι, ἐκτοξεύομε νερό, τό ὅποιο παρασύρει τό ἰζημα ἀπό τό ποτήρι καταβυθίσεως στόν ἠθμό (σχ. 10.3δ).



Σχ. 10.3δ.

Μεταφορά στόν ἠθμό τοῦ ἰζήματος πού ἀπομένει στό δοχεῖο καταβυθίσεως.



Σχ. 10.3ε.

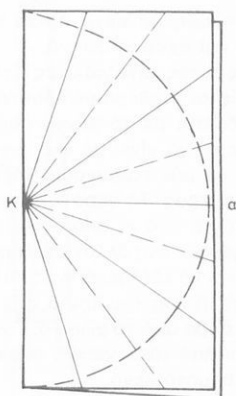
Πτυχωτός ἠθμός.

2) Ἡθμός πτυχωτός: Ἡ μορφή τοῦ ἠθμοῦ αὐτοῦ εἰκονίζεται στό σχῆμα 10.3ε. Μποροῦμε νά τόν φτιάξομε ὡς ἐξῆς: “Ἐνα τετράγωνο κομμάτι διηθητικό χαρτί τό διπλώνομε στή μέση (σχ. 10.3στ) καί κατόπιν τό διπλώνομε στίς εὐθείες γραμμές (κανονικές καί διακεκομμένες) πού ξεκινοῦν ἀπό τό Κ, ἀλλά ἐναλλάξ πρὸς τή μία καί κατόπιν πρὸς τήν ἀντίθετη κατεύθυνση, ἀρχίζοντας ἀπό τή μέση (γραμμή Κα). Τέλος κόβομε τίς ἄκρες πάνω στήν καμπύλη διακεκομμένη γραμμή.

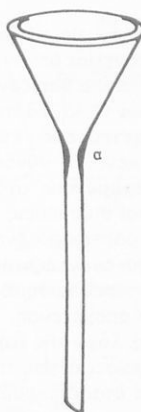
Ἐπί πτυχωτός ἠθμός ἐπιταχύνει πολύ τή διήθηση, ἐπειδὴ ἡ ἐπιφάνεια τοῦ χαρτιοῦ μέσω τῆς ὁποίας διέρχεται τό ὑγρό εἶναι μεγαλύτερη ἀπό ὅ,τι στόν ἀπλό ἠθμό. Πλὴν ὅμως, ἀκριβῶς γιά τούς ἴδιους λόγους, εἶναι ἀκατάλληλος γιά περιουλογοῦ ἰζημάτων, πού καταμερίζονται ἔτσι σέ μεγάλη ἐπιφάνεια καί ἐπί πλέον δυσχεραίνεται καί ἡ πλύση τῶν ἰζημάτων.

Γιαυτό ὁ πτυχωτός ἠθμός χρησιμοποιεῖται ὅταν θέλομε νά ἀπομακρύνομε ἓνα ἰζημα ἀχρηστο καί μᾶς χρειάζεται μόνο τό διάλυμα (διήθημα).

Στό ἐμπόριο προσφέρονται καί ἔτοιμοι πτυχωτοὶ ἠθμοὶ διαφόρων διαμέτρων. Μεγάλους σχετικὰ χώρους. Μποροῦν νά χρησιμοποιηθοῦν σέ διηθήσεις μεγάλου ὄγκου ἰζημάτων, ὅπου ἴσως οἱ ὑδραντλίες δέν ἐπαρκοῦν.



Σχ. 10.3στ.
Διαμόρφωση πτυχωτού ήθμοῦ.



Σχ. 10.3ζ.
Χωνί ταχείας διηθήσεως.

β) Διήθηση με χωνιά ταχείας διηθήσεως.

Τά χωνιά ταχείας διηθήσεως διαφέρουν από τά κοινά κυρίως ως πρὸς τίς διαστάσεις τοῦ στελέχους ἐκροῆς (σχ. 10.3ζ), τὸ ὅποιο ἔχει μεγαλύτερο μήκος, μικρότερη διάμετρο καὶ συνήθως ἔχει στὸ ἐπάνω μέρος του στένωμα α (σχ. 10.3ζ). Ἡ κατασκευὴ τους αὐτὴ διευκολύνει λόγω τριχοειδῶν φαινομένων τὴν ταχεία διόδου τοῦ διηθήματος καὶ ἐπιταχύνει ἔτσι τὴ διήθηση. Τά χωνιά αὐτά χρησιμοποιοῦνται στὴν ποσοτικὴ ἀνάλυση, ὅπου γίνεται κατεργασία μικρῶν σχετικὰ ὀγκων ἰζημάτων καὶ πρέπει μετὰ τὴ διήθηση νά πλυθοῦν πολὺ καλά. Στὶς ποσοτικὲς αὐτὲς ἀναλύσεις χρησιμοποιοῦνται πάντοτε ἡθμοὶ μετέφρα ὀρισμένου βάρους (παράγρ. 10.3).

Ἡ τοποθέτηση τοῦ ἡθμοῦ καὶ ἡ ὄλη τεχνικὴ τῆς διηθήσεως εἶναι ἀκριβῶς ἡ ἴδια, ὅπως στὸς κοινούς ἡθμούς [σχ. 10.3 (α)]. Προσέχομε μόνο ὀρισμένες λεπτομέρειες, πού θά ἀναφερθοῦν στὸ Β' μέρος τοῦ βιβλίου (παράγρ. 20.3).

10.4 Διήθηση με τὴ βοήθεια κενοῦ.

Ἡ διήθηση μεγάλου ὄγκου ἰζημάτων, ὅπως συναντᾶται σὲ περιπτώσεις παρασκευασμάτων, ἢ καὶ μικροῦ μὲν ὄγκου, ἀλλὰ πού διηθοῦνται δύσκολα, ἐπιταχύνεται πολὺ μετὰ τὴ βοήθεια κενοῦ.

α) Σχηματισμὸς κενοῦ.

Στὰ χημικὰ ἐργαστήρια χρησιμοποιοῦμε δύο τρόπους γιὰ νά σχηματίσουμε κενό: περιστροφικὴ ἀντλία καὶ ὑδραντλία.

Οἱ περιστροφικὲς ἀντλίες κενοῦ βασίζονται σὲ γνωστὲς ἀρχές τῆς Φυσικῆς καὶ κινοῦνται σὲ ἠλεκτρικὸ κινήτηρα πού εἶναι προσαρμοσμένος στὸ ἴδιο πλαίσιο μετὰ τὴν ἀντλία. Εἶναι ὄργανα, μετὰ τὰ ὅποια ἐπιτυγχάνεται πολὺ ψηλὸ κενό καὶ γι' αὐτὸ χρησιμοποιοῦνται περισσότερο γιὰ εἰδικὲς ἐργασίες, ὅπως ἡ δημιουργία κενοῦ σὲ

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

Η άρχή, στην οποία βασίζονται οι άντλίες 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, γιά να μην παθαίνουν, λόγω του κενού παραμορφώσεις και συμπίεσεις στα τοιχώματά τους. Το νερό που τρέχει από τον κρουνό, αφού περάσει από ένα στένωμα κοντά στο γ, όποτε αυξάνεται έτσι η ταχύτητα ροής του, αναγκάζεται να κινηθεί μέσα σ' ένα άλλον ανεξάρτητο σωλήνα που γίνεται πλατύτερος προς τό κάτω μέρος και να εξέλθει από τό κάτω μέρος της άντλίας προς τήν αποχέτευση. Το νερό κατά τή ροή του κοντά στο γ παρασύρει μαζί του συνεχώς, λόγω της ταχύτητάς του, άερα από τό χώρο δ. Τόν άερα αυτόν τείνει να αναπληρώσει άερας που εισέρχεται από τό β, γιати ό υπόλοιπος χώρος είναι κλειστός και έτσι δημιουργείται τό επιθυμητό κενό.

β) Διήθηση σέ κενό.

Τό σκευός, όπου γίνεται ή διήθηση (χωνί ή ειδικό χωνευτήριο κ.ά.), προσαρμόζεται είτε στό στόμιο **κωνικής φιάλης κενού** [σχ. 10.4β (α)], είτε στό στόμιο τής ειδικής συσκευής κενού [σχ. 10.4β(β)]. Καί τά δύο όργανα είναι από ειδικό γυαλί που άντέχει στή διαφορά άτμοσφαιρικής πιέσεως και του κενού που δημιουργείται μέσα του. Έχουν πλευρικό σωλήνα, με τόν όποιο συνδέονται προς τήν άντλία του κενού.

Μέσα στην ειδική συσκευή κενού [σχ. 10.4β(β)] μπορούμε να τοποθετήσουμε ποτήρι ζέσεως γιά τήν περιουλλογή του εκρέοντος διηθήματος.

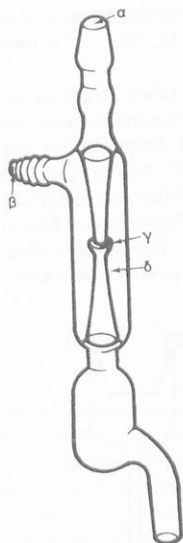
Κατά τή χρήση του κενού πρέπει **πάντοτε, πριν κλείσομε τόν κρουνό** του νερού, **να άποσυνδέσομε προηγουμένως τό σωλήνα κενού** του πλευρικού σωλήνα τής συσκευής και κατόπιν να κλείσομε τόν κρουνό του νερού. Διαφορετικά προς έξισορρόπηση του κενού δημιουργείται άναρρόφηση νερού από τήν άντλία μέσα στή συσκευή κενού κι' έτσι τό νερό άναμειγνύεται με τό διήθημα.

Μέ πιό απλό τρόπο επιτυγχάνεται επίσης άσφαλής διήθηση άν μεταξύ τής συσκευής διηθήσεως και τής άντλίας κενού παρεμβάλομε σωλήνα με κάθετη πλευρική στρόφιγγα (σχ. 10.4γ). Έτσι, πριν κλείσομε τόν κρουνό του νερού άνοιγομε σιγά τή στρόφιγγα Σ, ή όποια κατά τή διάρκεια τής διηθήσεως παραμένει κλειστή, κι' έτσι άποκαθίσταται ίσορροπία πιέσεως μέσα στή συσκευή κενού· κλείνομε κατόπιν τόν κρουνό νερού, όποτε άποφεύγεται άναρρόφηση του στή συσκευή κενού.

Σέ 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 σέ κενό με κοινό χωνί.

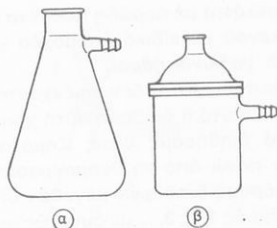
“Όσα άναφέραμε προηγουμένως γιά τή διήθηση με κοινό χωνί [παράγρ. 10.3(α)] ως προς τήν τέλεια έφαρμογή του ήθμου κλπ. ισχύουν άπολύτως και γιά τήν περίπτωση του κενού, με μιάν άπαραίτητη προσθήκη όμως: μεταξύ χωνιού και



Σχ. 10.4α.
Υδραντλία κενού.

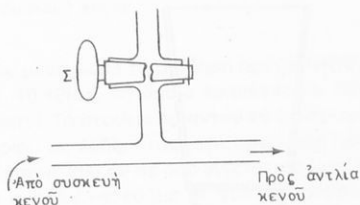


Σχ. 10.4δ.

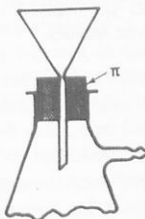


Σχ. 10.4β.

Όργανα διηθήσεως μέσω κενού: α) Κωνική φιάλη. β) Συσσκευή διηθ. κενού.



Σχ. 10.4γ.



Σχ. 10.4ε.

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

ήθμου παρεμβάλομε διάτρητο κώνο πλατινένιο με μικρές τρύπες (σχ. 10.4δ). Ή παρεμβολή του κώνου είναι απαραίτητη γιατί χωρίς αυτόν ό ήθμός όπωσδήποτε θά σχίσει εξαιτίας του κενού.

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

δ) Διήθηση σε κενό με σκεύος πορώδους πυθμένα.

Γιά τό 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 ήθμοι**.

Τά χωνευτήρια αυτά δέν επιδέχονται πύρωση, αλλά μόνο θέρμανση μέχρι 200° C ως 300° C. Γιαυτό ή διήθηση αυτή χρησιμοποιείται σέ ποσοτικές αναλύσεις πάρα πολύ για νά διηθήσομε όμως ιζήματα, πού μετά τή διήθηση δέν πρέπει νά θερμανθούν πάνω από τή θερμοκρασία τών 200-300° C. Χωνευτήρια αυτού του είδους με πόρους διαφόρων μεγεθών υπάρχουν στο εμπόριο και χαρακτηρίζονται με τούς αριθμούς 1, 2, 3, ... με συνεχώς μικρότερου μεγέθους πόρους όσο αυξάνει ο αριθμός. Έτσι για τά συνηθισμένα ιζήματα κατάλληλα χωνευτήρια είναι τά υπ' αριθμ. 3, ενώ για πολύ λεπτοκοκκώδη ιζήματα τά υπ' αριθμ. 4. Για όλα τά ιζήματα και



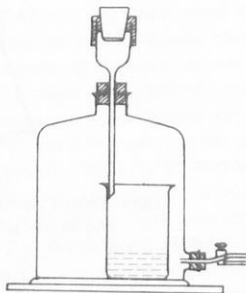
Σχ. 10.4στ.

Γυάλινο χωνευτήριο με πορώδη πυθμένα (γυάλινος ήθμος).



Σχ. 10.4ζ.

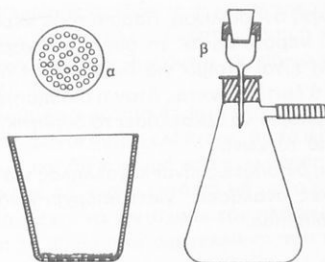
Προσαρμογή χωνευτηρίου με πορώδη πυθμένα σέ κατάλληλο υποδοχέα. (λ) Έλαστικός δακτύλιος.



Σχ. 10.4η.

Συσκευή διήθησεως σέ κενό με χωνευτήριο πορώδους πυθμένα.

ιδίως για κείνα, πού μετά τή διήθηση πρέπει νά πυρωθούν σέ ψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιούνται τά χωνευτήρια Γκούς (Gooch). Αύτα είναι από πορσελάνη με διάτρητο πυθμένα (σχ. 10.4θ), πάνω στόν όποιο τοποθετείται ήθμος από στρώμα



Σχ. 10.40.

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

άμιαντου. Τό στρώμα αυτό τοῦ άμιαντου μένει κατά τή διήθηση άμετακίνητο μέ ένα διάτρητο πλακίδιο από πορσελάνη [σχ. 10.40(α)], τό όποιο τοποθετεϊται πάνω στό στρώμα τοῦ άμιαντου καί έτσι τό συγκρατεϊ. Τό στρώμα άμιαντου τό φτιάχνουμε κάθε φορά πριν από τή χρήση τοῦ χωνευτηρίου ως έξης: Καταμεριζόμε μικρή ποσότητα άμιαντου¹ σέ ίνες μέσα σ' ένα ποτήρι ζέσεως 250 ml σέ όσο γίνεται πιό λεπτά ινίδια. Προσθέτομε θερμό νερό περίπου 150 ml, τό άναδεύομε μέ γυάλινη ράβδο καί τό χύνομε άπότομα μαζί μέ τόν άμιαντο στό διάτρητο χωνευτήριο. Προσαρμοσμένο στή συσκευή κενού, **χωρίς όμως άκόμα νά χρησιμοποιούμε κενό.** Έτσι δίνεται χρόνος μέχρι νά αποστραγγισθεϊ τό υγρό νά κατακαθήσει ό άμιαντος κατά τό μέγεθος τών ίνων (οϊ μεγαλύτερες στό κατώτερο μέρος).

Όταν σχηματισθεϊ στρώμα άμιαντου πάχους 1-2 mm σταματάμε νά ρίχνομε άμιαντο από τό ποτήρι. Κατόπιν τοποθετούμε από πάνω τήν πλάκα τής πορσελάνης [σχ. 10.40(α)], άνοίγομε τόν κρουνο νερού για νά δημιουργηθεϊ στή συσκευή μικρό κενό καί πλένομε τό χωνευτήριο συνεχώς μέ θερμό νερό, έως ότου τό διήθημα πού παίρνομε σέ δοκιμαστικό σωλήνα δέν έμφανίξει καθόλου ινίδια άμιαντου νά αϊωρούνται όταν τό παρατηρούμε στό φώς. Τό χωνευτήριο πού σχηματίσθηκε μ' αυτόν τόν τρόπο μπορούμε κατόπιν νά τό ξηράνομε σέ πυριατήριο καί νά τό πυρώσομε μέ λύχνο Teclu τοποθετώντας το μέσα σέ μεγαλύτερο χωνευτήριο πορσελάνης ή άκόμη καί σέ ηλεκτρικό καμίνι, πριν καί μετά τή διήθηση ιζήματος σέ αυτό.

ε) Διήθηση σέ κενό μέ χωνιά Μπουϋχνερ (Buchner).

Τά χωνιά αυτά, συνήθως από πορσελάνη, φέρουν επίπεδη διάτρητη πλάκα (σχ. 10.4ι). Για νά τά χρησιμοποιήσομε τά προσαρμόζομε στή συσκευή κενού καί τοποθετούμε πάνω στή διάτρητη πλάκα τους κυκλικό κομμάτι διηθητικό χαρτί, έτσι ώστε νά καλύπτει μέν τίς τρύπες τής πλάκας, προσέχομε όμως τό διηθητικό χαρτί

1. Τό υλικό αυτό, αν δέν τό αγοράσαμε καθαρό, πρέπει πριν νά χρησιμοποιηθεϊ νά τό καθαρίσομε. Για τό σκοπό αυτό τό βράζομε μερικά λεπτά μέ πυκνό υδροχλωρικό όξύ άραιωμένο μέ νερό ίσου όγκου, τό δηθούμε, τό πλένομε στήν άρχή μέ άραιό υδροχλωρικό όξύ καί καλά τέλος μέ νερό.

νά μήν ἔχει τήν παραμικρή ἀναδίπλωση. Προσθέτομε νερό καί δημιουργοῦμε κενό ἀνοίγοντας τόν κρουνό νεροῦ, ὅποτε τό διηθητικό χαρτί προσκολλάται τελείως στήν πλάκα καί τό χωνί εἶναι ἔτοιμο γιά διήθηση. Ἡ πλήρης συγκράτηση ἑνός ἰζήματος μέ τό χωνί αὐτό ἐπιτυγχάνεται, ὅταν ἡ διήθηση γίνεи χωρίς νά διακοπεῖ τό κενό, γιατί διαφορετικά μπορεῖ νά ξεκολλήσῃ τό διηθητικό χαρτί καί ἕνα μέρος τοῦ ἰζήματος νά περάσῃ ἀπό τό χωνί.

Ἐπίσης, ὁ τρόπος αὐτός τῆς διηθήσεως εἶναι κατάλληλος γιά διήθηση παρασκευασμάτων καί ὄχι γιά ποσοτικές ἀναλύσεις, γιατί ὑπάρχει κίνδυνος νά διαφύγει μικρό ποσοστό ἰζήματος στό διήθημα.



Σχ. 10.4.
Χωνί.

10.5 Φυγοκέντριση.

Ἡ μέθοδος αὐτή διαχωρισμοῦ στερεοῦ ἀπό ὑγρό χρησιμοποιεῖται κυρίως ὅταν τά ἰζήματα ἔχουν τόσο μικροῦς κόκκους, ὥστε νά περνοῦν καί ἀπό σκληρό ἀκόμα ἠθμό. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται σέ πολύ μικροῦς ὄγκους ὑγρῶν γιά νά ἀποφύγομε ἀπώλειες τοῦ διαλύματος, πού ὑπάρχουν ἄν χρησιμοποιηθεῖ ἄλλος τρόπος διηθήσεως.

Τό ὄργανο πού χρειάζεται εἶναι ἡ **φυγοκέντρη** (σχ. 10.5α). Αὐτή ἔχει σέ ἕνα κατακόρυφο ἄξονα προσαρμοσμένες συνήθως 2 ἢ 4 μεταλλικές ὑποδοχές γιά εἰδικούς γυάλινους σωλήνες (σχ. 10.5β) μέ ἰκανή μηχανική ἀντοχή καί ἰσοβαρεῖς. Ὁ ἄξονας στόν ὁποῖο εἶναι προσαρμοσμένες οἱ μεταλλικές ὑποδοχές μαζί μέ τούς γυάλινους σωλήνες, μπορεῖ νά περιστρέφεται μέ μεγάλη ταχύτητα (μέχρι 6000 στροφές τό λεπτό καί περισσότερες) συνήθως μέ ἠλεκτρικό κινητήρα. Τό ὑγρό πού θέλομε νά διηθήσομε μαζί μέ τό ἰζήμα πρέπει νά φθάσῃ σέ ὅλους τούς σωλήνες στό ἴδιο ὕψος. Αὐτό εἶναι **ἀπαραίτητο** γιατί διαφορετικά δέν ἐξισορροποῦνται ἀμοιβαῖα οἱ ἀπωστικές δυνάμεις πού ἀναπτύσσονται μέ τήν περιστροφή καί ὁ

ἄξονας μπορεί νά σπάσει. Κλείνομε ὕστερα τή φυγόκεντρη (ἂν ἔχει κάλυμμα) καί τή βάζομε σέ λειτουργία μέ τόν κατάλληλο διακόπτη. Τόσο ἡ ταχύτητα περιστροφῆς ὅσο καί ὁ χρόνος λειτουργίας της ρυθμίζονται μέ εἰδικό κουμπί ἀνάλογα μέ τή μορφή καί τό εἶδος τοῦ ἰζήματος.

Στήν ἀρχή χρησιμοποιοῦμε τό μεσαῖο ἀριθμό στροφῶν γιά λίγα λεπτά (4 ὡς 5). Ἐφ' ὅσον σταματῆσει **τελείως** ἡ φυγόκεντρη ἐλέγχομε, ἂν τό ἰζήμα ἔχει συσσωματωθεῖ στόν πυθμένα τῶν σωλῆνων καί ἂν τό ὑγρό στό ἄνω μέρος εἶναι τελείως διαυγές. Διαφορετικά ἐπαναλαμβάνομε τή φυγοκέντριση μέ μεγαλύτερο ἀριθμό στροφῶν καί γιά περισσότερο χρόνο, μέχρι νά ἐπιτύχομε τόν πλήρη διαχωρισμό. Ἐπειδή μέ τή φυγοκέντριση συνήθως τό ἰζήμα κολλάει τελείως στόν πυθμένα τῶν σωλῆνων, μπορούμε εὐκόλα πιά νά πάρομε διαυγές τό διάλυμα μέ ἀπόχυση.



Σχ. 10.5α.

Φυγόκεντρες: α) Χειροκίνητη. β) Ἐλεκτρική.



Σχ. 10.5β.

Γυάλινοι σωλῆνες φυγοκέντρων.

10.6 Διαχωρισμός ὑγρῶν πού δέν ἀναμιγνύονται.

Ἄν θέλομε νά διαχωρίσομε δύο ὑγρά πού δέν ἀναμιγνύονται χρησιμοποιοῦμε εἰδικά ὄργανα, **τίς διαχωριστικές χοάνες** (σχ. 10.6).

Τά ὄργανα αὐτά ἔχουν συνήθως ἐπίμηκες σχῆμα, ὑπάρχουν σέ διάφορα μεγέθη καί στό κάτω μέρος ἔχουν πάντοτε στρόφιγγα καί στό πάνω μέρος συνήθως πῶμα.

Ἡ διαχωριστική χοάνη χρησιμοποιεῖται ὡς ἐξῆς: Βάζομε μέσα τό μίγμα τῶν ὑγρῶν καί τή στηρίζομε κατακόρυφα στό σιδερένιο δακτύλιο ἑνός σιδερένιου στηρίγματος (σχ. 2.11). Ἐκεῖ ἀφήνομε τή χοάνη σέ ἡρεμία μέχρι τά δύο ὑγρά νά διαχωρισθοῦν σέ δύο στιβάδες. Ὅπως εἶναι φυσικό τό ὑγρό μέ τό μεγαλύτερο εἰδικό βάρος καταλαμβάνει τό κατώτερο μέρος τῆς χοάνης. Τότε τοποθετοῦμε ἀπό κάτω ἕναν καθαρό ὑποδοχέα (π.χ. ποτήρι ζέσεως), ἀφαιροῦμε **πρῶτα** τό πῶμα τῆς χοάνης ἀπό τό ἐπάνω μέρος καί **κατόπιν** ἀνοίγομε τή στρόφιγγα ὥστε τό ὑγρό πού εἶναι στό κάτω μέρος τῆς χοάνης νά ἐκρεύσει στόν ὑποδοχέα **ἡρεμα**, χωρίς νά

1. Σ' αὐτό πρέπει νά δώσομε μεγάλη προσοχή γιατί ὑπάρχει κίνδυνος νά μπλεχτεῖ τό χέρι μας στό περιστρεφόμενα τμήματα τῆς φυγόκεντρης καί νά τραυματιοῦμε.

διαταραχθεί ή μεταξύ των δύο υγρών διαχωριστική επιφάνεια. "Όταν όλο τό υγρό πού είναι στό κάτω μέρος τρέξει μέσα στό ποτήρι, κλείνομε τή στρόφιγγα καί τοποθετούμε κάτω από τή χοάνη άλλον ύποδοχέα όπου λαμβάνομε τό άλλο υγρό.

Ή διεργασία αυτή εφαρμόζεται συνήθως σέ περιπτώσεις **έκχυλίσσεως**. Έκχύλιση είναι ή διάλυση σέ όργανικό διαλύτη, π.χ. αιθέρα, ούσιων πού είναι διαλυμένες σέ ύδατικά διαλύματα, αλλά διαλύονται περισσότερο στόν αιθέρα, ενώ ό αιθέρας καί τό νερό δέν άναμειγνύονται.

Ρίχνομε τότε μέσα στή διαχωριστική χοάνη τό ύδατικό διάλυμα καί κατόπιν αιθέρα: πωματίζομε τή διαχωριστική χοάνη καί άναταράσσομε τό μίγμα δυνατά, όποτε διαλύεται στόν αιθέρα ή ούσία πού θέλομε. "Όταν κατόπιν αφήσομε τή χοάνη σέ ήρεμία διαχωρίζεται ό αιθέρας από τό νερό καί τά συλλέγομε ύστερα σέ χωριστά δοχεία. Κατόπιν θερμαίνοντας συνήθως τό αιθερικό διάλυμα ελαφρά σέ άτμόλουτρο ήλεκτρικό (παράγρ. 7.2) εξατμίζεται ό αιθέρας καί άπομένει στό δοχείο εξατμίσεως ή ούσία πού είχε διαλυθεί στόν αιθέρα από τό ύδατικό διάλυμα.



Σχ. 10.6.

Διαχωριστική χοάνη.

Ή διαχωριστική χοάνη χρησιμοποιείται επίσης για νά ρίξομε υγρά διαλύματα ή άντιδραστήρια μέσα σέ συσκευές, πού δέν επιτρέπεται νά άνοιξομε τό πώμα τους. Για τό σκοπό αυτό προσαρμόζομε τό στέλεχος έκροής τής διαχωριστικής χοάνης στό πώμα τής συσκευής έχοντας τή στρόφιγγα τής χοάνης κλειστή. "Ετσι, σέ οποιαδήποτε επιθυμητή στιγμή τής χημικής διεργασίας ρίχνομε στή διαχωριστική χοάνη τό άντιδραστήριο πού θέλομε καί άνοίγοντας τή στρόφιγγα τό αφήνομε νά τρέξει μέσα στή συσκευή όπως στήν περίπτωση τής έργαστηριακής παρασκευής του χλωρίου (σχ. 13.2στ).

10.7 Παραδείγματα για άσκηση.

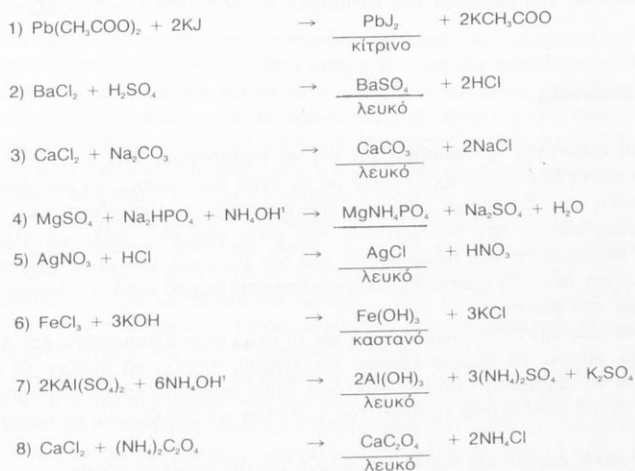
Συνιστάται ή δημιουργία διαφόρων ίζημάτων καί ή εξάσκηση διαχωρισμού τους μέ καθένα από τούς τρόπους πού άναφέραμε καί μάλιστα μέ άπόχυση καί διήθηση.

Ο άσκούμενος μπορεί να διαλέξει τον κατάλληλο κατά τη γνώμη του τρόπο διαχωρισμού μέχρι να βρει τον πιό 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 άραιώνουμε με νερό στο διπλάσιο ως τριπλάσιο και προσθέτουμε 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 έξης:



1. Αντί της ένωσης NH_4OH πιό σωστό είναι να γράψουμε $NH_3 + H_2O$ ή $NH_3 \cdot H_2O$, γιατί το διάλυμα της NH_3 περιέχει λίγα μόνο OH^- .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

ΑΠΟΣΤΑΞΗ

11.1 Ἀρχή.

“Όπως γνωρίζομε ἀπ’ τῆ Φυσικῆ κάθε ὑγρὸ σῶμα πού ἔχει ἐνιαία χημικὴ σύσταση βράζει σέ μιὰ θερμοκρασίᾳ πού εἶναι γιὰ τὸ καθένα ὀρισμένη καὶ πάντοτε ἡ ἴδια. Ἡ θερμοκρασίᾳ αὐτὴ ὀνομάζεται σημεῖο ζέσεως ἢ βρασμοῦ (σ.ζ.) τοῦ ὑγροῦ.

Ἡ θερμοκρασίᾳ αὐτὴ διατηρεῖται σταθερὴ σέ ὅλη τὴ διάρκεια τοῦ βρασμοῦ, κατὰ τὸν ὅποιο λίγο-λίγο ἐξατμίζεται τὸ ὑγρὸ τελείως. Ἄν ὁ ἀτμὸς, πού προέρχεται ἀπὸ τὴν ἐξάτμιση ἑνὸς ὑγροῦ πού βράζει περισυλλεγῆ καὶ ψυχθεῖ, ὑγροποιεῖται πάλι καὶ ἔτσι ξανασηματίζεται τὸ ἀρχικὸ ὑγρὸ. Ἡ ἐξάτμιση ἑνὸς ὑγροῦ καὶ ἡ ἐκ νέου ὑγροποίησή του μὲ ψύξη τῶν σχηματιζομένων ἀτμῶν του ὀνομάζεται **ἀπόσταξη**.

11.2 Ἀπλή ἀπόσταξη.

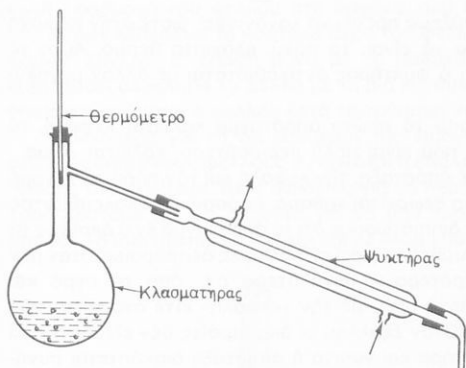
Ἡ ἀπλή ἀπόσταξη χρησιμοποιεῖται γιὰ νὰ καθαρίσομε ἕνα ὑγρὸ ἀπὸ ἄλλα σῶματα, τὰ ὅποια δὲν ἀποστάζουν μαζί μὲ τὸ ὑγρὸ πού θέλομε νὰ καθαρίσομε.

Ἡ διάταξη τῶν διαφόρων ὀργάνων τῆς ἀποστάξεως εἰκονίζεται στὸ σχῆμα 11.2α· χρησιμοποιοῦμε τὸν κλασματῆρα, πού εἶναι σφαιρικὴ φιάλη μὲ πλευρικὸ σωλήνα καὶ θερμόμετρο στὸ πάνω μέρος, καὶ τὸν ψυκτῆρα, πού εἶναι σωλήνας μὲ διπλὰ τοιχώματα, πού στὸ ἐξωτερικὸ τους κυκλοφορεῖ ψυχρὸ νερὸ. Ὁ κλασματῆρας συνδέεται μὲ τὸν ψυκτῆρα.

Γιὰ νὰ κάνομε τὴν ἀπόσταξη θερμαίνομε τὸ ὑγρὸ στὸν κλασματῆρα καί, ὅταν ἡ θερμοκρασίᾳ φθάσει τὸ σημεῖο ζέσεως τοῦ ὑγροῦ, ἀρχίζει νὰ βράζει. Οἱ ἀτμοὶ ἀναγκάζονται νὰ περάσουν ἀπὸ τὸν ψυκτῆρα, ὅπου ψύχονται καὶ συμπυκνώνονται σέ ὑγρὸ τὸ ὅποιο ἐκρέει ἀπὸ τὸ ἄκρο τοῦ ψυκτῆρα καὶ συλλέγεται σέ κατάλληλο ὑποδοχέα.

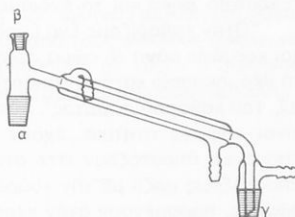
Γιὰ τὴν καλὴ, ἀκριβὴ καὶ ὁμαλὴ διεξαγωγή τῆς ἀποστάξεως πρέπει πάντοτε νὰ τηροῦνται οἱ ἐξῆς προϋποθέσεις:

— Πρέπει νὰ ὑπάρχει καλὴ σύνδεση καὶ φραγὴ μεταξύ θερμομέτρου-κλασματῆρα καὶ κλασματῆρα-ψυκτῆρα. Συνήθως αὐτὸ τὸ ἐπιτυγχάνομε μὲ πώματα ἀπὸ φελλό. Χρησιμοποιοῦμε καὶ ἐλαστικὰ πώματα, ὅταν τὰ ὑγρά πού ἀποστάζομε δὲν εἶναι ὀργανικά πού διαλύουν ὀρισμένες οὐσίες τῶν ἐλαστικῶν. Γιὰ νὰ ἐλέγξομε τὴ φραγὴ φυσῶμε ἀπὸ τὸ κάτω μέρος τοῦ ψυκτῆρα, ὅποτε εὐκόλα διαπιστώνομε, ἂν καὶ σέ ποιά σύνδεση ὑπάρχει διαφυγὴ.



Σχ. 11.2α.

Διάταξη απλής αποστάξεως.



Σχ. 11.2β.

Ψυκτήρας αποστάξεως με συμριδωμένες προσαρμογές.

Τό ιδεώδες είναι νά χρησιμοποιουµε ὄργανα µέ ἐσµυρισµένες γυάλινες συνδέσεις, ὅποτε ἐπιτυγχάνται τέλεια φραγή. Σ' αὐτή τήν περίπτωση τό γυαλί εἶναι τό μόνο ὑλικό, µέ τό ὁποῖο ἐρχονται σ' ἐπαφή τά ἀντιδραστήρια [(παράγρ. 2.3), ὄργανα µέ πρότυπες ἐσµυρισµένες προσαρμογές]. Ἔτσι π.χ. στό σχῆμα 11.2β στή θέση α προσαρµόζεται σφαιρική φιάλη µέ ἐσµυρισµένα τά χεῖλη τοῦ λαίµου, ἐνῶ στή θέση β θερµόµετρο καί στή θέση γ ὑποδοχέας ἀνάλογης κατασκευῆς, ὅποτε ἀποφεύγοµε τή χρήση φελλοῦ ἢ ἐλαστικοῦ κατά τίς συνδέσεις.

— Γιά νά γίνει ὁ βρασµός ὁµαλά καί νά µήν τινάζεται τό ὑγρό, προσθέτοµε πάντοτε στόν κλασµατήρα λίγα μικρά κοµµάτια κίσηρη (ἐλαφρόπετρα) ἢ καί ὀποιοδήποτε ἄλλο ἀδρανές ὑλικό (κατά προτίµηση πορῶδες), π.χ. τεμαχίδια πορσελάνης ἢ ἀκόµα καί σφαιρίδια γυάλινα. Ὅλα αὐτά τά σώµατα δημιουργοῦν μέσα στή µάζα τοῦ ὑγροῦ κέντρα ἐκλύσεως τῶν διαλυµένων ἀερίων καί τοῦ παραγόµενου ἀτµοῦ, καί ἔτσι ὁ βρασµός γίνεται ὁµαλός.

— Τό θερµόµετρο πρέπει νά τοποθετηθεῖ ἔτσι, ὥστε ἡ λεκάνη τοῦ ὕδραργύρου νά βρίσκεται κοντά στό σηµεῖο καµπῆς τοῦ πλευρικοῦ σωλήνα τοῦ κλασµατήρα¹ καί ὄχι χαµηλότερα ἢ ψηλότερα, γιατί τότε ἡ θερμοκρασία πού δείχνει εἶναι ἐσφαλµένη.

— Ἡ εἰσαγωγή τοῦ ψυχροῦ νεροῦ γίνεται **πάντοτε** ἀπό τό κάτω μέρος τοῦ ψυκτηῖρα καί ἡ ἐξαγωγή του ἀπό τό πάνω μέρος. Ἔτσι ὁ ἀτµός πού ἤδη τό μεγαλύτερο μέρος του ἔχει ὑγροποιηθεῖ μέσα στόν ψυκτηῖρα, βρίσκει κατά τήν ἐξοδὸ του ἀπό τόν ψυκτηῖρα τό ψυχρότερο μέρος του καί ὑγροποιεῖται τελείως· ἔτσι ἀποφεύγονται οἱ ἀπώλειες.

1. Αὐτό ἔχει ὀρισθεῖ κατά συνθήκη καί τότε μόνο ἀνταποκρίνονται τά σ.ζ. τῶν διαφόρων ὑγρῶν, τά ὁποῖα ἀναγράφουν τά βιβλία, πρὸς τά σ.ζ. τοῦ πειράµατος.

Ἡ ταχύτητα ροῆς τοῦ νεροῦ ψύξεως πρέπει νά κανονισθεῖ, ὥστε στήν περιοχή τῆς ἐξόδου του ἀπό τόν ψυκτήρα νά εἶναι, τό πολύ, ἐλάχιστο θερμό. Αὐτό τῆ ἐλέγχουμε μέ τό χέρι. Στήν ἀνάγκη ὁ ψυκτήρας ἀντικαθίσταται μέ ἄλλον μεγαλύτερου μήκους.

Κατά τήν ἀπόσταξη ἑνός ὑγροῦ τό πρώτο ἀπόσταγμα καλεῖται **κεφαλή**, τό τελευταῖο **οὔρα** καί τό ἐνδιάμεσο, πού εἶναι πολύ περισσότερο, καλεῖται **σῶμα**.

“Ὅταν καθαρίζουμε ἕνα ὑγρό, μέ ἀπόσταξη, τήν κεφαλή καί τήν οὔρα τή χύνομε καί κρατᾶμε μόνο τό σῶμα, τό ὁποῖο θεωρεῖται καθαρό, ἐφόσον παρακολουθώντας τή θερμοκρασία κατά τήν ἀπόσταξη διαπιστώσαμε ὅτι τό ἀπόσταγμα ἔχει ἀκριβῶς τό σ.ζ. τοῦ καθαροῦ σώματος¹. Αὐτό συμβαίνει γιατί οἱ διάφορες ἀκαθαρσίες, ὅταν μέν εἶναι σώματα πτητικά, ἔχουν μικρότερο ἢ μεγαλύτερο σ.ζ. ἀπό τό ὑγρό καί ἐπομένως ἀποστάζουν εἴτε στήν ἀρχή μαζί μέ τήν «κεφαλή» εἴτε στό τέλος τῆς ἀποστάξεως μαζί μέ τήν «οὔρα». “Ὅταν ἐξάλλου οἱ ἀκαθαρσίες δέν εἶναι πτητικά σώματα, παραμένουν στόν κλασματήρα καί γιαυτό ἡ ἀπόσταξη διακόπτεται συνήθως λίγο, πρῖν ἐξατμισθεῖ τό σύνολο τοῦ ὑγροῦ.

Οἱ προϋποθέσεις αὐτές δέν ἀφοροῦν μόνο τήν ἀπλή ἀπόσταξη, ἀλλά εἶναι γενικές καί πρέπει νά τηροῦνται σέ ὅλες τίς περιπτώσεις καί γιά τίς ὑπόλοιπες κατηγορίες ἀποστάξεως.

— Φελλοτρυπητήρες καί χρήση τους.

Τό τρύπημα τῶν φελλῶν γιά νά περάσουν ἀπό μέσα διάφοροι σωλήνες, θερμόμετρα ἢ ἄλλα ὄργανα κυκλικῆς διατομῆς, γίνεται μέ εἰδικά μεταλλικά ὄργανα, τοὺς φελλοτρυπητήρες (ἢ ἀπλῶς τρυπητήρες) (σχ. 11.2γ). Ἀποτελοῦνται ἀπό λεπτοῦς μεταλλικούς σωλήνες διαφόρων διαμέτρων, οἱ ὁποῖοι στό πάνω μέρος φέρουν χειρολαβή, ἐνῶ τό κάτω ἄκρο τους εἶναι τροχισμένο καί κοφτερό. Γιά τό τρύπημα ἑνός φελλοῦ ἐκλέγομε πρῶτα τόν κατάλληλο φελλοτρυπητήρα, τοῦ ὁποῖου ἡ διάμετρος πρέπει νά συμπίπτει μέ τή διάμετρο τοῦ ὄργάνου, πού πρόκειται νά περάσει ἀπό τό φελλό. Κατόπιν διατρυπᾶμε τό φελλό **πιέζοντας καί συγχρόνως περιστρέφοντας** τόν τρυπητήρα. Τό τρύπημα ὁμως κάθε φελλοῦ πρέπει **πάντοτε νά γίνεται σέ δύο φάσεις**. Κατά τήν πρώτη ὁ τρυπητήρας πρέπει νά φθάσει στό μέσο περίπου τοῦ φελλοῦ. Κατόπιν τόν βγάζουμε καί ἀπομακρύνουμε μέ μεταλλικό ἔμβολο τά κομμάτια φελλοῦ πού τυχόν ἔμειναν μέσα στόν τρυπητήρα. Ἀκολουθεῖ μετά ἡ δεύτερη φάση κατά τήν ὁποία τρυπᾶμε τό φελλό κατά τόν ἴδιο τρόπο ἀλλά ἀπό τήν ἀντίθετη πλευρά του, μέχρι ὁ τρυπητήρας νά συναντήσῃ τήν τρύπα πού ἔγινε μέ τό προηγούμενο τρύπημα.

Μέ τόν τρόπο αὐτό ἐπιτυγχάνουμε τά ἑξῆς:

1) Ἡ τρύπα τοῦ φελλοῦ ἀρχίζει καί τελειώνει ἐκεῖ πού θέλομε, ἐνῶ διαφορετικά μπορεῖ νά μήν γίνει κατακόρυφη (παράλληλη πρὸς τό γεωμετρικό ὕψος τοῦ φελλοῦ).

2) Τά χεῖλη τῆς τρύπας εἶναι καί στά δύο ἀνοίγματα, πάνω καί κάτω, τελειῶς ὁμαλά· αὐτό δέν θά συνέβαινε ἂν τρυπούσαμε τό φελλό μόνο ἀπό τή μιά πλευρά, γιατί στό σημεῖο ἐξόδου ὁ φελλός δέν θά κοβόταν ὁμαλά. Αὐτό θά ἐμπόδιζε τήν

1. Πολλές φορές ὅταν ἐπιζητᾶμε ἐξαιρετική καθαρότητα ἑνός ὑγροῦ, τό ὑποβάλλομε καί σέ δεύτερη, μερικές φορές καί σέ πολλαπλή ἀπόσταξη. Βέβαια ἔπειτα ἀπό κάθε ἀπόσταξη τό ὑγρό εἶναι πιό καθαρό.

καλή εφαρμογή του φελλού στο όργανο, πού θά περάσει απ' αυτόν.

3) Δέν φθείρεται τό κοπτερό άκρο του φελλοτρυπητήρα, γιατί καί κατά τίς δύο φάσεις έρχεται σ' έπαφή μόνο μέ τό μαλακό φελλό. "Αν όμως ό τρυπητήρας διαπεράσει όλόκληρο τό φελλό μέ τή μιά καί συναντήσει τή σκληρή έπιφάνεια, στήν όποία στερεώνεται ό φελλός κατά τό τρύπημα, παραμορφώνεται καί άχρηστεύεται.

Γενικότερα γιά τή διευκόλυνση τής είσαγωγής τών γυαλίνων σωλήνων κλπ. στους τρυπημένους φελλούς συνιστάται ή επάλειψη τών σωλήνων μέ λίγη βαζελίνη. Έπίσης όταν πιέζουμε τούς σωλήνες γιά νά περάσουν από τούς φελλούς πρέπει νά τούς κρατάμε μέ μιά πετσέτα γιά νά μήν τραυματισθοῦμε άν τυχόν ό σωλήνας σπάσει. Τό ίδιο πρέπει νά γίνεται καί μέ άλλα ευθραυστα όργανα (θερμόμετρα κλπ.).



Σχ. 11.2γ.
Φελλοτρυπητήρες διαφόρων διαμέτρων.

11.3 Κλασματική απόσταξη.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται γιά τό διαχωρισμό μιγμάτων διαφόρων υγρών, τά όποία έχουν τό καθένα διαφορετικό σ.ζ.

Γιά νά πραγματοποιήσουμε τήν κλασματική απόσταξη πρέπει νά παρακολουθοῦμε τή θερμοκρασία της καί νά προσέχομε ὥστε νά συλλέγεται σέ ιδιαίτερο ύποδοχέα κάθε απόσταγμα-κλάσμα, τό όποιο αποστάζει όσο διατηρείται ή θερμοκρασία σταθερή σέ όρισμένο σ.ζ. καί νά αλλάζουμε τόν ύποδοχέα άμέσως μόλις ή θερμοκρασία αλλάξει κ.ο.κ. Σέ μερικές περιπτώσεις, ὅπως στό άκάθαρτο πετρέλαιο, πού είναι μίγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων, δέν χωρίζουμε τό μίγμα στό καθένα συστατικό του, αλλά συλλέγουμε τά αποστάγματα σέ όρισμένες περιοχές θερμοκρασιών, π.χ. μεταξύ 40° ὡς 70° C παίρνομε τόν πετρελαϊκό αϊθέρα, ό όποιος αποτελείται κυρίως από πεντάνιο καί έξάνιο, μεταξύ 70° C ὡς 150° C παίρνομε τή βενζίνα, κυρίως μίγμα έξανίου, επτανίου καί όκτανίου κ.ο.κ.

11.4 Απόσταξη σέ κενό.

Μέ τή μέθοδο αυτή μπορούμε νά αποστάξομε υγρά σέ θερμοκρασία χαμηλότερη από τό κανονικό σ.ζ. τους. Τή χρησιμοποιοῦμε όταν ό βρασμός τους στήν κανονική θερμοκρασία επιφέρει αλλοιώσεις στά συστατικά του υγρού.

Γιά νά πραγματοποιήσουμε απόσταξη σέ κενό, άπλως προσαρμόζομε τό άκρο,

από τό όποίο έκρέει τό άπόσταγμα (σχ. 11.2α) σέ μία συσκευή κενού (π.χ. του σχήματος 10.4β), τής όποίας τόν πλευρικό σωλήνα τόν συνδέομε μέ τήν άντλία κενού. Μέ τή δημιουργία του κενού ύποβιβάζεται, όπως ξερόμε από τή Φυσική, τό σ.ζ. κάθε σώματος και έτσι ή άπόσταξη γίνεται σέ θερμοκρασία μικρότερη και μάλιστα τόσο μικρότερη όσο μεγαλύτερο είναι τό δημιουργούμενο κενό.

11.5 Άπόσταξη άζεοτροπικού μίγματος.

Κατά τήν άπόσταξη ύδροχλωρικού όξέος, είτε άραιού είτε πυκνού διαλύματός του, παρατηρούμε ότι τό σ.ζ. του δέν είναι σταθερό, αλλά έμφανίζει ένα μέγιστο όριο στους 108,6° C, όποτε πάντοτε ή άναλογία σέ ύδροχλώριο τόσο του όξέος πού είναι στόν κλασματήρα όσο και του άποσταζόμενου είναι σταθερή και άνέρχεται σέ 20,22% κατ' όγκο. Καί άν μέν στην άρχή τό όξύ πού θά ύποβληθει στην άπόσταξη είναι άραιότερο από τήν άναλογία αυτή (του 20,22% κατ' όγκο), τότε άποσταζει στην άρχή μίγμα πού περιέχει περισσότερο νερό και λιγότερο ύδροχλώριο, ώστε ή άναλογία του όξέος του κλασματήρα σέ ύδροχλώριο νά αύξάνει, μέχρις ότου γίνει 20,22% κατ' όγκο. Άν δε τό όξύ είναι στην άρχή πυκνότερο από 20,22% κατ' όγκο σέ ύδροχλώριο, τό όξύ πού παίρνομε στην άρχή τής άποστάξεως είναι πολύ πυκνότερο σέ ύδροχλώριο, ώστε ή άναλογία αυτού πού άπομένει στόν κλασματήρα νά έλαττώνεται συνεχώς, μέχρις ότου γίνει 20,22% κατ' όγκο. Κατόπιν τόσο τό όξύ στόν κλασματήρα, όσο και τό άπόσταγμα έχουν τήν ίδια σταθερή άναλογία σέ νερό και ύδροχλώριο και άποσταζουν μαζί ως ένα ενιαίο σώμα μέ τήν αυτή σταθερή άναλογία και στη σταθερή θερμοκρασία των 108,6° C.

Έκτός από τό ύδροχλωρικό όξύ και όρισμένα άλλα μίγματα κατά τήν άπόσταξη, άντί νά χωρισθούν, συναποσταζουν μέ όρισμένη γιά κάθε μίγμα άναλογία, καλούνται δε **άζεοτροπικά μίγματα**. Άπό τά γνωστά ύγρά σχηματίζουν άζεοτροπικό μίγμα τό οινόπνευμα μέ τό νερό σέ θερμοκρασία 78,17° C, όποτε ή άναλογία του οίνοπνεύματος στό άζεοτροπικό αυτό μίγμα είναι 95,59% κατά βάρος.

11.6 Άπόσταξη μέ ύδρατμούς.

Μερικές φορές χρειάζεται νά άπομακρύνουμε από διαλύματα όρισμένες πτητικές ουσίες, πού ή άπόσταξη τους διευκολύνεται άν διοχετεύσομε ύδρατμούς σέ θερμαινόμενη μάζα τους, όπως π.χ. όταν θέλομε νά χωρίσομε τήν πτητική όξύτητα (δηλαδή τό όξικό όξύ) στους οίνους.

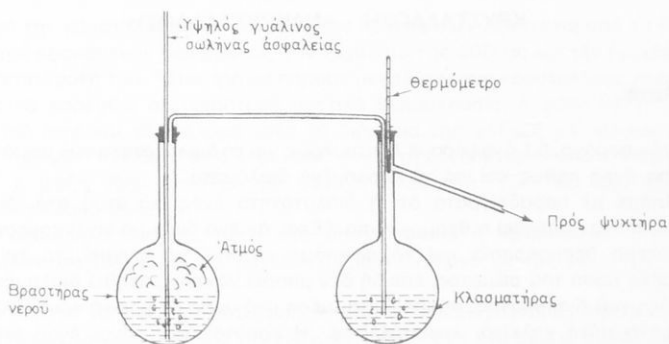
Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούμε διάταξη άποστάξεως μέ ιδιαίτερο βραστήρα γιά παραγωγή ύδρατμού, όπως αυτή του σχήματος 11.6.

Τονίζεται ότι έκτός άπ' τίς προφυλάξεις πού παίρνομε στην άπλή άπόσταξη γιά τήν καλή συνδεσμολογία (παράγγ. 11.2), στην παρούσα περίπτωση, είναι άπαραίτητο νά παρεμβάλομε στό βραστήρα γιά λόγους ασφάλειας¹ έναν ψηλό άνοικτό

1. Δίνεται διέξοδος γιά έκτόνωση του νερού πού βράζει, άν αύξηθει ή πίεση του ύδρατμού στό βραστήρα.

σωλήνα, τοῦ ὁποῖου τὸ κάτω ἄκρο πρέπει νά φθάνει σχεδόν μέχρι τόν πυθμένα τοῦ βραστήρα.

Θερμαίνομε ἀρχικά μόνο τὸ βραστήρα καί ὅταν ἀρχίσει ἡ παραγωγή ὑδρατμοῦ, πού διοχετεύεται μέ τόν πλευρικό σωλήνα στόν κλασματήρα, θερμαίνομε καί τόν κλασματήρα. Ἔτσι ὁ ὑδρατμός παρασύρει ἀπό τόν κλασματήρα τήν πτητική οὐσία, πού συναποστάζει μέ τόν ὑδρατμό, ὑγροποιῶνται στόν ψυκτήρα καί συλλέγονται στήν ἐξοδὸ του.



Σχ. 11.6.

Σχηματικὴ διάταξη ἀποστάξεως μέ ὑδρατμούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ - ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

12.1 'Αρχή.

Στήν παράγρ. 9.1 αναφέραμε λεπτομερώς γιά τή διαλυτότητα τῶν σωμάτων στό διάφορα ὑγρά καθώς καί γιά τά κορεσμένα διαλύματα.

Εἶπαμε μέ παραδείγματα ὅτι ἡ διαλυτότητα ἑνός σώματος στό ἴδιο ὑγρό αὐξάνεται ὅταν αὐξηθεῖ ἡ θερμοκρασία. Ἔτσι, ἂν ἕνα διάλυμα γίνει κορεσμένο σέ μεγαλύτερη θερμοκρασία καί τό ἀφήσομε κατόπιν νά ψυχθεῖ, τό ἐπί πλέον διαλυμένο ποσό τοῦ σώματος, ἐπειδή δέν μπορεῖ νά συγκρατηθεῖ διαλυμένο κατά τήν ψύξη τοῦ διαλύματος, ἀποβάλλεται μέσα στό ὑγρό μέ μορφή κρυστάλλων. Τό φαινόμενο αὐτό καλεῖται **κρυστάλλωση**. Ἡ κρυστάλλωση εἶναι ἕνας ἀπό τούς κυριότερους τρόπους γιά τόν καθαρισμό ἑνός διαλυτοῦ σώματος. Πρός τοῦτο ἕνα σῶμα, τό ὁποῖο δέν εἶναι τελειῶς καθαρό, ἀλλά περιέχει ξένες προσμίξεις¹ διαλύεται σέ ἕνα διαλυτικό μέσο καί σχηματίζεται τό κορεσμένο διάλυμά του σέ ψηλή θερμοκρασία [παράγρ. 9.2(β)]. Ἡ θερμοκρασία αὐτή δέν μπορεῖ βέβαια νά εἶναι μεγαλύτερη (πολύ) ἀπό τό σ.ζ. τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, π.χ. ὅταν χρησιμοποιοῦμε τό νερό ὡς διαλυτικό μέσο πρέπει νά εἶναι τό πολύ λίγους βαθμούς μεγαλύτερη ἀπό τούς 100° C (ὅσο δηλαδή μπορεῖ νά αὐξηθεῖ τό σ.ζ. ἀπό τή διάλυση τοῦ ἁλατος στό νερό). Ἄν κατά τή διάλυση ἀπομείνει ἀδιάλυτο σῶμα (ἴζημα), διηθεῖται τό διάλυμα θερμό. Τό διήθημα πού θά προκύψει ἡ τό ἀρχικό διάλυμα, ἂν δέν μεσολαβῆσει διήθηση, τό ἀφήνομε νά ψυχθεῖ γιά νά γίνει ἡ κρυστάλλωση. Τό κορεσμένο διάλυμα, μέσα στό ὁποῖο σχηματίζονται οἱ κρύσταλλοι λέγεται **άλμόλοιπο** ἢ **μητρικό διάλυμα**. Οἱ κρύσταλλοι ἀποχωρίζονται ἀπό τό άλμόλοιπο μέ τήν καταλληλότερη κάθε φορά μέθοδο (παράγρ. 10.3 καί 10.4), πλένονται λίγο καί ξηραίνονται. Τό στερεό προϊόν, τό ὁποῖο παίρνομε τότε μέ τή μορφή κρυστάλλων, εἶναι πολύ καθαρότερο ἀπό τό ἀρχικό. Αὐτό συμβαίνει γιὰ ὅσες μέν προσμίξεις ἦταν ἀδιάλυτες ἀπομακρύνθηκαν μέ τή διήθηση, ἐνῶ οἱ διαλυτές ἔμειναν διαλυμένες στό άλμόλοιπο, τό ὁποῖο γιά τίς προσμίξεις δέν εἶναι κορεσμένο διάλυμα, γιὰ αὐτές συνήθως βρίσκονται σέ μικρή ἀναλογία ἔναντι τοῦ κυρίου σώματος. Βεβαίως τό βάρος τοῦ σώματος, τό ὁποῖο λαμβάνομε μέ τήν κρυστάλλωση, εἶναι μικρότερο ἀπό αὐτό πού διαλύσαμε ἀρχικά καί εἶναι τόσο μικρότερο ὅσο εἶναι αὐτό πού παραμένει διαλυμένο στό άλμόλοιπο. Πολλές φορές χρησιμοποιεῖται τό ἴδιο

1. Μέ τή λέξη «προσμίξεις» ἐννοοῦμε ὁποιαδήποτε ἄλλα σώματα πού περιέχονται σέ ἕνα σῶμα, τά ὁποῖα καί ὑποβιάζουν τήν καθαρότητά του (δηλ. οἱ ἀκαθαρσίες).

άλμολοιπο γιά ἐπανελημμένες κρυσταλλώσεις διαφορετικῶν δόσεων κρυστάλλων τοῦ ἴδιου φυσικά σώματος, ὁπότε οἱ ἀπώλειες τοῦ σώματος εἶναι πολύ μικρότερες.

Ἐπί αὐτά προκύπτει ὅτι, ἂν οἱ κρύσταλλοι, πού δημιουργήθηκαν διαλυθοῦν πάλι σέ καθαρό διαλυτικό μέσο καί ἐπαναληφθεῖ ἡ κρυστάλλωση, θά ληφθοῦν καθαρότεροι κρύσταλλοι μέ σχετική πάλι ἀπώλεια τοῦ βάρους τους. Ἡ δεύτερη κρυστάλλωση καλεῖται **ἀνακρυστάλλωση** καί μπορεῖ νά ἐπαναληφθεῖ περισσότερες φορές καί πάντοτε νά παίρνομε κρύσταλλους καθαρότερους ἀπό τοὺς προηγούμενους.

Κατά τήν κρυστάλλωση τό μέγεθος τῶν κρυστάλλων ἐξαρτᾶται ἀπό τή θερμοκρασία τοῦ κορεσμένου διαλύματος, τήν ταχύτητα τῆς ψύξεως καί τήν ἡρεμία ἢ ὄχι κατά τήν ἀπόψυξη του. Ἐτσι, γιά νά πάρομε μεγαλύτερους κρύσταλλους πρέπει τό διάλυμα νά κορεσθεῖ σέ μικρότερη σχετικά θερμοκρασία, ἡ ψύξη νά γίνει ὅσο γίνεται πιό σιγά καί τό διάλυμα κατά τή διάρκεια τῆς ψύξεως νά παραμείνει σέ ἀπόλυτη ἡρεμία. Ἐντίθετα ἂν ὁ κορεσμός γίνει στή μεγαλύτερη δυνατή θερμοκρασία καί ἡ ψύξη γίνει ἀπότομα μέ συνεχῆ ἀνάδευση, τότε θά δημιουργηθεῖ μικροκρυσταλλικό ἴζημα.

Τά κατάλληλα ὄργανα, μέσα στά ὁποῖα γίνεται ἡ κρυστάλλωση εἶναι τὰ **κρυσταλλωτήρια** (σχ. 7.1α), σέ μέγεθος βέβαια ἀνάλογο μέ τόν ὄγκο τοῦ διαλύματος.

Ἐν θέλομε νά γίνει κρυστάλλωση ἀλάτων πού περιέχονται ὄχι σέ κορεσμένα διαλύματα (ἀραιότερα), τότε μέ τήν ἐξάτμιση ἀφαιροῦμε ἕνα μέρος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου (Κεφάλ. 7). Ἐτσι τὰ διαλύματα μέ τή συμπύκνωση γίνονται κορεσμένα, ὁπότε μπορεῖ νά γίνει ἡ κρυστάλλωση.

Ἐπενθυμίζομε ὅτι κατά τήν κρυστάλλωση ἀπό ὕδατικό διάλυμα ἐνύδρων κρυσταλλικῶν σωμάτων οἱ σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι συγκρατοῦν καί τὰ ὀρισμένα, σέ κάθε μόριό τους, μόρια κρυσταλλικοῦ νεροῦ (παράγρ. 6.5). Τά μόρια αὐτά τοῦ κρυσταλλικοῦ νεροῦ συμβάλλουν, γιά τό σχηματισμό στό χώρο, ἑνός ἐκάστου στοιχειώδους κρυστάλλου.

Ἄλλος τρόπος σχηματισμοῦ κρυστάλλων, δηλαδή κρυσταλλώσεως ἑνός σώματος, χωρίς τή μεσολάβηση διαλυτικοῦ μέσου, εἶναι νά θερμάνομε τό σῶμα μέχρι νά λειώσει καί νά τό ἀψύχομε κατόπιν νά ψυχθεῖ ὁπότε τό σῶμα στερεοποιεῖται μέ τή μορφή κρυστάλλων.

12.2 Κρυστάλλωση διπλῶν ἀλάτων.

Σέ διαλύματα μιγμάτων δύο ἀλάτων κρυσταλλώνεται μέ συμπύκνωση τό ἄλας, πού ἔχει τή μικρότερη διαλυτότητα, γιατί τό διάλυμα γίνεται κορεσμένο πρῶτα ὡς πρὸς τό ἄλας μέ τή μικρότερη διαλυτότητα. Σέ ὀρισμένες ὁμως περιπτώσεις σχηματίζονται καί τήν κρυστάλλωση κρύσταλλοι πού ὁ καθένας **ἀποτελεῖται ἀπό ἴσο ἀριθμό μορίων καί τῶν δύο ἀλάτων**, συνήθως μάλιστα περιέχουν καί μόρια κρυσταλλικοῦ νεροῦ. Τά ἄλατα αὐτά καλοῦνται **διπλά**. Διπλά ἄλατα αὐτοῦ τοῦ εἶδους εἶναι οἱ στουπηριες πού ἀποτελοῦνται ἀπό θειικά ἄλατα καλίου, νατρίου ἢ ἄμμωνίου μέ θειικά ἄλατα σιδήρου, ἀργιλίου ἢ χρωμίου καί κρυσταλλώνονται ἡ καθεμιά μέ 24 μόρια κρυσταλλικοῦ νεροῦ (π.χ. ἡ στουπηρία καλίου-ἀργιλίου, ἡ κοινὴ στύψη, ἔχει τό χημικὸ τύπο):



Κατά τη διάλυση τῶν διπλῶν ἀλάτων σέ νερό, τό διάλυμα πού προκύπτει περιέχει ὅλα τά συστατικά καθενός ἀλατος, σάν νά εἶχαν διαλυθεῖ τό καθένα χωριστά.

12.3 Κρυστάλλωση στυπτηρίας καλίου-ἀργιλίου.

Ἡ στυπτηρία αὐτή λαμβάνεται ἄν ἀναμειξομε διαλύματα ἴσου ἀριθμοῦ μοριογράμμων θεικοῦ ἀργιλίου καί θεικοῦ καλίου καί ἀφήσομε τό μίγμα γιά κρυστάλλωση. Ἡ ἐξίσωση σχηματισμοῦ τῆς στυπτηρίας εἶναι:



Διαλύομε μέσα σέ κάψα ἀπό πορσελάνη 15 g ἔνυδρου θεικοῦ ἀργιλίου $A_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ σέ 100 ml νερό καί προσθέτομε κορεσμένο διάλυμα θεικοῦ καλίου, πού περιέχει τήν ποσότητα θεικοῦ καλίου πού ὑπολογίσαμε θεωρητικά βάσει τῆς προηγούμενης ἐξισώσεως καί πού ἀντιστοιχεῖ στά 15 g τοῦ θεικοῦ ἀργιλίου.

Ὁ θεωρητικός αὐτός ὑπολογισμός γίνεται ὡς ἑξῆς:

Γιά ἓνα μοριόγραμμα θεικοῦ ἀργιλίου ἀπαιτεῖται 1 μοριόγραμμα θεικοῦ καλίου, ἐπομένως:

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

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

Γιά νά δημιουργηθεῖ μ' αὐτά κορεσμένο διάλυμα πρέπει νά διαλυθοῦν σέ $4 \times 100/25 = 16$ ml νερό, γιατί 100 ml νερό διαλύουν ἐν θερμῷ (σέ 100° C) 25 g θεικοῦ καλίου (αὐτό τό βρισκομε ἀπό εἰδικούς πίνακες διαλυτότητας τῶν σωμάτων σέ διάφορες θερμοκρασίες).

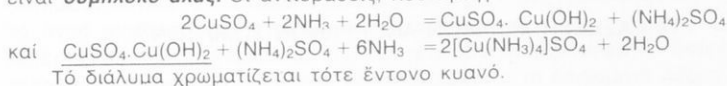
Ὑστερα ἀπό λίγο ἀρχίζει ὁ σχηματισμός τῶν κρυστάλλων τῆς στυπτηρίας. Μετά τήν τέλεια ψύξη ἀποχωρίζονται οἱ κρύσταλλοι μέ διήθηση καί κρατᾶμε τόν μεγαλύτερο, ἐνῶ οἱ λοιποὶ ξαναδιαλύονται σέ θερμό νερό ὅποτε σχηματίζεται κορεσμένο διάλυμα [παράγρ. 9.2(β)]. Προσθέτομε σ' αὐτό τό μεγάλο κρύσταλλο πού κρατήσαμε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

1. Ἡ διάλυση ὑποβοηθεῖται ἄν χρειασθεῖ μέ ἐλαφρῆ θέρμανση. Ἄν τό διάλυμα δέν εἶναι διαυγές, τό διηθοῦμε καί ἀπορρίπτουμε τό ἴζημα.

12.4 Κρυστάλλωση του σύμπλοκου άλατος θειικού τετράμινο-χαλκού.

“Αν σε διάλυμα θειικού χαλκού επιδράσει ύδροξείδιο του άμμωνίου (διάλυμα άμμωνίας σε νερό), σχηματίζεται στην άρχη ίζημα κυανοπράσινο με σύσταση $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Τό σῶμα αυτό με την προσθήκη περισσότερης άμμωνίας ξαναδιαλύεται, όποτε σχηματίζεται τό άλας: θειικός τετράμινο-χαλκός, χημικό τύπο $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ και είναι **σύμπλοκο άλας**. Οί αντίδράσεις, πού πραγματοποιούνται είναι:



Στό άλας αυτό δέν παρατηρούμε πιά τις αντίδράσεις τών ιόντων του χαλκού, αλλά αντίδράσεις ενός νέου ιόντος, του $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ τό όποίο έχει άλλες, διαφορετικές, ιδιότητες, και λέγεται **σύμπλοκο ιόν**. Κάθε σύμπλοκο ιόν έχει στό κέντρο ένα άτομο στοιχείου, όπως αυτό τό σύμπλοκο έχει τό χαλκό, και περιβάλλεται στό χώρο είτε από άλλα άτομα στοιχείων, είτε από ρίζες, όπως π.χ. από ρίζες κυανίου (CN^-), είτε τέλος και από όρισμένα μόρια, π.χ. άμμωνίας (NH_3) κλπ. Μέταλλα πού σχηματίζουν αυτού του είδους σύμπλοκα ιόντα και άντιστοιχώς σύμπλοκα άλατα είναι ό σίδηρος, ό άργυρος, τό νικέλιο, τό κοβάλτιο, ό χαλκός κλπ.

Γιά νά παρασκευάσουμε τό σύμπλοκο άλας του χαλκού, διαλύομε με θέρμανση 25 g ένυδρο κρυσταλλικό θειικό χαλκό, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, σε 25 ml νερό και στό διάλυμα προσθέτομε λίγο-λίγο πυκνό διάλυμα άμμωνίας ε.β. 0.9 (περίπου 25%) άναδεύοντάς το μέχρι νά ξαναδιαλυθεί τό ίζημα πού σχηματίζεται στην άρχη. Τό διάλυμα πού προκύπτει έχει έντονο κυανό χρώμα. “Υστερα τό τοποθετούμε σε μικρό στενό ποτήρι ζέσεως και προσθέτομε μίγμα ίσων όγκων οίνοπνεύματος 90% και νερού προσεκτικά, με τή βοήθεια ράβδου, κατά μήκος τών τοιχωμάτων του ποτηριού, έτσι, ώστε νά μήν άναμιχθεί με τό διάλυμα, αλλά νά σχηματισθεί ιδιαίτερη στιβάδα ύψους περίπου 1 cm. Κατόπιν προσθέτομε με τόν ίδιο τρόπο και πάλι προσεκτικά 25 ml οίνοπνευμα 95%. Τό ποτήρι τό καλύπτομε με γυαλί ρολογιού και τό αφήνομε μία περίπου βδομάδα σε ήρεμία, χωρίς νά τό μετακινήσομε. Κρυσταλλώνεται τότε ό θειικός τετράμινο-χαλκός σε μεγάλους ωραίους κρύσταλλους, οί όποιοι έχουν τό χημικό τύπο:



Οί κρύσταλλοι αυτοί διηθοούνται και πλένονται με οίνοπνευμα και κατόπιν με αιθέρα, όποτε εύκολα ξεραίνονται στον άέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ

13.1 Γενικά.

Πολλές φορές στα χημικά εργαστήρια παρουσιάζεται η ανάγκη να χρησιμοποιήσουμε όρισμένα 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 άσταθη ώστε αν δεν καταναλωθούν σε όρισμένο χρόνο αλλοιώνονται και είναι άχρηστα, είτε γιατί χρησιμοποιούνται σπάνια. Σε άλλες περιπτώσεις, όπως συμβαίνει με τα διάφορα αέρια, π.χ. υδρογόνο, διοξειδίο του άνθρακα κλπ., είναι αδύνατη ή 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 βρίσκουμε τα εξής: οξυγόνο, άζωτο, άκετυλένιο, διοξειδίο του άνθρακα, χλώριο, υδρογόνο, διοξειδίο του θείου.

Δυσκολότερα βρίσκουμε άμμωνία, υδροχλώριο, άργό, ήλιο, υδροφθόριο κλπ.

Επομένως μερικές φορές είμαστε αναγκασμένοι να παρασκευάσουμε στα χημικά εργαστήρια όρισμένα σώματα. Έδω θα δώσουμε 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, ή όποια 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.

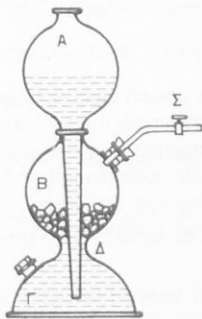
13.2 Παρασκευή αερίων χρήσιμων στο εργαστήριο.

Στήν περίπτωση αερίων επιδιώκουμε στα χημικά εργαστήρια όχι μόνο να τα παρασκευάσουμε εύκολα και απλά αλλά και κατόπιν να τα συλλέξουμε υπό πίεση λίγο μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική, ώστε η χρησιμοποίησή τους να γίνεται εύκολα.

α) Συσσκευή Kípp.

Στήν επιδίωξη αυτή ανταποκρίνεται πλήρως η ειδική συσκευή Kίpp (Kípp) για άερια πού παράγονται με επίδραση υγρού σε στερεό στή συνηθισμένη θερμοκρασία.

Ή συσκευή αυτή (σχ. 13.2α) αποτελείται από τρείς γυάλινες σφαίρες, τή μία πάνω από τήν άλλη (Α, Β, Γ). Ή Α συγκοινωνεί με κατακόρυφο σωλήνα μόνο πρὸς τή Γ, χωρίς ὅμως νά ἐμποδίζεται ἡ ἐπικοινωνία τῆς Γ μέ τή Β, ἡ ὁποία ἐπιτυγχάνεται μέ τό στένωμα Δ. Στή σφαίρα Β τοποθετεῖται τό στερεό, τό ὁποῖο συγκρατεῖται ἀπό τό στένωμα Δ καί δέν πέφτει μέσα στή Γ, ἐνῶ στήν Α τοποθετεῖται τό ὑγρό ἀντιδραστήριο. Ήνοίγομε τή στρόφιγγα Σ, ὁπότε τό ὑγρό ἀπό τήν Α κατέρχεται στή Γ, τή γεμίζει καί ἀπό τό στένωμα Δ ἀνέρχεται στή Β. Ήκει βρῖσκει τό στερεό σῶμα, ἀντιδρᾷ μαζί του, ὁπότε παράγεται τό ἐπιθυμητό ἀέριο, τό ὁποῖο ἐξέρχεται ἀπό τή στρόφιγγα Σ. Ήν ἡ στρόφιγγα Σ κλεισθεῖ τό ἀέριο πού παράγεται στή Β δέν ἔχει δυνατότητα νά διαφύγει καί ἔτσι αὐξάνεται ἡ πίεσή του.



Σχ. 13.2α.

Συσσκευή Kípp.

Τότε τό ὑγρό τῆς σφαίρας Α πιέζεται ἀπό τό ἀέριο καί ἀναγκάζεται νά ὑποχωρήσει στή σφαίρα Γ καί ἀπό τόν κατακόρυφο σωλήνα νά ἀνέλθει στήν Α, ὁπότε ὅμως διακόπτεται ἡ ἐπαφή τοῦ ὑγροῦ μέ τό στερεό στή Β καί ἔτσι σταματᾷ ἡ παραγωγή τοῦ ἀερίου. Ή πίεση ὅμως τοῦ ἀερίου στή συσκευή εἶναι λίγο μεγαλύτερη ἀπό τήν ἀτμοσφαιρική, γιατί ἰσορροπεῖ ἐκτός ἀπό αὐτή καί στή στήλη τοῦ ὑγροῦ ἀντιδραστηρίου, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ στή διαφορά στάθμης, αὐτοῦ μεταξύ τῆς Α καί Γ σφαίρας. Ήν τώρα ἀνοίξομε τή Σ, ὑπάρχει ἤδη στή συσκευή ἔτοιμο ἀέριο, τό ὁποῖο ἐκφεύγει ἀπό τή στρόφιγγα καί μπορεῖ ἀμέσως νά χρησιμοποιηθεῖ. Συγχρόνως ὅμως ἐλαττώνεται ἡ πίεση τοῦ ἀερίου λόγω τῆς ἐξόδου του, εἰσέρχεται πάλι τό ὑγρό στή Β καί συνεχίζεται ἔτσι ἡ παραγωγή τοῦ ἀερίου, ὅσο χρόνο ἡ στρόφιγγα Σ μένει ἀνοικτή κ.ο.κ.

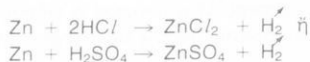
Συνήθως ἡ συσκευή Kípp συνδέεται μέ τό στόμιο ἐξόδου τοῦ ἀερίου μέσω ἐλαστικοῦ σωλήνα πρὸς πλυντρίδα ἀερίων (σχ. 8.4α), ἡ ὁποία περιέχει τό κατάλληλο ὑγρό πλύσεως γιά κάθε ἀέριο πού παράγεται.

β) Παρασκευή ἀερίων μέ τή συσκευή τοῦ Kípp.

— Παρασκευή ὑδρογόνου:

Μποροῦμε νά παρασκευάσομε ὑδρογόνο μέ επίδραση ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἢ

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



Έτσι ο ψευδάργυρος μέ μορφή μικρών ράβδων τοποθετείται στή σφαίρα Β (σχ. 13.2α) τής συσκευής καί τό όξύ στήν Α, όπως περιγράφουμε στήν παράγραφο 13.2(α). Ός υγρό τής πλυντρίδας χρησιμοποιούμε νερό, πού συγκρατεί τούς ατμούς τού υδροχλωρικού οξέος, οί όποίοι παρασύρονται μέ τό υδρογόνο.

Σημείωση: Πάντοτε, όταν στή συσκευή Κίρρ χρησιμοποιούμε ως όξύ τό υδροχλωρικό, στήν πλυντρίδα τοποθετούμε ως υγρό πλύσεως νερό.

— Παρασκευή υδροθείου.

Ή παρασκευή τού υδροθείου γίνεται μέ επίδραση υδροχλωρικού οξέος σέ μονοθειούχο σίδηρο κατά τήν αντίδραση:



Ό θειούχος σίδηρος μέ μορφή μικρών κομματιών μήκους 1 ως 3 cm τοποθετείται στή σφαίρα Β τής Κίρρ, ενώ τό όξύ, κατά τά γνωστά, στήν Α. Στην περίπτωση τού υδροθείου, ως όξύ χρησιμοποιείται πυκνό υδροχλωρικό όξύ (ε.β. 1,19) άραιωμένο μέ νερό ίσου όγκου καί στήν πλυντρίδα τοποθετούμε καί πάλι ως υγρό πλύσεως νερό.

— Παρασκευή διοξειδίου τού άνθρακα.

Αυτό παρασκευάζεται μέ επίδραση οξέος σέ άνθρακικό άσβέστιο κατά τήν αντίδραση:

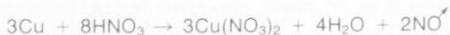


Ός άνθρακικό άσβέστιο χρησιμοποιούνται στή σφαίρα Β τής συσκευής τής Κίρρ μικρά κομμάτια μάρμαρο, ενώ ως όξύ, τό υδροχλωρικό, όπως καί γιά τήν παρασκευή υδροθείου. Ός υγρό πλύσεως στήν πλυντρίδα τοποθετούμε νερό.

— Παρασκευή μονοξειδίου τού άζώτου.

Γιά τήν παρασκευή του χρησιμοποιούνται торνεύματα χαλκού, πού τοποθετούνται στή σφαίρα Β τής συσκευής καί ως όξύ μέτρια πυκνό νιτρικό όξύ (δηλαδή πυκνό νιτρικό όξύ ε.β. 1,40 άραιωμένο μέ νερό ίσου όγκου), πού προστίθεται στή σφαίρα Α τής συσκευής.

Ή αντίδραση είναι:



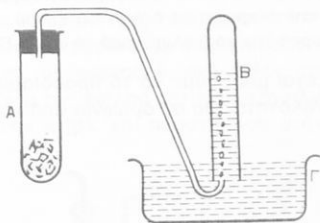
Ός υγρό στήν πλυντρίδα χρησιμοποιείται πάλι τό νερό.

γ) Παρασκευή όξυγόνου.

Ή παρασκευή όξυγόνου στά έργαστήρια γίνεται συνήθως μέ θέρμανση χλωρικού καλίου, KClO_3 , τό όποίο είναι ένωση πλούσια σέ όξυγόνο καί διασπάται κατά τήν έξίσωση:



Θερμαίνουμε 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 ($250^\circ C$) μικρότερη από εκείνη που θα χρειαζόταν, αν θερμαινόταν μόνο το χλωρικό κάλιο ($400^\circ C$).



Σχ. 13.2β.

Διάταξη εργαστηριακής παρασκευής οξυγόνου.



Σχ. 13.2γ.

Γουδί πορσελάνης.

Τό μίγμα του χλωρικού καλίου και του πυρολουσίτη τρίβεται προηγουμένως καλά μέσα σε γουδί¹ 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 άνεστραμμένο μέσα σε νερό στη λεκάνη Γ.

Θερμαίνουμε ήπια τό σωλήνα Α στο κάτω άκρο όποτε αρχίζει νά διασπάται τό χλωρικό κάλιο, και τό οξυγόνο τό όποιο παράγεται συλλέγεται μέ τή μορφή φυσαλίδων μέσα στό σωλήνα Β έκτοπιζοντας ίσο όγκο νερού.

δ) Παρασκευή άμμωνίας.

Η άμμωνία παρασκευάζεται στό εργαστήριο μέ θέρμανση σβησμένου άσβέστη, δηλαδή ύδροξειδίου του άσβεστιού, $Ca(OH)_2$ μαζί μέ χλωριούχο άμμώνιο, NH_4Cl , κατά τήν αντίδραση:



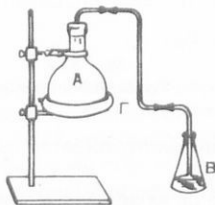
Μέσα σε σφαιρική φιάλη Α (σχ. 13.2δ) τοποθετούμε μίγμα από 30g $Ca(OH)_2$ και 20 g κονιοποιημένο NH_4Cl και κατόπιν προσθέτουμε 20 ml νερό. Η φιάλη Α πωματίζεται με πώμα από τό όποιο διέρχεται κεκαμμένος σωλήνας, όπως στό σχήμα 13.2δ. Ο σωλήνας αυτός στό άλλο άκρο του βυθίζεται μέσα σε κωνική φιάλη Β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

1. Στα όργανα αυτά ή λειτουργία δέν γίνεται κτυπώντας τό γουδοχείρι, αλλά περιστρέφοντας το και πιέζοντας το σύγρονα μέ τό χέρι. Έτσι ή λειτουργία γίνεται πιό γρήγορα και δέν θραύονται τά πορσελάνινα σκεύη. Ειδικά στην περίπτωση του χλωρικού καλίου πρέπει όπωσοδήποτε νά άποφύγομε τό κτύπημα γιατί μπορεί νά έκραγει.

Θερμαίνουμε ήπια τη φιάλη A σε άμμόλουτρο Γ (παράγρ. 7.5) με λύχνο Bunsen όποτε η άμμωνία που εκλύεται δεσμεύεται και διαλύεται στο νερό της κωνικής φιάλης B, γιατί η άμμωνία διαλύεται εύκολα στο νερό (1 όγκος νερού σε 15° C διαλύει περίπου 750 όγκους άμμωνίας). "Αν βράσουμε τό διάλυμα στη φιάλη A για λίγο χρόνο εκλύεται τό μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης άμμωνίας.

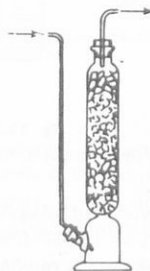
Παρατήρηση. Στο τέλος της παρασκευής πρέπει πρίν διακόψομε τη θέρμανση νά άποσυνδέσομε τη φιάλη A από την κωνική γιατί διαφορετικά λόγω του κενού, τό όποιο δημιουργείται στη φιάλη A με τη ψύξη της άναρροφάται τό διάλυμα από τη φιάλη B στην A.

Τό ε.β. του διαλύματος που σχηματίζεται μπορούμε νά τό προσδιορίσομε μέ άραιόμετρο και νά καθορίσομε την περιεκτικότητά του σε άμμωνία από τόν ειδικό πίνακα (V) στό τέλος του βιβλίου.



Σχ. 13.2δ.

Διάταξη εργαστηριακής παρασκευής άμμωνίας.



Σχ. 13.2ε.

Πύργος Ξηράσεως αερίων.

"Αν θέλομε νά παρασκευάσομε άέριο Ξηρής άμμωνίας, τό άέριο που παράγεται, από τη φιάλη A αντί νά τό διοχετεύσομε σε νερό για νά διαλυθει, τό διοχετεύσομε στό κάτω μέρος γυάλινου πύργου (σχ. 13.2ε), που είναι γεμάτος μέ κομμάτια κεκαυμένο άσβέστη, όποτε οι τυχόν παρασυρόμενοι ύδρατμοί συγκρατούνται και από πάνω βγαίνει η άμμωνία Ξηρή.

ε) Παρασκευή χλωρίου.

Τό χλώριο παρασκευάζεται στό εργαστήριο μέ έλαφρή θέρμανση πυρολουσίτη παράγρ. [13.2(γ)] μαζί μέ πυκνό ύδροχλωρικό όξύ κατά την αντίδραση:

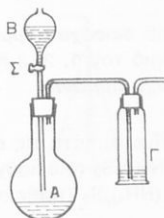


Ή άπαραίτητη συσκευή (σχ. 13.2στ), έπειδή τό χλώριο είναι δηλητηριώδες, τοποθετείται σε άπαγωγό που λειτουργεί καλά (παράγρ. 1.2).

Μέσα σε σφαιρική φιάλη A τοποθετούμε λίγη ποσότητα πυρολουσίτη (3 ως 5 g) που τόν έχομε τρίψει σε λεπτή σκόνη μέσα σε γουδί (σχ. 13.2γ) και την κλείνομε μέ πώμα που έχει δύο τρύπες. Από τη μία τρύπα διέρχεται τό στέλεχος διαχωριστικής χοάνης B, στην όποία, όταν η στρόφιγγα Σ είναι κλειστή εισάγονται μέ μικρό χωνί περί τά 25 ως 30 ml πυκνού ύδροχλωρικού όξέος (ε.β. 1,19). Από την άλλη τρύπα διέρχεται σωλήνας, ό όποίος καταλήγει στην πλυντρίδα αερίων Γ, η όποία περιέχει

νερό. Άνοιγουμε τη στρόφιγγα Σ και αφήνομε να έκρευσει τό οξύ στη φιάλη Α, αλλά πρίν τό οξύ έκρευσει όλο από τη χοάνη Β κλείνομε τη στρόφιγγα Σ, ώστε τό άέριο πού ήδη σχηματίζεται στη φιάλη Α να έμποδισθει να διαφύγει από τη Β.

Κατόπιν ή παραγωγή του χλωρίου ύποβοηθεΐται με **ελαφρότατη** θέρμανση με πολύ μικρή φλόγα Bunsen διά μέσου πλέγματος άμιαντου. Τό άέριο χλώριο πού παράγεται διαβιβάζεται από την πλυντρίδα κάτω από άνεστραμμένο σωλήνα ή κύλινδρο γεμάτο νερό, του όποιου τό στόμιο βρίσκεται σε λεκάνη με νερό, όπως άκριβώς στην περίπτωση παρασκευής οξυγόνου (σχ. 13.2γ). Πρίν διακόψομε τη θέρμανση της φιάλης Α, στο τέλος του πειράματος, πρέπει να διακόψομε την έπικοινωνία της φιάλης αυτής με την πλυντρίδα Γ, για να μήν γίνει αναρρόφηση από την Γ στην Α [βλ. και παρατήρηση στην παράγραφο 13.2(δ)].



Σχ. 13.2στ.

Διάταξη εργαστηριακής παρασκευής χλωρίου.

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

13.3 Παρασκευή άλλων άνοργάνων ενώσεων.

Παρακάτω περιγράφομε την παρασκευή μερικων άκόμη ενώσεων πού είναι χρήσιμες στα χημικά εργαστήρια.

α) Παρασκευή οξειδίου του άσβεστίου.

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

Συμπληρωματικά αναφέρεται ότι ή πύρωση πρέπει να παραταθει περισσότερο, 2 ως 3 ώρες συνολικά, αν ή ποσότητα πού θα πυρωθει είναι μεγαλύτερη ή αν τά κομμάτια του μαρμάρου είναι μεγαλύτερα.

β) Παρασκευή διαλυμάτων θειούχου και πολυθειούχου άμμωνίου.

Μέσα σε άπαγωγό πού λειτουργεί καλά διαβιβάζομε σε όρισμένο όγκο (π.χ. 100 ml) διαλύματος άραιης άμμωνίας (πίνακας 9.2.1) άέριο ύδρόθειο από τη συσκευή Κίρπ με σχετική πλυντρίδα [παράγρ. 13.2(β.2)]. Τό διάλυμα της άμμωνίας τό τοποθετούμε σε φιάλη και τό ύδρόθειο τό διαβιβάζομε σ' αυτή με κεκαμμένο

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

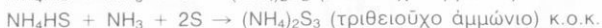


Κατόπιν προσθέτουμε στο διάλυμα ίσο όγκο άραιης άμμωνίας με αυτόν που κορέσθηκε άρχικά με υδρόθειο. Έτσι, αν κορέσθηκαν με υδρόθειο 100 ml άραιης άμμωνίας, θα προστεθούν στο διάλυμα που σχηματίσθηκε άλλα 100 ml του ίδιου διαλύματος άραιης άμμωνίας. Τότε στο διάλυμα σε κάθε μόριο όξινου θειούχου άμμωνίου αντιστοιχεί ένα μόριο άμμωνίας, δηλαδή:



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

Η διάλυση αυτή του θείου γίνεται κατά τις αντιδράσεις:



Το διάλυμα του πολυθειούχου άμμωνίου αποτελείται από διάλυμα μίγματος των παραπάνω δι-, τρι-, κλπ. πολυθειούχων ενώσεων του άμμωνίου, οι οποίες συμβολίζονται με το γενικό τύπο $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, όπου το n 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 άμμωνίου, τό οποίο είναι άχρωμο, τόσο ζωηρότερο κίτρινο χρώμα παίρνει το διάλυμα του σχηματιζόμενου πολυθειούχου άμμωνίου. Γι' αυτό το αντιδραστήριο αυτό λέγεται και **κίτρινο θειούχο άμμώνιο**. Στην πράξη για την παρασκευή του διαλύματος του πολυθειούχου άμμωνίου θερμαίνουμε μέσα σε ποτήρι ζέσεως 100 ml θειούχο άμμώνιο που παρασκευάσθηκαν με τον τρόπο που αναφέραμε, αφού προσθέσαμε 5 g θείο και τό θερμάσαμε μέχρι να διαλυθεί.

Σημείωση: Τά διαλύματα του θειούχου και πολυθειούχου άμμωνίου διασπώνται με θέρμανση μέχρι ξηρού ή και με όξίνιση.

γ) Παρασκευή διαλύματος ύποχλωριώδους νατρίου.

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



Σέ άπαγωγό που λειτουργεί καλά τοποθετείται ή διάταξη παρασκευής χλωρίου (σχ. 13.2στ). Ό σωλήνας έξαγωγής του χλωρίου από την πλυντρίδα Γ συνδέεται με κεκαμμένο σωλήνα (σχ. 13.3) που βυθίζεται μέσα σε κωνική φιάλη Κ, ή οποία περιέχει 150 ml άραιό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (Πίν. 9.2.2).

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

δη¹, ενώ από τη διαχωριστική χοάνη Β εισάγουμε πυκνό υδροχλωρικό όξύ (ε.β. 1,19), ὄγκου τόσο, ὥστε νά καλυφθεῖ πλήρως ὁ πυρολουσίτης μέσα στή σφαῖρα Α. Τό χλώριο παράγεται μέ ἑλαφρή θέρμανση τῆς Α [βλ. ὁδηγίες στήν παράγραφο 13.2(ε)] καί διαβιβάζεται στήν κωνική φιάλη Κ μέχρι νά κορεσθεῖ τό διάλυμα τοῦ ὑδροξειδίου. Στήν προκειμένη περίπτωση αὐτό θά ἐπιτευχθεῖ ὅταν ὁ ρυθμός ἐκλύσεως φυσαλίδων στήν πλυντρίδα Γ καί στήν κωνική φιάλη Κ εἶναι ὁ ἴδιος, πράγμα πού σημαίνει ὅτι τό διάλυμα στήν Κ δέν μπορεῖ νά διαλύσει περισσότερο χλώριο. Ἐάν τό διάλυμα θερμανθεῖ κατά τόν κορεσμό του μέ χλώριο στήν Κ, πρέπει κατόπιν νά ψυχθεῖ· αὐτό τό ἐπιτυγχάνομε τοποθετώντας τή φιάλη μέσα σέ μεγαλύτερο δοχεῖο πού περιέχει νερό μέ κομμάτια πάγου, γιατί μέ τή θέρμανση τά ὑποχλωριώδη ἄλατα διασπῶνται.



Σχ. 13.3.

Κορεσμός διαλύματος, NaOH μέ χλώριο.

1. Ἐτσι ἡ ἐκλυση τοῦ χλωρίου γίνεται σιγά-σιγά, ὥστε νά προλαμβάνει νά δεσμεύεται ἀπό τό διάλυμα τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τό 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 ενδιάμεσων ως και των τελικών προϊόντων της. Ακόμη και στα έρευνητικά εργαστήρια (παράγρ. 1.1) ή εργασία καταλήγει να είναι περισσότερο έλεγχος διαφόρων ουσιών με τη χημική εξέτάσή τους.

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

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

Έπειδή τά 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 ανάλυση και με τό υλικό που θά εξετάσομε και με διάφορους άλλους παράγοντες, τους οποίους θά περιγράψομε στα επόμενα κεφάλαια. Έπομένως είναι αδύνατο σε ένα βιβλίο να περιληφθούν όλες ανεξαιρέτως οι περιπτώσεις, που είναι δυνατό να έμφανισθούν.

Γιαυτό, θά περιγράψομε τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τά πιο συνηθισμένα υλικά με σχετικά παραδείγματα, έτσι όμως, ώστε να καλύπτεται και όλο τό πεδίο των περιπτώσεων όσον αφορά μεθόδους που διαφέρουν μεταξύ τους κατά την έκτέλεση. Παρέχεται έτσι ή δυνατότητα σε κάθε ασκούμενο να ενημερωθεί και να έκτελέσει μία τουλάχιστον άσκηση με κάθε μέθοδο, ώστε να μπορεί να την εφαρμόσει σε κάθε περίπτωση, ή οποία ένδεχομένως θά του παρουσιαζόταν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

15.1 Ποιοτική ανάλυση.

“Όπως είπαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με την ποιοτική ανάλυση επιζητάμε να βρούμε τά στοιχεία, τά όποια αποτελούν ένα σώμα.

Οί μέθοδοι, τίς όποίες άκολουθει ή ποιοτική ανάλυση, επιδιώκουν να δώσομε στό σώμα πού έξετάζομε διάφορες μορφές πού οί ιδιότητές τους θά μās επιτρέψουν να διαπιστώσομε την παρουσία διαφόρων στοιχείων τά όποια έχουν τίς ιδιότητες αυτές. ‘Η διαπίστωση της παρουσίας ενός στοιχείου σέ έξεταζόμενο ύλικό όνομάζεται **άνίχνευση**. ‘Η όνομασία είναι γενική, καί άφορα άκόμη καί στοιχεία, τά όποια περιέχονται στα έξεταζόμενα ύλικά σέ ποσότητες μεγαλύτερες από ίχνη.

‘Από όσα έχομε αναφέρει (παράγρ. 1.4) είναι φανερό ότι ή άνίχνευση τών διαφόρων στοιχείων διευκολύνεται, όταν τό έξεταζόμενο ύλικό είναι ύγρό. ‘Εάν είναι στερεό, τότε πρέπει ή να τό διαλύσομε σέ νερό, εάν φυσικά διαλύεται στό νερό (ύδατοδιαλυτό σώμα παράγρ. 9.1), είτε σέ όξέα, αν είναι όξυδιαλυτό, ή διαφορετικά να τό μετατρέψομε σέ ένώσεις ύδατοδιαλυτές ή όξυδιαλυτές. ‘Η μετατροπή γενικώς ενός σώματος, πού δέν διαλύεται στό νερό σέ ένώσεις διαλυτές καλείται **διαλυτοποίηση** του σώματος.

Λόγω της εύκολίας τών χειρισμών θά περιγράψομε στην άρχή τόν τρόπο της ποιοτικής ανάλυσεως τών διαλυμάτων καί κατόπιν θά αναπτύξομε τόν τρόπο της διαλυτοποίησης στις περιπτώσεις στερεών σωμάτων.

15.2 Περί αντιδράσεων.

“Όπως αναφέραμε προηγουμένως, ή άνίχνευση τών διαφόρων στοιχείων στην ποιοτική ανάλυση γίνεται με τη **μετατροπή** τους σέ **γνωστές μορφές**. Αυτό επιτυγχάνεται εάν στην άγνωστη ουσία πού έξετάζομε επιδράσει μιá άλλη γνωστή ουσία πού όνομάζεται **άντιδραστήριο**. Τό χημικό φαινόμενο, κατά τό όποιο με την επίδραση του αντιδραστηρίου σχηματίζεται νέα ουσία πού αναγνωρίζεται από τίς ιδιότητές της, καλείται **άντιδραση**.

Οί διάφορες αντιδράσεις, πού πραγματοποιούνται με την προσθήκη τών αντιδραστηρίων είναι χαρακτηριστικές του καθενός ίόντος, πού βρίσκεται στό διάλυμα.

Υπενθυμίζουμε από τη Χημεία ότι ιόντα είναι άτομα στοιχείων ή ρίζες με θετικό (τά κατιόντα) ή αρνητικό (τά ανιόντα) ηλεκτρικό φορτίο. Τά ιόντα αποτελούν συστατικά τών ηλεκτρολυτών, στά διαλύματα τών όποιών βρίσκονται ελεύθερα καί σέ διαρκή κίνηση. Υπενθυμίζουμε ακόμη ότι ή τιμή του θετικού ή αρνητικού φορτίου κάθε ιόντος είναι ανάλογη πρós τó σθένος του καί κάθε θετικό φορτίο συμβολίζεται γραφικώς με τό + καί αρνητικό δέ με τό -, τά όποια τοποθετούνται επάνω δεξιά από τό σύμβολο κάθε ιόντος, π.χ. κατιόν άργύρου: Ag^+ , κατιόν ασβεστίου: Ca^{++} ή Ca^{2+} , κατιόν άμμωνίου: NH_4^+ , ανιόν χλωρίου: Cl^- ανιόν θείου: S^- ή S^{2-} , ανιόν θεικού όξέος: SO_4^- ή SO_4^{2-} κ.ο.κ.

Πολλές φορές ή παράσταση του σθένους (ή πιό σωστά τής **όξειδωτικής βαθμίδας**) ενός στοιχείου σέ ένωση καί ιδίως όταν αυτή αναγράφεται όχι με τό χημικό της τύπο, αλλά όλογράφως, γίνεται με λατινικό αριθμό δίπλα στό στοιχείο μέσα σέ παρένθεση π.χ. χλωριούχος σίδηρος (II), αντί διχλωριούχος σιδήρου καί χλωριούχος κασσίτερος (IV), αντί τετραχλωριούχος κασσίτερου κ.ο.κ.

Κάθε ιόν παρουσιάζει ιδιαίτερες αντιδράσεις. Αυτό γίνεται σαφέστερο με ένα παράδειγμα. "Ετσι κατά τήν επίδραση διαλύματος νιτρικού άργύρου σέ διάλυμα χλωριούχου νατρίου πραγματοποιείται ή αντίδραση:



Κατά τήν αντίδραση αυτή σχηματίζεται λευκό άδιάλυτο σώμα, ό χλωριούχος άργυρος, $AgCl$, ενώ τά κατιόντα νατρίου, Na^+ καί τά νιτρικά ανιόντα, NO_3^- , παραμένουν στό διάλυμα.

Επομένως ούσιαστικά έγινε ή αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή μεταξύ ανιόντων χλωρίου καί κατιόντων άργύρου πραγματοποιείται πάντοτε άσχετα με τό είδος τής ένώσεως, στήν όποία περιέχονται τά ιόντα αυτά?

"Ετσι με επίδραση διαλύματος νιτρικού άργύρου σέ ύδροχλωρικό όξύ γίνεται ή αντίδραση:



1. Ό συμβολισμός τών ιζημάτων γίνεται γραφικώς με τούς εξής τρόπους: α) με ύπογράμμιση, όπως έχομε ήδη αναφέρει (παράγρ. 10.2) καί όπως παρίσταται στήν προηγούμενη αντίδραση (1), β) με ψηφία παχύτερα από τά άλλα ή προηγούμενη αντίδραση θά γραφεί:



καί γ) με βέλος πού έχει κατεύθυνση πρós τά κάτω, καί ύποδηλώνει τήν καθίζηση του ίζήματος π.χ. $AgCl \downarrow$.

2. Κατά τή γραφική παράσταση τών χημικών αντιδράσεων ό συμβολισμός τών ιόντων μαζί με τά ηλεκτρικά τους **φορτία** γίνεται μόνο, όταν οί αντιδράσεις παριστάνονται ότι γίνονται μεταξύ τών ιόντων, όπως ή προηγούμενη (2) καί όχι όταν παριστάνονται με πλήρεις ένώσεις, όπως ή (3), όπότε σημειώνονται τά ιζήματα, καί παραλείπεται ό συμβολισμός του φορτίου τών ιόντων.

Κατ' αυτή σχηματίζεται πάλι χλωριούχος άργυρος, τό ίδιο δε θά συμβεί, αν ο νιτρικός άργυρος επιδράσει σέ τριχλωριούχο σίδηρο, $FeCl_3$ ή καί σέ οποιαδήποτε άλλη χλωριούχο ένωση ή οποία περιέχει άνιόντα χλωρίου, Cl^- . Δέν θά γίνει όμως αντίδραση, αν ο νιτρικός άργυρος προστεθεί σέ διάλυμα άερίου χλωρίου Cl_2 , ή σέ χλωροφόρμιο $CHCl_3$, γιατί τό χλώριο καί στά δύο αυτά σώματα δέν βρίσκεται μέ τή μορφή άνιόντος χλωρίου Cl^- . Ακόμη, αν ο νιτρικός άργυρος προστεθεί σέ διάλυμα χλωρικού καλίου, $KClO_3$, πάλι δέν θά σχηματισθεί ίζημα χλωριούχου άργύρου, γιατί τό χλωρικό κάλιο δέν περιέχει άνιόντα χλωρίου, Cl^- , αλλά άνιόντα τής ρίζας του χλωρικού όξέος, ClO_3^- τά οποία έχουν τίς δικές τους αντιδράσεις, διαφορετικές από τά χλωριόντα¹.

Ακόμη ή αντίδραση (2) θά συμβεί αν σέ διάλυμα χλωριόντων προστεθεί ως αντιδραστήριο αντί του νιτρικού άργύρου, όξικός άργυρος, $AgCH_3COO$, πού περιέχει κατιόντα άργύρου Ag^+ , ενώ αντίθετα δέν θά γίνει, αν στά χλωριόντα προστεθεί μεταλλικός άργυρος πού δέν περιέχει κατιόντα άργύρου, αλλά ουδέτερα άτομά του, χωρίς ήλεκτρικό φορτίο, δηλαδή: Ag^0 .

Συμπέρασμα άπ' αυτά είναι ότι *κάθε ίόν έχει τίς δικές του αντιδράσεις, οι οποίες πραγματοποιούνται άσχετα μέ τήν ένωση στήν οποία περιέχονται.*

15.3 Κατηγορίες αντιδράσεων.

Οί αντιδράσεις διαιρούνται σ' αυτές πού γίνονται μεταξύ διαλυμάτων, δηλαδή τίς *δι' ύγρας όδοϋ* ή *ύγροχημικές* καί σ' αυτές πού πραγματοποιούνται μεταξύ στερεών σωμάτων σέ ψηλή θερμοκρασία, δηλαδή τίς *διά ξηράς όδοϋ* ή *πυροχημικές* [παράγρ. 1.4(α) καί 1.4(β) καί έπόμενα κεφάλαια 16ο καί 17ο].

1. Τά άνιόντα χλωρίου λέγονται καί χλωριόντα, τά άνιόντα του θείου λέγονται καί θειοίόντα
Κ.Ο.Κ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΓΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

16.1 Είδη ύγροχημικῶν ἀντιδράσεων.

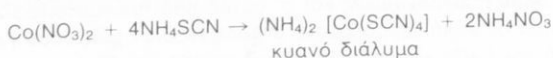
Οἱ ὑγροχημικὲς ἀντιδράσεις διακρίνονται σὲ τρία εἶδη:

α) Ἀντιδράσεις, κατὰ τίς ὁποῖες σχηματίζεται ἴζημα.

Παραδείγματα ἀντιδράσεων τοῦ εἴδους αὐτοῦ εἶναι ὅλες οἱ ἀντιδράσεις ποῦ ἀναφέρονται στὴν παράγρ. 10.6.

β) Ἀντιδράσεις κατὰ τίς ὁποῖες ἐπέρχεται ἀλλαγὴ χρώματος.

Ἔτσι π.χ. κατὰ τὴν ἐπίδραση πυκνοῦ διαλύματος θειοκυανιοῦχου ἀμμωνίου, NH_4SCN , σὲ διάλυμα νιτρικοῦ κοβαλτίου, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, σχηματίζεται κυανό χρῶμα ποῦ ὀφείλεται στὸ σύμπλοκο¹ ἰόν: $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, τὸ ὁποῖο παράγεται κατὰ τὴν ἀντίδραση:



γ) Ἀντιδράσεις, κατὰ τίς ὁποῖες δημιουργεῖται ἀέριο.

Ἔτσι, ὅταν ἐπιδράσει ὕδροχλωρικό ὀξύ σὲ διάλυμα θειοῦχου νατρίου, ἐκλύεται ἀέριο ὕδροθείο κατὰ τὴν ἀντίδραση:



16.2 Ἀνίχνευση ἰόντων.

Ἡ ἀνίχνευση τῶν ἰόντων, ποῦ ὑπάρχουν σὲ ἓνα διάλυμα, γίνεται χωρίζοντάς το σὲ 2 μέρη, ἀπὸ τὰ ὁποῖα τὸ ἓνα χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν ἀνίχνευση τῶν κατιόντων, καὶ τὸ ἄλλο γιὰ τὴν ἀνίχνευση τῶν ἀνιόντων.

16.3 Διαχωρισμός καὶ ἀνίχνευση κατιόντων.

Γιὰ τὴν ἀνίχνευσή τους χωρίζονται τὰ κατιόντα σὲ πέντε ὁμάδες οἱ ὁποῖες ὀνομάζονται **ἀναλυτικὲς ὁμάδες** (1η, 2η, κλπ.), ὅπως φαίνεται στὸν Πίνακα 16.3.1.

1 Γιὰ σύμπλοκα ἰόντα βλέπε στὴν 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 ¹
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+}	$\text{NH}_4\text{HS} + \text{NH}_3$	Fe_2S_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁴ , MnS CoS , NiS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ⁴ ZnS
4η	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	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 μεταλλοκατιόντα⁵. Στο διήθημα που απομένει καταβυθίζεται με όμοιο τρόπο με άλλο κοινό πάλι αντιδραστήριο ή επόμενη ομάδα μεταλλοκατιόντων κ.ο.κ. Τα ιζήματα που καταβυθίζονται, τα διαλύουμε χωριστά και στά νέα διαλύματα που δημιουργούνται (που περιέχουν πολύ λιγότερα μεταλλοκατιόντα από το αρχικό) επαναλαμβάνεται διαδοχικά ή καταβύθιση κάθε κατιόντος με τό ειδικό αντιδραστήριό του. Τα νέα ιζήματα τα ξαναδιαλύουμε χωριστά και έτσι δημιουργούνται διαλύματα που περιέχουν τώρα διαλυμένο ένα μόνο μεταλλοκατιόν. "Όλη αυτή η τεχνική αποτελεί τό λεγόμενο **διαχωρισμό των μεταλλοκατιόντων**.

Σε καθένα από τά τελευταία διαλύματα, που δημιουργούνται με τόν τρόπο που περιγράψαμε γίνεται πιά ή **άνιχνευση** του μεταλλοκατιόντος, που πιθανώς περιέχε-

1. Στην περίπτωση αυτή ανήκουν ιόντα διμοριακών ενώσεων υδραργύρου, τά όποια περιέχουν τήν ομάδα: -Hg-Hg- και όπου τό ιόν υδραργύρου υπάρχει με ένα θετικό ηλεκτρικό φορτίο σε κάθε άτομο του.
2. Ιόντα As^{3+} υπάρχουν στά διαλύματα μόνο με ειδικές συνθήκες, ενώ με τίς συνθήκες που συνήθως εργαζόμεθα, είναι σταθερά στή θέση τους τά αρσενικά ανιόντα AsO_4^{3-} , τά όποια ανάγονται στήν άρχή από τό υδρόθειο και τελικά σχηματίζουν με αυτό τριθειούχο αρσενικό: As_2S_3 , και με ειδικές μόνο συνθήκες πενταθειούχο αρσενικό: As_2S_5 .
3. Δέν απαιτείται γενικό αντιδραστήριο γιά τήν ομάδα αυτή, γιατί δέν υπάρχουν άλλα μεταλλοκατιόντα, από τά όποια και πρέπει να διαχωρισθούν.
4. Αντί των θειούχων ενώσεων Al_2S_3 και Cr_2S_3 , οι όποιες είναι άσταθεις, σχηματίζονται υδροξειδία τους επειδή διασπώνται από τό νερό π.χ. γιά τό Al_2S_3 :



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

ται. Ἡ ἀνίχνευση γίνεται μέ μία ἀπό τίς χαρακτηριστικές ἀντιδράσεις του, ἡ ὁποία καλεῖται **ἀντίδραση ταυτότητας**.

Μία ἀντίδραση ἀνιχνεύσεως ἰόντος λέγεται **θετική**, ὅταν μέ τήν προσθήκη τοῦ ἀντιδραστηρίου σέ διάλυμα, ὅπου δέν εἶναι γνωστό ἂν ὑπάρχει ἢ ὄχι τό ἰόν πού θέλομε ν' ἀνιχνεύσουμε, γίνεται ἡ ἀντίδραση πού ἀναμένομε λόγω τῆς παρουσίας τοῦ ἰόντος στό διάλυμα· διαφορετικά δηλαδή ἂν δέν σχηματίζονται τά προϊόντα πού περιμένομε, ἡ ἀντίδραση λέγεται **ἀρνητική**, καί ἀποδεικνύει ὅτι τό ἰόν δέν ὑπάρχει στό διάλυμα. Ἐπομένως: οἱ ἀντιδράσεις ταυτότητας, ὅταν ἀποβαίνουν θετικές, ἀποδεικνύουν τήν παρουσία τοῦ ἀνιχνευόμενου μεταλλοκατιόντος στό ἀρχικό διάλυμα, ἐνώ ἀντίθετα, ὅταν εἶναι ἀρνητικές, πιστοποιοῦν τήν ἀπουσία του ἀπό τό ἀρχικό διάλυμα.

16.4 Γενικές ὁδηγίες.

Κατά τήν ἀνάλυση διαφόρων διαλυμάτων εἶναι συνήθως δυνατόν ἀπό τή φύση τοῦ ἐξεταζόμενου ὑλικοῦ νά ἀποκλεισθεῖ ἐξ ἀρχῆς ἡ παρουσία στό διάλυμα πολλῶν μεταλλοκατιόντων. Στίς περιπτώσεις αὐτές ἡ ἀνάλυση ἀπλοποιεῖται πολύ, γιατί ἀποφεύγεται ἡ ἐργασία διαχωρισμοῦ καί ἀνιχνεύσεως ὁλοκλήρων ἀναλυτικῶν ὁμάδων. Γιαυτό ἄλλωστε κατά τή γενική ἀνάλυση γίνεται πάντοτε στό ἐξεταζόμενο διάλυμα **προδοκιμασία ἀνιχνεύσεως** τῆς παρουσίας κάθε ὁμάδας μεταλλοκατιόντων. Ἔτσι ἀποφεύγεται ἡ ἄσκοπη ἐργασία σέ περίπτωση ἀπουσίας μιᾶς ἢ καί περισσότερων ὁμάδων μεταλλοκατιόντων.

Ἡ προδοκιμασία αὕτη γίνεται μέ τήν ἐπίδραση τοῦ γενικοῦ ἀντιδραστηρίου σέ μικρό μέρος τοῦ διαλύματος. Γίνεται δέ πρῖν ἀπό τήν καταβύθιση κάθε ἀναλυτικῆς ὁμάδας, ὅποτε ἡ ἀπουσία σχηματισμοῦ ἰζήματος σημαίνει ὅτι ἀπουσιάζουν ἀπό τό διάλυμα ὅλα τά μεταλλοκατιόντα τῆς ὁμάδας αὐτῆς.

Πρέπει νά σημειωθεῖ ὅτι κάθε γενικό ἀντιδραστήριο ὁμάδας καταβυθίζει καί τά μεταλλοκατιόντα τῶν προηγούμενων ὁμάδων. Γιαυτό τόσο ἡ προδοκιμασία ὅσο καί ἡ **καταβύθιση μιᾶς ὁμάδας** στό σύνολο τοῦ διαλύματος **πρέπει νά γίνεται σέ διάλυμα πού δέν ἔχει μεταλλοκατιόντα προηγούμενων ἀναλυτικῶν ὁμάδων**, γιατί διαφορετικά θά καταβυθισθοῦν ὅλα μαζύ.

Ὅπως ἔχομε ἦδη τονίσει (παράγρ. 10.1), μετά ἀπό κάθε διήθηση πλένομε πάντοτε τό ἰζημα μέ τό κατάλληλο κάθε φορά ὑγρό, τό ὁποῖο, ἂν δέν καθορίζεται ἐπακριβῶς, ἀποτελεῖται ἀπό ἀπεσταγμένο νερό πού περιέχει καί 1 ἕως 2% ἀπό τά ἀντιδραστήρια καταβυθίσεως.

Οἱ χειρισμοί καί διεργασίες πού ἀπαιτοῦνται κατά τήν πορεία τῆς ἀναλύσεως, ὅπως εἶναι καταβυθίσεις ἰζημάτων, διηθήσεις, διαλύσεις κλπ., γίνονται ὅπως ἀκριβῶς ἔχουν λεπτομερῶς περιγραφεῖ στά ἀντίστοιχα κεφάλαια τοῦ πρώτου μέρους τοῦ βιβλίου.

Συμπληρωματικά ὁμως ἀναφέρονται ἐδῶ ὀρισμένοι ἰδιαίτεροι χειρισμοί, ὅπως: Ὁ τρόπος μεταφορᾶς ἰζήματος (κατά τήν ποιοτική ἀνάλυση) ἀπό τόν ἤθμο μέ τή διήθηση μέσα σέ κάψα πορσελάνης, ὁ ὁποῖος εἶναι ἀπό τούς συνηθέστερους χειρισμούς: Βγάζομε ἀπό τό χωνί τόν ἤθμο μέ τό ἰζημα τόν ξεδιπλώνομε καί τόν τοποθετοῦμε ἀναποδογυρισμένο μέσα σέ στεγνή κάψα ἔτσι, ὥστε τό ἰζημα νά ἐφάπτεται στήν ἐσωτερική ἐπιφάνειά της. Κατόπιν μέ ἓνα κομμάτι διηθητικοῦ χαρτιοῦ πιέζομε ἐλαφρά τήν ἐξωτερική ἐπιφάνεια τοῦ ἤθμου, ὥστε νά ἀναρροφηθεῖ τό νερό πού εἶναι μεταξύ τοῦ ἰζήματος καί τοῦ ἤθμου. Τότε εὐκόλα ἀφαιροῦμε τόν

ήθμό, όπως ακριβώς μία χαλκομανία, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του ιζήματος παραμένει μέσα στην κάψα.

"Άλλος χειρισμός είναι ο έλεγχος της αντιδράσεως, οξίνης ή αλκαλικής (βασικής), την οποία παρουσιάζει ένα διάλυμα, δηλαδή αν στο διάλυμα περισσεύει οξύ ή βάση. Για τόν σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε συνηθισμένο χαρτί ήλιοτροπίου, δηλαδή λωρίδες διηθητικού χαρτιού ποτισμένες με διάλυμα βάμματος του ήλιοτροπίου, τόν οποίο, όπως γνωρίζουμε από τή Χημεία, χρωματίζεται κόκκινο από τά όξέα καί κυανό από τίς βάσεις. Βάζουμε μέ μία γιάλινη ράβδο μία σταγόνα του διαλύματος πάνω στό χαρτί ήλιοτροπίου καί παρατηρούμε τόν χρώμα του χαρτιού· αν γίνει κόκκινο, τόν διάλυμα είναι όξινο, αν γίνει κυανό τόν διάλυμα είναι βασικό. Στά ούδέτερα διαλύματα τόν χρώμα του χαρτιού ήλιοτροπίου δέν αλλάζει.

"Υπάρχουν τριών ειδών χαρτιά ήλιοτροπίου: Κόκκινα - ούδέτερα - κυανά, καί όλα χρησιμοποιούνται γιά τόν ίδιο σκοπό πού άναφέραμε. Ή διαφορά είναι μόνο ότι αν τόν διάλυμα είναι όξινο, τόν κοκκίνισμα του χαρτιού φαίνεται πιό πολύ όταν χρησιμοποιήσουμε κυανό χαρτί. Ή επίσηο ή κυάνωση είναι πιό σαφής στά βασικά διαλύματα όταν χρησιμοποιήσουμε κόκκινο χαρτί.

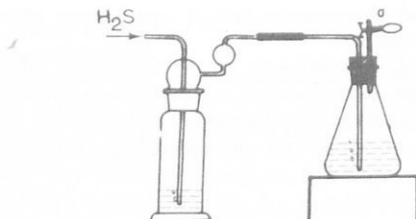
Πολύ συχνά παρίσταται άνάγκη νά αλλάξουμε τόν όξινο, ούδέτερο ή καί αλκαλικό (βασικό) περιβάλλον ενός διαλύματος. "Όξίνα διαλύματα γίνονται ούδέτερα καί κατόπιν αλκαλικά (βασικά) αν προσθέσουμε λίγο-λίγο άναδεύοντας συγχρόνως, διάλυμα άμμωνίας ή άλλης κατάλληλης βάσεως. "Έτσι κατά τή διεργασία αυτή ή πρώτη ποσότητα τής προστιθέμενης βάσεως έξουδετερώνει τήν περίσσεια του όξέος (ούδέτερη αντίδραση του διαλύματος)· ή ποσότητα πού προστίθεται στή συνέχεια (σέ μικρή περίσσεια), προσδίδει τήν αλκαλική (βασική) αντίδραση στό διάλυμα.

Μέ άνάλογο τρόπο βασικά διαλύματα γίνονται στήν άρχή ούδέτερα μέ τήν προσθήκη όξέος, συνήθως ύδροχλωρικού καί στή συνέχεια μέ τήν προσθήκη περισσότερου όξέος σέ μικρή περίσσεια γίνονται όξινα. Ή έργασία αυτή άποκαλείται μονολεκτικά **όξίνιση** του διαλύματος καί έλέγχεται μέ χαρτί του ήλιοτροπίου, άφου πρώτα τόν άναδεύσουμε γιά νά γίνει όμοιογενές.

"Ός πρός τόν όγκο διαλύματος πού άπαιτείται γιά κάθε άνάλυση (γενική) χρησιμοποιούνται συνήθως περίπου 75 έως 100 ml διαλύματος, τόν οποίο περιέχει 0,5 έως 1 g τόν πολύ, διαλυμένα σώματα.

"Άλλη διεργασία, ή όποια άπαιτεί προσοχή, είναι ή διαβίβαση ύδροθείου σέ διάλυμα μέ σκοπό τήν καταβύθιση των μεταλλοκατιόντων τής 2ης άναλυτικής ομάδας. Ή διεργασία αυτή γίνεται μέσα σέ άπαγωγό πού λειτουργεί καλά ως έξης: Σέ κωνική φιάλη (500 ή 750 ml) θερμαίνουμε τόν όξινο διάλυμα¹ από ύδροχλωρικό όξύ, σέ 70° C περίπου καί διαβιβάζουμε ύδρόθειο από συσκευή Kipp μέσω τής σχετικής

1. Στό διάλυμα προσθέτουμε όταν δέν υπάρχει ύδροχλωρικό όξύ, περίπου 5 ml πυκνού ύδροχλωρικού όξέος (ε.β. 1,19) σέ κάθε 100 ml διαλύματος. "Αν τόν διάλυμα προέρχεται από τήν καταβύθιση τής 1ης ομάδας κατιόντων, περιέχει τήν περίσσεια του ύδροχλωρικού όξέος πού είχε προστεθεί ως γενικό αντίδραστήριο καταβύθισης μεταλλοκατιόντων τής πρώτης ομάδας, κι έτσι δέν χρειάζεται νά προστεθεί κι άλλο.



Σχ. 16.4.

Διαβίβαση υδροθείου σε διάλυμα.

πλυντρίδας [παράγρ. 13.2(β)]. Πρός τούτο συνδέομε τήν πλυντρίδα μέ τήν κωνική φιάλη, όπου βρίσκεται τό διάλυμα, μέσω κεκαμμένου γιάλινου σωλήνα πού διέρχεται από πώμα πού εφαρμόζει καλά στην κωνική φιάλη (σχ. 16.4).

Ύπό τό ίδιο πώμα διέρχεται μικρός γυάλινος σωλήνας, ό οποίος καταλήγει σέ άλλο ελαστικό σωλήνα πού κλείνει είτε μέ σφιγκτήρα σ (σχ. 16.4) είτε μέ κομμάτι γιάλινης ράβδου πού μπαίνει στόν ελαστικό σωλήνα σάν πώμα.

Στήν άρχή διαβιβάζομε από τή συσκευή Κίρρ υδρόθειο, άνοίγοντας τό σφιγκτήρα σ γιά λίγο, ώστε τό υδρόθειο πού εισέρχεται στην κωνική φιάλη νά έκτοπίσει τόν άέρα πού είναι ελαφρότερος καί έτσι ή φιάλη νά γεμίσει υδρόθειο. Κατόπιν κλείνομε τό σφιγκτήρα σ καί άναδεύομε συνεχώς τή φιάλη, ενώ συνεχίζεται ή διαβίβαση του υδρόθειου από τήν Κίρρ μέχρι τό διάλυμα νά κορεσθεϊ. "Όταν τό διάλυμα κορεσθεϊ μέ υδρόθειο σταματά ή άπορρόφηση του άερίου, κι έτσι δέν διέρχονται οί φυσαλλίδες του από τήν πλυντρίδα. Τότε κλείνομε τή συσκευή υδρόθειου, άνοίγομε τήν κωνική φιάλη, άραιώνομε μέ ίσο όγκο νερού τό περιεχόμενο της καί διαβιβάζομε πάλι υδρόθειο μέ τήν ίδια διαδικασία πάλι μέχρι τό διάλυμα νά κορεσθεϊ.

Γιά τήν καταβύθιση τών θειούχων ίζημάτων έχουν γίνει προσπάθειες ώστε νά μή χρειάζεται ή συσκευή Κίρρ γιά τήν παραγωγή του υδρόθειου. "Ένας τέτοιος τρόπος είναι π.χ. ή χρησιμοποίηση θειοακεταμίδης, ή όποία όταν προστεθεϊ σέ ένα διάλυμα, διασπάται καί έκλύει υδρόθειο. Πλήν όμως ή χρήση της είναι πολύ περιορισμένη, γιατί παρουσιάζει σημαντικές άλλες δυσκολίες, όπως είναι ή έπακριβής ρύθμιση της ισχύος τών όξέων στο διάλυμα, ή όποία είναι άπαραίτητη γιά τήν καλή καταβύθιση τών θειούχων ίζημάτων, κ.ά.

ΎΗ καταβύθιση πρέπει νά γίνει σέ διάλυμα πού δέν έχει όξειδωτικά σώματα. "Έτσι, άν ένα διάλυμα έχει προέλθει από τή διάλυση στερεής ουσίας σέ νιτρικό όξύ," (τό όποιο όξειδώνει τό υδρόθειο καί προκαλεί άποβολή θείου σέ σκόνη καί έτσι έμποδίζει τήν καταβύθιση τών θειούχων ίζημάτων) πρέπει, πρώτα νά υποβληθεϊ τό διάλυμα αυτό σέ εξάτμιση μέχρι ξηρού μέσα σέ κάψα μέ άτμόλουτρο (παράγρ. 7.2). "Έτσι ή περίσσεια του νιτρικού όξέος άπομακρύνεται μέ τήν εξάτμιση. Κατόπιν διαβρέχεται τό υπόλειμμα της εξάτμισης μέ πυκνό υδροχλωρικό όξύ (5 έως 8 ml), άραιώνεται μέ 100 έως 150 ml νερό καί στο νέο διάλυμα γίνεται ή καταβύθιση κανονικά μέ υδρόθειο.

1. Κατά τή διάλυση τό αντίδραστήριο προστίθεται πάντοτε σέ 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 ανάλυσεως	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία
Ίοντα 1ης ομάδας στο αρχικό διάλυμα	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
Καταβύθιση αυτών με αραιό HCl (2 N)	<u>AgCl</u> , <u>Hg_2Cl_2</u> , <u>PbCl_2</u>
Διήθηση ¹ . Βρασμός του ιζήματος με νερό ² επί 3' και διήθηση θερμού του υγρού ³	<u>AgCl</u> , <u>Hg_2Cl_2</u> Pb^{2+}
Τό ιζήμα θερμαίνεται ελαφρά σε δοκιμ. σωλήνα με 2 ml πυκνό νιτρικό όξύ. Άραιωση με νερό και διήθηση	<u>AgCl</u> Hg^{2+}
Τό ιζήμα διαλύεται σε λίγη πυκνή άμ-μωνία (πάνω στον ήθμό)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Ύ αντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων μεταλλοκατιόντων.

Μορφή ιόντος στο τελικό διάλυμα	Ύ αντιδραστήριο ταυτότητας	Σώμα σχηματιζόμενο από την παρουσία του ανιχνευόμενου ιόντος ⁴
Pb^{2+} Hg^{2+} $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ διάλυμα SnCl_2 όξινη για HNO_3^5	κίτρινος <u>PbCrO_4</u> λευκός <u>Hg_2Cl_2</u> ή τεφρός <u>Hg</u> λευκός <u>AgCl</u>

- Τό διήθημα αυτό φυλάσσεται για την ανάλυση των επομένων μεταλλοκατιόντων.
- Ό βρασμός του ιζήματος με νερό γίνεται αφού τό μεταφέρομε από τόν ήθμό μέσα σε κάψα.
- Ό διήθηση θά γίνει, εάν μετά τό βρασμό απομείνει ιζήμα και όπωσδήποτε ενώ τό υγρό είναι άκόμη θερμό.
- Εάν μία ή περισσότερες αντιδράσεις ταυτότητας αποβούν άρνητικές διαπιστώνεται ή άπουσία των αντίστοιχων μεταλλοκατιόντων στο αρχικό διάλυμα.
- Ό όξινη πρέπει νά έλεγχθει με χαρτί ήλιοτροπίου.

β) Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 2ης ομάδας.

Τά κατιόντα της ομάδας αυτής ανάλογα με τό αν διαλύονται ή όχι με τά αντίστοιχα θειούχα ιζήματά τους στό πολυθειούχο άμμώνιο [παράγρ. 13.3(β)] χωρίζονται σέ δύο, Αο και Βο μέρος, πού τό καθένα έξεταζεται ιδιαίτερα. Παρακάτω αναγράφεται ό διαχωρισμός τών μεταλλοκατιόντων στά δύο μέρη και μετά ή ανάλυση του καθενός.

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

Διεργασία κατά τήν πορεία του διαχωρισμού	Μορφή τών ιόντων μετά από κάθε διεργασία	
Ίόντα 2ης ομάδας ¹ στό διήθημα από τήν 1η (Πίνακας 16.5.1)	Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ,	Sn^{2+} , Sn^{4+} Sb^{3+} , Sb^{5+} As^{3+} , AsO_4^{3-}
Καταβύθιση με ύδρόθειο (παράγρ. 16.4) Διήθηση (τό διήθημα φυλάσσεται για τήν ανάλυση τών ιόντων 3ης 4ης και 5ης ομάδας)	<u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi₂S₃</u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>	<u>SnS</u> , <u>SnS₂</u> , <u>Sb₂S₃</u> , <u>Sb₂S₅</u> , <u>As₂S₃</u>
Βρασμός του ιζήματος με πολυθειούχο άμμώνιο. Διήθηση	Αο μέρος 2ης ομάδας—αδιάλυτα ιζήματα <u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi₂S₃</u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>	Βο μέρος 2ης ομάδας—διαλυτά θειοάλατα ³ <u>SnS₂</u> , <u>SbS_{3/2}</u> , <u>AsS₄</u>

γ) Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 3ης ομάδας.

Τό διήθημα πού παραμένει από τήν καταβύθιση της 2ης ομάδας με τό ύδρόθειο (Πίνακας 16.5.2), τό βράζομε για νά φύγει τό ύδρόθειο, τό όποιο είναι διαλυμένο και προσθέτομε 1 έως 2 ml πυκνό νιτρικό όξύ. Κατόπιν τό βράζομε πάλι για λίγα λεπτά και σέ μικρό μέρος του ανιχνεύονται, αν υπάρχουν, όξαλικά άνιόντα [παράγρ. 16.7(ζ)], σέ άλλο δέ μικρό μέρος του ανιχνεύονται τά φωσφορικά άνιόντα [παράγρ. 16.7(δ)]. "Αν οι αντίδρασεις αυτές αποβούν θετικές, **πρέπει** τά άνιόντα αυτά **νά άπομακρυνθοϋν**, γιατί στό άλκαλικό περιβάλλον, στό όποιο θά γίνει ή καταβύθιση της 3ης ομάδας σχηματίζονται μαζί με τά περισσότερα κατιόντα αδιάλυτα όξαλικά

1. Τό διάλυμα είναι δυνατόν νά περιέχει και τά ίόντα τών επομένων ομάδων.
2. Τά ίόντα του μόλυβδου ανευρίσκονται και στη 2η ομάδα, γιατί ό χλωριούχος μόλυβδος δέν είναι ίζημα τελειώς αδιάλυτο και έτσι μικρό ποσοστό αυτού ανευρίσκεται μαζί με τά ίόντα της 2ης ομάδας στό διήθημα από τήν 1η ομάδα.
3. Οι διαλυτές ενώσεις, οι όποιες σχηματίζονται είναι τό θειοκασσιτερίκο άμμώνιο, $(NH_4)_2SnS_3$, θειοαντιμονικό άμμώνιο, $(NH_4)_3SbS_4$, και θειοαρσενικό άμμώνιο, $(NH_4)_3AsS_4$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.3
Διαχωρισμός και άνιχνευση μεταλλοκατιόντων
Αου μέρους 2ης ομάδας

Διεργασία κατά την πορεία της ανάλυσης	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία
Ίζηματα Αου μέρους 2ης αναλυτικής ομάδας (βλ. Πίν. 16.5.2)	<u>HgS</u> , <u>PbS</u> , <u>Bi₂S₃</u> , <u>CuS</u> , <u>CdS</u>
Βρασμός ιζήματος μέσα σε κάψα με άραιο νιτρικό όξύ. Διήθηση	<u>HgS</u> <u>Pb²⁺</u> , <u>Bi³⁺</u> , <u>Cu²⁺</u> , <u>Cd²⁺</u>
Προσθήκη αραιού θεικού όξέος στο διάλυμα, εξάτμιση μέχρι να έκλυθούν καπνοί SO ₃ , άρραίωση - διήθηση Προσθήκη στο διήθημα άμμωνίας μέχρι να γίνει άλκαλική αντίδραση και διήθηση	<u>PbSO₄</u> <u>Bi³⁺</u> , <u>Cu²⁺</u> , <u>Cd²⁺</u> <u>Bi(OH)SO₄</u> <u>[Cu(NH₃)₄]²⁺</u> , <u>[Cd(NH₃)₄]²⁺</u> (A)
Προσθήκη στο διήθημα διαλύματος κυανιούχου καλίου, KCN. ¹	<u>[Cu(CN₄)]²⁻</u> , <u>[Cd(CN)₄]²⁻</u> (B)

Άντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων ιόντων

Μορφή ένωσης που διαχωρίσθηκε	Διεργασία και αντιδραστήριο ταυτότητας	Σχηματιζόμενο σώμα από την παρουσία του άνιχνευόμενου ιόντος
<u>HgS</u>	Διάλυση σε λίγο βασιλικό νερό ² , εξάτμιση σχεδόν μέχρι ξηρού, άρραίωση με λίγο νερό και προσθήκη διαλύματος SnCl ₂	λευκός <u>Hg₂Cl₂</u> ή τεφρόχρους <u>Hg</u>
<u>PbSO₄</u>	Διάλυση με βρασμό μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα με λίγο άραιό NaOH, όξινοί με όξικό όξύ και προσθήκη διαλύματος K ₂ Cr ₂ O ₇	κίτρινος <u>PbCrO₄</u>

συνεχίζεται

1. Τόσο με την προσθήκη της άμμωνίας στην άμέσως προηγούμενη διεργασία όσο και με την προσθήκη του διαλύματος του κυανιούχου καλίου, τά ιόντα του χαλκού και του καδμίου σχηματίζουν τά άναγραφόμενα αντίστοιχως σύμπλοκα (παράγρ. 12.4) ιόντα τους.
2. Αυτό είναι μίγμα 1 όγκου πυκνού HNO₃ και 3 όγκων πυκνού HCl.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.3)

Bi(OH)SO_4	Διάλυση ιζήματος σε λίγο άραιό υδροχλωρικό όξι έν ψυχρώ και προσθήκη διαλύματος K_2SnO_2^1	<u>Bi</u>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	Παρατηρείται τό χρώμα του διηθήματος Α (Πίν. 16.5.3). Στο διάλυμα Β (Πίν. 16.5.3) διαβιβάζεται υδροόριο	πολύ κυανό από $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ κίτρινο <u>CdS</u>

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.4.

**Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων
Βου μέρους 2ης ομάδας**

Διεργασία κατά την πορεία της ανάλυσεως	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία		
Διήθημα πού περιέχει τό Βο μέρος της 2ης ομάδας (βλ. Πίν. 16.5.2)	<u>SnS₃</u>	<u>SbS₄³⁻</u>	<u>AsS₄³⁻</u>
Όξινη διαλύματος με άραιό HCl-Διήθηση. Τό διήθημα άπορρίπτεται	<u>SnS₂</u>	<u>Sb₂S₅</u>	<u>As₂S₅</u>
Μεταφορά του ιζήματος σε κάψα και βρασμός με HCl (1:1) ² Διήθηση	<u>Sn⁴⁺</u>	<u>Sb⁵⁺</u> (Γ)	<u>As₂S₅</u>

Άντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων ιόντων

Διαχωρισθείσα ένωση ή ιόν	Διεργασία και άντιδραστήρια ταυτότητας	Σχηματιζόμενο σώμα από την παρουσία του άνιχνευόμενου ιόντος
<u>Sb⁵⁺</u>	Τό διάλυμα Γ (Πίν. 16.5.4) του μίγματος <u>Sb⁵⁺</u> και <u>Sn⁴⁺</u> έξατμίζεται, μέχρι νά μείνει μικρός όγκος, σταγόνα δέ του διαλύματος πού άπομένει τοποθετείται σε φύλλα κασιτερού ³	μελανή κηλίδα από <u>Sb</u>

(συνεχίζεται)

Αυτό παρασκευάζεται με προσθήκη σε διάλυμα SnCl_2 διαλύματος KOH σε μικρές δόσεις. Στην άρχή σχηματίζεται ίζημα από Sn(OH)_2 , τό όποίο με την προσθήκη περισσότερου KOH ξαναδιαλύεται και σχηματίζεται κασιτερώδες κάλιο K_2SnO_2 .

2. Δηλαδή 1 όγκος πυκνού HCl άραιωμένος με ίσο όγκο νερού.
3. Έάν ή αντίδραση αυτή ταυτότητας άποβεί άσαφής, τοποθετούμε σταγόνα του διαλύματος σε έλασμα πλατίνας (λευκόχρυσου), και βυθίζομε μέσα στη σταγόνα, σε έπαφή με τό έλασμα της πλατίνας, ράβδο ψευδαργύρου, Zn, όποτε παρουσία Sb⁵⁺ σχηματίζεται μελανή κηλίδα πάνω στο έλασμα.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.4)

Sn^{4+}	Τό υπόλοιπο από τήν άνίχνευση τοῦ Sb διάλυμα ἀραιώνεται μέ νερό, βράζεται δέ γιά λίγο μέ σκόνη σιδήρου, διηθείται καί στού διήθημα προστίθεται HgCl_2	λευκός Hg_2Cl_2 ἢ τεφρός <u>Hg</u>
<u>As_2S_5</u>	Τό ἴζημα διαλύεται μέσα σέ κάψα μέ θέρμανση μαζί μέ πυκνό νιτρικό ὀξύ, ἐξατμίζεται σχεδόν μέχρι ξηροῦ, διηθείται ἀπό τυχόν θείο πού ἀποβλήθηκε, καθίσταται ἀλκαλικό τό διήθημα μέ ἀμμωνία καί προστίθεται μαγνησιακό μίγμα ¹	λευκό κρυσταλλικό <u>$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$</u>

καί φωσφορικά ἄλατα. Ἄν δέν υπάρχουν ὀξαλικά ἢ φωσφορικά ἄλατα, τό διάλυμα εἶναι ἔτοιμο γιά τήν καταβύθιση τῶν κατιόντων τῆς 3ης ὁμάδας (Πίνακας 16.5.5).

Ἀπομάκρυνση ὀξαλικῶν ἀνιόντων. Ἐξατμίζομε τό διάλυμα μέσα σέ κάψα πορσελάνης μέχρι ξηροῦ καί κατόπιν πυρώνομε τήν κάψα σιγανά μέ γυμνή φλόγα, περιστρέφοντας συνεχῶς τό λύχνο κάτω ἀπό τήν κάψα μέ τό χέρι ἔτσι, ὥστε νά μὴν πυρωθεῖ πολύ καί σχηματισθοῦν ὀξειδία ἀδιάλυτα σέ ὀξεά. Κατά τήν πύρωση αὐτή τά ὀξαλικά ἄλατα διασπῶνται συνεχίζομε δέ τήν πύρωση, ὅσο ἐκλύονται ἀέρια προϊόντα ἀπό τή διάσπαση τῶν ὀξαλικῶν ἀλάτων μέ τή μορφή καπνῶν. Ἀφήνομε κατόπιν τήν κάψα νά ψυχθεῖ, διαβρέχομε τό υπόλειμμα πού ἔχει μείνει μέσα, σέ πυκνό ὑδροχλωρικό ὀξύ, θερμαίνομε ἐλαφρά γιά νά διαλυθεῖ τό υπόλειμμα, τό ἀραιώνομε μέ νερό καί ἔάν δέν εἶναι διαυγές, λόγω ἀποβολῆς ἄνθρακα ἀπό τή διάσπαση τῶν ὀξαλικῶν ἐνώσεων, τό διηθοῦμε γιά νά ἀπομακρυνθεῖ ὁ ἄνθρακας.

Ἀπομάκρυνση φωσφορικῶν ἀνιόντων. Ἐξατμίζομε τό διάλυμα σέ ἀτμόλουτρο μέσα σέ κάψα μέχρι ξηροῦ 3 φορές διαβρέχοντάς το κάθε φορά μέ 10 ml πυκνό νιτρικό ὀξύ. Τέλος προσθέτομε πάλι 10 ml ἀπό τό ἴδιο ὀξύ καί 1g φύλλων κασιτέρου καθαροῦ, βράζομε τό σύνολο γιά λίγα λεπτά, ἀραιώνομε μέ 100 ml νερό καί τό μεταφέρομε σέ ψηλό κύλινδρο, ὅπου τό ἀφήνομε γιά μερικές ὥρες. Μέ τίς συνθήκες αὐτές σχηματίζεται μετακασιτερικό ὀξύ H_2SnO_3 πού προσλαμβάνει καί συγκρατεῖ διά προσροφήσεως τά φωσφορικά ἀνιόντα. Τό σύνολο κατόπιν τό διηθοῦμε, τό ἴζημα τό ἀπορρίπτομε, καί τό διάλυμα εἶναι πιά ἔτοιμο γιά καταβύθιση τῶν κατιόντων τῆς 3ης ἀναλυτικῆς ὁμάδας, ἢ ὁποία γίνεται κατά τόν Πίνακα 16.5.5.

δ) Διαχωρισμός καί ἀνίχνευση μεταλλοκατιόντων 4ης ὁμάδας.

Τό διήθημα, τό ὁποῖο λαμβάνεται ἀπό τήν καταβύθιση τῶν κατιόντων τῆς 3ης ὁμάδας (Πίνακας 16.5.5), ἐξατμίζεται μέχρι περίπου 20 ml, ὀξινίζεται *ἐλαφρά* μέ ὑδροχλωρικό ὀξύ (ἔλεγχος μέ χαρτί ἠλιотροπίου), βράζεται καί ἔάν μέ τή διεργασία

1. Τό μαγνησιακό μίγμα, εἶναι διάλυμα σχηματιζόμενο μέ ἀνάμειξη διαλυμάτων χλωριούχου μαγνησίου, MgCl_2 , χλωριούχου ἀμμωνίου, NH_4Cl καί ἀμμωνίας. Τό διάλυμα αὐτό πρέπει νά παραμένει διαυγές μετά τήν προσθήκη τῆς ἀμμωνίας, διαφορετικά προστίθεται νέο ποσό NH_4Cl .

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.5.

Διαχωρισμός και ανίχνευση μεταλλοκατιόντων 3ης αναλυτικής ομάδας

Διεργασία κατά την πορεία της ανάλυσης	Μορφή των ιόντων μετά από κάθε διεργασία	
Ίοντα 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 άμμωνίας μέχρι να γίνει αλκαλική αντίδραση και τέλος θειούχου άμμωνίου: ($\text{NH}_4\text{HS} + \text{NH}_3$) Διήθηση'	<u>CoS</u> , <u>NiS</u> , <u>Fe₂S₃</u> , <u>Cr(OH)₃</u> , <u>MnS</u> , <u>Al(OH)₃</u> , <u>ZnS</u>	
Τό ίζημα αναδεύεται επί 10' ως 15' μαζί με 20-25 ml/άραίο HCl. Διήθηση.	<u>CoS</u> , <u>NiS</u> Δ	Fe^{3+} και Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}
Έξάτμιση διηθήματος σε μικρό όγκο, προσθήκη 1 έως 2 ml/πυκνού HNO_3 , βρασμός επί 1', προσθήκη KOH μέχρι να γίνει ισχυρή αλκαλική αντίδραση, αραίωση με άφθονο νερό, βρασμός και διήθηση'	E <u>Fe(OH)₃</u> , <u>Cr(OH)₃</u> , <u>Mn(OH)₂</u>	Z $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-Z}$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ή AlO_3^{3-} , ZnO_2^{2-}
Ίζημα E: διάλυση σε HCl, θέρμανση μέχρι βρασμού, προσθήκη NH_4C /καί άμμωνίας και πολύ γρήγορη διήθηση.	H <u>Fe(OH)₃</u> , <u>Cr(OH)₃</u>	Θ Mn^{2+}
Διήθημα Z: όξινη με HCl, θέρμανση μέχρι βρασμού, προσθήκη NH_4C /καί άμμωνίας σε μικρή περίσσεια. Διήθηση		I <u>Al(OH)₃</u> K $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ή $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

συνεχίζεται

- Τό διήθημα αυτό φυλάσσεται με τό διαχωρισμό και ανίχνευση των επομένων ομάδων κατιόντων (4ης και 5ης).
- Τό διάλυμα των ενώσεων αυτών προκύπτει, γιατί τά ύδροξειδία άργιλίου και ψευδαργύρου, $\text{Al}(\text{OH})_3$ και $\text{Zn}(\text{OH})_2$, διαλύονται σε περίσσεια KOH και σχηματίζουν τά αναγραφόμενα στη θέση (Z) ίοντα.
- Τά ίοντα τά όποια σχηματίζονται είναι σύμπλοκα (παράγρ. 12.4).

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

ΎΑντιδράσεις ταυτότητας διαχωρισθέντων ιόντων

Μορφή ένωσης πού διαχωρίστηκε	Διεργασία και αντίδραστήριο ταυτότητας	Σχηματιζόμενο σώμα από την παρουσία του άνιχνευομένου ιόντος
<u>NiS</u> , <u>CoS</u>	Τό ίζημα Δ διαλύεται σέ λίγο βασιλικό νερό, έξατμίζεται τό διάλυμα μέ άτμόλουτρο μέχρι ξηρού, διαλύεται τό υπόλειμμα σέ λίγο νερό και χωρίζεται τό διάλυμα σέ 2 μέρη, στό ένα από τά όποια άνιχνεύεται τό Co^{2+} , ένώ στό άλλο τό Ni^{2+}	
	ΎΑνίχνευση Co^{2+} : Προσθήκη πυκνού διαλύματος NH_4SCN , άμυλικού πνεύματος και άνατάραξη	Κυανό χρώμα' του άμυλικού πνεύματος από $[Co(SCN)_4]^{2-}$
	ΎΑνίχνευση Ni^{2+} : Στο άλλο μέρος του διαλύματος προσθήκη άμμωνίας και διμεθυλογλυοξίμης ²	έρυθρό ίζημα από <u>$(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$</u>
<u>Fe(OH)₃</u> , <u>Cr(OH)₃</u>	Τό ίζημα Η χωρίζεται σέ δύο μέρη, στό ένα άνιχνεύεται ό Fe^{3+} και τό άλλο τό Cr^{3+}	
	ΎΑνίχνευση Fe : διάλυση μέρους του ίζήματος σέ λίγο HC/ και προσθήκη διαλύματος ⁴ $K_4[Fe(CN)_6]$	κυανό ίζημα ³ από <u>$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$</u>
	ΎΑνίχνευση Cr^{3+} : Αυτή γίνεται στό άλλο μέρος του ίζήματος πυροχημικώς [παράγρ. 17.4.(β)]	κυανό διάλυμα από CrO_5
Mn^{2+}	Προσθήκη στό διάλυμα Θ θειούχου άμμωνίου, διήθηση, διάλυση ίζήματος σέ άραιό θειικό όξύ, προσθήκη λίγου πυκνού νιτρικού όξέος και διοξειδίου του μολύβδου, PbO_2 , βρασμός και άραίωση	Έρυθροϊώδες διάλυμα από MnO_4^-

(συνεχίζεται)

1. Την αντίδραση αυτή βλ. και στην παράγραφο 16.1.
2. Είναι ένωση όργανική και σχηματίζει μέ τά Ni^{2+} χαρακτηριστικό έρυθρό όγκώδες ίζημα, τό όποίο άποτελεί μεταλλοοργανική ένωση.
3. Τό ίζημα αυτό λέγεται και **κυανό του Βερολίνου**.
4. Τό σιδηροκυανιούχο κάλιο, $K_4[Fe(CN)_6]$, είναι σύμπλοκο άλας του σιδήρου και άποτελεί σπουδαίο αντίδραστήριο.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

$\underline{Al(OH)_3}$	Τό ίζημα Ι διαποτίζεται πάνω στον ήθμο με λίγες σταγόνες διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου, $Co(NO_3)_2$, και κατόπιν ο ήθμος μαζί με τό ίζημα φέρεται με λαβίδα σε φλόγα, όπου εκτεφρώνεται, παρατηρείται δέ τό χρώμα τής τέφρας	Κυανή ένωση ¹ $CoAl_2O_4$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ή $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	Τό διάλυμα αυτό όξινίζεται με όξικό όξύ, CH_3COOH , και προστίθεται σ' αυτό διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου: $K_4[Fe(CN)_6]$	Λευκό ίζημα άπό $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

αυτή άποβληθεϊ ίζημα, τό όποιο όφείλεται σε θείο πού προέρχεται άπό τό θειούχο άμμώνιο, διηθείται. Στο διάλυμα πού δημιουργείται καταβυθίζεται ή 4η όμάδα μεταλλοκατιόντων, όπως περιγράφεται στον Πίνακα 16.5.6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.6.**Διαχωρισμός και άνίχνευση μεταλλοκατιόντων 4ης όμάδας**

Διεργασία κατά τήν πορεία τής άναλύσεως	Μετά άπό κάθε διεργασία σχηματίζονται		
Ίόντα 4ης όμάδας στο διήθημα άπό τήν 3η (Πίν. 16.5.5)	Ba^{2+} ,	Sr^{2+} ,	Ca^{2+}
Λ. Προστίθεται στο διάλυμα άμμωνία μέχρι νά γίνει άσθενής άλκαλική αντίδραση, θερμαίνεται μέχρι βρασμού και προστίθεται κατόπιν άνθρακικό άμμώνιο, $(NH_4)_2CO_3$, σε έλαφρή περίσσεια. Μετά 10' διήθηση	<u>$BaCO_3$</u> ,	<u>$SrCO_3$</u> ,	<u>$CaCO_3$</u>
Μ. Διάλυση του ίζήματος πάνω στον ήθμο με 5 - 10 ml θερμού άραιού όξικού όξέος, CH_3COOH	Ba^{2+} ,	Sr^{2+} ,	Ca^{2+}
Ν. Προσθήκη στο διάλυμα περίσσειας $K_2Cr_2O_7$. Διήθηση	<u>$BaCrO_4$</u>	Sr^{2+} ,	Ca^{2+}
Ξ. Στο διήθημα προστίθεται περίσσεια άνθρακικού άμμωνίου, θερμαίνεται μέχρι βρασμού και διηθείται		<u>$SrCO_3$</u> ,	<u>$CaCO_3$</u>

(συνεχίζεται)

1. Η ένωση αυτή λέγεται και **κυανό του Τενάρ (Thénard)**.

(Συνέχεια Πίνακα 16.5.5)

Ο. Διάλυση του ιζήματος πάνω στον ήθμο με 5-10 ml θερμού άραιου όξι-κού όξέος		Sr^{2+}	Ca^{2+}
Π. Άραιωση του διαλύματος με ίσο όγκο νερού, προσθήκη περισσειας άραιού θειικού όξέος και βρασμός για 10' - 15'. Διήθηση		<u>$SrSO_4$</u>	Ca^{2+} P

Άντιδράσεις ταυτότητας ιόντων 4ης ομάδας

Ίόν	Διεργασία και αντίδραστήριο άνιχνεύσεως	Σχηματιζόμενη Ένωση
Ba^{2+}	Ή άνίχνευση 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. Έάν ή άνίχνευση του Ba^{2+} άποβεί άρνητική, παραλείπονται αι διεργασίες Ν, Ξ και Ο.	Κίτρινο ίζημα άπό <u>$BaCrO_4$</u>
Sr^{2+}	Ή άνίχνευση του Sr^{2+} γίνεται με βρασμό μαζί με διάλυμα γύψου, $CaSO_4$, σε ένα μέρος του διαλύματος της διεργασίας Ο. Έάν ή άνίχνευση του Sr^{2+} άποβεί άρνητική, παραλείπεται ή διεργασία Π.	Λευκό θόλωμα (ίζημα) άπό $SrSO_4$
Ca^{2+}	Ή άνίχνευση του άσβεστίου γίνεται με προσθήκη άμμωνίας και όξαλικού άμμωνίου στο διάλυμα Ρ.	Λευκό ίζημα άπό CaC_2O_4

Σημείωση 1. Έάν στο διάλυμα για καταβύθιση της 4ης ομάδας ύπάρχουν πολλά άμμωνιακά άλατα μπορεί νά παρεμποδίσουν τελείως αύτή την καταβύθιση. Έλέγχουμε τότε ένα μέρος του διαλύματος, άν περιέχει Ba^{2+} , Sr^{2+} ή Ca^{2+} με τίς αντίδράσεις ταυτότητας που αναφέραμε και άν έστω και μία άπ' αυτές άποβεί θετική, έκδιώκονται τά άμμωνιακά άλατα άπό τό ύπόλοιπο διάλυμα. Αυτό έπιτυγχάνεται με έξάτμιση του διαλύματος μέσα σε κάψα μέχρι ξηρού και κατόπιν με σιγανή πύρωση με φλόγα, όπως στην άπομάκρυνση των όξαλικών ανιόντων [παράγρ. 16.5(γ)]. Τότε άλλα μέν άμμωνιακά άλατα έξαχνώνονται άλλα δέ διασπώνται. Τό ύπόλειμμα της πυρώσεως στην κάψα παραλαμβάνεται με άραιό ύδροχλωρικό όξύ, διηθείται, άν δέν είναι διαυγές, και στο διήθημα καταβυθίζονται, όπως περιγράψαμε παραπάνω, τά κατιόντα της 4ης ομάδας.

Σημείωση 2. Τό διήθημα άπό τη διεργασία φυλάσσεται για την άνίχνευση των κατιόντων της 5ης αναλυτικής ομάδας.

Σημείωση 3. Έκτός άπό τη μέθοδο που περιγράψαμε για τό διαχωρισμό και άνίχνευση της 4ης ομάδας κατιόντων ύπάρχει και άλλη που βασίζεται στη διαφορά διαλυτότητας των νιτρικών και χλωριούχων άλάτων των κατιόντων της ομάδας αύτης σε νερό και άπόλυτο οινόπνευμα.

ε) Άνιχνευση μεταλλοκατιόντων 5ης ομάδας.

Ή από τὰ ἰόντα τῆς ὁμάδας αὐτῆς τὸ ἀμμώνιο NH_4^+ , ἀνιχνεύεται **πρῶτο ἀπὸ ὅλα τὰ κατιόντα ὄλων τῶν ὁμάδων** σὲ μικρὸ μέρος τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος, γιὰτὶ ἐν τῷ μεταξύ προστίθενται στὸ ἐξεταζόμενον διάλυμα διάφορα ἀμμωνιακὰ ἄλατα κατὰ τὶς διάφορες διεργασίες (π.χ. θειοῦχο ἀμμώνιο). Ἐπὶ τὰ ὑπόλοιπα κατιόντα τῆς ὁμάδας ἀνιχνεύεται στὴν ἀρχὴ τὸ μαγνήσιο Mg^{2+} , σὲ μικρὸ μέρος τοῦ διαλύματος καί, ἐφ' ὅσον ἀνευρεθεῖ, ἀπομακρύνεται ἀπὸ τὸ ὑπόλοιπο διάλυμα, στὸ ὁποῖο τελικὰ ἀνιχνεύονται τὸ νάτριο, Na^+ , καί τὸ κάλιο K^+ (Πίνακας 16.5.7).

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.5.7.

Ἐνιχνευση κατιόντων 5ης ἀναλυτικῆς ὁμάδας

Ἰόν	Διεργασία ἀνιχνεύσεως
NH_4^+	Σὲ ἓνα μέρος τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος προσθέτομε περίσσεια διαλύματος KOH καί θερμαίνομε ἑλαφρά. Ἐάν ὑπάρχει NH_4^+ ἐκλύεται ἀμμωνία, NH_3 , πού τὴν ἀναγνωρίζομε ἀπὸ τὴν ὄσμη καί τὴν κυάνωση τοῦ χάρτου τοῦ ἠλιοτροπίου
Mg^{2+}	Σὲ μικρὸ μέρος τοῦ διαλύματος προσθέτομε ὄξινο φωσφορικὸ νάτριο, Na_2HPO_4 , καί ἀμμωνία. Ἀναδεύομε δυνατὰ τὸ μίγμα αὐτὸ ὁπότε ἐάν ὑπάρχει Mg^{2+} σχηματίζεται λευκὸ ἴζημα ἀπὸ MgNH_4PO_4
K^+, Na^+	Ἐάν ἡ ἀνιχνευση αὐτῆ Mg^{2+} ἀποβεῖ ἀρνητικὴ, τὸ ὑπόλοιπο διάλυμα τὸ ἐξατμίζομε μέσα σὲ κάψα μέχρι ξηροῦ, τὸ πυρώνομε σιγανὰ γιὰ νὰ ἀπομακρυνθοῦν τὰ ἀμμωνιακὰ ἄλατα, ὅπως στὸν Πίνακα 16.5.6. (Σημ. 1) Στὸ ὑπόλειμμα πού ἀπομένει ἀνιχνεύονται τὰ K^+ καί Na^+ μὲ τὸ χρωμάτισμα τῆς φλόγας (παράγρ. 17.2). Ἐάν ὁμως τὸ διάλυμα περιέχει Mg^{2+} , ἐκδιώκομε πάλι ἀπὸ τὸ ὑπόλοιπο διάλυμα τὰ ἀμμωνιακὰ ἄλατα, ὅπως πρὶν, διαλύομε τὸ ὑπόλειμμα σὲ λίγο νερὸ, προσθέτομε περίσσεια διαλύματος ὕδροξειδίου τοῦ βαρίου, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, βράζομε τὸ σύνολο καί διηθοῦμε τὸ σχηματιζόμενο ἴζημα ἀπὸ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, τὸ ὁποῖο ἀπορρίπτομε. Ἐπὶ τὸ διήθημα ἀπομακρύνεται ἡ περίσσεια τοῦ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ βράζοντάς το μὲ περίσσεια $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ καί διηθώντας το, τέλος δὲ ἀνιχνεύομε τὰ K^+ καί Na^+ στὸ διήθημα ἀφού ἀπομακρύνομε τὴν περίσσεια τοῦ θειικοῦ ἀμμωνίου μὲ ἐξάτμιση μέχρι ξηροῦ καί πύρωσή του, ὅπως περιγράψαμε παραπάνω

16.6 Μεμονωμένη ἀνιχνευση ὀρισμένων κατιόντων.

Πολύ σπάνια χρειάζεται νὰ κάνομε ποιοτικὴ ἀνάλυση ὑλικῶν τελειῶς ἄγνωστης συστάσεως. Ἀντιθέτως συνηθέστερα παρουσιάζονται γνωστὰ κατὰ βάση ὑλικά, πού πρέπει νὰ ἐλέγξομε ἐάν ὑπάρχουν σ' αὐτὰ ἓνα ἢ περισσότερα συγκεκριμένα ἰόντα. Καί στίς περιπτώσεις αὐτές ἐφαρμόζεται ὁ συστηματικὸς τρόπος ποιοτικῆς ἀναλύσεως πού περιγράψαμε (παράγρ. 16.5). Πολλές φορές ὁμως εἶναι δυνατό γιὰ τὴν ἀνιχνευση ὀρισμένων μεταλλοκατιόντων νὰ ἀκολουθήσομε πορεία ἀναλύσεως πού ἐπιταχύνει τὴν ὅλη διεργασία. Τὰ πρὸς ἐξέταση ὑλικά, ἐάν εἶναι στερεὰ, διαλυτοποιοῦνται στὴν ἀρχὴ ὅπως θὰ περιγράψομε στὴν παράγραφο 18.1, χρησιμοποιοῦνται δὲ συνήθως διαλύματα ἑλαφρά ὄξινα ἀπὸ ὕδροχλωρικὸ ὄξύ (πού περιέχουν δηλαδὴ μικρὴ περίσσεια ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος).

Παρακάτω ἀναφέρομε παραδείγματα μεμονωμένης ἀνιχνεύσεως ὀρισμένων κατιόντων, ἀπὸ τὰ συνηθέστερα.

α) **Ανίχνευση κατιόντων σιδήρου.**

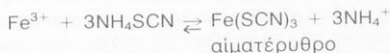
Σέ 50 περίπου ml από τό διάλυμα πού θέλομε νά εξετάσομε (ή συνηθισμένη περιεκτικότητα σέ διαλυμένα σώματα τών διαλυμάτων κυμαίνεται από 1 ως 2%) προσθέτομε 0,5 έως 1 ml νιτρικό όξύ (ε.β. 1,40), βράζομε τό διάλυμα λίγα λεπτά (3 έως 4) καί προσθέτομε αναδεύοντας συγχρόνως διάλυμα άμμωνίας 2 N μέχρι νά γίνει άλκαλική αντίδραση (δηλαδή σέ μικρή περίσσεια πού τήν ελέγχομε μέ χαρτί ήλιοτροπίου). Ή όλη διεργασία γίνεται σέ ποτήρι ζέσεως 250 ml. Τό περιεχόμενο του ποτηρίου τό θερμαίνομε πάλι μέχρι βρασμού καί διηθούμε τό ίζημα πού θά σχηματισθεί. "Αν δέν σχηματισθεί ίζημα, τό διάλυμα δέν περιέχει κατιόντα σιδήρου.

Τό ίζημα, άν βεβαίως σχηματισθεί, διαλύεται στόν ήθμό μέ θερμό άραιό ύδροχλωρικό όξύ (2N) καί τά κατιόντα του σιδήρου ανίχνεύονται στό διάλυμα πού δημιουργείται. Ύπάρχουν δύο τρόποι γιά τήν ανίχνευση αυτή, πού ό καθένας είναι κατάλληλος άνάλογα μέ τήν ποσότητα τών κατιόντων σιδήρου, τά όποία βρίσκονται στό διάλυμα.

"Ενδειξη ότι τά κατιόντα σιδήρου είναι πολλά άποτελεί άφ' ενός μέν τό έντονο καστανό χρώμα καί ή ποσότητα του διηθημένου ίζήματος [λόγω του ύδροξειδίου του σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_3$], άφ' έτέρου δέ τό κίτρινο χρώμα πού παίρνει τό τελικό διάλυμα σέ ύδροχλωρικό όξύ. Στην περίπτωση αυτή ή ανίχνευση γίνεται προσθέτοντας σέ ένα μέρος του διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου: τότε, άν υπάρχουν κατιόντα σιδήρου, σχηματίζεται έντονα κυανό ίζημα από σιδηροκυανιούχο σίδηρο. Τό ίζημα αυτό, πού λέγεται κυανό του Βερολίνου, σχηματίζεται κατά τήν αντίδραση:



Έάν ή περιεκτικότητα σέ κατιόντα σιδήρου είναι πολύ μικρή, τό τελικό διάλυμα είναι άχρωμο (ή σχεδόν άχρωμο). Στην περίπτωση αυτή ή ανίχνευση γίνεται άν προσθέσομε διάλυμα θειοκυανιούχου άμμωνίου, όποτε, άν υπάρχουν καί ίχνη άκόμη κατιόντων σιδήρου, τό διάλυμα χρωματίζεται έντονα αιματέρυθο από τόν σχηματιζόμενο θειοκυανιούχο σίδηρο, ό όποιος σχηματίζεται κατά τήν αντίδραση:



Ή αντίδραση αυτή είναι πολύ ευαίσθητη.

Σημείωση 1. Πιό σωστά σχηματίζεται σύμπλοκο ίόν του τύπου $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$

Σημείωση 2. Ή διεργασία κατά τήν ανίχνευση αυτή άκολουθεί τό έξής σχήμα:

Fe^{3+} ή Fe^{2+} όξειδωση μέ $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, καταβύθιση μέ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ξαναδιάλυση σέ $\text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, α) προσθήκη $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \underline{\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3}$
ή β) προσθήκη $\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$

β) **Ανίχνευση κατιόντων νικελίου.**

Σέ 50 περίπου ml από τό διάλυμα πού θέλομε νά εξετάσομε προσθέτομε διάλυμα άμμωνίας σέ περίσσεια, τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει τό διηθούμε καί παρατηρούμε τό χρώμα του διαλύματος¹. "Αν υπάρχουν έστω καί μικρά ποσοστά

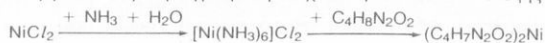
¹ Όταν τό χρώμα του διαλύματος δέν είναι τόσο έντονο, ώστε νά φαίνεται από μακριά, ό έλεγχος του χρώματος γίνεται ως έξής: γεμίζομε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες του ίδιου

νικελίου, το διάλυμα χρωματίζεται κυανό από το σχηματιζόμενο σύμπλοκο ιόν $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. 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 ποσοτών κατιόντων νικελίου, όποτε το χρωμάτισμα του διαλύματος είναι ανεπαίσθητο, προσθέτουμε στο διάλυμα 15 έως 20 ml/διαλύματος διμεθυλογλουξίμης¹ όποτε σχηματίζεται ίζημα έρυθρό από τη νικελοδιμεθυλογλουξίμη κατά την αντίδραση:



Σημείωση 1. Τα κατιόντα χαλκού, Cu^{2+} , και μαγγανίου, Mn^{2+} , δίνουν με τη διμεθυλογλουξίμη καστανό χρώμα. "Αν μετά την προσθήκη του αντιδραστήριου το διάλυμα πάρει σκοτεινό καστανό χρώμα (από τη μεγάλη ποσότητα π.χ χαλκού) και δεν γίνεται καταφανές το έρυθρο ίζημα του νικελίου, το υγρό διηθείται και ο ήθμος πλένεται με νερό, όποτε και ίχνη έρυθρου ίζήματος γίνονται καταφανή στον ήθμο.

Σημείωση 2. Η διεργασία στην προηγούμενη ανίχνευση ακολουθεί το εξής σχήμα:



Σημείωση 3. Έάν υπάρχει μεγάλη ποσότητα σιδήρου, όπως στην ανίχνευση νικελίου σε χάλυβες, αποφεύγεται η καταβύθιση του σιδήρου με την άμμωνία και ακολουθείται ο έξης τρόπος ανίχνευσης του νικελίου: στο διάλυμα προσθέτουμε τρυγικό όξύ (1g τρυγικό όξύ σε κάθε 0,8g διαλυμένου σιδήρου), θερμαίνουμε το διάλυμα μέχρι βρασμού, προσθέτουμε 25 έως 30 ml/διάλυμα διμεθυλογλουξίμης, και κατόπιν άμμωνία για να γίνει το διάλυμα σαφώς αλκαλικό και τό αφήνουμε σε ήρεμία 1 ώρα περίπου. Κατόπιν τό διηθούμε και πλένουμε τόν ήθμο με θερμό νερό, όποτε αν υπάρχει νικέλιο και σε ελαχιστότατα ποσά, διαπιστώνουμε στον ήθμο τό έρυθρο ίζημα.

Σημείωση 4. Η ανίχνευση του νικελίου (και του κοβαλτίου) μπορεί να γίνει και με άλλο τρόπο: προσθέτουμε στο διάλυμα άμμωνία και θειοϋχο άμμώνιο, διηθούμε τό ίζημα πού σχηματίζεται και τό διαλύουμε σε ύδροχλωρικό όξύ πυκνό άραιωμένο με νερό ίσου όγκου (1:1). Κατόπιν διηθούμε τό αδιάλυτο ίζημα πού απόμεινε (από θειούχους ένώσεις νικελίου και κοβαλτίου) και, είτε τό πυρώνουμε, όποτε τά δύο μεταλλοκατιόντα ανιχνεύονται πυροχημικώς (παράγρ. 17.5) στο υπόλειμμα της πυρώσεως, είτε τά διαλύουμε σε λίγο βασιλικό νερό [παράγρ. 16.5(3)], τά έξεαμίζουμε σχεδόν μέχρι ξηρού, άραιώνουμε τό υπόλειμμα με νερό και χωρίζουμε τό διάλυμα πού προκύπτει σε δύο μέρη. Στο ένα ανιχνεύονται τά κατιόντα νικελίου με άμμωνία και διμεθυλογλουξίμη, όπως πριν και στο άλλο μέρος τά κατιόντα κοβαλτίου με θειοκυανιούχο άμμώνιο και άμυλικό πνεύμα (Πίνακας 16.5.5).

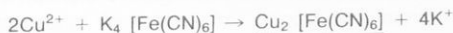
γ) 'Ανίχνευση κατιόντων χαλκού.

Σε 50 περίπου ml/ του διαλύματος πού θέλομε να εξετάσουμε προσθέτουμε διάλυμα άμμωνίας σε περίσσεια, τό θερμαίνουμε μέχρι να βράσει, τό διηθούμε και

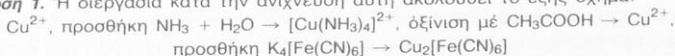
μεγέθους και από την ίδια ποιότητα γυαλιού, τόν ένα με τό διάλυμα πού θέλομε να εξετάσουμε και τόν άλλο με νερό. Παρατηρούμε και τούς δύο τόν ένα δίπλα στον άλλο από τά πάνω, ώστε να γίνει η παρατήρηση κατά τό μεγαλύτερο πάχος του υγρού, ενώ από κάτω τοποθετούμε ένα κομμάτι λευκό χαρτί. Τότε και η παραμικρότερη διαφορά χρώματος του διαλύματος, από τό νερό γίνεται φανερή. Στην περίπτωση του νικελίου, όπως και του χαλκού, με τις ίδιες συνθήκες τό διάλυμα χρωματίζεται κυανό.

1 Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται με διάλυση 1g στερεής διμεθυλογλουξίμης σε 100 ml/ οιοπνεύματος καθαρού, 95 έως 96 βαθμών.

παρατηρούμε τό χρώμα του διαλύματος. "Αν υπάρχουν έστω και ελάχιστα ποσοστά κατιόντων χαλκού, τό διάλυμα χρωματίζεται κυανό από τό σχηματιζόμενο σύμπλοκο ιόν του τετραμινοχαλκού $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (παράγρ. 12.4). Για νά τό διαπιστώσουμε όξινίζουμε τό διάλυμα αυτό μέ όξικό όξύ και προσθέτομε διάλυμα σιδηροκυανιούχου καλίου, όποτε από τά υπάρχοντα κατιόντα χαλκού σχηματίζεται καστανόχρωμο ίζημα από σιδηροκυανιούχο χαλκό κατά τήν αντίδραση:



Σημείωση 1. "Η διεργασία κατά τήν άνίχνευση αυτή άκολουθει τό εξής σχήμα:

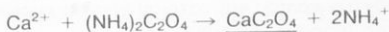


Σημείωση 2. "Εάν τό διάλυμα, στο όποιο θά άνιχνευθούν κατιόντα χαλκού, περιέχει κατιόντα νικελίου ή πολλά κατιόντα σιδήρου, είναι άπαραίτητο, πριν προσθέσομε τήν άμμωνία στο διάλυμα, νά διαβιβάσομε σ' αυτό ύδροθείο κατά τίς γενικές όδηγίες (παράγρ. 16.4), νά διηθήσομε τό ίζημα πού θά σχηματισθεί, νά τό διαλύσομε σε θερμό νιτρικό όξύ (2N) και κατόπιν νά συνεχίσομε τήν άνίχνευση όπως άκριβώς περιγράψαμε πριν [παράγρ. 16.6.(γ)].

Σημείωση 3. Μέ άλλο τρόπο ή άνίχνευση χαλκού σε όρυκτά και μεταλλεύματα σιδήρου μπορεί νά γίνει και ως εξής: Μικρή ποσότητα δείγματος (1 έως 2g) τήν αναδεύομε μέ 5 έως 10 ml ύδροχλωρικό όξύ (ε.β. 1,19) και τό μίγμα τό εξατμίζομε σε κάψα μέχρι νά σχηματισθεί πολτός. Μέρος του πολτού τό προσαρμόζομε σε περιστραμμένο άκρο σύρματος πλατίνας και τό βάζομε σε άχρωμη φλόγα φωταερίου [πυροχημικές αντίδράσεις, παράγρ. 17.2(α)]. "Αν τό δείγμα περιέχει χαλκό, ή φλόγα χρωματίζεται έντονα πράσινη.

δ) Άνίχνευση κατιόντων άσβεστίου.

Στό διάλυμα (περίπου 50 ml) προσθέτομε 0,5 ml πυκνό νιτρικό όξύ και τό βράζομε 1' έως 2'. Προσθέτομε άμμωνία σε περίσσεια και θειούχο άμμώνιο, τό διηθούμε και τό ίζημα πού τυχόν σχηματίζεται τό άπορρίπτομε. Βράζομε λίγο τό διηθήμα, τό όξινίζομε ελαφρά μέ ύδροχλωρικό όξύ, τό διηθούμε (άν σχηματισθεί λευκό ίζημα από θείο) και τό χωρίζομε σε δύο μέρη. Στό ένα μέρος άνιχνεύονται τά κατιόντα μαγνησίου, άν χρειάζεται, όπως περιγράφομε παρακάτω [παράγρ. 16.6 (στ)] στο άλλο μέρος προσθέτομε άμμωνία σε περίσσεια και διάλυμα όξαλικού άμμωνίου $(NH_4)_2C_2O_4$, όποτε, άν υπάρχουν κατιόντα άσβεστίου σχηματίζεται λευκό ίζημα από όξαλικό άσβέστιο κατά τήν αντίδραση:



"Η άνίχνευση των κατιόντων του άσβεστίου μέ τόν τρόπο αυτό είναι σωστή, όταν τό διάλυμα δέν περιέχει κατιόντα βαρίου και στροντίου, τά όποια σπανώς (ιδίως του στροντίου) έμφανίζονται ως συστατικά υλικών. "Αν υπάρχουν τέτοια κατιόντα στο διάλυμα, τότε ή άνίχνευση των κατιόντων άσβεστίου (άλλά και του βαρίου και στροντίου) γίνεται μέ τή συστηματική άνάλυση των κατιόντων τής 4ης ομάδας (Πίνακας 16.5.6).

ε) Άνίχνευση κατιόντων βαρίου.

"Η άνίχνευση των κατιόντων του βαρίου μπορεί νά γίνει σε ένα μέρος του άρχικού διαλύματος βράζοντάς το μέ διάλυμα θειικού όξέος (2N), όποτε, άν υπάρχουν κατιόντα του βαρίου σχηματίζεται λευκό ίζημα από θειικό βάριο κατά τήν

αντίδραση:

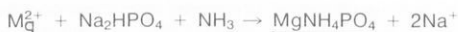


Όμοίως και τὰ κατιόντα μολύβδου και στροντίου μαζί με θειικά ανιόντα από αντίστοιχα θειικά άλατα παρέχουν λευκά ίζηματα. Έπομένως ή παρουσία των κατιόντων μολύβδου και στροντίου στο έξεταζόμενο διάλυμα επιβάλλει, γιά τήν ανίχνευση των κατιόντων του βαρίου, τήν κανονική πορεία τής συστηματικής ανάλυσεως.

στ) Ανίχνευση κατιόντων μαγνησίου.

Γιά τήν ανίχνευση των κατιόντων του μαγνησίου χρησιμοποιείται τό ένα από τό δύο μέρη του διαλύματος που προέκυψε τελικά κατά τήν ανίχνευση των κατιόντων του άσβεστίου [παράγρ. 16.6(δ)]: τό διάλυμα αυτό υποβάλλεται σε διαφορετικό τρόπο ανάλυσεως, ανάλογα με τό αν περιέχει ή όχι κατιόντα άσβεστίου.

— Τό διάλυμα δέν περιέχει κατιόντα άσβεστίου: Τότε προσθέτομε σ' αυτό διαλύματα όξινου φωσφορικού νατρίου και άμμωνίας μέχρι να γίνει άλκαλική αντίδραση και τό αναδεύομε δυνατά, όποτε αν υπάρχουν κατιόντα μαγνησίου σχηματίζεται λευκό κρυσταλλικό ίζημα από φωσφορικό άμμωνιο-μαγνήσιο κατά τήν αντίδραση:



— Τό διάλυμα περιέχει κατιόντα άσβεστίου: Τότε θερμαίνομε τό διάλυμα μέχρι να βράσει, τό κάνομε άλκαλικό με άμμωνία και προσθέτομε άνθρακικό άμμώνιο, όποτε τά κατιόντα άσβεστίου καταβυθίζονται με τή μορφή άνθρακικού άσβεστίου, CaCO_3 . Άφου τό άφήσομε 5' έως 10' διηθούμε τό ίζημα και τό απορρίπτομε ενώ τό διήθημα τό όξινίζομε έλαφρά (με άραιό ύδροχλωρικό όξύ) όποτε διασπάται ή περίσσεια του άνθρακικού άμμωνίου. Κατόπιν στο διάλυμα που προκύπτει ανιχνεύονται τά κατιόντα μαγνησίου, όπως περιγράψαμε παραπάνω.

ζ) Ανίχνευση κατιόντων μαγνησίου και χρωμίου.

Η ανίχνευση αυτή γίνεται πυροχημικώς με σύντηξη στερεών ενώσεων των κατιόντων αυτών μαζί 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 τό χρωμάτισμα τής φλόγας [παράγρ. 17.2(β)].

θ) Ανίχνευση κατιόντων άμμωνίου.

Αυτή γίνεται πάντοτε σε ένα μέρος του άρχικού διαλύματος, δηλαδή πριν να ανιχνευθεί οποιοδήποτε άλλο ίόν, θερμαίνοντάς το με περίσσεια διαλύματος ύδροξειδίου του καλίου, KOH, όποτε εκλύεται άέρια άμμωνία κατά τήν αντίδραση:



Η εκλυόμενη άέρια άμμωνία αναγνωρίζεται είτε από τήν όσμή, είτε από τήν κυάνωση χαρτιού ήλιοτροπίου. Τό χαρτί τό βρέχομε πρώτα με νερό και τό βάζομε μέσα στο όργανο του πειράματος πάνω από τό υγρό και χωρίς να έγγίσει τίς παρειές του όργάνου.

Σημείωση 1: Ελάχιστα ίχνη κατιόντων άμμωνίου άνιχνεύονται με προσθήκη σε 5 έως 6 ml του έξεταζόμενου διαλύματος (π.χ. πόσιμου νερού) 5 έως 6 σταγόνων διαλύματος αντιδραστήριου Nessler. "Αν υπάρχουν ίχνη κατιόντων άμμωνίου σχηματίζεται καστανοκίτρινο χρώμα ή και ίζημα ανάλογα με την ποσότητα των κατιόντων του άμμωνίου. Το αντιδραστήριο Nessler είναι άλκαλικό διάλυμα του συμπλόκου άλατος: $K_2[HgJ_4]$.

16.7 Άνιχνευση ανιόντων.

α) Γενικά.

Γιά τά ανιόντα δέν υπάρχουν γενικά αντιδραστήρια, με τά όποια νά μπορούμε νά τά διαχωρίσουμε **διαδοχικά** σε ομάδες, όπως γίνεται στα κατιόντα. Κατατάσσονται όμως και αυτά σε ομάδες ανάλογα με τό άν σχηματίζουν ή όχι ίζήματα με διαλύματα χλωριούχου βαρίου, $BaCl_2$, νιτρικού άργυρου $AgNO_3$ και όξικου μολύβδου, $Pb(CH_3COO)_2$ και με τό άν διαλύονται τά ίζήματα αυτά σε όξέα (Πίνακας 16.7.1). Στη γενικότερη περίπτωση άνιχνεύσεως ανιόντων, άφου με τά γενικά αντιδραστήρια καθορισθεί ποιás ομάδας (ένα ή περισσότερα) ανιόντα περιέχονται στό διάλυμα, καθορίζεται κατόπιν με την ιδιαίτερη αντίδραση ταυτότητας ποιό άκριβώς ανιόν περιέχεται. Οί αντιδράσεις ταυτότητας των ανιόντων γίνονται συνήθως όπως και των κατιόντων, μέσα σε δοκιμαστικούς σωλήνες και καθεμιά σε **ιδίαιτερο μέρος άρχικού διαλύματος**, μετά από κατάλληλη προετοιμασία, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Τό διάλυμα για άνιχνευση των ανιόντων πρέπει νά εκπληρώνει τίς έξης δύο συνθήκες:

- 1) Νά έχει ούδέτερη αντίδραση και
- 2) νά μήν περιέχει μεταλλοκατιόντα εκτός από κάλιο και νάτριο¹.

Έπομένως πρώτα έλέγχουμε την αντίδραση του διαλύματος με χαρτί ήλιοτροπίου. "Αν τό διάλυμα είναι όξινο, τό έξουδετερώνομε με διάλυμα ύδροξειδίου του καλίου, τό όποιο προσθέτομε σταγόνα-σταγόνα και άναδεύοντάς το μέχρις ότου, σταγόνα του διαλύματος πάνω στό χαρτί του ήλιοτροπίου, δώσει αντίδραση ούδέτερη. "Αν όμως τό διάλυμα είναι άλκαλικό (βασικό), τότε τό έξουδετερώνομε (εκτός ενός μικρού μέρους του) με άραιό νιτρικό όξύ με τόν ίδιο τρόπο. Τό μικρό μέρος του διαλύματος πού άφήσαμε τό έξουδετερώνομε με άραιό όξικό όξύ και άνιχνεύομε σ' αυτό τά νιτρικά ανιόντα.

Τά μεταλλοκατιόντα (πλήν καλίου και νατρίου, τά όποια δέν έμποδίζουν την άνιχνευση των ανιόντων), πού τυχόν περιέχονται σε διαλύματα πρέπει νά τά άπομακρύνομε. Γιά τό σκοπό αυτό βράζομε τά διαλύματα αυτά με μικρή περίσσεια διαλύματος σόδας, Na_2CO_3 , όποτε τά άνεπιθύμητα μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν άδιάλυτα ίζήματα από άνθρακικά ή βασικά άνθρακικά άλατα και άπομακρύνονται με διήθηση. Τό διήθημα, τό όποιο είναι άλκαλικό, λόγω της μικρής περίσσειας της σόδας, τό έξουδετερώνομε, όπως περιγράψαμε πριν, όποτε μπορούμε πιά νά άνιχνεύομε τά ανιόντα.

¹ Από τά ανιόντα τά θειικά, χλωριόντα και φωσφορικά, άνιχνεύονται κατ' έξαιρέση και άν άκόμη υπάρχουν και μεταλλοκατιόντα, γιατί ή άνιχνευσή τους γίνεται σε όξινο περιβάλλον, όποτε παρεμποδίζεται ό σχηματισμός άνεπιθυμητών ίζημάτων των άνιχνευομένων ανιόντων με τά μεταλλοκατιόντα.

Παρακάτω περιγράφουμε τόν τρόπο άνιχνεύσεως τών πιό συνηθισμένων άνιόντων.

β) Άνίχνευση χλωριόντων.

Τό διάλυμα (2 έως 3 ml/σέ δοκιμαστικό σωλήνα) τό **όξινίζομε** μέ άραιό νιτρικό όξύ καί προσθέτομε 1 έως 2 ml/ διάλυμα νιτρικού άργυρου, όποτε άν υπάρχουν χλωριόντα σχηματίζεται κατά τή γνωστή αντίδραση (παράγρ. 15.2) λευκό ίζημα (ή θόλωμα άνάλογα μέ τήν ποσότητα τών χλωριόντων) άπό χλωριούχο άργυρο.

Σημείωση 1. Η άνίχνευση τών χλωριόντων μπορεί νά γίνει καί άν υπάρχουν μεταλλοκατιόντα. Ό ίδιος τρόπος έπομένως εφαρμόζεται γιά τήν άνίχνευση αύτών καί σέ πόσιμα νερά.

Σημείωση 2. Άνάλογη αντίδραση σχηματίζουν καί άλλα άνιόντα τής 4ης ομάδας (Πίνακας 16.7.1), όπως τά βρωμιόντα, ιωδιόντα, κυανιόντα καί θειοκυανιόντα. Έπομένως ή προηγούμενη άνίχνευση είναι άσφαλής, όταν λείπουν τά άνιόντα αύτά άπό τό διάλυμα. Διαφορετικά τό ίζημα πού σχηματίζεται μέ τό νιτρικό άργυρο τό διηθούμε, τό κατεργαζόμαστε πάνω στόν ήθμό μέ λίγη άραιή άμμωνία καί τό διήθημα πού σχηματίζεται τό όξινίζομε μέ νιτρικό όξύ, όποτε άν σχηματισθεί λευκό ίζημα ή θόλωμα άπό χλωριούχο άργυρο σημαίνει ότι στό άρχικό διάλυμα υπάρχουν χλωριόντα. Η άνίχνευση τών χλωριόντων μέ τόν τρόπο αύτό άκολουθεί τό έξής σχήμα:

Cl^- , προσθήκη $AgNO_3 \rightarrow AgCl$, κατεργασία ίζήματος μέ $NH_3 + H_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$, όξίνιση μέ $HNO_3 \rightarrow AgCl$

Σημείωση 3. Άπό τά χλωριούχα άλατα, άδιάλυτα στό νερό είναι ό χλωριούχος άργυρος, $AgCl$, ό χλωριούχος ύδράργυρος (I^-), Hg_2Cl_2 , καί ό χλωριούχος μόλυβδος, $PbCl_2$ (δυσδιάλυτος).

Σημείωση 4. Τό λευκό ίζημα ($AgCl$) μέ τήν επίδραση του φωτός γίνεται μαύρο.

γ) Άνίχνευση θεικών άνιόντων.

Τό διάλυμα (5 έως 6 ml/ μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα) τό **όξινίζομε** μέ άραιό ύδροχλωρικό όξύ καί προσθέτομε 2 έως 3 ml/ διάλυμα χλωριούχου βαρίου $BaCl_2$, 10%, όποτε άν υπάρχουν θειικά άνιόντα σχηματίζεται λευκό μικροκρυσταλλικό ίζημα άπό θειικό βάριο κατά τήν αντίδραση:



Σημείωση 1. Η άνίχνευση τών θεικών άνιόντων μέ τόν τρόπο αύτό μπορεί νά γίνει καί άν υπάρχουν καί μεταλλοκατιόντα.

Σημείωση 2. Άπό τά ύπόλοιπα άνιόντα μόνο τά φθοριοπυριτικά SiF_6^{2-} , παρέχουν μέ τίς παραπάνω συνθηκες λευκό ίζημα, άλλ' έπειδή σπανιότατα άπαντώνται, ή αντίδραση, όταν είναι θετική, άποδίδεται στά θειικά άνιόντα.

Σημείωση 3. Έκτός του θειικού βαρίου άδιάλυτα θειικά άλατα είναι ό θειικός μόλυβδος, $PbSO_4$, καί τό θειικό στρόντιο $SrSO_4$, έν μέρει δέ τό θειικό άόβεστιο, $CaSO_4$ (δυσδιάλυτο).

δ) Άνίχνευση φωσφορικών άνιόντων.

Σέ 1 έως 2 ml/ διαλύματος μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτομε 2 έως 3 ml/ πυκνό νιτρικό όξύ καί 5 έως 6 ml/ διαλύματος μολυβδαινικού άμμωνίου, περίπου 5%.

Ό δοκιμαστικός σωλήνας θερμαίνεται ελαφρά¹ (προσοχή νά μή βράσει) μερικά λεπτά όποτε, αν υπάρχουν φωσφορικά άνιόντα σχηματίζεται κίτρινο ίζημα από φωσφορομολυβδαινικό άμμώνιο κατά τήν αντίδραση:



ΠΙΝΑΚΑΣ 16.7.1.
Κατάταξη άνιόντων σε ομάδες

Όμάδες	Γενικά αντίδραστήρια			Άνιόντα
	BaC/2	Pb(CH ₃ COO) ₂	AgNO ₃	
1η	Ίζήματα άδιάλυτα σε HNO ₃		κανένα	Θειικά, SO ₄ ²⁻ Φθοριοπυριτικά, SiF ₆ ²⁻
2η	Ίζήματα διαλυτά σε άραιό HNO ₃ αλλά δυσδιάλυτα σε όξικό όξύ, CH ₃ COOH			Όξαλικά, C ₂ O ₄ ²⁻ Φθορίοντα, F ⁻ Χρωμικά, CrO ₄ ²⁻ Διχρωμικά, Cr ₂ O ₇ ²⁻ Θειώδη, SO ₃ ²⁻ Θειοθειικά, S ₂ O ₃ ²⁻
3η	Ίζήματα εύκολοδιάλυτα, σε άραιό HNO ₃ αλλά καί σε όξικό όξύ			Φωσφορικά, PO ₄ ³⁻ Άρσενικικά, AsO ₄ ³⁻ Άρσενικόδη AsO ₃ ³⁻ Πυριτικά, SiO ₃ ²⁻ Βορικά, BO ₃ ³⁻ καί BO ₂ ⁻ Άνθρακικά, CO ₃ ²⁻ Τρυγικά, C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻
4η	κανένα	Ίζήματα διαλυτά (κατά τό πλείστο) σε HNO ₃	Ίζήματα άδιάλυτα σε HNO ₃	Χλωρίοντα, Cl ⁻ Βρωμίοντα, Br ⁻ Ίωδιόντα, I ⁻ Κυανιόντα, CN ⁻ Θειοκυανιόντα, SCN ⁻ Θειοίόντα, S ²⁻ Όποχλωριώδη, ClO ⁻
όη	κανένα ίζημα			Νιτρικά, NO ₃ ⁻ Νιτρώδη, NO ₂ ⁻ Όξικά, CH ₃ COO ⁻ Χλωρικά, ClO ₃ ⁻

1 Ή ήλια θέρμανση επιτυγχάνεται άσφαλέστερα, αν αφήσομε τό δοκιμαστικό σωλήνα επί 5' έως 10' μέσα σε νερό, τό όποιο προηγουμένως έχει θερμανθεί μέχρι βρασμού. Ή ήλια θέρμανση είναι αναγκαία, γιατί με τό βρασμό διασπάται τό αντίδραστήριο καί αποβάλλεται ίζημα ύπόλευκο από όξειδιο 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 άρσενικά, AsO_4^{3-} . Η ανίχνευση των φωσφορικών ανιόντων γίνεται τότε με τον παραπάνω τρόπο σε διάλυμα, από το οποίο έχουν προηγουμένως απομακρυνθεί τα άρσενικά ανιόντα. Η απομάκρυνσή τους, γίνεται με καταβύθισή τους με τη μορφή τριθειούχου άρσενικού 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 άμμωνίου, καλίου και νατρίου. Τα λοιπά είναι αδιάλυτα.

ε) Ανίχνευση άνθρακικών ανιόντων.

Τα ανιόντα αυτά μπορεί να περιέχονται σε διάλυμα με τη μορφή άνθρακικών αλάτων καλίου, νατρίου και άμμωνίου. Τα υπόλοιπα άνθρακικά άλατα είναι αδιάλυτα στο νερό. Διαλυτά επίσης στο νερό είναι και τα όξινα άνθρακικά άλατα άσβεστιού, βαρίου, στροντίου και μαγνησίου και βεβαίως και τα όξινα άνθρακικά άλατα καλίου, νατρίου και άμμωνίου¹. “Όλα όμως, και τα διαλυτά και τα αδιάλυτα, άνθρακικά άλατα διασπώνται από τα όξια με σύγχρονη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα όπως π.χ. τό μάρμαρο, τό οποίο είναι άνθρακικό άσβέστιο, $CaCO_3$ και διασπάται από τό υδροχλωρικό οξύ κατά την αντίδραση:



Η έκλυση αυτή του αερίου διοξειδίου του άνθρακα, κατά την επίδραση ενός οξέος σε οποιαδήποτε άνθρακική ένωση, είναι χαρακτηριστική των άνθρακικών ανιόντων. Επομένως η ανίχνευση του διοξειδίου του άνθρακα, τό οποίο προέρχεται από την επίδραση οξέος στο εξεταζόμενο δείγμα αποδεικνύει την παρουσία σ' αυτό των άνθρακικών ανιόντων.

Η ανίχνευση του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα γίνεται ως εξής: Μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούμε μερικά ml από τό διάλυμα πού θέλομε να εξετάσομε, είτε και 0,1 έως 0,2g, αν πρόκειται να εξετάσομε στερεό σώμα. Προσθέτομε 5 έως 10 ml υδροχλωρικό οξύ αραιό, όποτε αν υπάρχουν άνθρακικά ανιόντα προκαλείται αναβρασμός² από τό εκλυόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Ό αναβρασμός όμως δέν αποτελεί απόδειξη, γιατί και άλλα ανιόντα καθώς και μέταλλα με την επίδραση οξέων εκλύουν διάφορα αέρια. Πρέπει λοιπόν να διαπιστωθεί ότι τό εκλυόμενο αέριο είναι διοξείδιο του άνθρακα. Για τό σκοπό αυτό φέρομε μία γυάλινη ράβδο με μία σταγόνα διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου, $Ba(OH)_2$, μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα πάνω από τη στάθμη του υγρού. Εάν υπάρχει διοξείδιο του άνθρακα, τό οποίο ως βαρύτερο από τόν άέρα συγκρατείται μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα, η σταγόνα του διαλύματος του υδροξειδίου του βαρίου πάνω στη ράβδο

1 “Εται στα πόσιμα νερά τό άσβέστιο και τό μαγνήσιο βρίσκονται με τη μορφή οξείων άνθρακικών αλάτων: $Ca(HCO_3)_2$ και $Mg(HCO_3)_2$.

2 “Όταν η περιεκτικότητα των άνθρακικών ανιόντων είναι μικρή τό λίγο διοξείδιο του άνθρακα πού εκλύεται από τη διάσπαση του οξέος διατηρείται διαλυμένο στο υγρό και δέν καταλαβαίνομε την έκλυσή του. Τότε θερμαίνομε ελαφρά τό δοκιμαστικό σωλήνα χωρίς να βράσει τό διάλυμα και τόν αναταράσομε, όποτε, αν υπάρχει διοξείδιο του άνθρακα διαλυμένο, εκλύεται και ανιχνεύεται με τόν παραπάνω τρόπο.

θολώνει **άμέσως** από τό σχηματιζόμενο λευκό ίζημα άνθρακικού βαρίου, κατά τήν αντίδραση:



Σημείωση 1. Ή ράβδος μέ τή σταγόνα του διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου δέν πρέπει νά έλθει σ' έπαφή μέ τά έσωτερικά τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα, γιατί ή περίσσεια του υδροχλωρικού όξέος μέσα στο σωλήνα διαλύει τό σχηματιζόμενο ίζημα άνθρακικού βαρίου και έτσι δέν μπορούμε νά άνιχνέουμε τά άνθρακικά άνιόντα.

Σημείωση 2. Πρέπει επίσης νά λαμβάνεται υπ' όψη, ότι στον άέρα υπάρχει μικρό ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα, τό όποίο μπορεί σιγά-σιγά νά θολώσει τή σταγόνα του διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου. Πρέπει έπομένως γιά τήν άσφαλή άνίχνευση των άνθρακικών άνιόντων νά βάλουμε γρήγορα τή ράβδο μέ τή σταγόνα μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα και νά παρατηρήσουμε άν ή θόλωση τής σταγόνας γίνει άμέσως μετά τήν εισαγωγή της και όχι μετά παρέλευση άρκετού χρόνου.

στ) Άνίχνευση θειοϊόντων.

Τά θειούχα άλατα πού διαλύονται στο νερό είναι του καλίου, νατρίου και άμμωνίου. Τά υπόλοιπα είναι άδιάλυτα. Τόσο τά διαλυτά όσο και τά περισσότερα από τά άδιάλυτα μέ τήν επίδραση όξέων εκκλύουν υδρόθειο άέριο [παράγρ. 16.1(γ)], ή διαπίστωση τής παρουσίας του όποίου χρησιμεύει στην άνίχνευση των θειοϊόντων.

"Ετσι γιά νά άνιχνέουμε τά θειοϊόντα τοποθετούμε σε δοκιμαστικό σωλήνα λίγα ml από τό εξεταζόμενο διάλυμα είτε και 0,1 έως 0,2g άν πρόκειται γιά στερεό υλικό και προσθέτουμε 5 έως 8 ml/υδροχλωρικό όξύ άραιό. Κατόπιν τό θερμαίνουμε έν ανάγκη έλαφρά και εξετάζουμε, άν εκλύεται ή όχι άέριο υδρόθειο. Αυτό τό αναγνωρίζουμε είτε από τή χαρακτηριστική όσμή του σαν σάπια αύγά, είτε πιό θετικά, γιά μικρά ποσά υδροθείου, από τό μαύρισμα λουριδας διηθητικού χαρτιού διαποτισμένου μέ διάλυμα όξικου μόλυβδου, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, τό μαύρισμα όφείλεται στο σχηματιζόμενο πάνω στο χαρτί μαύρο ίζημα θειούχου μόλυβδου PbS . Ή λουριδα του «χαρτιού όξικου μόλυβδου», όπως λέγεται, τοποθετείται μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα πάνω από τή στάθμη του υγρού μέ σχετική προφύλαξη, ώστε τό χαρτί νά μήν έγγίσει τά τοιχώματα του δοκιμαστικού σωλήνα. "Αν υπάρχει υδρόθειο στον χώρο πάνω από τό διάλυμα, άμέσως τό χαρτί όξικου μόλυβδου μαυρίζει.

Σημείωση 1. Μερικές φυσικές θειούχες ένώσεις, όπως όρισμένα θειούχα όρυκτά, είναι άδιάλυτες στο υδροχλωρικό όξύ και έπομένως δέν εκκλύουν, μέ τήν επίδρασή του, υδρόθειο. Τότε ή άνίχνευση των θειοϊόντων γίνεται ως εξής: Μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα βάζουμε λίγα κομματάκια μεταλλικό ψευδάργυρο, Zn, προσθέτουμε 0,1 έως 0,2g από τό άδιάλυτο υλικό πού θά εξετάσουμε και 3 περίπου ml/πυκνό υδροχλωρικό όξύ. Ό δοκιμαστικός σωλήνας θερμαίνεται, όποτε άν υπάρχουν θειοϊόντα σχηματίζεται υδρόθειο, τό όποίο άνιχνεύεται όπως παραπάνω μέ χαρτί όξικου μόλυβδου.

ζ) Άνίχνευση όξαλικών άνιόντων.

"Η άνίχνευση των άνιόντων αυτών πρέπει νά γίνει σε διάλυμα πού δέν περιέχει μεταλλοκατιόντα βαρέων μετάλλων. Γι' αυτό άν περιέχονται στο διάλυμα, πρέπει

προηγούμενως νά ἀπομακρυνθοῦν βράζοντάς το μέ διάλυμα σόδας, Na_2CO_3 , ὅπως ἀκριβῶς περιγράφεται στήν παράγραφο 16.7(α). Τό διήθημα τῆς σόδας τό ὀξινίζουμε μέ ὀξικό ὄξύ καί προσθέτομε σ' αὐτό διάλυμα χλωριούχου ἀσβεστίου, ὅποτε ἄν ὑπάρχουν ὀξαλικά ἀνιόντα σχηματίζεται λευκό ἴζημα ἀπό ὀξαλικό ἀσβέστιο κατά τήν ἀντίδραση:



Σημείωση 1. Ἐντί τοῦ χλωριούχου ἀσβεστίου μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ ὡς ἀντιδραστήριο καί διάλυμα γύψου, (CaSO_4), (Πίνακας 9.2.3), ὅποτε πάλι σχηματίζεται τό ἴδιο ἴζημα ἀπό ὀξαλικό ἀσβέστιο.

Σημείωση 2. Μέ τόν τρόπο πού περιγράψαμε πρίν, μόνο τά φθοριόντα, F^- , παρέχουν μέ τίς ἴδιες συνθήκες λευκό ἴζημα ἀπό φθοριούχο ἀσβέστιο CaF_2 . Ἐν ὑπάρχει ὑπόνοια ὅτι ὑπάρχουν καί φθοριόντα στό ἀρχικό διάλυμα, τότε τό ἴζημα πού δημιουργεῖται μέ τό διάλυμα γύψου διηθεῖται, διαλύεται μέ θέρμανση σέ λίγο ἀραιό θειικό ὄξύ καί στό θερμό αὐτό διάλυμα προστίθενται 3 ἕως 4 σταγόνες διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, KMnO_4 . Ἐν ὑπάρχουν ὀξαλικά ἀνιόντα τό ὑπερμαγγανικό κάλιο ἀποχρωματίζεται, διαφορετικά διατηρεῖται τό βυσσινί χρῶμα τοῦ ἀντιδραστηρίου.

η) Ἀνίχνευση ἄλλων ἀνιόντων.

Ὅπως ἀναφέραμε [παράγρ. 16.7(α)], ἀφοῦ διαπιστώσαμε βάσει τοῦ Πίνακα 16.7.1 ποιᾶς ὁμάδας ἀνιόντα περιέχονται σέ ἕνα διάλυμα, μπορούμε νά καθορίσουμε ποιᾶ συγκεκριμένα ἀνιόντα τῆς ὁμάδας περιέχονται μέ τίς ἀντιδράσεις ταυτότητας τοῦ καθενός. Αὐτές γίνονται κάθε μία **σέ ἰδιαίτερο μέρος τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος** πού ἔχει προετοιμασθεῖ κατά τίς ὁδηγίες [παράγρ. 16.7(α)], δηλαδή σέ διάλυμα **οὐδέτερο** καί πού δέν περιέχει **μεταλλοκατίοντα πλὴν καλίου καί νατρίου**. Οἱ ἀντιδράσεις ταυτότητας ὀρισμένων ἀπό τά ἄλλα ἀνιόντα πού δέν ἔχουν ἀναφερθεῖ ἀναγράφονται στόν Πίνακα 16.7.2.

Σημείωση 1. Τό στοιχεῖο ἰώδιο I_2 , ἔχει μικρή διαλυτότητα στό νερό. Ὅταν λοιπόν ἀποβάλλεται ἀπό ὀξειδωση ἰωδιούχων ἐνώσεων (ἰωδιόντων) καί τά διαλύματά του εἶναι πυκνά, ἔχει μορφή καστανόμαουρου ἰζήματος. Διαφορετικά τό διάλυμα χρωματίζεται καστανό. Τό ἰώδιο διαλυμένο σέ ὀργανικούς διαλύτες, οἱ ὁποῖοι δέν περιέχουν ὀξυγόνο στό μόριό τους (ὅπως εἶναι τό χλωροφόρμιο, CHCl_3 καί ὁ διθειάνθρακας CS_2) χρωματίζει τά διαλύματα ἰώδη, στό οἰνόπνευμα ὁμως τό ὅποιο ἔχει στό μόριό του ὀξυγόνο ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), τό χρωματίζει καστανό (ὅπως στό βάμμα τοῦ ἰωδίου).

Πολύ ἐνδιαφέρουσα ἀντίδραση τοῦ ἰωδίου γιά τήν Ἀναλυτική Χημεία εἶναι ὅτι τό **στοιχεῖο** αὐτό καί σέ ἐλάχιστα ἴχνη χρωματίζει τό διάλυμα τοῦ ἀμύλου ἔντονα κυανό. Ἡ ἀντίδραση, ἡ ὁποία εἶναι ἀπολύτως ἀσφαλῆς καί χαρακτηριστική γιά τό **ἰώδιο** (καί ὄχι γιά τά ἰωδιόντα) ἐπιτυγχάνεται, ὅταν τό ἰώδιο εἶναι σέ μικρά ποσά. Ἐφαρμογή τῆς ἰδιότητος αὐτῆς γίνεται στήν ὀγκομετρία (ἰωδομετρία), μπορεῖ δέ νά χρησιμοποιηθεῖ καί γιά τήν ἀνίχνευση τῶν ἰωδιόντων, ὅταν βρίσκονται σέ πολύ μικρά ποσά. Πρὸς τοῦτο προστίθεται στό ἐξεταζόμενο διάλυμα χλωριούχο νερό καί κατόπιν τό διάλυμα ἀμύλου, ὅποτε ἄν ὑπάρχουν ἰωδιόντα στό ἀρχικό διάλυμα, χρωματίζεται τό σύνολο ἔντονα κυανό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.7.2.
ΎΑντιδράσεις ταυτότητας μερικῶν ανιόντων

ΎΑνιόντα	ΎΑντιδράσεις ταυτότητας
Χρωμικά, CrO_4^{2-} Διχρωμικά, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Στό διάλυμα μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτομε άραιό θειικό όξύ, διάλυμα ύπεροξειδίου του ύδρογόνου (όξυζενέ) και 1 έως 2 ml αιθέρα. ΎΑναταράσομε άμέσως, όποτε άν υπάρχουν τά ανιόντα ή στιβάδα του αιθέρα χρωματίζεται κυανή από τό σχηματιζόμενο ύπεροξείδιο του χρωμίου, CrO_5 .
Θειώδη, SO_3^{2-}	Μέ έλαφρή θέρμανση μαζί μέ τό άραιό ύδροχλωρικό όξύ εκκλύεται άέριο διοξειδίο του θείου χαρακτηριστικής όσμης, χωρίς νά αποβληθεί θείο (διαφορά από θειοθειικά). ΎΕπίσης, μέ διάλυμα νιτροπρωσοικου νατρίου, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, σχηματίζεται έρυθρό χρώμα.
Θειοθειικά, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Μέ έλαφρή θέρμανση και μέ άραιό ύδροχλωρικό όξύ εκκλύεται άέριο διοξειδίο του θείου χαρακτηριστικής όσμης, ένw συγχρόνως αποβάλλεται και θείο μέ μορφή λευκού ιζήματος.
Βορικά, BO_3^{3-} και BO_2^-	Διαβρέχομε χαρτί κροκκόριζας (curcuma) μέ τό έξεταζόμενο διάλυμα, πού τό έχομε όξινώσει προηγουμένως και τά ξηραίνομε, όποτε άν ύπάρχουν βορικά ανιόντα τό χαρτί χρωματίζεται καστανέρυθρο και άν τό βρέξομε κατόπιν μέ διάλυμα ύδροξειδίου του καλίου γίνεται μελανοπράσινο.
ΎΙωδιόντα, I^-	Μέ προσθήκη στό έξεταζόμενο διάλυμα 2 έως 3 ml χλωριούχου νερού (παράγρ. 13.2ε) αποβάλλεται ιώδιο. ¹ ΎΑν αναταράξομε τό μίγμα μέ 1 έως 2 ml διθειάνθρακα ή χλωροφόρμιο, ή στιβάδα τους χρωματίζεται ιώδης.
Νιτρικά, NO_3^-	Σέ δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούμε 2 έως 3 ml διάλυμα βρυκίνης σέ πυκνό θειικό όξύ (ε.β. 1,84) και κατόπιν προσθέτομε 8 έως 10 σταγόνες του έξεταζόμενου διαλύματος. ΎΟ σωλήνας πρέπει νά είναι έλαφρά κεκλιμένος και ή προσθήκη του έξεταζόμενου διαλύματος νά γίνεται ήρεμα από τίς παρειές του σωλήνα, ώστε τά δύο ύγρά νά μñ αναμιχθούν, αλλά νά σχηματισθεί μία στιβάδα έπαφής, ή όποία άν ύπάρχουν νιτρικά ανιόντα χρωματίζεται κόκκινη.
ΎΝιτρώδη, NO_2^-	Στό έξεταζόμενο διάλυμα προσθέτομε διάλυμα ιωδιούχου καλίου και άμύλου, κατόπιν δέ τά όξινίζομε μέ όξικό όξύ. ΎΑν ύπάρχουν νιτρώδη ανιόντα, τό διάλυμα χρωματίζεται κυανό.

1. Πρέπει νά προσέξομε ώστε νά μñ προσθέσομε περίσσεια χλωριούχου νερού γιατί τότε τό ιώδιο πού αποβάλλεται όξειδώνεται πρός άχρο ιωδικό όξύ, H_2O_3 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

17.1 Είδη πυροχημικῶν ἀντιδράσεων.

Στὶς ἀντιδράσεις αὐτές (παράγρ. 15.3) ὑπάγονται τρία κυρίως εἶδη: τὸ χρωμάτισμα τῆς φλόγας, ἡ πύρωση σὲ ἄνθρακα καὶ τὸ χρωμάτισμα τῶν μαργαριτῶν. Ἐπίσης ἡ πύρωση σὲ ξηρὸ δοκιμαστικὸ σωλήνα καὶ οἱ συντήξεις στερεῶν μιγμάτων ἀποτελοῦν πυρομαχικὲς ἀντιδράσεις.

Στὶς ἐπόμενες παραγράφους ἀναπτύσσεται καθεμίᾳ ἀπ' αὐτές τὶς πυροχημικὲς ἀντιδράσεις μὲ χαρακτηριστικὰ παραδείγματα ἐφαρμογῆς τους στὴν ποιοτικὴ ἀνάλυση.

17.2 Χρωμάτισμα τῆς φλόγας.

Οἱ ἐνώσεις ὀρισμένων μετάλλων ὅταν τὶς βάλουμε σὲ ἄχρωμη φλόγα (παράγρ. 6.2) προσδίδουν σ' αὐτὴ ὀρισμένο ἢ καθεμίᾳ χρῶμα. Ἔτσι π.χ. οἱ ἐνώσεις τοῦ νατρίου χρωματίζουν τὴ φλόγα ἔντονα κίτρινη.

Διαπιστώθηκε ὅτι τὸ χρῶμα, πού παίρνει μιά ἄχρωμη φλόγα, ὅταν ἔλθει σ' ἐπαφή μὲ μίαν ἐνωση, εἶναι χαρακτηριστικὸ τοῦ μεταλλοκατιόντος τῆς ἐνώσεως, ὀφείλεται δὲ ἀποκλειστικά σ' αὐτὸ καὶ ὄχι στὸ ἀνιόν της. Ἔτσι ἄχρωμες φλόγες ἀπὸ τὴν καύση φωταερίου, βενζίνης, βουτανίου κλπ. χρωματίζονται κίτρινες ἀπὸ ὁποιαδήποτε ἐνωση νατρίου, π.χ. χλωριούχου, βρωμιούχου ἢ νιτρικοῦ νατρίου κλπ.

Στὸν πίνακα 17.2.1 ἀναγράφονται τὰ μέταλλα, τῶν ὁποίων ἐνώσεις χρωματίζουν τὴν ἄχρωμη φλόγα καυστήρα καθὼς καὶ τὸ χρῶμα πού τῆς δίνουν.

Τὸ φαινόμενο ἐξηγεῖται σὲ πολὺ γενικὲς γραμμὲς ὡς ἐξῆς:

Ποσοστὸ τῶν εἰσαγομένων στὴ φλόγα ἐνώσεων διασπᾶται στὴ θερμοκρασία αὐτῆς σὲ ἄτομα τῶν συστατῶν τῆν ἐνωση μετάλλων καὶ ἀμετάλλων, π.χ. στὴν περίπτωση τοῦ χλωριούχου νατρίου γίνονται στὴ φλόγα οἱ ἀντιδράσεις:



Στὴ θερμοκρασία τῆς φλόγας τὰ ἄτομα τῶν μετάλλων, τὰ ὁποία σχηματίζονται, βρίσκονται ὑπὸ μορφή ἀτμῶν, καὶ στὴ μορφή αὐτὴ προσλαμβάνουν ἐνέργεια ἀπὸ τὴ θερμικὴ ἐνέργεια τῆς φλόγας (ὡς θερμότητα), τὴν ὁποία ὁμως σχεδὸν ἀμέσως ἀποδίδουν μὲ μορφή φωτεινῆς ἀκτινοβολίας. Ἡ ἐκπεμπόμενη τότε φωτεινὴ ἀκτινοβολία ἔχει ὀρισμένο μῆκος κύματος (δηλ. χρῶμα) γιὰ κάθε μέταλλο, δεδομένου ὅτι ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴ θέση καὶ τὸν ἀριθμὸ τῶν ἠλεκτρονίων τῆς ἐξωτερικῆς στιβάδας κάθε ἀτόμου, τὰ ὁποία διαφέρουν σὲ κάθε ἓνα ἀπὸ τὰ

μέταλλα. Ἄκόμη ἡ ἔνταση τοῦ φωτός στὴ φλόγα εἶναι ἀνάλογη πρὸς τὸν ἀριθμὸ τῶν ἀτόμων τοῦ μετάλλου, ὁ ὁποῖος ὑφίσταται τὴ διέγερση πρὸς ἐκπομπὴ τοῦ φωτός κατὰ τὸν παραπάνω τρόπο. Αὐτὸς δὲ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων εἶναι μὲ τὴ σειρά του ἀνάλογος πρὸς τὴν περιεκτικότητᾶ σὲ μέταλλο τῆς εἰσαγόμενης στὴ φλόγα οὐσίας, π.χ. διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10% εἰσαγόμενο στὴ φλόγα τὴν χρωματίζει πολὺ ἐντονότερα παρὰ διάλυμα 4% τῆς ἴδιας ἐνώσεως.

Συμπέρασμα τῶν παραπάνω εἶναι ὅτι μὲ εἰσαγωγὴ σὲ φλόγα μίγματος μεταλλοκατιόντων δημιουργεῖται φῶς ὀφειλόμενο στὴ διέγερση σωματιδίων ὄλων τῶν μεταλλοκατιόντων τοῦ εἰσαχθέντος στὴ φλόγα διαλύματος.

Πρέπει νὰ σημειωθεῖ ὅτι οἱ ἀντιδράσεις χρωματισματος τῆς φλόγας εἶναι πολὺ εὐαίσθητες, δηλαδὴ ἀρκεῖ ἐλάχιστο ποσοστὸ ἐνώσεως ἑνὸς ἀπὸ τὰ μέταλλα γιὰ νὰ χρωματισθεῖ ἡ φλόγα. Ἔτσι π.χ. γιὰ τὸ νάτριο ἀρκεῖ ποσότητα μικρότερη ἀπὸ 1 p.p.m.¹, γιὰ νὰ χρωματίζει τὴ φλόγα κίτρινη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.2.1.

Χρωμάτισμα τῆς φλόγας μὲ ἐνώσεις μετάλλων

Ἐνώσεις μετάλλων	Χρῶμα τῆς φλόγας
Νατρίου	Κίτρινη
Καλίου	Ψώδης
Λιθίου-στροντίου	Κόκκινη
Ἀσβεστίου	Κεραμέυθηρη
Βαρίου	Κιτρινοπράσινη
Χαλκοῦ	Σμαραγδοπράσινη
Μολύβδου, ἀρσενικοῦ, ἀντιμονίου	Ἰσποκύανη

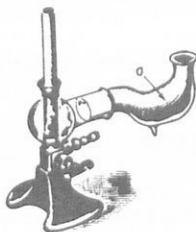
Τὸ χρῶμα ποῦ παίρνει ἡ φλόγα ὅταν ἔλθει σ' ἐπαφὴ μὲ ἐνώσεις διαφόρων μετάλλων ὀφείλεται στὴ συνισταμένη τοῦ χρώματος ποῦ ἐκπέμπεται ἀπὸ κάθε συστατικὸ τοῦ μίγματος καὶ μὲ ἔνταση ἀνάλογη πρὸς τὴν περιεκτικότητᾶ τοῦ καθενὸς συστατικοῦ στοῦ μίγμα. Ἔτσι στὴν περίπτωσιν τοῦ μίγματος εἶναι ἀδύνατο νὰ διακρίνει ὁ ὀφθαλμὸς κάθε μέταλλο, στοῦ ὁποῖο ὀφείλεται τὸ ἐμφανιζόμενο χρῶμα τῆς φλόγας. Ἀπαιτεῖται λοιπὸν στὴν περίπτωσιν αὐτὴ νὰ διαχωρίσομε προηγουμένως κάθε ἐνωση τοῦ μίγματος καὶ νὰ τὴ βάλομε **χωριστὰ** στὴ φλόγα.

α) Τεχνικὴ τοῦ χρωματισματος τῆς φλόγας.

Ὅταν πρόκειται περὶ διαλύματος τὸ χρωμάτισμα τῆς φλόγας γίνεται ὡς ἐξῆς: Ἐμβαπτίζομε στοῦ διάλυμα περιεστραμμένο τὸ ἄκρο ἑνὸς σύρματος πλατίνης (λευκόχρυσου, σχ. 17.5), ὁπότε στοῦ ἄκρου τοῦ σύρματος συγκρατεῖται σταγόνα τοῦ διαλύματος. Φέρομε τὸ σύρμα κοντὰ στὴ φλόγα μέχρι νὰ ἐξατμισθεῖ ὁ ὑγρὸς διαλύτης καὶ κατόπιν τὸ στερεὸ ὑπόλειμμα ποῦ ἔχει μείνει στοῦ ἄκρου τοῦ σύρματος τὸ βάζομε μέσα στὴ φλόγα.

1. Σὲ περιπτώσεις πολὺ μικρῶν περιεκτικότητων χρησιμοποιοῦνται εἰδικές μονάδες ὅπως τὰ p.p.m. τὰ ὁποῖα σημαίνουν μέρη ἀνὰ ἑκατομμύριο. Γιὰ τὰ διαλύματα τὰ p.p.m. ἐκφράζονται μὲ τοὺς ἴδιους ἀριθμοὺς ὅπως τὰ mg ἀνὰ λίτρο.

"Αν ἔχομε στερεό σῶμα διαπυρώνομε προηγουμένως τὸ ἄκρο τοῦ σύρματος τῆς πλατίνης καί κατόπιν τὸ βυθίζομε στὸ στερεὸ ὑλικό, ὁπότε ἓνα μέρος του προσκολλᾶται στὸ σύρμα καί τὸ βάζομε ἔτσι στὴ φλόγα. Ἡ φλόγα χρωματίζεται μονιμότερα μέ τὴν εἰδικὴ συσκευή Beckman, ἢ ὁποία προσαρμόζεται στοὺς καυστήρες Bunsen (σχ. 17.2).



Σχ. 17.2.

Συσκευή χρωματισμοῦ φλόγας σέ λύχο Bunsen.

Στόν πλάγιό γυάλινο σωλήνα τοποθετοῦνται μικρά κομμάτια ψευδαργύρου καί ἀραιὸ ὑδροχλωρικό ὀξύ καί κατόπιν τὸ πρὸς ἐξέταση διάλυμα. Ὁ ἀέρας πού χρειάζεται γιὰ νά καεῖ τελείως τὸ καύσιμο ἀέριο στόν καυστήρα ἀναγκάζεται νά ἀναρροφηθεῖ μέσω τοῦ σωλήνα σ. "Ἐτσι παρασύρει καί σταγονίδια ἀπὸ τὸ διάλυμα, τὰ ὁποῖα ἐκτοξεύονται στὸ σωλήνα λόγω τοῦ ἀναβρασμοῦ τοῦ ὑγροῦ πού ὀφείλεται στὸ ὑδρογόνο πού παράγεται ἀπὸ τὸν ψευδαργύρο καί τὸ ὀξύ [ἀντίδραση στὴν παράγραφο 13.2(β)]. Τὰ σταγονίδια αὐτὰ καταλήγουν στὴ φλόγα, στὴν ὁποία προσδίδουν τὸ σχετικὸ μόνιμο χρωματισμό.

β) Ἀνίχνευση ἐνώσεων καλίου μέ τὸ χρωμάτισμα τῆς φλόγας ὅταν περιέχονται καί ἐνώσεις νατρίου.

"Ὅπως ἀναφέραμε ἡ φλόγα χρωματίζεται ἔντονα κίτρινη ἂν ὑπάρχουν ἐνώσεις νατρίου. Τὸ ἔντονο αὐτὸ χρῶμα, ὅταν ὑπάρχουν ταυτόχρονα καί ἐνώσεις καλίου, καλύπτεται τὸ ἰώδες χρῶμα πού δημιουργεῖται ἀπὸ τῆς ἐνώσεις αὐτές. Εἶναι ὁμως, στὴν περίπτωσι αὐτὴ δυνατό νά διαπιστώσομε ἂν ὑπάρχει καί ὁ ἰώδης χρωματισμός τῆς φλόγας. Αὐτὸ τὸ ἐπιτυγχάνομε ἂν παρατηρήσομε τὸ χρῶμα τῆς μέσα ἀπὸ κομμάτι γυαλιοῦ, τὸ ὁποῖο ἔχει κυανὸ χρῶμα καί λέγεται γυαλί **κοβαλτίου**¹. Τότε τὸ κίτρινο χρῶμα τῆς φλόγας, τὸ ὁποῖο προέρχεται ἀπὸ τῆς ἐνώσεις τοῦ νατρίου ἀπορροφᾶται ἀπὸ τὸ συμπληρωματικὸ χρῶμα του, τὸ κυανὸ τοῦ γυαλιοῦ κοβαλτίου² καί ἀπομένει γιὰ τὸν παρατηρητὴ μόνον τὸ ἰώδες χρῶμα τῶν ἐνώσεων τοῦ καλίου, ἂν βεβαίως ὑπάρχουν ἐνώσεις καλίου στὸ ἐξεταζόμενο διάλυμα.

1. Λέγεται γυαλί κοβαλτίου, γιατί ὁ χρωματισμός του ἐπιτυγχάνεται κατὰ τὴν παρασκευὴ του μέ προσθήκη ἐνώσεων κοβαλτίου στὸ μίγμα τῶν πρώτων ὑλών.
2. Τέτοια ἐγχρωμα διαφανῆ ὑλικά (ἀκόμα καί διαλύματα), τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται γιὰ τὴν ἀπορρόφηση ὀρισμένων ἀκτινοβολιῶν, ὥστε νά ἀπομονωθοῦν ἄλλες, οἱ ὁποῖες ἐνδιαφέρουν, καλοῦνται **φωτοθμοί** καί χρησιμοποιοῦνται εὐρύτατα στὰ ὀπτικά ὄργανα.

17.3 Πύρωση με σόδα πάνω σε άνθρακα.

Ἡ διεργασία αὐτή ἐκτελεῖται ὡς ἑξῆς: Ἀναμιγνύομε καλά τήν οὐσία πού θέλομε νά ἐξετάσομε μέ ἄνυδρο ἀνθρακικό νάτριο (σόδα) διπλάσιου βάρους, τοποθετοῦμε τό μίγμα σέ μικρή κοιλότητα, ἡ ὁποία δημιουργεῖται σέ ἓνα κομμάτι ξυλάνθρακα καί τό πυρώνομε μέ εἰδικό ὄργανο, τόν **αὐλό καμινευτήρα** (σχ. 17.3). Μέ τό ὄργανο αὐτό, προσφυσᾶμε ἀέρα μέ τό στόμα ἀπό τό εἰδικό στόμιο α, ἐνῶ τό ἄκρο σ τοῦ ὄργάνου τοποθετεῖται πολύ κοντά στή μικρή αἰθαλίζουσα φλόγα λύχνου Bunsen. Τότε μέ τό φύσημα ἀναγκάζεται ἡ ἀναγωγική φλόγα τοῦ καυστήρα, νά καμφθεῖ καί νά πυρώσει τό μίγμα πού εἶναι πάνω στόν ἀνθρακα. Οἱ ἐνώσεις πού πυρώνονται μ' αὐτόν τόν τρόπο μετατρέπονται πρῶτα σέ ἀνθρακικές, οἱ ὁποῖες κατόπιν διασπῶνται σέ ὀξειδία καί τέλος αὐτά ἀνάγονται ἀπό τόν ἀνθρακα καί τήν ἀναγωγική φλόγα πρὸς μέταλλα κατὰ τό σχῆμα:



ὅπου μέ Me παριστάνεται ἄτομο δισθενοῦς μετάλλου.

Ἀνάλογα μέ τίς ἰδιότητες τῶν μεταλλικῶν αὐτῶν τελικῶν προϊόντων, τά ὁποῖα ἀναφέρονται στόν πίνακα 17.3.1, μπορεῖ κανεῖς νά κατατοπισθεῖ γιά τή βασική σύσταση τοῦ ἐξετασθέντος στερεοῦ ὑλικοῦ.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.3.1.

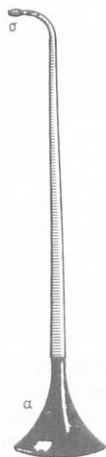
Ἀποτελέσματα πυρώσεως ὑλικῶν μέ σόδα πάνω σέ ἀνθρακα

Ἐξεταζόμενα πάνω στόν ἀνθρακα προϊόντα					Μέταλλα σέ ἐνώσεις τῶν ὁποίων ὀφείλονται
Μέταλλο χωρίς ἐπάνθισμα	Ἐλατό σφαιρίδιο Τεφρά φυλλίδια Ἐρυθρά φυλλίδια				Ag, (Au) Fe, Co, Ni, (Pt) Cu
Μέταλλο μέ ἐπάνθισμα	Ἐλατό σφαιρίδιο Σκληρό Ἐλατό	σφαιρίδιο , , ,	μέ λευκό , , ,	ἐπάνθισμα , , , κίτρινο , ,	Si Sb Bi Pb
Ἐπάνθισμα χωρίς μεταλλικό σφαιρίδιο	Λευκό (μέ ὁσμή σκόρδου) Λευκό σέ ψυχρό ἀλλά κίτρινο σέ θερμό καστανό				As Zn Cd

Σημείωση 1. Ἡ πυροχημική αὐτή ἀντίδραση, ἐκτελεῖται σέ ὑλικά ἄγνωστης συστάσεως πού δέν διαλύονται ὑδροχημικῶς (σέ ὀξεῖα), ὁπότε ἀφοῦ ὅπως εἶπαμε καταποπισθοῦμε γιά τή βασική σύσταση τοῦ ἄγνωστου ὑλικοῦ, ἐκλέγομε τό ἀντίστοιχο κατάλληλο ἀντιδραστήριο συντήξεως,

μέ το οποίο επιτυγχάνομε τελικά τή διαλυτοποίηση (παράγρ. 15.1) του αδιάλυτου υλικού (παράγρ. 18.3).

Σημείωση 2. Ένώσεις πού περιέχουν καί θείο (όπως θειικές κλπ.) κατά τήν πύρωση μέ σόδα πάνω σέ άνθρακα άνάγονται καί σχηματίζουν θειούχο νάτριο, Na_2S , τό οποίο περιέχεται στόν πλακούντα πού σχηματίζεται πάνω στόν άνθρακα. Τόν πλακούντα αυτόν, τόν άποχωρίζομε μέ μαχαίριδιο, τόν τοποθετούμε σέ έλασμα άργύρου καί προσθέτομε μιά σταγόνα νερό. Σχηματίζεται στόν άργυρο μελανή κηλίδα από θειούχο άργυρο, Ag_2S . Η αντίδραση αυτή λέγεται **άντιδραση ήπατος**.



Σχ. 17.3.

17.4 Πύρωση μέ σόδα καί νίτρο.

Η διεργασία αυτή χρησιμεύει γιά νά άνιχνεύσομε στοιχεία, όπως τό μαγγάνιο καί τό χρώμιο, τά όποία μέ τήν όξειδωτική, λόγω του νίτρου (KNO_3) σύντηξη σχηματίζουν ένώσεις μέ χαρακτηριστικό χρώμα γιά τό κάθε στοιχείο.

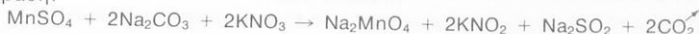
Γιά τήν έκτέλεση τής αντίδράσεως αυτής μικρό βάρος τής ουσίας πού εξετάζομε μέ μορφή σκόνης τό άναμιγνύομε μέ μίγμα ίσων μερών σκόνης άνυδρης σόδας (Na_2CO_3) καί νίτρου. Τό μίγμα συντήκεται¹ σέ έλασμα πλατίνας, ή μέσα σέ χωνευτήριο από τό ίδιο υλικό ή καί από πορσελάνη, παρατηρούμε δέ τό σχηματιζόμενο χρώμα του τήγματος μετά τήν ψύξη του.

α) Πυροχημική άνίχνευση μαγγανίου.

Από τήν εξεταζόμενη ουσία συντήκεται 0,02 g, όπως παραπάνω μέ τριπλάσιο ως τετραπλάσιο βάρος μίγματος σόδας καί νίτρου, όποτε, άν υπάρχουν ένώσεις μαγγανίου σχηματίζεται πράσινο τήγμα από μαγγανικό νάτριο, Na_2MnO_4 , κατά τήν

1. Η αντίδραση θεωρείται ότι τελείωσε όταν παύσει ή έκλυση φυσαλίδων (διοξειδίου του άνθρακα, CO_2) καί ήρεμήσει τό τήγμα, όποτε διακόπτομε τήν πύρωση καί άφήνομε τό τήγμα νά ψυχθεί καί νά στερεοποιηθεί.

αντίδραση:

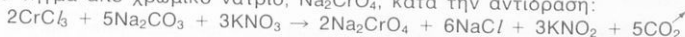


Σημείωση 1. Το πράσινο αυτό τήγμα όταν διαλυθεί σε νερό παρέχει πράσινο διάλυμα, το οποίο σιγά-σιγά διασπάται προς βυσσινί διάλυμα από υπερμαγγανικό νάτριο, NaMnO_4 , και καστανό-μαυρο ίζημα από μαγγανιώδες οξύ, H_2MnO_3 .

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.

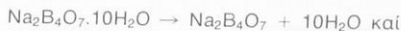
Από τη σκόνη της προς εξέταση ουσίας συντήκεται 0,1 g, όπως παραπάνω (παράγρ. 17.4) με εξαπλάσιο βάρος μίγματος σόδας και νίτρου, όποτε σχηματίζεται κίτρινο τήγμα από χρωμικό νάτριο, Na_2CrO_4 , κατά την αντίδραση:



Σημείωση 1. Το τήγμα μπορεί να πάρει ύποκίτρινο χρώμα και με την παρουσία ενώσεων μερικών άλλων στοιχείων. Γιαυτό για να έπιβεβαιώσουμε την παρουσία ενώσεων χρωμίου στην εξεταζόμενη ουσία, ανιχνεύουμε την παρουσία των χρωμικών ανιόντων στο τήγμα ως εξής: Το διαλύουμε σε νερό, το όξινίζουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα με αραιό θεϊκό οξύ, προσθέτουμε αιθέρα, υπεροξειδίου του υδρογόνου και το άναταράζουμε. Τότε, αν υπάρχουν χρωμικά ανιόντα ή στιβάδα του αιθέρα χρωματίζεται κυανή απο το σχηματιζόμενο υπεροξειδίου του χρωμίου (πίνακας 16.7.2).

17.5 Χρωμάτισμα τῶν μαργαριτῶν.

Κάμπομε τό ἄκρο σύρματος πλατίνας σέ σχῆμα κύκλου (σχ. 17.5) (ἢ χρησιμοποιοῦμε ραβδίο μαγνησίας), τό πυρώνομε καί τό βυθίζομε σέ βόρακα (βορικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ἢ σέ φωσφορικό ἄλας (ὄξινο φωσφορικό ἄμμωνιονάτριο, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ὅποτε πάνω στό σύρμα προσκολλᾶται ἕνα μέρος ἀπό τά ἄλατα αὐτά. Πρῶτα τά θερμαίνομε σιγανά στή φλόγα μέχρις ὅτου ἀποβάλλουν τό κρυσταλλικό νερό τους· κατόπιν τά πυρώνομε σέ ὀξειδωτική φλόγα, ὅποτε λειώνουν καί σχηματίζουν ἄχρωμα γυαλιά ἀπό ἄνυδρο βορικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ἢ ἀπό μεταφωσφορικό νάτριο, NaPO_3 . Τά γυαλιά αὐτά ἔχουν τή μορφή μικρῶν διαφανῶν σφαιριδίων, τά ὅποια συγκρατοῦνται στό κυκλικό ἄκρο τοῦ σύρματος (ἢ τοῦ ραβδίου μαγνησίας) καί ὀνομάζονται **μαργαρίτες**. Οἱ ἀντιδράσεις τοῦ σχηματισμοῦ τους εἶναι:



Κάθε μαργαρίτης ὅταν ξαναπυρωθεῖ μέ ἐλάχιστη ποσότητα σκόνης ἐνώσεων μερικῶν μετάλλων παίρνει ἕνα χῶμα ὀρισμένο γιά κάθε μέταλλο· τό χῶμα αὐτό χρησιμοποιεῖται γιά τήν ανίχνευση τοῦ ἀντίστοιχου μετάλλου. Αὐτό ὀφείλεται στό σχηματισμό μέ τά μέταλλα ἀντίστοιχων βορικών ἢ φωσφορικών ἁλάτων, π.χ. μέ ἐνώσεις κοβαλτίου στό $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$, ἐνῶ στό μαργαρίτη τοῦ φωσφορικοῦ ἁλατος φωσφορικό νατριοκοβάλτιο, CoNaPO_4 , καί τά δύο κυανῶ χρώματος.

Μέταλλα τῶν ὁποίων ἐνώσεις χρωματίζουν τούς μαργαρίτες στήν ὀξειδωτική φλόγα, ἀναφέρονται στόν πίνακα 17.5.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.5.1.

Χρωμάτισμα τῶν μαργαριτῶν μέ ἐνώσεις μερικῶν μετάλλων

Μέταλλα τῶν ὁποίων ἐνώσεις χρωματίζουν τούς μαργαρίτες	Χρῶμα τῶν μαργαριτῶν σέ ὀξειδωτική φλόγα μετά τήν ψύξη
Κοβάλτιο Co	Ἔντονο κυανό
Νικέλιο Ni	Κίτρινο
Σίδηρος Fe	Καστανοκίτρινο
Χρῶμιο Cr	Πράσινο
Χαλκός Cu	Κυανοπράσινο
Μαγγάνιο Mn	Ἰώδες

Σημείωση 1. Ἐνώσεις τῶν ἐξῆς μετάλλων δέν χρωματίζουν τούς μαργαρίτες: Hg, Pb, Bi, Sb, Cd, Sn, Al, Zn, Ca, Ba, Sr, K, Na.

Σημείωση 2. Τό διοξείδιο τοῦ πυριτίου (SiO₂) καί οἱ πυριτικές ἐνώσεις δέν χρωματίζουν τούς μαργαρίτες, ἀλλά στό μαργαρίτη τοῦ φωσφορικοῦ ἄλατος, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀπό διάφανο γυαλί, σχηματίζουν σκελετό.

17.6 Πύρωση σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα.

Ἐνῶ μέ ὅλες τίς πυροχημικές ἀντιδράσεις πού περιγράψαμε ἀνιχνεύομε τά κατιόντα μίας ἐνώσεως (ἢ τουλάχιστον τό κυριότερο ἀπ' αὐτά), μέ τήν πύρωση μέρους τῆς ἐξεταζόμενης οὐσίας σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα μπορούμε στίς περισσότερες περιπτώσεις νά κατατοπισθοῦμε γιά τή φύση τοῦ βασικοῦ ἀνιόντος τοῦ ἐξεταζόμενου ὑλικοῦ. Ἡ ἀντίδραση αὐτή, ὅπως καί οἱ περισσότερες πυροχημικές ἀντιδράσεις (παράγρ. 17.3, 17.4, 17.5), ἐκτελεῖται ὅταν κυρίως ἡ ἐξεταζόμενη οὐσία εἶναι ἀδιάλυτη στό νερό καί τά ὀξέα. Ὁ κύριος σκοπός μας εἶναι νά κατατοπισθοῦμε γιά τή φύση τῆς ἐξεταζόμενης οὐσίας, ὥστε νά ἐπιλέξομε τό κατάλληλο μέσο συντήξεώς της καί νά ἐπιτύχομε τή διαλυτοποίησή της, γιά νά

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.6.1.

Σώματα πού ἐξαχνώνονται κατά τήν πύρωση σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα

Σώματα πού πυρώνονται	Χρῶμα σχηματιζόμενου ἐξαχνώματος
Ἄμμωνιακά ἄλατα, Hg ₂ C ₂ , HgBr ₂ , HgC ₂ , Hg ₂ Br ₂ , As ₂ O ₃	Λευκό
S, As ₂ S ₃ , HgJ ₂	Λευκό
Hg	Κίτρινο
HgS, As, J ₂	Τεφρό
	Μαῦρο

Σημείωση 1. Ὁ HgJ₂ σιγά-σιγά μέ τό χρόνο ἢ πολύ γρήγορα ὅταν τόν τρίβομε, γίνεται ἀπό κίτρινος κόκκινος

επακολουθήσει ή πλήρης ανάλυσή της. Για τήν εκτέλεση τής αντιδράσεως πυρώνο-
με έλαφρά σέ φλόγα λύχνου Bunsen μέσα σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα περίπου 0,1
g σκόνη τής ουσίας καί έλέγχομε τό είδος τών έκλυομένων πτητικών ένώσεων καί
αερίων, όπως περιγράφεται στους πίνακες 17.6.1 καί 17.6.2, από τούς οποίους
συνάγεται συμπέρασμα γιά τή φύση τού ύλικού, πού πυρώσαμε στό σωλήνα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.6.2.
Άερια προϊόντα πυρώσεως διαφόρων ένώσεων
σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα.

Σώματα πού πυρώνονται	Άεριο προϊόν	Τρόπος άνιχνεύσεως έκλυόμενου αερίου
Ύπεροξειδία, χλωρικά, βρωμικά καί ιώδικα άλατα	O ₂	"Αχρωμο αέριο, τό όποίο αναφλέγει καί καίει ξυλάκι διάπυρο σ' ένα σημείο
Άνθρακικά ή όξαλικά άλατα	CO ₂	"Αχρωμο αέριο, τό όποίο σχηματίζει λευκό ίζημα μέ διαλύματα Ba(OH) ₂ (παράγρ. 16.7ε)
Όξαλικά άλατα καί μερικές όργανικές ένώσεις	CO	"Αχρωμο αέριο, τό όποίο καίγεται μέ κυανίζουσα φλόγα
Θειούχα, θειώδη καί θειοθειικά άλατα	SO ₂	"Αχρωμο αέριο μέ δριμεία όσμή θείου πού καίγεται
Χλωριούχοι ένώσεις	HCl	"Αχρωμο αέριο μέ δριμεία όσμή, τό όποίο καθιστά έρυθρό τό χάρτη ήλιοτροπίου καί σχηματίζει λευκούς καπνούς μέ άτμούς άμμωνίας
Άμμωνιακά ή θειοκυανιοϋχα άλατα	NH ₃	"Αχρωμο αέριο μέ όσμή άμμωνίας
Κυανιοϋχοι ένώσεις	(CN) ₂	"Αχρωμο αέριο μέ όσμή πικραμύγδαλου
Χλωριούχοι ένώσεις μέ παρουσία όξειδωτικών σωμάτων	Cl ₂	"Αέριο μέ χλωροπράσινο χρώμα
Βρωμιούχοι ένώσεις μέ παρουσία όξειδωτικών σωμάτων	Br ₂	"Αέριο καστανοκόκκινο τό όποίο έρεθίζει τούς όφθαλμούς
Ιωδιούχοι ένώσεις μέ παρουσία όξειδωτικών σωμάτων	J ₂	"Αέριο ιώδες, πού στερεοποιείται σύντομα κατά τήν ψύξη πρός μελανούς κρυστάλλους
Νιτρικά καί νιτρώδη άλατα	NO ₂	"Αέριο καστανόχρωμο

Σημείωση 1. Οι μη πτητικές όργανικές ένώσεις όταν πυρωθούν σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα διασπώνται καί άποβάλλεται μέσα στό σωλήνα μαύρος άνθρακας. (άπανθράκωση — βλ. παράγρ. 6.5).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΩΟ
ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

18.1 Διαλυτοποίηση στερεών ουσιών.

Όπως αναφέραμε (παράγρ. 16.2), για να αναλύσουμε διάλυμα, χωρίζουμε το διάλυμα σε δύο μέρη και στο ένα άνιχνεύουμε τα κατιόντα (παράγρ. 16.3) και στο άλλο τα ανιόντα (παράγρ. 16.7). Αν όμως η ουσία που θέλουμε να εξετάσουμε είναι στερεή πρέπει προηγουμένως να τη διαλύσουμε (παράγρ. 15.1), αφού όμως προετοιμάσουμε κατάλληλα το δείγμα που θα αναλύσουμε, όπως περιγράφουμε παρακάτω.

α) Προετοιμασία στερεών ουσιών για ανάλυση.

Για να βγάλουμε σωστά και χρησιμοποιήσιμα άποτελέσματα από μία ποιοτική ή και ποσοτική ανάλυση, πρέπει το δείγμα που θα αναλύσουμε, να έχει **άπολύτως τήν ίδια σύσταση** με το ύλικό, από το οποίο λαμβάνεται. Έπομένως ο σωστός τρόπος της δειγματοληψίας σε κάθε περίπτωση, όπως είναι ευνόητο, παρουσιάζει **τεράστια σημασία**. Για τα διαλύματα βέβαια τα οποία είναι σώματα έντελως όμογενή, 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 τήν ίδια ουσία ή οποία όμως διαφέρει στα διάφορα τμήματά της, ως προς τήν περιεκτικότητα. Αυτό συμβαίνει κατά κανόνα στα φυσικά ύλικά (όρυκτα κλπ) και στα περισσότερα τεχνητά προϊόντα, ακόμη δέ περισσότερο στα φυσικά πετρώματα, τα οποία είναι μίγματα περισσότερων 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 άσβεστόλιθος, από τον οποίο αποτελούνται οι κοινοί λίθοι, αποτελείται κατά βάση από άνθρακικό ασβέστιο, με προσμίξεις από διοξειδίο του πυριτίου, άργιλο κλπ.

Για τή 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 άμέταλλα στοιχεία, τα οποία μπορούν να κονιοποιηθούν.

1. Δειγματοληψία στερεών ενώσεων.

Ανάλογα με το μέγεθος των κομματιών του ύλικού, παίρνομε δείγματα από διάφορα σημεία του σε όρισμένες αποστάσεις και από τήν επιφάνεια του σωρού του ύλικού και από τό βάθος. Το δείγμα που συγκεντρώνομε μ' αυτόν τον τρόπο τό

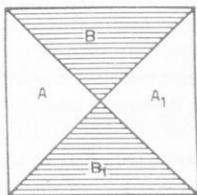
κονιοποιούμε σε μία καθαρή επιφάνεια, τό αναμιγνύομε καλά καί τό διαμορφώνομε σε τετράγωνο περίπου σχήμα.

Χωρίζομε κατόπιν τό ύλικό διαγωνίως σε 4 ίσα μέρη (σχ. 18.1), άποχωρίζομε καί συγκεντρώνομε τά 2 άπέναντι μέρη, (τά Α καί Α₁ ή Β καί Β₁) καί τά κονιοποιούμε σε κόκκους μικρότερου μεγέθους. Ύστερα τά αναμιγνύομε καλά, φτιάχνομε μέ τό ύλικό νέο τετράγωνο σωρό, τό χωρίζομε πάλι διαγωνίως, συλλέγομε τά δύο άπέναντι μέρη κ.ο.κ., έως ότου άπομείνει μικρό βάρος λεπτής σκόνης 20 ως 100 g. Συνήθως ή δειγματοληψία αύτή γίνεται στό χώρο όπου βρίσκεται τό ύλικό καί τό δείγμα πού συγκεντρώνομε τό άποστέλλομε στό χημικό έργαστήριο.

Ύπό τό δείγμα αύτό παίρνομε μικρό άντιπροσωπευτικό μέρος άρκετό γιά 2 ως 3 αναλύσεις, τό κονιοποιούμε καλά σε μικρές δόσεις σε γουδί άπό πορσελάνη [παράγρ. 13.2(γ)] καί κατόπιν σε γουδί άπό άχάτη¹ μέχρι νά γίνει τελείως άφανής σκόνη².

Τό τρίψιμο σε γουδί άπό άχάτη έχει ως άποτέλεσμα τή δημιουργία πολύ λεπτής σκόνης. Πρέπει όμως **πάντοτε νά γίνεται σε μικρές δόσεις** (περίπου άπό 0,2 ως 0,3 g), όποτε γίνεται τελειότερο καί σε συντομότερο χρόνο, παρά άν επιδιώξομε νά τρίψομε μεγάλη ποσότητα δείγματος σε μία μόνο φορά.

Κατόπιν τό δείγμα είναι κατάλληλο γιά τήν ποιοτική άνάλυση. Γιά τήν ποσοτική άνάλυση όμως πρέπει τό τριμμένο δείγμα, πριν τό διαλύσομε, νά τό 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 καί κραμάτων.

Ύη δειγματοληψία αύτών γίνεται:

α) Μέ λίμα, όποτε παίρνομε **ρινίσματα** πού άποτελούνται άπό πολύ μικρά κομματάκια σάν σκόνη.

β) Μέ τρυπάνι ή άκόμη καί μέ τόρνο ή πλάνη, όποτε παίρνομε τά **τορνεύματα**, τά όποία είναι κομματάκια μεταλλικά κάπως μεγαλύτερα άπό τά ρινίσματα.

Ύη δειγματοληψία γίνεται άπό διάφορα σημεία του μεταλλικού κομματιού πού άπέχουν ίσα διαστήματα. Προηγούμενως πρέπει νά έχομε καθαρίσει τήν επιφάνεια του μετάλλου, άπό όπου θά πάρομε τό δείγμα· τό καθάρισμα γίνεται μέ τό ίδιο

1. Ύό άχάτης είναι σκληρότατο όρυκτό άπό διοξειδίο του πυριτίου, SiO₂.

2. **Ύναφής** λέγεται ή σκόνη πού είναι τόσο λεπτή, ώστε όταν τήν τρίβομε στα δάκτυλά μας δέν καταλαβαίνομε τήν ύπαρξη κόκκων όποιουδήποτε μεγέθους, όπως είναι ή κοινή πούδρα ή καί τό άλεύρι.

έργαλειο πετώντας τὰ πρῶτα ρινίσματα ἢ τορνεύματα. Αυτό γίνεται, γιατί εἶναι δυνατό τό ὑλικό νά ἔχει πάθει στήν ἐπιφάνεια ἀλλοίωση λόγω ὀξειδώσεως ἀπό τήν ὑγρασία καί τό ὀξυγόνο τῆς ἀτμόσφαιρας ἢ καί ἀπό τό διοξειδίο τοῦ ἀνθρακα τῆς ἀτμόσφαιρας. Τά ρινίσματα ἢ τορνεύματα πού παίρνομε τά ἀναμιγνύομε καλά καί χρησιμοποιοῦμε ἀπ' αὐτά τό βάρος πού εἶναι ἀπαραίτητο σέ κάθε ποιοτική ἢ καί ποσοτική ἀνάλυση.

β) Προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως.

Ἄφου προετοιμάσομε μέ τόν τρόπο πού περιγράψαμε πρῖν τό δείγμα, δοκιμάζομε σέ μικρό μέρος του γιά νά βροῦμε τό κατάλληλο διαλυτικό μέσο. Οἱ δοκιμές γίνονται μεταξύ διαφόρων ἀντιδραστηρίων ἀπαραίτητα ὁμως κατά τήν ἐξῆς σειρά: 1) νερό, 2) ἀραιό ὑδροχλωρικό ὀξύ (2N), 3) πυκνό ὑδροχλωρικό ὀξύ (ε.β. 1,19), 4) ἀραιό νιτρικό ὀξύ (2N), 5) πυκνό νιτρικό ὀξύ (ε.β. 1,40) καί 6) βασιλικό νερό.

Σημείωση. Ὅπως εἶναι γνωστό ἀπό τή Χημεία, τό βασιλικό νερό εἶναι μίγμα 1 ὄγκου πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καί 3 ὄγκων πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Παρασκευάζεται κάθε φορά λίγο πρῖν χρησιμοποιηθεῖ, γιατί τά ἀντιδραστήρια αὐτά, ὅταν παραμένουν ἀναμιγμένα, ἀντιδροῦν μεταξύ τους (ἐκλύεται χλωριο Cl_2).

Γιά νά ἐκτελέσομε τίς δοκιμές αὐτές βράζομε ἐπί 1' ὡς 2' σέ δοκιμαστικό σωλήνα μικρῆ ποσότητα ἀπό τό δείγμα σέ σκόνη ἢ ρινίσματα (0,05 ὡς 0,1 g) μέ 4 ὡς 6 ml ἀπό κάθε ἀντιδραστήριο καί παρατηροῦμε τήν ἀντίδραση τοῦ διαλυτικοῦ μέσου στό στερεό. Ἔτσι, ὡς κατάλληλο διαλυτικό μέσο ἐκλέγομε τό ἀντιδραστήριο, στό ὁποῖο θά διαλυθεῖ τό στερεό. Ἄν τό ὑλικό διαλυθεῖ σέ περισσότερα ἀντιδραστήρια ἐκλέγομε πάντοτε αὐτό πού προηγεῖται στή σειρά πού ἀναφέραμε παραπάνω, δηλαδή τό πιό ἥπιο ἀπό χαμηλή ἀποψη ἀντιδραστήριο.

Πολλές φορές καί ἰδίως στά φυσικά στερεά σώματα ἡ διαλυτοποίηση στό ἀντιδραστήριο δέν γίνεται πλήρης, χωρίς αὐτό νά σημαίνει ὅτι τό ἀντιδραστήριο δέν εἶναι τό κατάλληλο. Ἔτσι, προσμίξεις πυριτικές μέ μορφή ἄμμου καί ἀργίλου σέ φυσικά ὑλικά, π.χ. σέ ἄσβεστόλιθο, ὁ ὁποῖος ἔχει βασική σύσταση ἀνθρακικοῦ ἄσβεστίου, παραμένουν ἀδιάλυτες σέ ἀραιό ὑδροχλωρικό ὀξύ, τό ὁποῖο εἶναι τό κατάλληλο διαλυτικό μέσο γιά τά ἀνθρακικά ὑλικά.

Πάντα ἓνα ἀντιδραστήριο, στό ὁποῖο μία οὐσία κατά τήν προδοκιμασία διαλύεται κατά τά 3/4 περίπου, θεωρεῖται τό κατάλληλο διαλυτικό μέσο, ἐφ' ὅσον βέβαια μέ ἄλλο ἀντιδραστήριο δέν διαλύεται μεγαλύτερο ποσοστό. Στίς περιπτώσεις αὐτές τό ἀδιάλυτο μέρος ἀποχωρίζεται μέ διήθηση καί ἐξετάζεται ἰδιαίτερα ὅπως περιγράφομε παρακάτω (παράγρ. 18.3).

Ἡ διάλυση μιᾶς οὐσίας σέ ἓνα ἀντιδραστήριο ἢ καί ἡ ἀπλή προσβολή τῆς ἀπό αὐτό, γίνεται ἐπίσης καταφανής σέ πολλές περιπτώσεις καί ἀπό ἄλλες παρατηρήσεις, ὅπως εἶναι ὁ χρωματισμός τοῦ ἀντιδραστηρίου ἀπό τά διαλυόμενα μεταλλοκατιόντα (π.χ. οἱ ἐνώσεις τοῦ σιδήρου ὅταν διαλύονται σέ πυκνό ὑδροχλωρικό ὀξύ τό χρωματίζουν κίτρινο). Ἄλλη ἔνδειξη εἶναι ἡ ἐκλυση ἀερίων ὅπως π.χ. κατά τή διάλυση μετάλλων σέ ὑδροχλωρικό ἢ ἀραιό θεικό ὀξύ ἐκλύεται ὑδρογόνο, ἐνώ κατά τή διάλυση ἀνθρακικῶν ἀλάτων σέ ἀραιά ὀξεά ἐκλύεται διοξειδίο τοῦ ἀνθρακα.

18.2 Διαλυτοποίηση στερεών ενώσεων, πού διαλύονται σε όξέα (όξειδιαλυτές ενώσεις).

‘Από τό δείγμα πού ἔχομε τρίψει σέ λεπτή σκόνη παίρνομε 0,5 ὡς 1 g καί μαζύ μέ τό ἀντιδραστήριο πού διαλέξαμε κατά τήν προδοκιμασία τά βράζομε μέσα σέ ποτήρι ζέσεως, 100 ὡς 200 ml. ‘Αν τό ἀντιδραστήριο αὐτό εἶναι ἀπό τά ἀραιά ὄξέα, βάζομε 50 ὡς 100 ml αὐτοῦ, ἄν ὅμως εἶναι ἀπό τά πυκνά βάζομε 10 ὡς 20 ml. Στήν τελευταία περίπτωση, μετά τή διάλυση μέ τό βρασμό, ἀραιώνομε τό ὑγρό μέ νερό μέχρι περίπου 100 ml.

‘Αν ἀπό τή διάλυση ἀπομείνει ἀδιάλυτο μέρος, τό ὁποῖο ὀφείλεται συνήθως σέ πυριτικές γενικά προσμίξεις, τό διηθοῦμε καί ἐξετάζομε τό ἴζημα ἰδιαίτερα (παράγρ. 18.3), ἐνῶ τό διήθημα τό χρησιμοποιοῦμε γιά τήν ἀνίχνευση κατιόντων καί ἀνιόντων (παράγρ. 16.2).

Σημείωση. Οἱ πυριτικές προσμίξεις ἀναγνωρίζονται ἀπό τό τρίξιμο, πού δημιουργεῖται κατά τήν προστριβή τους μέ γυάλινη ράβδο καί ὀφείλεται στήν ἄμμο πού περιέχουν (κρυσταλλικό διοξειδιο τοῦ πυριτίου) ἀναγνωρίζονται ἐπίσης ἀπό τό σκελετό, τόν ὁποῖο σχηματίζουν στό μαργαρίτη τοῦ φωσφορικοῦ ἄλατος (πίνακας 17.5.1, σμ. 2). ‘Αν ὑπάρχει ἀνάγκη λεπτομερέστερης ἐξετάσεως, ἀκολουθοῦμε τήν κανονική πορεία ἀναλύσεως πυριτικῶν ενώσεων [παράγρ. 18.3(δ)]. ‘Υπενθυμίζεται ὅτι, ἄν ὡς διαλυτικό μέσο χρησιμοποιηθεῖ ἀραιό ἢ πυκνό νιτρικό ὄξύ ἢ βασιλικό νερό, πρέπει κατά τήν ἀνίχνευση τῶν κατιόντων καί πρὶν διαβίβασομε ὑδρόθειο γιά τήν καταβύθιση τῆς 2ης ὁμάδας μεταλλοκατιόντων, νά ἀπομακρύνομε τήν περίσσεια τοῦ νιτρικοῦ ὄξεος, ὅπως περιγράφεται στήν παράγραφο 16.4.

18.3 Διαλυτοποίηση ενώσεων ἀδιαλύτων σέ ὄξέα.

Οἱ ενώσεις πού δέν διαλύονται σέ ὄξέα χρειάζονται ἀνάλογα μέ τή βασική χημική σύστασή τους, ἰδιαίτερο ἀντιδραστήριο καί ἰδιαίτερο τρόπο διαλυτοποίησής τους. Γιαυτό ὅταν ἔχομε μίαν ἄγνωστη ἀδιάλυτη ἔνωση πρέπει **ἀπαραιτήτως** νά καταποισθοῦμε γιά τή φύση της, δηλαδή γιά τή βασική σύστασή της, ὥστε νά διαλέξομε τόν κατάλληλο τρόπο διαλυτοποίησής της. ‘Ο καταποισμός αὐτός ἐπιτυγχάνεται μέ διάφορες προδοκιμασίες καί κυρίως μέ τήν πύρωση ἑνός μέρους τῆς οὔσιας μέ σόδα πάνω σέ ἄνθρακα (παράγρ. 17.3, πίνακας 17.3.1) ἢ καί μέ τό χρωμάτισμα τῶν μαργαριτῶν (παράγρ. 17.5, πίνακας 17.5.1).

Παρακάτω ἀναφέρομε τίς ἀδιάλυτες σέ ὄξέα ενώσεις καί κατόπιν τόν τρόπο διαλυτοποίησής τους.

α) ‘Ενώσεις ἀδιάλυτες σέ ὄξέα.

— Φυσικές πυριτικές ενώσεις, ὅπως οἱ ἀργίλιο καί ὁ καολίνης, οἱ ὁποῖες ἔχουν ὡς βασική σύσταση τό πυριτικό ἀργίλιο, οἱ ἄστριοι, οἱ ὁποῖοι περιέχουν ἐπί πλέον ὡς βασικό συστατικό καί κάλιο ἢ νάτριο, καί ἄλλα μικρότερης σημασίας ὀρυκτά. Μερικές τεχνητές πυριτικές ενώσεις, ὅπως τό τσιμέντο, τό ὁποῖο εἶναι κυρίως πυριτικές καί ἀργιλικές ενώσεις ἀσβεστίου, διασπῶνται καί διαλυτοποιοῦνται μέ ὑδροχλωρικό ὄξύ.

— ‘Οξειδία ὀρισμένων στοιχείων, ὅπως ὄξειδια ἀργιλίου, Al_2O_3 , πυριτίου SiO_2 , κασιτέρου SnO_2 , χρωμίου Cr_2O_3 , τιτανίου TiO_2 , καθώς καί τά φυσικά ὀρυκτά, τά ὁποῖα ἔχουν σύσταση μέ βάση τά ὄξειδια αὐτά, ὅπως εἶναι ὁ βωξίτης $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, ὁ χρωμίτης $FeO \cdot Cr_2O_3$. ‘Επίσης τό πυρωμένο ὄξειδιο τοῦ σιδήρου Fe_2O_3 .

— Τό θεικό βάριο, BaSO_4 , ό θειικός μόλυβδος PbSO_4 , και τό θειικό άσβεόσιο CaSO_4 , καθώς και τά αντίστοιχα φυσικά όρυκτά, π.χ. ή βαρυτίνη BaSO_4 .

— 'Αλογονούχοι ένώσεις του άργύρου (AgCl , AgBr , AgJ) και κυανιούχος άργυρος AgCN .

— Άνθρακοπυρίτιο, SiC .

— Φθοροπυριτικές ένώσεις (μερικές) όπως τό διά βαρίου άλας, BaSiF_6 .

β) Διαλυτοποίηση πυριτικών ένώσεων.

Οί πυριτικές ένώσεις και τό διοξειδίο του πυριτίου, SiO_2 , οί όποίες άνιχνεύονται μέ τό σκελετό στό μαργαρίτη του φωσφορικού άλατος (πίνακας 17.5.1 σημ. 2), διαλυτοποιούνται μέ σύντηξη μαζί μέ άνυδρο άνθρακικό νάτριο¹ μέσα σε χωνευτήριο από λευκόχρυσο (πλατίνα).

Τά χωνευτήρια από πορσελάνη είναι άκατάλληλα για ή σύντηξη αύτή γιατί ή πορσελάνη άποτελείται κυρίως από πυριτικές ένώσεις άργιλίου και έπομένως προσβάλλονται κατά ή σύντηξη.

'Αναμιγνύομε καλά περίπου 0,5 g λεπτή σκόνη της ούσίας μέ άνθρακικό νάτριο έξαπλάσιο βάρους μέσα στό χωνευτήριο και τό θερμαίνουμε² σιγανά μέ μικρή φλόγα Bunsen. Κατά ή θέρμανση αύτή τό μίγμα λειώνει, όποτε από τις άδιάλυτες πυριτικές ένώσεις σχηματίζεται πυριτικό νάτριο, Na_2SiO_3 που διαλύεται στό νερό.

"Ετσι κατά ή σύνταξη π.χ. του πυριτικού άργιλίου πραγματοποιείται ή αντίδραση:



'Η θέρμανση παρατείνεται λίγο, περίπου 15', από τότε πού θά σταματήσουν νά εκλύονται φυσαλλίδες (διοξειδίου του άνθρακα) και θά ήρεμήσει τελείως τό τήγμα. "Όταν ψυχθεί τελείως τό χωνευτήριο τοποθετείται μέσα σε ποτήρι ζέσεως, καλύπτεται μέ βραστό νερό και θερμαίνεται σε άτμόλουτρο, έως ότου διαμερισθεί ό πλακούντας του τήγματος³.

Κατόπιν βγάζομε τό χωνευτήριο, όξινίζομε τό περιεχόμενο του ποτηριού μέ πυκνό ύδροχλωρικό όξύ, τό έξατμίζομε στό άτμόλουτρο μέχρι ξηρού, διαβρέχομε τό ύπόλειμμα της έξατμίσεως καθώς είναι θερμό, μέ πυκνό ύδροχλωρικό όξύ και τό άραιώνομε μέχρι περίπου 100 ml μέ θερμό νερό. Μέ ή διεργασία αύτή τό μέν πυριτικό νάτριο σχηματίζει άδιάλυτο πυριτικό όξύ, H_2SiO_3 , και τά ύπόλοιπα συστατικά διαλυτές χλωριούχες ένώσεις. "Ετσι, μετά την άπομάκρυνση του άδιάλυτου

1. Άντί του άνθρακικού νατρίου χρησιμοποιούμε μίγμα ίσων μοριογραμμων άνθρακικού νατρίου άνυδρου και άνθρακικού καλίου [$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$] μέ τό όνομα «άνθρακικό καλιονάτριο», γιατί τό μίγμα αυτό λειώνει πιο εύκολα από ό,τι κάθε συστατικό του χωριστά.
2. Κατά ή θέρμανση όργάνων από πλατίνα πρέπει νά λαμβάνομε πάντοτε ύπόψη ότι ή πλατίνα σχηματίζει, όταν είναι διάπυρη, εύκολα κράματα μέ άλλα μέταλλα, καθώς και μέ τό διάπυρο άνθρακα, όποτε λειώνει εύκολα. Συνεπώς **ποτέ** δέν πρέπει νά θερμαίνομε τά σκεύη αυτά μέ αιθαλίζουσα φλόγα, αλλά **πάντοτε** μέ άχρωμη όξειδωτική φλόγα. Έξάλλου πρέπει νά τονισθεί ότι ή πλατίνα προσβάλλεται από τά λειωμένα καυστικά άλκάλια και τις θειούχες ένώσεις.
3. Κατά την κατεργασία μέ τό νερό, προσμίξεις του ύλικού από βαρέα μέταλλα σχηματίζουν άνθρακικές ή βασικές άνθρακικές ένώσεις άδιάλυτες στό νερό.

πυριτικού οξέος (πού γίνεται με διήθηση), εκτελείται ή ανάλυση στο διήθημα, όπως έχει ήδη περιγραφεί (παράγρ. 16.2).

Σημείωση. Κατά τις διαλυτοποιήσεις γενικά είναι περιττή ή άνιχνευση των ιόντων των αντιδραστηρίων διαλυτοποιήσεως, ή οποία βεβαίως θά είναι πάντα θετική. Για την άνιχνευση τους σέ ένα υλικό γίνεται ή διαλυτοποίησή του με άλλο αντιδραστήριο.

γ) Διαλυτοποίηση οξειδίων πού είναι αδιάλυτα σέ οξέα.

Άπό τά οξειδία αυτά τό οξείδιο του άργιλίου, Al_2O_3 και όλα τά όρυκτά, των όποιων αυτό άποτελεί βασικό συστατικό (ό βωξίτης κλπ.)¹, διαλυτοποιούνται ως έξής: Συντήκομε 0,3 ως 0,5 g σκόνη άπ' αυτά, μέσα σέ χωνευτήριο άπό πλατίνα ή πορσελάνη, με όξινο θειικό κάλιο έξαπλάσιου ως όκταπλάσιου βάρους, $KHSO_4$ (ή και πυροθειικό κάλιο, $K_2S_2O_7$, τό όποίο δρ άκριβώς κατά τόν ίδιο τρόπο).

Κατά τή σύντηξη αυτών σχηματίζεται άπό τό οξείδιο του άργιλίου διαλυτό θειικό άργίλιο κατά τήν αντίδραση:



Τό μίγμα λειώνει εύκολα όταν θερμανθεί με μικρή όξειδωτική φλόγα Bunsen σέ όσο γίνεται πιό μικρή θερμοκρασία. Ή σιγανή αυτή θέρμανση παρατείνεται, έως ότου τό ρευστό τήγμα στο χωνευτήριο καταστεί τελείως διαυγές. "Όταν ψυχθεί τελείως διαλύομε τό τήγμα θερμαίνοντας τό μαζύ με 50 ως 100 ml άραιό θειικό όξύ (2N) και κατεργαζόμαστε τό περιεχόμενο του χωνευτηρίου με τόν ίδιο τρόπο όπως στήν περίπτωση τής διαλυτοποίησεως των πυριτικών ένώσεων [παράγρ. 18.3(β)]. "Αν μετά τή διάλυση του τήγματος στο όξύ παρατηρηθεί λευκό ίζημα, πού όφείλεται σέ προσμίξεις πυριτικού όξεος, τό διηθούμε και στο διήθημα εκτελούμε τήν άνάλυση για τήν άνιχνευση των ιόντων (παράγρ. 16.2).

Σημείωση 1. Ή άνιχνευση του οξειδίου του άργιλίου και των ένώσεων του γίνεται με σύντηξη ελάχιστου μέρους σκόνης αυτού μαζύ με μικρή ποσότητα σόδας και σταγόνες διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου, όποτε σχηματίζεται τό κυανό του Thénard (πίνακας 16.5.5 και 16.5.6 σημ. 4).

Σημείωση 2. Αντίθετα άπό τή σύντηξη με σόδα ή σόδα και νίτρο, όπου επικρατεί τό άλκαλικό περιβάλλον (λόγω τής σόδας), ή σύντηξη με όξινο θειικό κάλιο ή πυροθειικό κάλιο δημιουργεί περιβάλλον όξινο λόγω του τριοξειδίου του θείου, SO_3 , άνυδρίτη του θειικού όξεος πού εκλύεται.



Στό όξινο αυτό περιβάλλον τό πυριτικό όξύ πού τυχόν περιέχεται ως πρόσμιξη δέν διαλύεται (άντίθετα άπό τήν άλκαλική σύντηξη), αλλά αποβάλλεται καθαρό ως λευκό ίζημα και γιαυτό τό τήγμα αυτής τής συντήξεως δέν είναι διαυγές.

1. Επίσης και τό οξείδιο του τιτανίου, TiO_2 , καθώς και τά πυρωμένα οξειδία σιδήρου, κοβαλτίου και νικελίου, τά όποια δέν διαλύονται σέ οξέα, διαλυτοποιούνται με τόν ίδιο άκριβώς τρόπο.

Σημείωση 3. Το όξειδιο του χρωμίου Cr_2O_3 , και το όρυκτο χρωμίτης, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, τά όποία άνιχνεύονται πυροχημικώς [παράγρ. 17.4(β)], διαλυτοποιούνται με σύντηξη μαζί με σόδα και νίτρο μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα (ή και νικέλιο), όποτε τό όξειδιο του χρωμίου όξειδώνεται από τό νίτρο, KNO_3 , προς χρωμικό νάτριο, Na_2CrO_4 , διαλυτό στό νερό κατά τήν αντίδραση (διαλυτοποιήσεως του χρωμίτη).



Η όλη τεχνική και διαδικασία τής συντήξεως άκολουθεί τόν τρόπο διαλυτοποιήσεως τών πυριτικών ενώσεων, με τήν παρατήρηση ότι στό τελικό διάλυμα δέν άναμένεται άνίχνευση κατιόντων χρωμίου Cr^{3+} , αλλά τών χρωμικών άνιόντων, τά όποία μετά τήν όξίνιση μετατρέπονται σε διχρωμικά άνιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Σημείωση 4. Τό διοξειδιο του κασιτέρου, SnO_2 , και τό αντίστοιχο όρυκτό, ό κασιτερίτης, διαλυτοποιούνται με σύντηξη μαζί με σόδα και θείο, όποτε σχηματίζεται διαλυτό θειοκασιτερικό νάτριο. Τό τήγμα ύφίστανται κατεργασία με θερμό νερό και κατόπιν διηθείται. Τό διήθημα τό άναλύομε για τά κατιόντα του Β' μερους, 2ης όμάδας (πίνακας 16.5.4), ενώ τό ίζημα διαλύομε σε άραιό νιτρικό όξύ και τό ύποβάλλομε σε κανονική πορεία άναλύσεως.

δ) Διαλυτοποίηση άλλων άδιάλυτων ενώσεων.

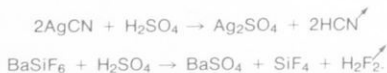
Τό θειικό βάριο, BaSO_4 , και τό αντίστοιχο όρυκτό, ή βαρυτίνη ή βαρυτίτης, διαλυτοποιείται με σύντηξη μαζί με σόδα μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα με τόν ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως οι πυριτικές ενώσεις [παράγρ. 18.3(β)]. Με μόνη διαφορά ότι μετά τήν κατεργασία του τήγματος με θερμό νερό **και πριν από τήν όξίνιση** τό προϊόν τής συντήξεως τό διηθούμε και τό μέν ίζημα τό διαλύομε χωριστά σε ύδροχλωρικό όξύ (2N), και άνιχνεύομε τά κατιόντα στό διάλυμα, τό δε διήθημα άφου τό όξίνισομε τό χρησιμοποιούμε για τήν άνίχνευση τών άνιόντων.

Οι άλογονούχες ενώσεις του άργύρου διαλυτοποιούνται με θέρμανση μαζί με άραιό θειικό όξύ όπου έχομε τοποθετήσει και ράβδο από ψευδάργυρο, όποτε και άνάγονται προς μεταλλικό άργυρο κατά τήν αντίδραση:



Άφου άφαιρέσομε τή ράβδο που δέν διαλύθηκε διηθούμε τό προϊόν και στό διήθημα άνιχνεύομε τά άνιόντα, ενώ τό ίζημα τό διαλύομε σε νιτρικό όξύ άραιό (2N) και στό διάλυμα που δημιουργείται άνιχνεύομε τά κατιόντα εκτός από τόν ψευδάργυρο που προσθέσαμε.

Οι κυανοϋχι ενώσεις που δέν διαλύονται στα όξέα καθώς και οι φθοριοπυριτικές² διαλυτοποιούνται σε άπαγωγό που λειτουργεί καλά θερμαίνοντάς τες μαζί με πυκνό θειικό όξύ (ε.β. 1.84) μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα. "Ετσι διασπώνται οι άδιάλυτες ενώσεις και σχηματίζονται άφ' ενός μέν θειικά άλατα, άφ' έτέρου δε εκλύονται τά αντίστοιχα όξέα και ενώσεις πηθικές, οι όποιες με τή θέρμανση άπομακρύνονται, όπως φαίνεται από τις έξης αντίδράσεις:



1. Με τόν ίδιο τρόπο διαλυτοποιούνται και οι λοιπές άδιάλυτες θειικές ενώσεις.
2. Με τόν ίδιο τρόπο διαλυτοποιούνται και οι φθοριούχες ενώσεις, παρόλο ότι διαλύονται σε όξέα, γιατί έτσι εκδιώκεται από τό διάλυμα τό ύδροφθόριο, τό όποιο ως γνωστό προσβάλλει τό γυαλί τών χημικών όργάνων (παράγρ. 2.2)

Τό αδιάλυτο θειικό βάριο, πού σχηματίζεται στην τελευταία περίπτωση, διαλυτοποιείται όπως περιγράφεται στην παράγραφο 18.3(δ).

Τέλος τό άνθρακοπυρίτιο, SiC, καί οί λοιπές πυριτιούχες ενώσεις όρισμένων μετάλλων διαλυτοποιούνται μέ σύντηξη μαζί μέ ύδροξειδίο του καλίου ή νατρίου σέ χωνευτήριο από άργυρο, όποτε σχηματίζονται ενώσεις διαλυτές στό νερό κατά την αντίδραση:



18.4 Διαλυτοποίηση μετάλλων καί κραμάτων.

Κατά κανόνα, ή διαλυτοποίηση τών μετάλλων καί τών κραμάτων επιτυγχάνεται μέ την επίδραση όξέων.

Παρακάτω αναφέρεται χωριστά ή επίδραση καθενός από τά κυριότερα όξέα στά μέταλλα καί κράματα.

α) 'Επίδραση όξέων στά μέταλλα.

1. 'Υδροχλωρικού όξέος:

'Επειδή τό ύδροχλωρικό όξύ δρᾷ στά μέταλλα μέ τά κατιόντα ύδρογόνου, H⁺, τά όποία περιέχει, διαλύει όλα τά μέταλλα, τά όποία βρίσκονται πρὸς τά άριστερά του ύδρογόνου στην ηλεκτροχημική σειρά τών κατιόντων (πίνακας 18.4.1) ένῶ συγχρόνως έκλύεται ύδρογόνο καί σχηματίζονται αντίστοιχα χλωριούχα άλατα. 'Αντιθέτως, δέν διαλύει τά μέταλλα πού βρίσκονται πρὸς τά δεξιά του ύδρογόνου. 'Επειδή κατά τή διάλυση έκλύεται ύδρογόνο «έν τῷ γεννάσθαι» σῶμα κατεξοχή άναγωγικό, τά μεταλλοκατιόντα, τά όποία σχηματίζονται κατ' αὐτή ἔχουν τή μικρότερη δυνατή όξειδωτική βαθμίδα (σθένος).



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 όξέος:

Τό όξύ αυτό, όταν είναι άραιό, δρᾷ στά μέταλλα μέ τά κατιόντα του ύδρογόνου καί έπομένως συμπεριφέρεται όπως τό ύδροχλωρικό όξύ (βλ. παραπάνω): εκτός βέβαια από την επίδρασή του στό μόλυβδο, ό όποιος δέν διαλύεται, γιατί ό θειικός μόλυβδος πού σχηματίζεται στην επιφάνεια, επειδή είναι αδιάλυτος, προστατεύει τό μέταλλο από μεγαλύτερη προσβολή από τό όξύ. "Όταν όμως είναι πυκνό διαλύει μέ βρασμό άκόμη καί τό χαλκό, τόν άργυρο, τόν ύδράργυρο, καί τό αντιμόνιο ένῶ συγχρόνως έκλύεται διοξειδίο του θείου SO₂. Αυτό εξηγείται, γιατί στην περίπτωση αὐτή όξειδώνει στην άρχή τά μέταλλα καί τά όξειδιά τους πού σχηματίζονται ένδιαμέσως, αντίθετα από τά ίδια τά μέταλλα, διαλύονται στην περίσσεια του όξέος

καί σχηματίζουν θειικά άλατα, όπως π.χ.



Παρατήρηση ένδιαφέρουσα γιά τήν ποσοτική άνάλυση κραμάτων: ό κασσίτερος διαλυόμενος στό πυκνό θεικό όξύ έν θερμώ σχηματίζει $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, καί τό άντιμόνιο μέ τίς ίδιες συνθήκες $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$. Επίσης ό μόλυβδος διαλύεται μέ τίς ίδιες συνθήκες καί σχηματίζει όξινο θεικό άλας $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, τό όποίο μέ άραίωση σχηματίζει άδιάλυτο λευκό ίζημα άπό PbSO_4 .

3. Νιτρικού όξέος:

Τό όξύ αυτό, τό όποίο είναι έντονο όξειδωτικό σώμα, προσβάλλει όλα τά μέταλλα, πλήν τών εύγενών καί σχηματίζει άντίστοιχα νιτρικά άλατα, έκτός άπό τόν κασίτερο, άντιμόνιο, καί άρσενικό. τά όποία όταν όξειδωθούν σχηματίζουν άντίστοιχα άδιάλυτο λευκό μετακασιτεरिकό όξύ, H_2SnO_3 , άδιάλυτο λευκό μεταάντιμονικό όξύ, HSbO_3 , καί διαλυτό άρσενικό όξύ, H_3AsO_4 . 'Η επίδραση του νιτρικού όξέος στά μέταλλα συνοδεύεται συνήθως μέ έκλυση νιτρωδών άτμών (NO ή NO_2).

Σημείωση. Όρισμένα μέταλλα, όπως τό χρώμιο, ο σίδηρος καί τό άργίλιο, όταν είναι καθαρά, δέν προσβάλλονται άπό τό πυκνό νιτρικό όξύ, γιατί καθίστανται παθητικά (βλ. Χημεία).

β) Προδοκιμασία καί διαλυτοποίηση μετάλλων καί κραμάτων.

'Η προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως τών μετάλλων καί τών κραμάτων γίνεται, κατά τό γενικό τρόπο [παράγρ. 18.1(β)], μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα: φυσικά παραλείπομε τήν προδοκιμασία διαλυτοποιήσεως σέ νερό. Συνηθέστερα όμως χρησιμοποιείται ως διαλυτικό μέσο τό νιτρικό όξύ καί ίδιως τό πυκνό, γιατί, όπως αναφέραμε, προσβάλλει καί διαλύει όλα σχεδόν τά μέταλλα. "Αν όμως, ή διαλυτοποίηση δέν έπιτευχθεί πλήρως, ή έργασία γίνεται ως έξης:

"Αν κατά τήν επίδραση πυκνού νιτρικού όξέος άπομείνει άδιάλυτο ύπόλειμμα, τότε θά συμβαίνει ένα άπό τά έξής δύο:

α) "Αν έχει **μεταλλική ύφή**, μπορεί νά αποτελείται άπό χρυσό, Au, λευκόχρυσο (πλατίνα), Pt, ή καί βόριο, B. 'Απ' αυτά ό χρυσός καί ή πλατίνα διαλύονται σέ βασιλικό νερό ένώ τό βόριο, τό όποίο είναι άδιάλυτο σ' αυτό, διαλυτοποιείται μέ σύντηξη μαζί μέ ύδροξειδιο του νατρίου.

β) "**Αν άποτελείται άπό λευκό ίζημα**, μπορεί αυτό νά όφείλεται σέ μετακασιτεरिकό ή μεταάντιμονικό όξύ (ή καί στά δύο), τά όποία είναι προϊόντα τής επίδράσεως του πυκνού νιτρικού όξέος σέ κασσίτερο ή άντιμόνιο άντίστοιχα. Τότε τό λευκό ίζημα διαλυτοποιείται μέ σύντηξη μαζί μέ σόδα καί θείο [παράγρ. 18.3(γ), σημ. 4].

Κατά τήν άνάλυση κραμάτων καί ίδιως χαλύβων πρeπει νά λαμβάνομε ύπόψη ότι έκτός άπό τά μέταλλα ύπεισέρχονται ως συστατικά τών κραμάτων, σέ μικρά ή πολύ μικρά ποσοστά, καί όρισμένα στερεά άμέταλλα στοιχεία, όπως ό άνθρακας C, τό πυρίτιο, Si, ό φωσφόρος, P, καί τό θείο S.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΝΑΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Ἡ ποσοτική ἀνάλυση περιλαμβάνει τούς τρόπους, μέ τούς ὁποίους μπορούμε νά καθορίσουμε τήν περιεκτικότητα τῶν συστατικῶν ἑνός ὕλικου.

Ἐπὶ τῶν πολλῶν μεθόδων γιά τόν ποσοτικό προσδιορισμό κάθε συστατικοῦ, ἡ ἐπιλογή ὅμως τῆς κατάλληλης γιά κάθε περίπτωση ἐξαρτᾶται ἀπό πολλούς σχετικὰ παράγοντες. Τέτοιοι παράγοντες εἶναι: ἡ περιεκτικότητα τοῦ ὕλικου ὡς πρὸς τό συστατικό πού θέλομε νά προσδιορίσουμε (δηλαδή ἂν τό συστατικό αὐτό βρίσκεται σέ μεγάλη ἢ μικρή ἀναλογία σέ ἓνα ὕλικό ἢ ἀκόμη καί σέ ἐλάχιστο ποσοστό)· ἡ χημική σύσταση τοῦ ὑπόλοιπου μέρους τοῦ ὕλικου· ἡ ἀκρίβεια τῆς μεθόδου· ὁ χρόνος πού χρειάζομαστε γιά κάθε μέθοδο· τὰ ὄργανα καί οἱ συσκευές πού διαθέτομε κλπ.

Ἡ περιεκτικότητα τῶν διαφόρων συστατικῶν κατά τίς χημικές ἀναλύσεις ἐκφράζεται συνήθως ἐπὶ τοῖς ἑκατό (%) κατά βάρους τοῦ ἐξεταζόμενου ὕλικου. Ὄταν ἡ περιεκτικότητα εἶναι πολύ μικρότερη ἀπό 1% τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται ἐπὶ τοῖς χιλίοις (‰) καί ὅταν εἶναι ἀκόμη μικρότερη, σέ μέρη ἀνά ἑκατομμύριο, τὰ ὁποῖα συμβολίζονται μέ τό p.p.m. (parts per million). Π.χ. περιεκτικότητα 35 p.p.m. ἑνός συστατικοῦ σημαίνει ὅτι σέ ἓνα ἑκατομμύριο μερῶν βάρους (π.χ. g) τοῦ ὕλικου περιέχονται 35 g τοῦ συστατικοῦ. Στά διαλύματα, καί ἰδίως τὰ ἀραιά, ἡ περιεκτικότητα ἐκφράζεται συνήθως σέ βάρους περιεχομένου συστατικοῦ κατ' ὄγκο διαλύματος, δηλαδή g, ἀνά λίτρο ἢ καί mg ἀνά λίτρο (παράγρ. 9.1).

Τὰ συστατικά πού προσδιορίζονται ἀπό τή χημική ἀνάλυση στά ἀποτελέσματα ἐκφράζονται:

α) Ὡς πλήρεις ἐνώσεις ἢ στοιχεῖα, ἂν περιέχονται μέ τή μορφή αὐτή στό ἐξεταζόμενο ὕλικό, π.χ. σέ διάλυμα ζαχάρου τό ἀποτέλεσμα ἐκφράζεται σέ ζάχαρο %, ἐνῶ στήν περίπτωση κρυσταλλῶν ἐκφράζεται μέ τὰ περιεχόμενα στοιχεῖα· π.χ. τοῦ ὀρεῖχαλκου ἐκφράζεται σέ χαλκό, Cu % καί ψευδάργυρο Zn %.

β) Ὡς στοιχεῖα, ὅταν πρόκειται γιά ἐνώσεις μετάλλων καί ἀμετάλλων, π.χ. στό γαληνίτη, ὀρυκτό μέ βάση τό θειοῦχο μόλυβδο, PbS, ἐκφράζεται σέ Pb % καί S %.

γ) Ὡς ὀξειδία μετάλλων καί ὀξειδία ἀμετάλλων, ὅταν πρόκειται γιά ἐνώσεις (ἀλάτων) ὀξυγονούχων, π.χ. στό δολομίτη, ὀρυκτό μέ βάση τό ἀνθρακικό ἀσβέστιο καί ἀνθρακικό μαγνησιο $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται σέ ὀξειδιο τοῦ ἀσβεστίου CaO % ὀξειδιο τοῦ μαγνησίου MgO % καί διοξειδιο τοῦ ἀνθρακα, CO₂ %.

Ἡ ἀκρίβεια τῶν προσδιορισμῶν, ἡ ὁποία ἐπιτυγχάνεται κατά τίς ποσοτικές ἀναλύσεις, δέν εἶναι πάντοτε ἡ ἴδια γιά ὅλα τὰ συστατικά· ἐπίσης εἶναι διαφορετική

άκομη και για τὸ ἴδιο συστατικό, ὅταν ὁ προσδιορισμὸς γίνεται μὲ διαφορετικὲς μεθόδους. Ἡ ἀκρίβεια τῶν προσδιορισμῶν γενικῶς ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὴν περιεκτικότητα τῶν συστατικῶν καὶ ἀπὸ τὶς μεθόδους ποὺ χρησιμοποιοῦνται. Συνήθως, χωρὶς αὐτὸ νὰ εἶναι ἀπόλυτο, μέθοδοι ποὺ ὑστεροῦν σὲ ταχύτητα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ἀκρίβεια προσδιορισμοῦ ἀπὸ ἄλλες μεθόδους πιὸ γρήγορες. Πρέπει νὰ σημειωθεῖ ὅτι τὸ σφάλμα ἑνὸς προσδιορισμοῦ, δηλαδὴ ἡ ἀπόκλιση τῆς προσδιοριζόμενης περιεκτικότητας ἀπὸ τὴ σωστὴ τιμὴ τῆς ὀφείλεται σὲ αἷτια ποὺ προέρχονται ἀπὸ δύο πηγές. Ἡ μία πηγὴ σφαλμάτων εἶναι ἀναπόφευκτη γιατί ἐξαρτᾶται ἀπὸ συνθήκες ποὺ δὲν μποροῦμε νὰ ρυθμίσομε, ὅπως εἶναι ἡ ἔστω καὶ ἐλάχιστη διαλυτότητα τῶν ἰζημάτων, ἡ ἀκρίβεια ζυγίσσεως τῶν σωμάτων, καθὼς ἐπίσης ἡ ἀκρίβεια μὲ τὴν ὁποία γίνεται ὁ καθορισμὸς τοῦ ὄγκου τῶν διαλυμάτων καὶ διάφορα ἄλλα ἀνάλογα αἷτια. Ἡ ἄλλη πηγὴ σφαλμάτων ὀφείλεται σὲ αἷτια, τὰ ὁποῖα ἀφοροῦν αὐτὸν ποὺ ἐκτελεῖ τὴ χημικὴ ἀνάλυση, χωρὶς νὰ περιλαμβάνομε ὅσα ὀφείλονται σὲ κακὴ ἐκτέλεση τῆς ἀναλύσεως. Ἔτσι π.χ. δύο διάφορα πρόσωπα εἶναι δυνατόν νὰ θεωρήσουν διαφορετικὸ τὸ τέλος μιᾶς μετρήσεως, ἡ ὁποία ἀναγνωρίζεται ἀπὸ τὴ μεταβολὴ τοῦ χρώματος ἑνὸς διαλύματος, γιατί ἡ μεταβολὴ αὐτὴ τοῦ χρώματος εἶναι δυνατόν νὰ ἐμφανίζεται διαφορετικὴ σὲ κάθε παρατηρητὴ. Πάντως τὰ σφάλματα τῆς δευτέρας πηγῆς εἶναι δυνατόν νὰ περιορισθοῦν στὸ ἐλάχιστο μὲ τοὺς κατάλληλους κάθε φορὰ τρόπους.

Ἡ ἀκρίβεια ἑνὸς προσδιορισμοῦ καθορίζεται ἀπὸ τὸ σφάλμα τοῦ προσδιορισμοῦ, τὸ ὁποῖο ἐκφράζεται μὲ τὴν ἀπόκλιση τοῦ ἀποτελέσματος τῆς ἀναλύσεως ἀπὸ τὴν πραγματικὴ περιεκτικότητα τοῦ συστατικοῦ. Ἔτσι, ἂν ἡ πραγματικὴ περιεκτικότητα ἑνὸς συστατικοῦ εἶναι α %, ἐνῶ ἀπὸ τὴν ἀνάλυση βρεθεῖ β %, ἡ διαφορά $(\alpha - \beta)$ % δείχνει τὸ **ἀπόλυτο σφάλμα** τοῦ προσδιορισμοῦ. Μερικὲς φορές ἀναφέρεται καὶ τὸ **σχετικὸ σφάλμα**, τὸ ὁποῖο εἶναι **ὑπολογισμένο σὲ 100 μέρη τοῦ προσδιοριζόμενου συστατικοῦ**,

$$\text{δηλαδὴ ἰσοῦται μὲ } \frac{(\alpha - \beta)}{\alpha} \cdot 100.$$

Ἔτσι ἂν ἡ πραγματικὴ περιεκτικότητα ἑνὸς συστατικοῦ εἶναι 10 % καὶ βρεθεῖ ἀπὸ τὴ μέτρηση ὅτι εἶναι 9,80 %, τὸ ἀπόλυτο σφάλμα τῆς μετρήσεως εἶναι $10,00 - 9,80 = 0,20$ % καὶ τὸ σχετικὸ σφάλμα

$$\frac{10,00 - 9,80}{10,00} \times 100 = 2 \text{ \%}.$$

Αὐτὸ σημαίνει ὅτι σὲ κάθε 100 μέρη βάρους τοῦ προσδιοριζόμενου συστατικοῦ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ γίνεται μὲ σφάλμα 2 μερῶν βάρους.

Ἡ εὕρεση τοῦ σφάλματος μιᾶς μεθόδου προσδιορισμοῦ γίνεται μὲ τὴν ἐπανάληψη πολλὰς φορές τῆς ἀναλύσεως μὲ τὴν ἴδια μέθοδο καὶ σύγκριση τῶν ἀποτελεσμάτων πρὸς τὴν πραγματικὴ τιμὴ τῆς περιεκτικότητας. Ἔτσι μὲ τὴ σύγκριση αὐτὴ καθορίζεται ἡ μέγιστη δυνατὴ διακρίμανση ἀπὸ τὴν πραγματικὴ τιμὴ. Ἄν ἡ διακρίμανση αὐτὴ εἶναι πάνω ἀπὸ τὴν πραγματικὴ τιμὴ παριστάνεται ὡς θετικὴ καὶ συμβολίζεται μὲ τὸ + (σύν), ἂν ὅμως εἶναι κατώτερη παριστάνεται ὡς ἀρνητικὴ καὶ συμβολίζεται μὲ τὸ — (πλὴν). Π.χ. ἀπόλυτο σφάλμα $\pm 0,15$ % σημαίνει ὅτι οἱ προσδιοριζόμενες τιμές μπορεῖ νὰ εἶναι τὸ πολὺ ἀνώτερες ἢ κατώτερες ἀπὸ τὴν ἀπόλυτη τιμὴ τῆς πραγματικῆς περιεκτικότητας κατὰ 0,15 %.

Ἄνάλογα μὲ τὸ βασικὸ τρόπο, μὲ τὸν ὁποῖο προσδιορίζονται τὰ συστατικὰ ἑνὸς σώματος μὲ τὴν ποσοτικὴ ἀνάλυση, διακρίνομε τὶς μεθόδους κυρίως στὶς ἐξῆς

μεγάλες κατηγορίες:

1) Στούς σταθμικούς προσδιορισμούς.

2) Στούς όγκομετρικούς προσδιορισμούς.

3) Σέ προσδιορισμούς της χημικής συστάσεως πού βασίζονται σέ φυσικές μεθόδους.

Τά αντιδραστήρια πού χρησιμοποιούνται γιά τίς ποσοτικές αναλύσεις πρέπει νά είναι άπολύτως καθαρά.

Στό εμπόριο υπάρχουν τριών κατηγοριών αντιδραστήρια άπό άπόψεως καθαρότητας:

1) Τά άπλως καθαρά, τά όποία είναι καί τά φθηνότερα.

2) Τά φαρμακευτικώς καθαρά, καθαρότερα άπό τά προηγούμενα, γιατί ή περιεκτικότητά τους σέ προσμείξεις δέν πρέπει νά υπερβαίνει όρισμένα όρια, τά όποία καθορίζει ή χρήση τους γιά φαρμακευτικούς σκοπούς.

3) Τά αντιδραστήρια γιά αναλύσεις, τά όποία είναι καί τά καθαρότερα καί ακριβότερα άπό όλα καί **είναι κατάλληλα γιά τίς ποσοτικές αναλύσεις.**

Κάθε φιάλη τών αντιδραστηρίων αύτών φέρει τά διακριτικά «p.a.», άρχικά τών λέξεων, ή όλόκληρες τίς λέξεις Pro Analysis, ή καί «AR», άρχικά τών λέξεων Analytical Reagent, άκόμη δέ καί πλήρη πίνακα τής ποσοτικής περιεκτικότητας όλων τών προσμείξεων του αντιδραστηρίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ

ΣΤΑΘΜΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

20.1 Γενικά.

Στους σταθμικούς προσδιορισμούς κατατάσσονται οι μέθοδοι ανάλυσεως, στίς όποιες τά συστατικά τών εξεταζομένων σωμάτων προσδιορίζονται στο τελικό στάδιο τής ανάλυσεως με ζύγισμα.

Σέ γενικές γραμμές σέ ένα σταθμικό προσδιορισμό γίνονται οι έξης διεργασίες: καταβύθιση ενός συστατικού από ένα διάλυμα με τή μορφή αδιάλυτου ιζήματος· απομάκρυνση του ιζήματος από τά υπόλοιπα ιόντα του διαλύματος με διήθηση· μετατροπή του ιζήματος σέ σταθερή ένωση, άν δέν είναι, και τέλος τό ζύγισμα αυτής. Από τή χημική σύσταση τής ένωσης πού ζυγίζομε και από τό βάρος τής υπολογίζομε τό προσδιοριζόμενο συστατικό. Έπίσης σταθμικοί είναι και μερικοί άλλοι προσδιορισμοί πού βασίζονται μόνο σέ μεταβολή του βάρους τών υλικών, μετά από όρισμένες κατεργασίες, όπως π.χ. είναι ή ξήρανση, ή πύρωση κ.ά.

Γιαυτό πρίν εφαρμόσομε τίς διεργασίες αυτές για να αναλύσομε ένα υλικό στερεό, πρέπει πρώτα να τό διαλύσομε. Η διάλυση γίνεται με τά ίδια μέσα όπως και στην ποιοτική ανάλυση (παράγρ. 18.1 και 18.2), παίρνοντας όμως όλες τίς απαραίτητες προφυλάξεις για να αποφύγομε σφάλματα από απώλειες ή και από άτελή διαλυτοποίηση.

Για να χρησιμοποιήσομε ένα αντιδραστήριο για τήν καταβύθιση ενός συστατικού πρέπει να είμεθα βέβαιοι ότι με τό αντιδραστήριο αυτό κανένα άλλο από τά συστατικά του διαλύματος δέν καταβυθίζεται. Έπομένως για να διαλέξομε τήν κατάλληλη μέθοδο τόσο στους σταθμικούς προσδιορισμούς όσο και γενικότερα σέ όλες τίς ποσοτικές αναλύσεις είναι **άναγκαίο να γνωρίζομε τήν άκριβή ποιοτική σύσταση του εξεταζόμενου υλικού**· βάσει τής συστάσεως καθορίζομε τόν τρόπο τής προετοιμασίας του διαλύματος για τήν καταβύθιση και τόν προσδιορισμό του συστατικού. Π.χ. απομακρύνομε όρισμένα συστατικά, τά όποια παρεμποδίζουν τήν καταβύθιση του συστατικού ή καταβυθίζονται μαζί του.

“Όστε πρίν από τήν ποσοτική ανάλυση ενός υλικού πρέπει να προηγηθεί άπαραιτήτως ή ποιοτική ανάλυσή του. Έπειδή όμως τά περισσότερα από τά συνήθη υλικά έχουν γνωστή ποιοτική σύσταση, ενώ διαφέρει ή περιεκτικότητά τους, ό τρόπος του ποσοτικού προσδιορισμού τών συστατικών τους περιγράφεται στα διάφορα βιβλία χημικής ανάλυσεως, με σχετικές λεπτομέρειες, όπως π.χ. για τή χημική ανάλυση τσιμέντου, διαφόρων κραμάτων, μεταλλευμάτων, λιπασμάτων, τροφίμων, καυσίμων, λιπαντικών κ.ά.

Στό βιβλίο αυτό θά περιγράψομε από τούς σταθμικούς προσδιορισμούς και από τίς υπόλοιπες μεθόδους προσδιορισμού λεπτομερώς χαρακτηριστικά παραδείγματα. Τά παραδείγματα θά είναι τέτοια ώστε νά καλύπτουν όλους τούς χειρισμούς, τούς όποιους είναι δυνατόν νά συναντήσει κανείς κατά τήν εφαρμογή τών μεθόδων τής ποσοτικής ανάλυσεως. Στήν περίπτωση τών σταθμικών προσδιορισμών θά εξετάσομε πρώτα τούς πιό εύκολους από τήν άποψη χειρισμών, όπως είναι ο προσδιορισμός τής ύγρασίας ενός υλικού ή και ο προσδιορισμός ορισμένων ιόντων σε καθαρά διαλύματά τους. "Ετσι μέ τήν εκμάθηση και εξάσκηση στούς χειρισμούς αυτούς μπορεί ο άσκούμενος νά εφαρμόσει οποιαδήποτε μέθοδο ανάλυσεως υλικού πού αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία στο τέλος του βιβλίου.

20.2 Σταθμικοί προσδιορισμοί πού βασίζονται σε διαφορά βάρους.

Γιά τή σωστή εκτέλεση τών προσδιορισμών αυτών πρέπει ο άσκούμενος νά έχει ύπ' όψη του όλα όσα αναφέρονται λεπτομερώς στα προηγούμενα Κεφάλαια, γιά τό ζύγισμα και τούς αναλυτικούς ζυγούς (Κεφάλ. 5), γιά τή ξήρανση (Κεφαλ. 8), τή θέρμανση, πύρωση (Κεφάλ. 6). Ειδικότερα στήν ποσοτική ανάλυση, όπου αναφέρεται ότι ένα σώμα ζυγίζεται άκριβώς σημαίνει ότι ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό μέ άκρίβεια $\pm 0,0001$ g.

α) Προσδιορισμός ύγρασίας στερεών υλικών.

Άρχή: Όρισμένο βάρος στερεού υλικού τό ξηραίνομε σε 105° C έως 110° C και προσδιορίζομε τήν ελάττωση του βάρους του κατά τήν ξήρανση, ή οποία όφείλεται στήν εξάτμιση τής ύγρασίας (παράγρ. 8.1) του υλικού (μέ τήν προϋπόθεση ότι μέ τή θέρμανση τό υλικό, πλήν τής ξηράνεως, δέν παθαίνει καμιά άλλη αλλοίωση).

Έκτέλεση: Ξηραίνομε ένα φιαλίδιο ζυγίσεως (σχ. 2.1β) τοποθετώντας το άνοικτό επί 1 ώρα περίπου μέσα σε πυριατήριο σε θερμοκρασία 105° C έως 110° C, και ύστερα τό αφήνομε σ' ένα ξηραντήρα νά ψυχθεί. Κατόπιν ζυγίζομε τό φιαλίδιο στόν αναλυτικό ζυγό έπακριβώς, στήν άρχή άδειο και ύστερα άφού τοποθετήσομε σ' αυτό 1 έως 5 g του υλικού. Από τή διαφορά τών δύο ζυγισμένων βρίσκομε τό άκριβές βάρος του υλικού έστω δέ α g. Κατόπιν τοποθετοϋμε τό φιαλίδιο άνοικτό πάλι, μέσα στο πυριατήριο σε θερμοκρασία 105° C έως 110° C, όπου τό αφήνομε, μέχρι νά εξατμισθεί τελείως ή ύγρασία του υλικού. Μετά τήν ξήρανση μεταφέρομε τό φιαλίδιο από τό πυριατήριο στόν ξηραντήρα, τό πωματίζομε και μετά τήν ψύξη τό ξαναζυγίζομε. Η διαφορά του βάρους του φιαλιδίου ζυγίσεως μαζί μέ τό υλικό μετά τήν ξήρανση από τό βάρος του φιαλιδίου μαζί μέ τό υλικό πριν από τήν ξήρανση (άφού τήν εκφράσομε επί τοίς εκατό του άρχικού υλικού) είναι ή ζητούμενη % ύγρασία αυτού, δηλαδή: αν τό βάρος του φιαλιδίου μαζί μέ τό υλικό πριν από τήν ξήρανση είναι β g και μετά τήν ξήρανση είναι γ g, τότε:

$$\text{Ύγρασία υλικού} = \frac{\beta - \gamma}{\alpha} \cdot 100\%.$$

Σημείωση 1. "Αν αφήσουμε το υλικό στο πυριατήριο επί 2 ώρες σε 105°C έως 110°C είναι συνήθως αρκετό για να ξηραθεί έντελως. Για υλικά όμως, από τα οποία δύσκολα εξατμίζεται η υγρασία, η ξήρανση στο πυριατήριο, ή 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 απώλειας με πύρωση¹ στερεών υλικών.

Άρχη: Ορισμένο βάρος από το εξεταζόμενο υλικό, το ξηραίνουμε πρώτα σε 105°C έως 110°C για να άπομακρυνθεί η υγρασία (γιατί διαφορετικά στην απώλεια που θα βρούμε με την πύρωση θα περιλαμβάνεται και η υγρασία). Κατόπιν το θερμαίνουμε στην αρχή σιγανά, στη συνέχεια το πυρώνουμε σε καμίνι (περίπου 1100°C), και προσδιορίζουμε την ελάττωση του βάρους του κατά την πύρωση.

Έκτέλεση: Πυρώνουμε πρώτα σε καυστήρα Teclu (σχ. 6.2γ) ένα χωνευτήριο πορσελάνης και όταν ψυχθεί το ζυγίζουμε ακριβώς. Κατόπιν βάζουμε μέσα 0,5 έως 1 g (έστω α g) από το υλικό που θέλουμε να εξετάσουμε και το ζυγίζουμε έπακριβώς. Το υλικό αυτό το έχουμε ξηράνει προηγουμένως μέσα σε πυριατήριο σε 105°C έως 110°C . Θερμαίνουμε το χωνευτήριο στην αρχή σιγανά με μικρή όξειδωτική φλόγα Bunsen την οποία όμως μεγαλώνουμε 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 έχουμε απώλειες από τα τυχόν τινάγματα του υλικού. Αφού το αφήσουμε 10' έως 15' σε πλήρη όξειδωτική φλόγα μεταφέρουμε το χωνευτήριο σε καμίνι ηλεκτρικό, όπου το αφήνουμε σε θερμοκρασία περίπου 1050°C έως 1100°C $\frac{1}{2}$ τουλάχιστο ώρα. Το μεταφέρουμε κατόπιν σε ξηραντήρα, το αφήνουμε να ψυχθεί και μετά το ζυγίζουμε.

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:

$$\text{απώλεια του υλικού με την πύρωση} = \frac{\beta - \gamma}{\alpha} \cdot 100\%.$$

Σημείωση 1. Έπειδή η ανάπτυξη της μέγιστης θερμοκρασίας στα ηλεκτρικά καμίνια απαιτεί περίπου $\frac{3}{4}$ της ώρας, και κατά το διάστημα αυτό η θερμοκρασία τους ανέρχεται πολύ ομαλά και άργα, είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η απώλεια αν τοποθετήσουμε το χωνευτήριο μαζί με το υλικό που ξηράναμε χωρίς προθέρμανση σε ψυχρό ηλεκτρικό καμίνι, το οποίο κατόπιν το

1. Οι αλλοιώσεις των φωμάτων κατά την πύρωση έχουν περιγραφεί λεπτομερώς στην παράγραφο 6.5.

συνδέομε με τό ηλεκτρικό ρεύμα. Βεβαίως παραμένει τότε τό χωνευτήριο μέσα στο καμίνι τουλάχιστον επί $\frac{3}{4} + \frac{1}{2} = 1\frac{1}{4}$ ώρα.

Σημείωση 2. Ύλικά, πού δύσκολα τά επηρεάζει ή θερμοκρασία κατά τήν πύρωση πρέπει νά πυρώνονται καί νά ζυγίζονται μετά τήν ψύξη επανειλημμένα μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος [παράγρ. 20.2(α), σση. 1].

Σημείωση 3. Μέ ανάλογο τρόπο, όχι όμως μέ πύρωση, αλλά μέ θέρμανση σέ χαμηλότερη θερμοκρασία προσδιορίζομε καί τό κρυσταλλικό νερό ενύδρων ενώσεων. Ή κατάλληλη θερμοκρασία είναι καθορισμένη γιά κάθε σώμα ανάλογα μέ τό σημείο, στο όποιο διασπάται ή ενυδρη ένωση, καί εξαρτίζεται τό κρυσταλλικό νερό.

20.3 Σταθμικοί προσδιορισμοί μέ καταβύθιση.

α) Γενικές άρχές.

Όπως άναφέραμε (παράγρ. 10.1) μέ τόν τρόπο αυτό μπορούμε νά άποχωρίσομε από ένα διάλυμα ένα ίόν καταβυθίζοντάς το σάν άδιάλυτη ένωση. Αυτό τό επιτυγχάνομε προσθέτοντας σέ μικρή περίσσεια τό κατάλληλο σέ κάθε περίπτωση αντιδραστήριο.

Τό ίζημα πού σχηματίζεται τό διηθούμε, τό πλένομε καί συνήθως τό πυρώνομε όποτε μεταβάλλεται, άν δέν έχει γίνει ήδη κατά τήν καταβύθιση, σέ σταθερή ένωση, ή όποία τέλος ζυγίζεται.

Πρέπει νά σημειωθεί ότι συνήθης είναι ή περίπτωση προσδιορισμού μίγματος ίόντων στο διάλυμα. Τότε άφοϋ διηθήσομε τό ίζημα ενός ίόντος πού έχει καταβυθισθεί μέ τόν παραπάνω τρόπο, καταβυθίζομε στο διήθημα πού δημιουργήθηκε καί άλλο ίόν μέ άλλο αντιδραστήριο. Μετά τή διήθηση καί του νέου ίζήματος, καταβυθίζομε στο νέο διήθημα άλλο ίόν μέ αντιδραστήριο κ.ο.κ.

Τό διάλυμα στο όποιο γίνεται κάθε καταβύθιση, πρέπει νά έχει τό κατάλληλο γιά τήν κάθε περίπτωση περιβάλλον, όσο άφορα τήν όξύτητα ή καί τήν παρουσία όρισμένων αντιδραστηρίων.

Συνήθως τό περιβάλλον αυτό είναι όξινο, ελαφρά συνήθως, τό όποιο δημιουργούμε προσθέτοντας ύδροχλωρικό όξύ. Μερικές φορές άπαιτείται πολύ όξινο περιβάλλον ή άπλώς όξινο πού νά όφείλεται σέ όρισμένο όξύ, όπως π.χ. σέ όξικό όξύ.

Ή συγκέντρωση στο διάλυμα του ίόντος πού θέλομε νά καταβυθίσομε δέν πρέπει νά ύπερβαίνει όρισμένα όρια, γιατί τότε ή τελεία (ποσοτική) πλύση μεγάλου όγκου ίζήματος γίνεται άδύνατη καί δυσχεραίνονται καί οι άλλες διεργασίες.

Έτσι τό βάρος των κρυσταλλικών ίζημάτων δέν πρέπει συνήθως νά ύπερβαίνει τά 0,2 έως 0,3 g, ενώ των κολλοειδών δέν πρέπει νά ύπερβαίνει τό 0,1 g.

Στά σχετικά βιβλία¹ δίνονται λεπτομερείς όδηγίες γιά κάθε περίπτωση όσο άφορα καί τό περιβάλλον πού είναι κάθε φορά κατάλληλο καί τους άλλους παράγοντες τής καταβύθισεως (συγκέντρωση του ίόντος, 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 όρισμένα παραδείγματα (παράγρ. 20.4).

Τελικά από τή σταθερή ένωση πού ζυγίζομε ύπολογίζομε τό συστατικό πού θέλομε νά προσδιορίσομε. "Έτσι εάν στό μοριόγραμμα Μ τής ένώσεως περιέχονται Β g από τό προσδιοριζόμενο συστατικό, κάθε g τής ένώσεως περιέχει $B/M = a$ g τού συστατικού. Δηλαδή αν πολλαπλασιάσομε τό συντελεστή α επί τό καθαρό βάρος τής ένώσεως παίρνομε τό βάρος σέ g τού συστατικού πού περιέχεται στην ένωση πού ζυγίσαμε. Τό βάρος αυτό τελικά τό άνάγομε επί τοίς εκατό βάσει τού βάρους τού ύλικού πού άναλύσαμε.

Παράδειγμα. "Έστω ότι πρέπει νά προσδιορίσομε τό σίδηρο σέ μία ένωση του. "Όταν διαλύσομε 0,5054 g αύτής τής ένώσεως σέ ύδροχλωρικό όξύ σχηματίζεται διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου $FeCl_3$, στό όποίο τά κατιόντα σιδήρου, Fe^{3+} , καταβυθίζονται μέ άμμωνία ώς καστανόχρωμο ίζημα από ύδροξειδιο τού σιδήρου, $Fe(OH)_3$.

Τό ίζημα αυτό τό διηθούμε, τό πυρώνομε καί τελικά τό ζυγίζομε μέ τή μορφή τής σταθερής ένώσεως Fe_2O_3 , καί έστω ότι βρήκαμε πώς ζυγίζει 0,0542 g. 'Έπειδή στό μοριόγραμμα τού Fe_2O_3 , δηλαδή σέ 159,68 g (άτομικό βάρος σιδήρου, $Fe = 55,84$ καί όξυγόνου = 16,00) περιέχονται 2 άτομογράμμα Fe ήτοι $2 \times 55,84 = 111,68$ g, ό συντελεστής α, πού άναφέραμε πρίν, είναι:

$$\frac{111,68}{159,68} = 0,69940.$$

"Άρα στά 0,0542 g Fe_2O_3 περιέχονται $0,0542 \times 0,69940 = 0,03790748$ g σιδήρου. 'Ό σίδηρος αύτός έχει προέλθει από τή διάλυση τών 0,5054 g άρχικού ύλικού. "Άρα τό ύλικό αύτό περιέχει:

$$\frac{0,03790748 \times 100}{0,5054} = 7,50\% \text{ σίδηρο.}$$

Στό τέλος τού βιβλίου ύπάρχει γιά διευκόλυνση ό Πίνακας XIII πού δείχνει τούς αντίστοιχους συντελεστές γιά κάθε περίπτωση σταθμικού προσδιορισμού.

β) Καταβύθιση.

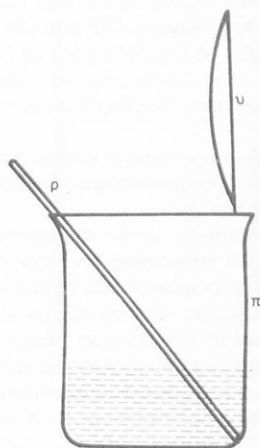
"Η καταβύθιση γίνεται μέσα σέ ποτήρια ζέσεως μέ χωρητικότητα 2 έως 3 φορές μεγαλύτερη από τόν όγκο τού διαλύματος, στό όποίο θά γίνει ή καταβύθιση.

Τά ποτήρια τής καταβύθισης πρέπει νά είναι άπολύτως καθαρά, καί ιδίως τά έσωτερικά τοιχώματά τους πρέπει νά διαβρέχονται τελείως από τό νερό, γιατί διαφορετικά προσκολλάται πάνω τους ίζημα τού όποίου ή άποκόλληση είναι πολύ δύσκολη.

"Αν ένδεχομένως θερμάνομε ή βράσομε τά διαλύματα, πρέπει **άπαραιτήτως** νά έχομε καλύψει τά ποτήρια μέ γυαλί ρολογιού. Αυτό επιβάλλεται σέ όλες τίς ποσοτικές άναλύσεις, είτε όταν βράζομε διαλύματα, είτε όταν γίνονται αντίδράσεις στίς όποιες δημιουργείται έκλυση άερίων, π.χ. κατά τή διάλυση άνθρακικών

ενώσεων από όξέα, ή κατά τή διάλυση μετάλλων και κραμάτων σέ όξέα κ.ά.

Όταν τελειώσει ό βρασμός του διαλύματος, και πριν από οποιαδήποτε άλλη χημική διεργασία κρατάμε τό γυαλί ρολογιού κατακόρυφα ώστε τό άκρο του νά εφάπτεται στό έσωτερικό χείλος του ποτηριού (σχ. 20.3α) και τό πλένομε μέ νερό πού έκτοξεύομε μέ τό άκροφύσιο του υδροβολέα. Έτσι συλλέγονται μέσα στό ποτήρι μαζί μέ τό υπόλοιπο διάλυμα όλα τά σταγονίδια πού τυχόν έκτοξεύθηκαν κατά τό βρασμό και έμειναν πάνω στό γυαλί. Γιά τόν ίδιο λόγο πλένομε και τά έσωτερικά τοιχώματα του ποτηριού πάνω από τό διάλυμα. Οί υπόλοιπες συνθήκες τής καταβύθισης, όπως ό καθορισμός του άπαιτούμενου όγκου του αντίδραστηρίου, ό τρόπος πού θά τό ρίξομε στό διάλυμα κ.ά. περιγράφονται λεπτομερώς στήν παράγραφο 10.1.



Σχ. 20.3α.

Θέση του γυαλιού ρολογιού για να το πλύνουμε μετά το βρασμό του διαλύματος.

γ) Διήθηση.

Η διήθηση των ιζημάτων στις ποσοτικές αναλύσεις γίνεται είτε με χωνιά ταχείας διηθήσεως με ήμους όρισμένης τέφρας [παράγρ. 10.3(β)] με ή χωρίς κενό [παράγρ. 10.4(β)], είτε με σκεύος πού έχει πορώδη πυθμένα [παράγρ. 10.4(δ)].

Η επιλογή του σκεύους, στο οποίο θα εκτελέσουμε τή διήθηση εξαρτάται από τήν κατεργασία στην οποία πρέπει να υποβληθεί τό ίζημα για να πάρει τήν τελική μορφή τής σταθερής ένωσης. Έτσι τά ίζήματα πού άπαιτούν πύρωση διηθούνται με ήμμό όρισμένης τέφρας, όπως π.χ. τό υδροξειδιο του σιδήρου $Fe(OH)_3$, τό οποίο με πύρωση μετατρέπεται στο όξειδιο αυτού, FeO_3 . Όρισμένα ίζήματα πού άπαιτούν επίσης πύρωση, αλλά όταν πυρωθούν παθαίνουν άναγωγή από τόν άνθρακα πού σχηματίζεται με τήν άπανθράκωση του ήμμου, διηθούνται με χωνευτήριο Gooch (σχ. 10.4θ). Τέτοιο ίζημα είναι ό θειικός μόλυβδος. Τέλος ένώσεις μεταλλοργανικές, οι όποιες διασπώνται με τήν πύρωση, όπως ή νικελοδιμεθυλογλυοξίμη [παράγρ. 16.6(β)], και τίς όποιες προσδιορίζομε άπλως με ξήραση, διηθούνται με γυάλινο χωνευτήριο με πορώδη πυθμένα (γυάλινο ήμμό) (σχ. 10.4στ).

Ο τρόπος πού προσαρμόζουμε τόν ήθμό όρισμένης τέφρας μέσα στό χωνί ταχείας διηθήσεως καί όλα τά σχετικά άναφέρονται λεπτομερώς στίς παραγράφους 10.3(α) καί 10.3(β).

“Όταν χρησιμοποιούμε γιά τή διήθηση σκεύη μέ πορώδη πυθμένα ζυγισμένα έκ τών προτέρων, πρέπει πρίν τά ζυγίσουμε νά τά προετοιμάσουμε κατάλληλα. ”Έτσι τά χωνευτήρια Gooch (σχ. 10.4θ) μετά τή διαμόρφωσή τους [πάρ. 10.4(δ)], τά ξηραίνουμε επί 1 έως 2 ώρες σέ 110° C έως 120° C μέσα σέ πυριατήριο. Κατόπιν τοποθετημένα μέσα σέ μικρό καψίδιο πορσελάνης, τό όποιο καλύπτει τόν πυθμένα τους, τά πυρώνουμε σέ όξειδωτική φλόγα Teclu (σχ. 6.2γ) επί ½ έως 3/4 τής ώρας, τά ψύχουμε σέ ξηραντήρα καί κατόπιν τά ζυγίζουμε άκριβώς. Τά γυάλινα χωνευτήρια μέ πορώδη πυθμένα (σχ. 10.4στ), άφού τά πλύνουμε μέ τή βοήθεια κενού [πάρ. 10.4(β)] πρῶτα μέ μέτρια πυκνό ύδροχλωρικό όξύ καί κατόπιν καλά μέ νερό άποσταγμένο, τά ξηραίνουμε σέ θερμοκρασία 120° έως 130° C μέσα σέ πυριατήριο επί 1 έως 2 ώρες· ύστερα τά αφήνουμε νά ψυχθούν μέσα σέ ξηραντήρα καί τά ζυγίζουμε άκριβώς. “Η ξήρανση, ή ψύξη καί τό ζύγισμα επαναλαμβάνονται μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος. ”Άσχετα όμως μέ τό σκεύος διηθήσεως, ή τεχνική της είναι άκριβώς ή ίδια γιά όλες τίς περιπτώσεις.

Γιά νά μεταφέρουμε τό ίζημα από τό δοχείο καταβύθσεως στό σκεύος διηθήσεως καί γιά νά πλύνουμε τό ίζημα χρησιμοποιούμε ύδροβολέα μέ τό κατάλληλο γιά κάθε ίζημα ύγρο πλύσεως (πάρ. 10.1).

“Η διήθηση μετά τήν καταβύθιση καί τή συσσωμάτωση του ίζήματος στόν πυθμένα του ποτηριού άκολουθεί έπακριβώς τήν τεχνική, πού περιγράψαμε στίς παραγράφους 10.3 καί 10.4. Συμπληρωματικά έδῶ θά περιγράψουμε πώς μεταφέρουμε **ποσοτικά**, δηλαδή όλόκληρο τό ίζημα, από τό ποτήρι καταβύθσεως στό σκεύος διηθήσεως: Πρῶτα μεταφέρουμε τό μεγαλύτερο μέρος του ίζήματος μέσα στό σκεύος διηθήσεως μέ τή βοήθεια του ύδροβολέα της γυάλινης ράβδου (σχ. 10.2α). Κατόπιν μέ τή βοήθεια του **έλαστικού γραφιδίου** άποκολλάμε τά τελευταία ίχνη του ίζήματος πρῶτα από τή ράβδο καί ύστερα από τά έσωτερικά τοιχώματα του ποτηριού.

Τό έλαστικό γραφίδιο (σχ. 20.3β) άποτελείται από γυάλινη ράβδο μέ μικρό έλαστικό πτερύγιο στό ένα άκρο, όπου τά ίζήματα δέν κολλάνε.

Τέλος επαναλαμβάνουμε τό χειρισμό του σχήματος 10.3δ, όπου άντί γιά ράβδο χρησιμοποιούμε τό έλαστικό γραφίδιο, μέχρις ότου καί τά ελάχιστα ίχνη του ίζήματος ματαφερθούν έτσι **ποσοτικά** μέσα στό σκεύος διηθήσεως.

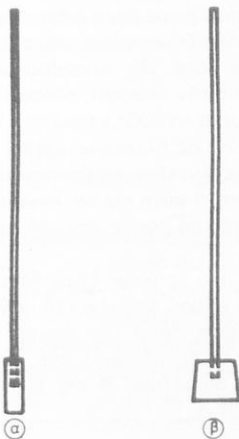
Αυτό τό διαπιστώνουμε παρατηρώντας τό ποτήρι καταβύθσεως (καθαρό εξωτερικώς) στό φῶς. Καί ελάχιστα ίχνη ίζήματος, άν παραμένουν στό ποτήρι, φαίνονται μ’ αυτόν τόν τρόπο, όποτε επαναλαμβάνουμε τόν καθαρισμό του ποτηριού μέ τό έλαστικό γραφίδιο μέχρι νά μεταφερθεί όλόκληρο τό ίζημα στό σκεύος διηθήσεως.

Μετά τή μεταφορά του ίζήματος στό σκεύος διηθήσεως, τό πλένομε πολύ καλά μέ τόν ύδροβολέα, ό όποιος περιέχει τό ύγρο πλύσεως.

Τά ίζήματα, όταν διηθούν χωρίς νά πλυθούν, είναι διαποτισμένα μέ τό διάλυμα μέσα στό όποιο έγινε ή καταβύθιση καί επομένως περιέχουν όλες τίς διαλυτές ενώσεις, πού ύπήρχαν στό διάλυμα. Δηλαδή, τά τυχόν άλλα ίόντα του διαλύματος, τά όποια δέν καταβυθίσθηκαν μέ τό άντιδραστήριο, άπαρατήτως δέ τήν περίσσεια του άντιδραστηρίου καταβύθσεως καθώς

καί τά προϊόντα τής αντίδρασεως καταβυθίσεως. Ἐκτός ὁμως ἀπό αὐτόν τό διαποτισμό τους μέ τό διάλυμα εἶναι δυνατόν τά ιζήματα νά ἐγκλεισθῶν καί νά συγκρατήσων μέσα τους ἐνώσεις ἀπ' αὐτές πού βρίσκονται στό διάλυμα. Τό φαινόμενο αὐτό τής **ἐγκλείσεως** εἶναι ἐντονότερο σέ ιζήματα κολλοειδοῦς συστάσεως (παράγρ. 10.1) γι' αὐτό καί τό πλύσιμο τους εἶναι δυσκολότερο ἀπό ὅ,τι τῶν κρυσταλλικῶν.

Ἐπομένως τό τέλειο **πλύσιμο** τῶν ιζημάτων εἶναι γιά τούς σταθμικούς προσδιορισμούς **ἀπαραίτητο** γιά δύο λόγους: Γιά τήν καθαρότητα τοῦ ιζήματος, τό ὁποῖο διαφορετικά θά ἦταν βαρύτερο ἀπό τό πραγματικό καί γιά τόν ποσοτικό διαχωρισμό τῶν ἰόντων πού συγκρατοῦνται στό ιζήμα, ἰδίως ὅταν πρέπει νά προσδιορισθῶν καί αὐτά στό διήθημα, γιατί διαφορετικά ὁ προσδιορισμός τους θά εἶναι ἐσφαλμένος.



Σχ. 20.3β.

Ἐλαστικά γραφίδια: α) Γιά μικρά ποτήρια. β) Γιά μεγαλύτερα ποτήρια.

Κατά τό πλύσιμο τοῦ ιζήματος ἐκτοξεύομε προσεκτικά ὑγρό πλύσεως μέ τό ἀκροφύσιο τοῦ ὑδροβολέα πλαγίως στό ἐσωτερικά τοιχώματα τοῦ ἡθμοῦ ἢ τοῦ σκεύους διηθήσεως. Ἔτσι ἀφ' ἑνός μὲν δέν ἐκτινάσσεται οὔτε ἐλάχιστη ποσότητα ιζήματος, ἀφ' ἑτέρου δέ τό ιζήμα ἀναμιγνύεται ὅσο γίνεται περισσότερο μέ τό ὑγρό πλύσεως μέσα στό χωνί ἢ στό σκεῦος διηθήσεως. Ὑπενθυμίζεται ἡ ὀρθή θέση τῶν ὀργάνων διηθήσεως τῆς στάθμης τῶν ὑγρῶν μέσα στό χωνί κλπ. (σχ. 10.3γ).

Γιά ἓνα ἔμπειρο ἐκτελεστή ἀναλύσεων ἀρκεῖ ἡ ἐπανάληψη τῆς διεργασίας αὐτῆς 8 ἕως 10 φορές γιά τό τέλειο πλύσιμο τοῦ ιζήματος. Πάντως τό τέλος τοῦ πλυσίματος πρέπει ἀπαραίτητως νά διαπιστωθεῖ μέ χημική ἀντίδραση σέ μικρό μέρος τοῦ ὑγροῦ πλύσεως πού περνᾷ ἀπό τόν ἡθμό (1 ἕως 2 ml) μέσα σέ δοκιμαστικό σωλήνα, ὅπου ἀνιχνεύομε ἓνα ἀπό τά ἰόντα πού περιέχονται στό διάλυμα μετά τήν καταβύθιση. Τό πλύσιμο θεωρεῖται ὅτι ὀλοκληρώθηκε, ὅταν ἡ ἀντίδραση αὐτή γίνεῖ ἀρνητική.

δ) Κατεργασία τοῦ ιζήματος μετά τή διήθηση.

Ἡ κατεργασία τοῦ ιζήματος μετά τή διήθηση εἶναι διαφορετική στό διάφορα σκεῦη διηθήσεως.

— *Ίζημα πού διηθήθηκε σέ χωνί μέ ήθμό όρισμένης τέφρας.*

Τό χωνί μέ τόν ήθμό και τό ίζημα ξηραίνεται μέσα σέ πυριατήριο σέ 105° έως 110° C, μέχρι νά άπομακρυνθεί τό νερό του ύγρου πλύσεως (ή τουλάχιστον τό μεγαλύτερο μέρος του), μέ τό όποίο είναι διαποτισμένος ό ήθμός και τό ίζημα¹. Κατόπιν διπλώνομε τόν ήθμό έτσι, ώστε τό ίζημα νά βρίσκεται στοό έσωτερικό του και τόν τοποθετούμε σέ χωνευτήριο πορσελάνης (ή πλατίνας)² πού τό έχομε πυρώσει επί ½ ώρα και μετά τήν ψύξη του τό έχομε ζυγίσει άκριβώς.

Τό χωνευτήριο τοποθετείται μέσα σ' ένα τρίγωνο πυρώσεως (σχ. 6.4β) πού στηρίζεται σέ σιδερένιο στήριγμα μέ δακτύλιο (σχ. 6.4α). Τό θερμαίνομε στην άρχή σιγανά μέ πολύ μικρή όξειδωτική φλόγα Bunsen γιά νά άπανθρακωθεί ό ήθμός και κατόπιν νά έκτεφρωθεί όπως περιγράψαμε λεπτομερώς στην παράγραφο 6.6(1). Πρός τούτο ή θέρμανση συνεχίζεται μέχρι νά εξαφανισθεί τελείως τό μαύρο ύπόλειμμα πού αποβάλλεται κατά τήν άπανθράκωση του ήθμου. Κατόπιν τό χωνευτήριο μαζί μέ τό ίζημα και τήν έλάχιστη τέφρα του ήθμου τό πυρώνομε επί ½ έως ¾ τής ώρας σέ θερμοκρασία κατάλληλη γιά τήν τελική μορφή κάθε ιζήματος, είτε δηλαδή σέ λύχνο Teclu είτε σέ ήλεκτρικό καμίνι χωνευτηρίων (σχ. 6.3α, 6.3β). "Υστερα τό άφήνομε νά ψυχθεί έντελώς σέ ξηραντήρα (½ έως ¾ τής ώρας) και τό ζυγίζομε έπακριβώς. "Η πύρωση, ή ψύξη και τό ζύγισμα του χωνευτηρίου έπαναλαμβάνονται μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος, δηλαδή μέχρι νά βρούμε τό ίδιο βάρος σέ δύο διαδοχικά ζυγίσματα.

"Αν από τό τελικό βάρος πού βρήκαμε άφαιρέσομε τό βάρος του χωνευτηρίου και τό βάρος τής τέφρας του ήθμου άπομένει τό καθαρό βάρος τής ένώσεως πού σχηματίστηκε κατά τήν πύρωση. "Από τήν ένωση αύτή όπως άναφέραμε πρίν [παράγρ. 20.3(α)] ύπολογίζομε τό προσδιοριζόμενο συστατικό. Τό βάρος τής τέφρας ήθμων "όρισμένης τέφρας" διαμέτρου 9 cm είναι 0,00005 g και των ήθμων διαμέτρου 11 cm είναι 0,00007 g.

— *Ίζημα πού τό διηθήσαμε σέ ζυγισμένο χωνευτήριο Gooch.*

Τό χωνευτήριο μέ τό ίζημα τό ξηραίνομε μέσα σέ πυριατήριο σέ θερμοκρασία 105° έως 110° C επί 1 έως 1½ ώρα γιά νά άπομακρυνθεί τό νερό του ύγρου πλύσεως. Κατόπιν τό πυρώνομε, όπως άναφέραμε πρίν γιά τά χωνευτήρια πορσελάνης (γιά νά προστατέψομε όμως τόν πυθμένα των χωνευτηρίων Gooch, τά τοποθετούμε μέσα σέ καψίδιο πορσελάνης) είτε μέσα σέ ήλεκτρικό καμίνι. "Η θερμοκρασία τής πυρώσεως έξαρτάται από τή φύση του περιεχομένου ιζήματος. Μετά τήν ψύξη στον ξηραντήρα τό χωνευτήριο μέ τό ίζημα τό ζυγίζομε έπακριβώς και έπαναλαμβάνομε τήν πύρωση - ψύξη - ζύγισμά του μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος.

"Αν από τό βάρος του χωνευτηρίου μαζί μέ τό ίζημα άφαιρέσομε τό βάρος του χωνευτηρίου κενού, βρίσκομε τό καθαρό βάρος τής ένώσεως, βάσει του όποίου

1. Γιά τή συντόμηση του χρόνου άναλύσεως πολλές φορές παραλείπεται ή ξήρανση του ήθμου και του ιζήματος. Τοποθετούμε τότε, μόλις τελειώσει τό πλύσιμο τόν ήθμό μέ τό ίζημα μέσα σέ ζυγισμένο χωνευτήριο και έξατμίζεται τό νερό του ύγρου πλύσεως **μέ πολύ μικρή όξειδωτική φλόγα** Bunsen. Χρειάζεται όμως τότε πολύ μεγάλη **προσοχή**, γιατί άπότομη έξάτμηση του νερού μπορεί νά προκαλέσει άπώλειες ιζήματος, τό όποίο συμπαρασύρεται μαζί μέ τόν ύδρατμό πού έξατμίζεται άπότομα.
2. Οι συνθήκες χειρισμού σκευών από πλατίνα (λευκόχρυσο) έχουν άναφερθεί σέ ύποσημείωση τής παραγράφου 18.3(β).

υπολογίζομε τό προσδιοριζόμενο συστατικό μετά τόν πολλαπλασιασμό του ἐπί τό σχετικό συντελεστή. Τό βάρος αὐτό τό ἀνάγομε ἐπί τοῖς ἑκατό.

— *“Ἴζημα πού τό διηθήσαμε μέ ζυγισμένο γυάλινο χωνευτήριο μέ πορώδη πυθμένα.*

Τό χωνευτήριο αὐτό τό ξηραίνομε μετά τή διήθηση στήν κατάλληλη γιά τό κάθε ἴζημα θερμοκρασία ἐπί 1 ἕως 2 ὥρες μέσα σέ πυριατήριο καί μετά τήν ψύξη σέ ξηραντήρα τό ζυγίζομε ἐπακριβῶς. Καί πάλι ἡ ξήρανση, ψύξη καί τό ζύγισμα ἐπαναλαμβάνονται μέχρι νά βροῦμε σταθερό βάρος.

Ἐφαιρώντας τό βάρος τοῦ χωνευτηρίου κενοῦ ἀπό τό βάρος του μαζί μέ τό ἴζημα καί πολλαπλασιάζοντας τή διαφορά αὐτή ἐπί τόν κατάλληλο συντελεστή, βρίσκομε τό βάρος τοῦ συστατικοῦ πού περιέχεται στό ἴζημα. Τό βάρος αὐτό τό ἀνάγομε ἐπί τοῖς ἑκατό.

20.4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθμικῶν προσδιορισμῶν.

Στήν παράγραφο αὐτή περιγράφομε τήν ἀρχή καί τίς συνθήκες τοῦ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ ὀρισμένων ἰόντων σέ **καθαρά διαλύματά τους**. Παραλείπομε ὅσες ὁδηγίες ἔχομε ἤδη ἀναφέρει, τόσο γιά τήν τεχνική τῆς καταβυθίσεως, διηθήσεως, πλύσεως πυρώσεως, ὅσο καί γιά τόν ὑπολογισμό τῶν προσδιοριζομένων ἰόντων, οἱ ὁποῖες ὁμως ὁδηγίες πρέπει **σχολαστικά νά τηρηθοῦν** (παράγρ. 20.3 καί ἐξῆς).

Οἱ μέθοδοι πού ἀναγράφονται παρακάτω μποροῦν νά χρησιμοποιηθοῦν γιά τόν προσδιορισμό τῶν ἀναφερομένων ἰόντων καί σέ διαλύματα πού περιέχουν μείγματα τους μέ ἄλλα ἰόντα, ἐφόσον αὐτά τά ἄλλα ἰόντα δέν συγκαταβυθίζονται μέ τό ἀντιδραστήριο καταβυθίσεως. Διαφορετικά πρέπει πρῶτα νά διαχωρισθοῦν μέ τόν ἰδιαίτερο τρόπο γιά τό καθένα ὑλικό, ὁ ὁποῖος περιγράφεται στά σχετικά βιβλία (σχετική βιβλιογραφία στό τέλος τοῦ βιβλίου).

α) Σταθμικός προσδιορισμός κατιόντων σιδήρου.

Ἀρχή: Τά κατιόντα σιδήρου, Fe^{3+} καταβυθίζονται σέ διάλυμά τους μέ ἀμμωνία ὡς καστανό ἴζημα ἀπό ὕδροξειδιο τοῦ σιδήρου $Fe(OH)_3$ τό ὁποῖο διηθεῖται, πυρώνεται καί ζυγίζεται ὡς ὀξειδιο αὐτοῦ, Fe_2O_3 .

Οἱ χημικές ἀντιδράσεις πού γίνονται εἶναι:



Ἐκτέλεση: Στό ἀραιό διάλυμα ὄγκου περίπου 100 ml ἐντός ποτηριοῦ ζέσεως, προστίθεται 1 ml πυκνοῦ HNO_3 , καλύπτεται τό ποτήρι μέ γυαλί ρολογιοῦ καί τό διάλυμα βράζεται ἐπί 1-2' πρὸς ὀξειδωσὴ τῶν Fe^{2+} σέ Fe^{3+} . Στή συνέχεια προσθέτομε λίγο χλωριούχο ἀμμώνιο, NH_4Cl (0,1 ἕως 0,2 g) καί κατόπιν ρίχνομε σταγόνα-σταγόνα διάλυμα ἀραιῆς ἀμμωνίας (2N), ἀναδεύοντας συγχρόνως μέχρι νά ὑπάρξει ἐλαφρὴ περιόσσεια ἡ ὁποία διαπιστώνεται ἀπὸ τήν ἐλαφρὴ ἐπικράτηση τῆς

όσμης της. Κατόπιν καλύπτομε τό ποτήρι με γυαλί ρολογιού και τό θερμαίνομε μέχρι ν' αρχίσει νά βράζει. Τό αφήνομε λίγο σέ ήρεμία, μέχρι νά συσσωματωθεί τό ίζημα στόν πυθμένα του ποτηριού και κατόπιν τό διηθούμε σέ ήθμό λευκής ταινίας (παράγρ. 10.3). Τό ίζημα τό πλένομε στην αρχή 2 έως 3 φορές με θερμό νερό και μετά με θερμό διάλυμα νιτρικού άμμωνίου (NH_4NO_3) 1%, μέχρις ότου σέ διήθημα από τό υγρό πλύσεως, ή άνίχνευση των χλωριόντων¹ γίνει άρνητική. Τό πλυμένο ίζημα τό τοποθετούμε σέ ζυγισμένο χωνευτήριο, τό ξηραίνομε, τό έκτεφρώνομε και τό πυρώνομε σέ ηλεκτρικό καμίνι, όπως ακριβώς περιγράφομε στην παράγραφο 20.3(δ). Τελικά τό ζυγίζομε ως Fe_2O_3 και πολλαπλασιάζοντας τό βάρος του επί τόν αντίστοιχο συντελεστή υπολογίζομε τά κατιόντα σιδήρου.

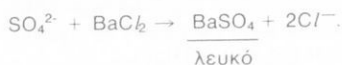
Σημείωση 1. Εάν τό διάλυμα, στο οποίο θα γίνει ή καταβύθιση είναι ελαφρά όξινο (επειδή π.χ. έχει προέλθει από διάλυση του υλικού σέ όξύ), δέν προσθέτομε χλωριούχο άμμώνιο, γιατί αυτό σχηματίζεται από την άμμωνία και την περίσσεια του υπάρχοντος όξέος.

Σημείωση 2. Καθ' όμοιο προς τόν προηγούμενο τρόπο γίνεται και ό προσδιορισμός των κατιόντων άργιλίου Al^{3+} που καταβυθίζονται ως $\text{Al}(\text{OH})_3$ και τελικά μετά την πύρωση, ζυγίζονται ως Al_2O_3 .

Σημείωση 3. Με τόν ίδιο τρόπο αυτό προσδιορίζομε τά κατιόντα άργιλίου, μαζί με την παρουσία κατιόντων σιδήρου (III) και τιτανίου (IV), όποτε όμως με την άμμωνία καταβυθίζονται ταυτοχρόνως και τά τρία ιόντα μαζί ως υδροξειδία, που κατά την πύρωση μεταβάλλονται στα αντίστοιχα όξειδία: Al_2O_3 , Fe_2O_3 και TiO_2 , τό δε τελικό βάρος άποτελείται από τό άθροισμά τους. Ό προσδιορισμός τότε των κατιόντων σιδήρου γίνεται όγκομετρικώς [παράγρ. 23.2(γ)] ή χρωματομετρικώς [παράγρ. 26.4(α)].

β) Σταθμικός προσδιορισμός θεικών άνιόντων.

Άρχή: Τά θειικά άνιόντα καταβυθίζονται με διάλυμα χλωριούχου βαρίου με μορφή λευκού ίζηματος θειικού βαρίου, BaSO_4 , που τό διηθούμε τό πυρώνομε και τό ζυγίζομε. Η χημική αντίδραση, που γίνεται είναι:



Έκτέλεση: Αραιώνομε τό διάλυμα μέχρι 300 περίπου ml όγκο, τό όξινίζομε ελαφρά με την προσθήκη 1 έως 2 ml πυκνό υδροχλωρικό όξύ και τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει. Στο διάλυμα, όταν αρχίσει νά βράζει, προσθέτομε σταγόνα-σταγόνα άναδεύοντας συγχρόνως σέ **μικρή περίσσεια** διάλυμα χλωριούχου βαρίου¹ που τό έχομε προηγούμενως θερμάνει μέχρι νά βράσει. Κατόπιν αφήνομε τό ποτήρι μερικές ώρες σέ θερμό άτμόλουτρο πριν νά διηθήσομε τό ίζημα. Συνήθως 8 ώρες είναι άρκετές. Όταν όμως θέλομε νά προσδιορίσομε ίχνη θεικών άνιόντων, ή διήθηση πρέπει νά γίνει την επόμενη ήμέρα της καταβύθσεως. Η διήθηση γίνεται με ήθμό **σκληρό (κυανής ταινίας)**, και ή μεταφορά και τό πλύσιμο του ίζηματος πτό θερμό νερό. Τό πλύσιμο θεωρείται ότι τελείωσε όταν άπουσιάζουν χλωριόντα από τό διήθημα που παίρνομε από τό πλύσιμο [άνίχνευση χλωριόντων, βλ. παράγρ. 16.7(β)]. Τό ίζημα τό ξηραίνομε, τό έκτεφρώνομε και τελικά τό πυρώνομε σέ λύχνο

1. Τά χλωριόντα διά νιτρικού άργύρου με την παρουσία και νιτρικού όξέος σχηματίζουν λευκό ίζημα χλωριούχου άργύρου [παράγρ. 16.7(β)].

2. Χρησιμοποιείται διάλυμα 5 ή 10% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Teclu [παράγρ. 20.3(δ)]. Κατά την πύρωση κρατάμε τό χωνευτήριο άνοικτό και γερτό. Τό ίζημα ζυγίζεται ώς θειικό βάριο, και μέ τόν αντίστοιχο συντελεστή ύπολογίζομε τά θειικά άνιόντα.

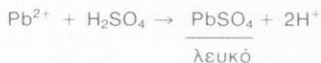
Σημείωση 1. 'Ο ίδιος τρόπος προσδιορισμοῦ εφαρμόζεται και γιά τόν προσδιορισμό τών κατιόντων βαρίου Ba²⁺, άν ώς αντιδραστήριο χρησιμοποιηθεί θερμό άραιό θειικό όξύ σέ μικρή περίσσεια.

Σημείωση 2. 'Ο προσδιορισμός θειικών ανιόντων μέ τόν τρόπο αυτό μπορεί νά γίνει και άν υπάρχουν διοθενή μεταλλοκατιόντα. "Αν όμως υπάρχουν τριοθενή π.χ. Fe³⁺, Al³⁺ πρέπει προηγουμένως νά τά διαχωρίσομε. 'Ο διαχωρισμός γίνεται μέ καταβύθισή τους ώς ύδροξειδία μέ άμμωνία, όπως άκριβώς περιγράφομε κατά τόν προσδιορισμό τών κατιόντων σιδήρου [παράγρ. 20.4(α)]. Στο διήθημα πού παίρνομε μετά τή διήθησή τους, και άφού τό όξινόσομε έλαφρά μέ ύδροχλωρικό όξύ, καταβυθίζονται τά θειικά άνιόντα, όπως περιγράψαμε παραπάνω.

Σημείωση 3. 'Ο προσδιορισμός τών θειικών ανιόντων παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί, εκτός άπ' αυτά και τά θειοίόντα S²⁻, και οι άλλες ένώσεις πού περιέχουν θείο μετατρέπονται μέ ειδικές αντίδράσεις σέ θειικές και προσδιορίζονται τελικά μέ τήν ίδια μέθοδο.

γ) Σταθμικός προσδιορισμός κατιόντων μολύβδου.

'Αρχή: Τά κατιόντα μολύβδου καταβυθίζονται μέ θειικό όξύ υπό τή μορφή λευκού ίζήματος από θειικό μόλυβδο, PbSO₄, κατά τήν αντίδραση:



Τό ίζημα διηθείται, πυρώνεται και ζυγίζεται.

'Εκτέλεση: Στο διάλυμα, πού περιέχει τό πολύ μέχρι 0,15 g κατιόντα μολύβδου, προσθέτομε περίσσεια θειικού όξέος (συγκεκριμένα 6 έως 10 ml/πυκνό θειικό όξύ ε.β. 1,84 πού τό έχομε άραιώσει προηγουμένως διά τής προσθήκης του σέ ίσο περίπου όγκο νερό) και έξατμίζομε τό διάλυμα σέ άτμόλουτρο, έως ότου άπομείνει μόνο περίπου ό όγκος του πυκνού θειικού όξέος πού προσθέσαμε. Κατόπιν συνεχίζομε τήν εξάτμιση μέ προσοχή, τοποθετώντας τό ποτήρι σέ αερόλουτρο (παράγρ. 7.4), έως ότου άρχίσουν νά εκκλύονται λευκοί πυκνοί πνιγηροί καπνοί τριοξειδίου του θείου, SO₃ οι όποιοι όφείλονται στήν έναρξη τής διασπάσεως τής περισσειας του θειικού όξέος.

'Αφήνομε τότε τό διάλυμα νά ψυχθεί και κατόπιν τό άραιώνομε προσεκτικά μέ νερό πού τό ρίχνομε κατά μήκος τών τοιχωμάτων του ποτηριου μέχρι νά συμπληρωθούν 200 ml/και άναδεύομε όποτε άποβάλλεται τό λευκό ίζημα από PbSO₄. 'Αφού τό άφήσομε μερικές ώρες, διηθοῦμε τό ίζημα σέ ζυγισμένο χωνευτήριο Gooch [παράγρ. 10.4(δ)]. "Όταν τό μεταφέρομε στο χωνευτήριο τό πλένομε 10 φορές περίπου μέ διάλυμα θειικού όξέος 5% και τέλος 1 φορά μέ μίγμα οίονοπνεύματος και νερού σέ αναλογία όγκων 1:1.

Τό χωνευτήριο μέ τό ίζημα τό ξηραίνομε σέ πυριατήριο επί ¾ τής ώρας σέ 110° έως 120° C και τό πυρώνομε σέ όξειδωτική φλόγα Teclu προστατευμένο μέ καψίδιο [παράγρ. 20.3(δ)] μέχρι νά άσπρίσει τό ίζημα· πρέπει νά έχομε ύπ' όψη μας ότι στήν άρχή τό ίζημα μαυρίζει από τήν άπανθράκωση έλαχίστων όργανικών ούσιων του οίονοπνεύματος αλλά μετά από λίγα λεπτά άσπρίζει. 'Αφήνομε τό χωνευτήριο νά

ψυχθεί στον Ξηράντηρα, τό ζυγίζομε καί άπό τό βάρος τοῦ θεικοῦ μολύβδου $PbSO_4$, ὑπολογίζομε τά κατιόντα τοῦ μολύβδου, βάσει τοῦ σχετικοῦ συντελεστή.

Σημείωση 1. Ἐπειδή τό θεικό ὀξύ μόνο μέ τά κατιόντα βαρίου καί στροντίου (ἐκτός τοῦ μολύβδου) παρέχει ἀδιάλυτα ἰζήματα, ὁ τρόπος αὐτός προσδιορισμοῦ τῶν κατιόντων μολύβδου μπορεῖ νά γίνει καί σέ διαλύματα, στά ὁποῖα περιέχονται ὅποιαδήποτε ἄλλα μεταλλοκατιόντα, ἐκτός βεβαίως τοῦ βαρίου καί στροντίου.

δ) Σταθμικός προσδιορισμός κατιόντων νικελίου.

Ἀρχή: Τά κατιόντα τοῦ νικελίου καταβυθίζονται σέ περιβάλλον ἑλαφρά ἀλκαλικό (ἀπό ἄμμωνία) μέ διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης μέ τή μορφή ἐρυθροῦ ἰζήματος ἀπό νικελοδιμεθυλογλυοξίμη, $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$, [βλ. χημική ἀντίδραση, παράγραφο 16.6(β)]. Τό ἰζημα διηθεῖται, Ξηραίνεται καί ζυγίζεται.

Ἐκτέλεση: Μέσα σέ ποτήρι ζέσεως θερμαίνομε μέχρι νά βράσει τό ἀραιωμένο διάλυμα πού τό ἔχομε ὀξινίσει ἑλαφρά μέ ὑδροχλωρικό ὀξύ· στό διάλυμα δέν πρέπει νά περιέχονται περισσότερο ἀπό 0,1 g κατιόντα νικελίου σέ κάθε 200 ml. Κατόπιν προσθέτομε τό ἀντιδραστήριο¹ σέ ποσότητα πενταπλάσια ἀπ' αὐτή πού χρειάζεται θεωρητικά γιά τήν καταβύθιση τοῦ νικελίου καί ὕστερα διάλυμα ἄμμωνίας μέχρι νά ἐπικρατήσει ἑλαφρά ἀλλά αἰσθητά ἡ ὀσμὴ τῆς. Ἀφήνομε τό ὀγκῶδες ἰζημα πού δημιουργεῖται νά παραμείνει ἐπὶ 1 ἕως 2 ὥρες καί κατόπιν τό διηθοῦμε σέ ζυγισμένο γυάλινο χωνευτήριο μέ πορώδη πυθμένα Νο 3 (γυάλινος ἠθμός σχ. 10.4 στ) καί τό πλένομε μέ θερμό νερό. Τό πλύσιμο θεωρεῖται ὅτι τελείωσε ὅταν δέν ὑπάρχουν χλωριόντα στό διήθημα πού παίρνομε ἀπό τό πλύσιμο [βλέπε ἀνίχνευση χλωριόντων παράγρ. 16.7(β)]. Τό χωνευτήριο τό Ξηραίνομε μέσα σέ πυριατήριο ἐπὶ $\frac{3}{4}$ τῆς ὥρας σέ θερμοκρασία 110° ἕως 120° C καί μετὰ τήν ψύξη του τό ζυγίζομε. Ἀπό τό βάρος τοῦ ἰζήματος ὑπολογίζομε τό νικέλιο, βάσει καί τοῦ σχετικοῦ συντελεστή.

Σημείωση 1. Ὁ προσδιορισμός αὐτός μπορεῖ νά γίνει καί ἂν ὑπάρχουν καί ἄλλα μεταλλοκατιόντα ὅπως κοβαλτίου Co^{2+} , σιδήρου, Fe^{3+} κ. ἄ. ἀφοῦ προσθέσομε στό ἀρχικό διάλυμα τρυγικό ὀξύ. Τότε τά ἄλλα μεταλλοκατιόντα σχηματίζουν μέ τά τρυγικά ἀνιόντα (τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος) σύμπλοκα ἄλατα καί δέν καταπίπτουν ὡς ἰζήματα ὅταν προσθέσομε τήν ἄμμωνία, ὁπότε μέ τήν προσθήκη τῆς διμεθυλογλυοξίμης καταπίπτουν μόνο τά κατιόντα νικελίου.

1. Ὡς ἀντιδραστήριο χρησιμοποιεῖται οἰνοπνευματικό διάλυμα διμεθυλογλυοξίμης 1%. Ἡ διμεθυλογλυοξίμη, λευκὴ σκόνη, διαλύεται εὐκόλα στό οἰνόπνευμα μέ ἑλαφρὴ θέρμανση σέ ἀτμόλουτρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΡΩΤΟ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

Ἡ ὀγκομετρία περιλαμβάνει σημαντικές μεθόδους προσδιορισμοῦ συστατικῶν ἐνός διαλύματος, καί ἀποτελεῖ ἕναν ἀπό τούς σπουδαιότερους τομείς τῆς ποσοτικῆς ἀναλύσεως. Αὐτό ὀφείλεται στήν ἀκρίβεια πού δίνει ἡ μέθοδος αὐτή, στήν εὐκολία τῶν χειρισμῶν καί τήν ταχύτητα ἐξαγωγῆς τῶν ἀποτελεσμάτων.

Ἔτσι γιά συστατικά πού μποροῦν νά προσδιορισθοῦν καί σταθμικῶς, καί ὀγκομετρικῶς, προτιμᾶμε τούς ὀγκομετρικούς προσδιορισμούς. Ἐπειδὴ ὅμως οἱ ὀγκομετρικές μέθοδοι μόνο σέ ὀρισμένες κατηγορίες ἀντιδράσεων μποροῦν νά ἐφαρμοσθοῦν, γι' αὐτό σέ πολλές περιπτώσεις, ὅπως στά παραδείγματα τῆς παραγράφου 20.4 (πλὴν τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σιδήρου), χρησιμοποιοῦμε ἀκόμη τό σταθμικό προσδιορισμό.

Οἱ ὀγκομετρικές μέθοδοι βασίζονται σέ ἀντιδράσεις πού γίνονται γρήγορα καί ποσοτικά. Σ' αὐτές μετράμε τόν ὄγκο τοῦ ἀντιδραστηρίου ἐπακριβῶς γνωστῆς περιεκτικότητας πού χρειάζεται γιά νά ὀλοκληρωθεῖ κάθε ἀντίδραση. Γιά νά καταλάβομε τό τέλος τῶν ἀντιδράσεων ὑπάρχουν πολλοί τρόποι καί ἀνάλογα μέ τήν περίπτωση χρησιμοποιοῦμε τόν κατάλληλο κάθε φορά. Ἔτσι ἡ ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος ἢ ἡ ἐπικράτηση τοῦ χρώματος ἐγχρώμων ἀντιδραστηρίων ἢ ἡ ἐναρξη σχηματισμοῦ ιζήματος ἢ καί ἀντιθέτως ἡ διάλυση ιζήματος εἶναι ἐνδείξεις μέ τίς ὁποῖες καταλαβαίνομε ὅτι τελείωσαν ὀρισμένες ἀντιδράσεις.

Σέ ἄλλες περιπτώσεις εἶναι ἀναγκαῖο νά προσθέσομε ἄλλο σῶμα, τό ὁποῖο ὅταν ὀλοκληρωθεῖ ἡ βασική ἀντίδραση ἐπιδρᾶ καί δημιουργεῖ νέα ἀντίδραση μέ τήν περίσσεια τοῦ ἀντιδραστηρίου, ἢ νέα δέ αὐτή ἀντίδραση γίνεται φανερή ἀπό τήν ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος. Τά σῶματα αὐτά, τά ὁποῖα ὅταν προστεθοῦν σέ μίαν ἀντίδραση δείχνουν τό τέλος τῆς καλοῦνται **δείκτες**.

Τά χρησιμοποιούμενα ἀντιδραστήρια ἀκριβοῦς περιεκτικότητας εἶναι διαλύματα μέ ὀρισμένη κανονικότητα [παράγρ. 9.2(στ)], καί συνήθως δεκατοκανονικά. Σέ μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιοῦνται καί διαλύματα μοριακά [παράγρ. 9.2(ε)] καθῶς καί ἐμπειρικά [παράγρ. 9.2(ζ)].

Ἀπαραίτητα βασικά ὄργανα γιά τούς ὀγκομετρικούς προσδιορισμούς εἶναι οἱ προχοῖδες, τά σιφῶνια, οἱ ὀγκομετρικές φιάλες κλπ. (τά διάφορα εἶδη καί ἡ ἀκριβὴς καί ὀρθὴ χρῆση τοῦ καθενός ἀναφέρονται λεπτομερῶς στό Κεφάλαιο 4). Ἡ πλήρης γνῶση τῶν ὀργάνων καί τοῦ χειρισμοῦ τους εἶναι ἀπαραίτητη προϋπόθεση γιά τήν ἀκρίβεια τῶν ἀποτελεσμάτων, ἢ ὁποῖα ἀπαιτεῖται, στίς ὀγκομετρικές ἀναλύσεις.

Οἱ ὀγκομετρικοί προσδιορισμοί ἀνάλογα μέ τό εἶδος τῶν ἀντιδράσεων, πού συμβαίνουν σ' αὐτούς, διακρίνονται σέ:

- 1) Ὄξυμετρικούς καί ἀλκαλιμετρικούς.
- 2) Ὄξειδοαναγωγικούς.
- 3) Προσδιορισμούς μέ καταβύθιση.
- 4) Συμπλοκομετρικούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΞΥΜΕΤΡΙΑ - ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΡΙΑ

22.1 Βασικές αρχές - Δείκτες.

Με τούς όξυμετρικούς και αλκαλιμετρικούς προσδιορισμούς προσδιορίζουμε βάσεις με διαλύματα όξέων γνωστής περιεκτικότητας (**όξυμετρία**) και αντίστροφα προσδιορίζουμε όξέα με διαλύματα βάσεων γνωστής επίσης περιεκτικότητας (**άλκαλιμετρία**), βασίζονται δέ στην εξουδετέρωση των μὲν από τὰ δέ¹. Ἡ αντίδραση ἢ ὅποια συμβαίνει, συνίσταται στήν ἀλληλεπίδραση τῶν κατιόντων ὑδρογόνου H^+ , πού εἶναι κοινό συστατικό τῶν όξέων, καί τῶν ἀνιόντων ὑδροξυλίου OH^- πού εἶναι κοινό συστατικό τῶν βάσεων. Τά ηλεκτρικά φορτία αὐτῶν τῶν δύο ἐξουδετερώνονται ἀμοιβαία καί σχηματίζεται ηλεκτρικῶς οὐδέτερο νερό κατά τό σχῆμα:



Ἐπειδή κατά τήν εξουδετέρωση δέν πραγματοποιεῖται οὔτε μεταβολή χρώματος οὔτε σχηματισμός ἢ διάλυση ἰζήματος, προσθέτομε ἕνα δείκτη γιά νά μάς δείξει τό τέλος τῆς εξουδετερώσεως². Στήν όξυμετρία καί αλκαλιμετρία χρησιμοποιοῦνται ὡς δείκτες μερικές ὀργανικές χρωστικές οὐσίες, τεχνητές ἢ φυσικές, τῶν ὁποίων ὁ χρωματισμός ἐξαρτᾶται ἀπό τήν ὀξινη, οὐδέτερη ἢ βασική αντίδραση τοῦ διαλύματος. Οἱ κυριότεροι δείκτες μέ τό χρῶμα πού παίρνουν ἀνάλογα μέ τό περιβάλλον καθῶς καί ὁ τρόπος παρασκευῆς καί χρήσεώς τους ἀναγράφονται στόν πίνακα 22.1.1.

Γιά νά κάνομε τή μέτρηση λαμβάνομε ὀρισμένο ὄγκο τοῦ διαλύματος, συνήθως 100 ml³, μέσα σέ κωνική φιάλη συνήθως 500 ml πού τόν μετράμε ἀκριβῶς χρησιμοποιώντας σιφώνιο. Προσθέτομε τίς ἀπαραίτητες σταγόνες τοῦ δείκτη καί κατόπιν ρίχνομε μέ προχοῖδα λίγο-λίγο τό ἀντιδραστήριο μέ γνωστή περιεκτικότητα (συνήθως N/10) μέχρι τό χρῶμα τοῦ δείκτη νά δείξει τό τέλος τῆς εξουδετερώσεως (οὐδέτερη ἀντίδραση). Τήν ὥρα πού ρίχνομε τό ἀντιδραστήριο, ἀναδεύομε συγχρόνως τό διάλυμα στήν κωνική φιάλη περιστρέφοντάς την. Ἀπό τόν ὄγκο τοῦ

1. Δίνεται καί ὁ ἀντίθετος ὀρισμός, ὅτι δηλαδή μέ τήν όξυμετρία προσδιορίζομε τὰ όξέα καί μέ τήν αλκαλιμετρία τίς βάσεις.
2. Τό τέλος τῆς εξουδετερώσεως μπορεῖ νά καθορισθεῖ καί ηλεκτρομετρικά.
3. Ἄν λάβομε λιγότερο (50, 25 ἢ καί λιγότερα ml), τό ἀραιώνομε μέ νερό περίπου στά 100 ml, ὥστε ἡ μέτρηση νά γίνεται πάντοτε μέ τήν ἴδια ἀναλογία δείκτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 22.1.1.
Κυριότεροι δείκτες όξευμετρίας - άλκαλιμετρίας

		Δείκτες			
		Ήλιανθίνη	Ήλιανθίνη με ίνδικό	Φαινολοφθαλεΐνη	Έρυθρό του μεθυλίου
Χρώμα δείκτη σε περιβάλλον	όξινο ούδέτερο	Έρυθρό Πορτοκαλί	Ίώδες έλαφρά τεφρό ή άχρωμο	"Αχρωμο "Αχρωμο	Έρυθροϊώδες ¹
	άλκαλικό	Κίτρινο	Πράσινο	"Έντονα έρυθρό	Κίτρινο
	Παρασκευή δείκτη	Ύδατικό διάλυμα 1% _ο	2	Διάλυμα σε οινόπνευμα 1%	Διάλυμα σε οινόπνευμα 0,2% _ο
	Ποσότητα δείκτη άπαιτούμενη για χρωματισμό 100 ml/ διαλύματος	2 σταγόνες	Περίπου 15 ως 16 σταγόνες	1 ως 2 σταγόνες	2 ως 3 σταγόνες
	Καταλληλότητα του δείκτη για μετρήσεις	Ίσχυρών όξεων, ίσχυρών βάσεων και άσθενών βάσεων	Άσθενών όξεων και άσθενών βάσεων	Ίσχυρών όξεων, άσθενών όξεων και ίσχυρών βάσεων πού περιέχουν CO ₃ ²⁻	Άσθενών βάσεων και ίδιως άμμωνίας

αντιδραστήριου πού καταναλώθηκε για να γίνει ή εξουοετέρωση (καί πού τόν μετράμε στην προχοΐδα) ύπολογίζομε τή βάση ή τό όξύ από τήν κανονικότητα τών διαλυμάτων [παράγρ. 9.2 (στ)].

"Αν π.χ. καταναλώθηκαν για τήν εξουοετέρωση ενός διαλύματος βάσεως α ml/ διαλύματος N/10 HCl, πρέπει στην κωνική φιάλη να περιέχεται ποσότητα βάσεως **ισοδύναμη** προς τό καταναλωθέν όξύ, δηλαδή ίση προς τήν ποσότητα πού περιέχεται σε α ml/ διαλύματος N/10 αύτης. "Ετσι, αν ή βάση ήταν NaOH, ή οποία έχει Μ.Β. 40 (Μ.Β. = μοριακό βάρος), τότε τό N/10 διάλυμα αύτης θά περιέχει 4 g σε 1 λίτρο ή 1000 ml, δηλαδή 0,004 g ανά ml. "Αρα στην κωνική φιάλη θά ύπήρχε ποσότητα NaOH ίση προς 0,004 . α g.

"Αν πάλι αντί του NaOH περιείχε ή κωνική φιάλη διάλυμα Ba (OH)₂ (Μ.Β. 171,36), τό κανονικό (N) διάλυμά του θά περιέχει:

$$\frac{171,36}{2} \text{ g}$$

1. Ή μεταβολή του χρώματος από έρυθροϊώδες σε κίτρινο και αντίστροφα είναι άμεση χωρίς ένδιάμεσο για τό ούδέτερο περιβάλλον.

2. Διαλύομε χωριστά 0,5 g ίνδοκθειικό νάτριο σε 500 ml/ νερό και 0,2 g ήλιανθίνη σε 100 ml/ νερό και αναμειγνύομε τά δύο διαλύματα.



[παράγρ. 9.2 (στ)], ενώ τό Ν/10 διάλυμά του θά περιέχει:

$$\frac{171,36}{2 \times 10} = 8,568 \text{ g}$$

σέ ένα λίτρο ή 0,008568 g ανά ml. Άρα ή ποσότητα Ba(OH)₂ πού περιέχεται στή φιάλη θά είναι 0,008568 . α g.

Μέ ανάλογο συλλογισμό υπολογίζομε καί τά όξέα. "Έτσι, άν κατά τή μέτρηση ενός όξέος καταναλωθούν β ml/διαλύματος Ν/10 βάσεως (NaOH ή KOH), ή ποσότητα όξέος πού περιέχεται στήν κωνική φιάλη θά είναι ίση πρός τήν ποσότητα πού περιέχεται σέ β ml/διαλύματος Ν/10 αυτού. "Όστε, άν τό όξύ είναι HC/(M.B. 36,5), τό Ν/10 διάλυμά του θά περιέχει 36,5/10 g HC/σέ 1 λίτρο ή 0,00365 g ανά ml, όποτε τό ύδροχλωρικό όξύ θά είναι 0,00365 . β g. "Άν τώρα άντί του HC/ ή κωνική φιάλη περιείχε H₂SO₄ (M.B. 98), του όποίου τό Ν/10 διάλυμα περιέχει:

$$\frac{98}{2 \times 10} = 4,9 \text{ g}$$

σέ 1 λίτρο ή 0,0049 g ανά ml/αυτού, ή κωνική φιάλη θά περιέχει 0,0049 . β g θειικό όξύ κ.ο.κ.

22.2 Παρασκευή Ν/1 διαλύματος ύδροχλωρικού όξέος.

"Όπως αναγράφεται στόν πίνακα 9.2.4 [παράγρ. 9.2(στ)] τό κανονικό (Ν/1) διάλυμα ύδροχλωρικού όξέος πρέπει νά περιέχει 36,47 g αυτού σέ 1 λίτρο διαλύματος. "Άν π.χ. έχομε πυκνό διάλυμα ύδροχλωρικού όξέος ε.β. 1,19, όποτε ή περιεκτικότητά του είναι άκριβώς 38,32% κατά βάρος¹, τότε τά 36,47 g του καθарου HC/ θά περιέχονται σέ:

$$\frac{36,47 \times 100}{38,32} \text{ g} \quad \text{ή σέ} \quad \frac{36,47 \times 100}{38,32 \times 1,19} = 79,98 \text{ ml}$$

του πυκνού όξέος, τό όποιο έχομε.

"Έτσι, γιά νά παρασκευάσομε τό κανονικό διάλυμα του ύδροχλωρικού όξέος, μετράμε 80 έως 82 ml/πυκνό όξύ μέ όγκομετρικό κύλινδρο, τό βάζομε μέσα σέ όγκομετρική φιάλη του 1 L καί τό άραιώνομε αναδεύοντάς το μέ νερό μέχρι τή χαραγή. "Ύστερα πωματίζομε τή φιάλη, τήν άναστρέφομε καί τήν κουνάμε καλά. Τό διάλυμα πού παρασκευάσαμε μ' αυτόν τόν τρόπο είναι περίπου Ν/1. Γιά τήν άκριβή εύρεση τής περιεκτικότητας είναι άνάγκη νά υποβληθεί σέ ιδιαίτερη άνάλυση.

Γιά τό σκοπό αυτό ζυγίζομε έπακριβώς σέ φιαλίδιο ζυγίσωος 1 ως 1,5 g άνυδρο άνθρακικό νάτριο, Na₂CO₃, άπολύτως καθарό, πού τό έχομε προηγουμένως ξηράνει σέ 260° C μέσα σέ πυριατήριο. Κατόπιν τό διαλύομε μέ νερό μέσα σέ κωνική φιάλη τών 300 ή 500 ml μέ τή βοήθεια καί μικρού χωνιού καί ύστερα άραιώνομε τό διάλυμα μέ νερό σέ όγκο περίπου 100 ml. Προσθέτομε 2 σταγόνες δείκτη ήλιανθίνης καί κατόπιν μέ τήν προχοΐδα προσθέτομε τό όξύ, πού θά μετρήσομε, τήν περιεκτικότητά του μέχρι νά έξουδετερωθεί τό διάλυμα του Na₂CO₃, κατά τήν αντίδραση:



1. Η άκριβής περιεκτικότητα κατά βάρος τών διαφόρων διαλυμάτων ύδροχλωρικού όξέος, καθώς καί τών όξέων νιτρικού καί θειικού, άκόμη δέ τής άμμωνίας, NaOH καί KOH πού άντιστοιχεί στό ε.β. τών διαφόρων διαλυμάτων του καθενός, αναγράφεται σέ ειδικούς πίνακες στό τέλος του βιβλίου (πίνακες II, III, IV, V, VI, καί VII).

Κατά τη στιγμή της εξουδετέρωσης το χρώμα του δείκτη και όλου φυσικά του διαλύματος από κίτρινο γίνεται πορτοκαλί και αρκεί μία επί πλέον σταγόνα του οξέος από την προχοίδα 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 ml από το παρασκευασθέν οξύ. Με το άνθρακικό νάτριο που διαλύσαμε μ' αυτόν τον τρόπο μπορούμε να παρασκευάσουμε έπακριβώς:

$$\frac{1,3515}{0,053} = 25,50 \text{ ml}$$

διάλυμα N/1 Na_2CO_3 , γιατί το M.B. του Na_2CO_3 είναι 106, το δέ N/1 διάλυμά του θά περιέχει:

$$\frac{106}{2} = 53 \text{ g}$$

σε 1 λίτρο ή 0,053 g ανά ml [παράγρ. 9.2(στ)].

Άρα ίσος όγκος (25,50 ml) έπρεπε να καταναλωθεί από το οξύ, αν ήταν ακριβώς N/1. Έπειδή όμως καταναλώθηκαν 25,35 ml, δηλαδή λιγότερα από 25,50, σημαίνει ότι το οξύ είναι λίγο πιό πυκνό από το θεωρητικό κανονικό διάλυμά του. Τότε υπολογίζομε ένα συντελεστή, ό οποίος ονομάζεται **συντελεστής διορθώσεως** (Σ.Δ.) του διαλύματος. Πολλαπλασιάζοντας τά ml του οξέος που καταναλίσκονται επί τό συντελεστή διορθώσεως βρίσκομε ακριβώς τό θεωρητικό όγκο του οξέος, ό οποίος θά καταναλίσκονταν, αν ήταν ακριβώς διάλυμα N/1. Ό Σ.Δ. αυτός βρίσκεται απλούστατα από τή σχέση:

Τά 25,35 ml του οξέος αντιστοιχούν προς 25,50 ml ακριβώς N/1 διαλύματος HC/
τό 1 ml του οξέος αντιστοιχεί προς X ml ακριβώς N/1 διαλύματος HC/
από τήν όποία προκύπτει ότι:

$$X \text{ (δηλαδή ό Σ.Δ.)} = \frac{25,50}{25,35} = 1,00592$$

Π.χ. τά 25,35 \times 1,00592 = 25,50 ml ακριβώς N/1 διαλύματος HC/ κ.ο.κ.

Ό προσδιορισμός του Σ.Δ. γίνεται σε όλα τά διαλύματα με τά όποια γίνονται οι μετρήσεις στην όγκομετρία και λέγεται **προσδιορισμός του τίτλου** των διαλυμάτων ή **τιτλοδότησή τους**. Κατά τήν τιτλοδότηση πρέπει να προσδιορίζεται και ή θερμοκρασία των τιτλοδοτούμενων διαλυμάτων με θερμοόμετρο, ώστε, αν χρησιμοποιηθεί ένα διάλυμα αυτού του είδους διαφορετικής θερμοκρασίας (π.χ. σε άλλη έποχή του έτους), να γίνει σχετική διόρθωση του όγκου του διαλύματος, ό οποίος βεβαίως είναι τώρα διαφορετικός απ' αυτόν που βρήκαμε κατά τή έποχή τής μετρήσεως. Για τή διόρθωση αυτή του όγκου ανά βαθμό θερμοκρασίας δίνεται σχετικός πίνακας στό τέλος του βιβλίου (πίνακας X στό παράρτημα πινάκων).

Σημείωση. Η τιτλοδότηση όπως είπαμε, είναι απαραίτητη σε όλα τά διαλύματα, με τά όποια γίνονται οι όγκομετρικοί προσδιορισμοί. Για να γλυτώνομε κόπο και χρόνο για τήν ανάλυση προς προσδιορισμό του τίτλου των διαλυμάτων, υπάρχουν στό εμπόριο σε ειδικές φύσιγγες έτοιμα έπακριβώς ζυγισμένα αντίδραστήρια είτε σε πυκνά διαλύματα είτε σε στερεές ενώσεις. Αυτά τά διαλύομε σε όγκομετρική φιάλη του 1 λίτρου και τά αραιώνομε ακριβώς μέχρι τή χαραγή, πωματίζομε τήν όγκομετρική φιάλη και αναμειγνύομε καλά τό διάλυμα, όποτε έχομε ακριβώς κανονικά ή δεκατοκανονικά διαλύματα (δηλαδή με Σ.Δ. = 1,00000). Τά αντίδραστήρια αυτά, τά όποια παρέχουν κατ' ευθείαν τιτλοδοτημένα διαλύματα, από τό έργοστάσιο Merck ονομάζονται Titrisol και από τό έργοστάσιο Riedel de Haen ονομάζονται Fixanal.

22.3 Παρασκευή N/10 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος.

Λαμβάνομε μέ σιφώνιο ακριβώς 100 ml N/1 διαλύματος HCl/μέσα σε όγκομετρική φιάλη του 1 λίτρου τό αραιώνομε μέχρι τή χαραγή μέ νερό, πωματίζομε τή φιάλη καί τήν ανάκινούμε καλά. 'Η τιτλοδότηση αὐτοῦ τοῦ N/10 διαλύματος οξέος γίνεται κατά τόν ἴδιο τρόπο, ὅπως καί γιά τό N/1, μέ τή διαφορά ὅτι μέσα στήν κωνική φιάλη διαλύομε τό 1/10 περίπου τῆς ἀνυδρῆς σόδας, Na_2CO_3 ἢ ὅποια χρησιμοποιεῖται γιά τήν τιτλοδότηση τοῦ N/1 διαλύματος HCl/ δηλαδή περίπου 0,15 g. 'Ὡς δείκτης χρησιμοποιεῖται ἡ ἡλιανθίνη μέ ἰνδικό.

Γιά νά εἶναι ἡ μέτρηση πιό ἀκριβῆς πρέπει νά ζυγισθοῦν ἑπακριβῶς πάλι περίπου 1,5 g Na_2CO_3 , νά διαλυθοῦν σε ὄγκομετρική φιάλη τῶν 500 ml καί μετά τήν ἀραιώση μέχρι τή χαραγή, ἀνάμιξη κλπ. νά λάβομε μέ σιφώνιο ἀκριβῶς 50 ml/ἀπ' αὐτά στήν κωνική φιάλη, ὅποτε θά περιέχεται ἐκεῖ τό 1/10 τῆς ποσότητας Na_2CO_3 πού ζυγίσθηκε (τά 50/500 = 1/10).

Γιά πιό μεγάλη ἀκρίβεια ἡ τιτλοδότηση γίνεται δύο φορές, σε ἄλλα 50 ml ἀπό τήν ὄγκομετρική φιάλη τῶν 500 ml, ὑπολογίζομε δέ ὡς καταναλωθέντα ὄγκο ἀντιδραστηρίου τό μέσο ὄρο τῶν δύο μετρήσεων, οἱ ὅποιες δέν πρέπει ὁμως νά διαφέρουν μεταξύ τους περισσότερο ἀπό 1 ἢ 2 σταγόνες (0,05 ἔως 0,10 ml), διαφορετικά ἡ τιτλοδότηση ἐπαναλαμβάνεται.

'Ὁ ὑπολογισμός τοῦ Σ.Δ. γίνεται μέ ἀνάλογο ὅπως καί στό N/1 τρόπο (παράγρ. 22.2).

22.4 Παρασκευή N/10 διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου (ἢ καλίου).

Ζυγίζομε στό φαρμακευτικό ζυγό περίπου 5,2 ὡς 5,5 g στερεό ὑδροξείδιο τοῦ νατρίου ἢ 6,5 g στήν περίπτωση ὑδροξειδίου τοῦ καλίου, δηλαδή λίγο περισσότερο ἀπ' ὅσο θεωρητικά ἀπαιτεῖται¹ γιά 1 λίτρο N/10 διαλύματος. Τά ρίχνομε σε μικρό ποτήρι ζέσεως, καί πλένομε τήν ἐπιφάνεια τοῦ ἀντιδραστηρίου προσθέτοντας μικρό ὄγκο νεροῦ καί κατόπιν τό χύνομε. "Ἐτσι ἀπομακρύνονται τό ἀνθρακικό νάτριο (ἢ ἀντίστοιχα ἀνθρακικό κάλιο), τό ὅποιο σχηματίζεται στήν ἐπιφάνεια κάθε ὑδροξειδίου, λόγω τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τῆς ἀτμόσφαιρας. Τό ὑδροξείδιο πού ἀπομένει τό διαλύομε σε νερό καί αὐτό τό αραιώνομε κατά τά γνωστά σε 1 λίτρο. 'Από τό διάλυμα αὐτό λαμβάνομε ἀκριβῶς μέ σιφώνιο 25 ml/ σε κωνική φιάλη, τό αραιώνομε περίπου μέχρι 100 ml, προσθέτομε τήν ἀναγκαῖα ποσότητα δείκτη (ἡλιανθίνη μέ ἰνδικό) καί τιτλοδοτοῦμε τό διάλυμα μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 HCl, ὑπολογίζοντας, ὅπως ἀναφέραμε τό συντελεστή διορθώσεως τοῦ N/10 διαλύματος τῆς βάσεως.

22.5. Προσδιορισμός καυστικῶν ἀλκαλίων.

Γιά νά προσδιορίσομε καυστικά ἀλκάλια ζυγίζομε **ἀκριβῶς** μέσα σε ζυγισμένο φιαλίδιο ζυγίσεως περίπου 4 g (γιά τήν ἀνάλυση ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου) ἢ περίπου 5,5 g (γιά ὑδροξείδιο τοῦ καλίου) τό διαλύομε καί αραιώνομε μέ νερό μέσα σε

1. 1 λίτρο διαλύματος N/10 NaOH (M.B. 40,0), περιέχει διαλυμένα $40/10 = 4,0$ g αὐτοῦ. 1 λίτρο διαλύματος N/10 KOH (M.B. 56,02), περιέχει διαλυμένα $56,02/10 = 5,602$ g αὐτοῦ.

όγκομετρική φιάλη του 1 λίτρου μέχρι τη χαραγή. Μετά την ανάδευση λαμβάνομε ακριβώς μέ σιφώνιο 25 ml/ από τό διάλυμα μέσα σέ κωνική φιάλη, τό άραιώνομε μέχρι περίπου 100 ml/ καί μετράμε τό ύδροξειδίο στό διάλυμα αυτό μέ διάλυμα N/10 ύδροχλωρικό όξέος, όπως ακριβώς γίνεται κατά την τιτλοδότηση του N/10 διαλύματος ύδροξειδίου του νατρίου (παράγρ. 22.4).

Κάθε ml/ ακριβώς N/10 HC/ έξουδετερώνει:

0,00400 g ύδροξειδίου του νατρίου ή

0,00561 g ύδροξειδίου του καλίου.

22.6 Ύπολογισμός αποτελέσματος σέ όγκομετρικές αναλύσεις.

Πολλαπλασιάζοντας τά ml/ του αντίδραστηρίου που καταναλίσκεται επί τό ποσοστό της ουσίας σέ g επί του όποιου ποσοστού αντιδρά 1 ml/ του αντίδραστηρίου, βρίσκομε τό ποσό της ουσίας στην κωνική φιάλη. Κατόπιν αυτό τό άνάγομε στόν όγκο του άρχικού διαλύματος, άν έχει χρησιμοποιηθεί μέρος αυτού, καί τέλος αυτό που βρίσκομε τό άνάγομε επί τοίς % βάσει της ποσότητας που ζυγίσαμε.

Γιά νά τό καταλάβομε καλύτερα δς έξετάσομε τό παράδειγμα προσδιορισμού ύδροξειδίου του νατρίου σέ ύλικό του έμπορίου μέ τόν τρόπο, ό όποιος περιγράφεται παραπάνω (παράγρ. 22.5).

Έστω ότι ζυγίζομε ακριβώς 4,0132 g από τό προς άνάλυση ύλικό, τό άραιώνομε μετά τη διάλυση σέ 1 λίτρο (1000 ml/) καί ότι για τά 25 ml/ απ' αυτά καταναλίσκονται 21,35 ml/ διαλύματος ακριβώς N/10 HC/ (δηλαδή μετά τόν πολλαπλασιασμό επί τόν αντίστοιχο Σ.Δ.) Στην κωνική φιάλη άρα περιέχονται $0,0040 \times 21,35 \text{ g NaOH}^1$ καί σ' όλόκληρο τό διάλυμα του 1 λίτρου $0,00400 \times 21,35 \times 1000/25 = 3,416 \text{ g NaOH}$. Αύτά υπάρχουν στά 4,0132 g του αναλυθέντος ύλικού. Έπομένως ή ζητούμενη % περιεκτικότητα είναι:

$$\text{NaOH} = \frac{3,416 \times 100}{4,0132} = 85,12\%$$

22.7 Προσδιορισμός άνθρακικών άλκαλίων.

Ό προσδιορισμός αυτός γίνεται ακριβώς όπως καί ή τιτλοδότηση του N/10 διαλύματος ύδροχλωρικό όξέος (παράγρ. 22.3). Κατά τόν ύπολογισμό λαμβάνεται υπ' όψη ότι κάθε ml/ ακριβώς N/10 HC/ διασπάει 0,00691 g άνθρακικού καλίου, K_2CO_3 , ή 0,0053 g άνυδρου άνθρακικού νατρίου, Na_2CO_3 .

22.8 Προσδιορισμός παροδικής σκληρότητας νερού².

Σέ 100 ml/ νερό μέσα σέ κωνική φιάλη ρίχομε ως δείκτη ήλιανθίνη καί μετράμε

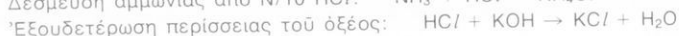
1. Γιατί όπως είπαμε προηγουμένως (παράγρ. 22.5), 1 ml/ N/10 διαλύματος HC/ έξουδετερώνει 0,00400 g NaOH.
2. Η σκληρότητα αυτή όφείλεται, ως γνωστόν, σέ δξίνα άνθρακικά άλατα άσβεστίου καί μαγνησίου, τά όποία μέ ύδροχλωρικό όξύ διασπώνται, π.χ.:
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$

μέ διάλυμα N/10 υδροχλωρικού οξέος, έως ότου τό κίτρινο χρώμα της γίνει σαφώς πορτοκαλί. Γιά τόν ύπολογισμό δίνεται ότι κάθε ml διαλύματος N/10 του οξέος, όταν ή μέτρηση γίνεται σέ 100 ml νερό άντιστοιχεί πρός παροδική σκληρότητα αύτου 1ση πρός 2,8 d° 1 ή πρός 5,0 f°.

22.9 Προσδιορισμός άμμωνίου σέ άμμωνιακά άλατα.

Άρχή. Στο διάλυμα του άμμωνιακού άλατος προσθέτομε περίσσεια διαλύματος βάσεως (π.χ. υδροξείδιο του καλίου). Κατόπιν μέ βρασμό άποστάζει ή παραγομένη τότε άμμωνία καί συλλέγεται σέ γνωστό όγκο N/10 διαλύματος οξέος πού βρίσκεται σέ περίσσεια. "Όταν τελειώσει ή άπόσταξη μετράμε τήν περίσσεια του οξέος μέ N/10 διάλυμα βάσεως (παράγρ. 22.4) καί από τή διαφορά ύπολογίζομε τήν άποσταχθείσα άμμωνία καί τά κατιόντα άμμωνίου πού άντιστοιχούν σ' αύτή.

Διαδοχικά συμβαίνουν οι έξης αντιδράσεις:



Έκτέλεση. Χρησιμοποιούμε τή συσκευή του σχήματος 22.9. Μέσα στή σφαιρική φιάλη 2 διαλύομε σέ νερό τήν ακριβώς ζυγισμένη ποσότητα (περίπου 0,4 ως 0,5 g) του άλατος πού θά αναλύομε καί τήν άραιώνομε μέχρι περίπου 100 ως 150 ml. Προσθέτομε λίγα κομμάτια (θραύσματα) πορώδους πορσελάνης ή θηραϊκής γής γιά νά περιορίσομε τίς έκτινάξεις κατά τό βρασμό. Τέλος ρίχνομε 25 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου N/10 καί άμέσως πωματίζομε τή φιάλη μέ τό επίθεμα, 3, ένώ στήν ειδική κωνική φιάλη 5 έχομε προσθέσει μέ σιφώνιο ακριβώς 100 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος οξέος N/10.

Στήν άρχή συνδέομε τόν ψυκτήρα 4 μέ κρουνό νερού, διαβιβάζομε νερό στόν ψυκτήρα καί κατόπιν θερμαίνομε καί βράζομε τό διάλυμα στή σφαιρική φιάλη, έως ότου άποστάξουν τά 2/3 του περιεχόμενου ύγρου. Τότε διακόπτομε τή θέρμανση, άποσυνδέομε τό επίθεμα καί μετράμε στήν κωνική φιάλη τήν περίσσεια του προστεθέντος οξέος μέ N/10 διάλυμα βάσεως, χρησιμοποιώντας ως δείκτη έρυθρό του μεθυλίου (πίνακας 22.1.1). "Αν μετά τήν άπόσταξη συγκεντρωθεί στήν κωνική φιάλη μεγάλος όγκος ύγρου, τό μεταφέρομε ποσοτικά γιά τήν τελική μέτρηση σέ μεγαλύτερη άπλή κωνική φιάλη.

Ύπολογισμός. "Αν ζυγίσαμε α g του άλατος καί καταναλώθηκαν β ml του N/10 διαλύματος βάσεως γιά τήν περίσσεια στα 100 ml του N/10 οξέος, τά ml αύτου, τά όποία δεσμεύθηκαν από τήν άμμωνία πού άποστάχθηκε, θά είναι: $100 \times \Sigma \Delta$. οξέος — $\beta \times \Sigma \Delta$. βάσεως = κ.

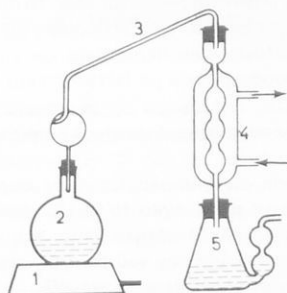
Έπειδή δέ 1 ml ακριβώς N/10 οξύ δεσμεύει 0,0017 άμμωνίας, NH₃, τά όποία άντιστοιχούν

1. f° = γαλλικοί καί d° = γερμανικοί βαθμοί σκληρότητας.

πρός 0,0018 g κατιόντα άμμωνίου, NH_4^+ , τό τελικό άποτέλεσμα τής άναλύσεως του άλατος θά είναι:

$$\text{Άμμωνία} = \frac{\kappa \times 0,0017 \times 100}{\alpha} \% \quad \eta$$

$$\text{Κατιόντα άμμωνίου} = \frac{\kappa \times 0,0018 \times 100}{\alpha} \%$$



Σχ. 22.9.

Συσκευή άποστάξεως άμμωνίας: 1) Ηλεκτρική θερμαντική συσκευή. 2) Σφαιρική φιάλη - βραστήρας. 3) Ειδικό έπίθεμα συγκρατήσεως*έκτινασσομένων σταγονιδίων. 4) Κατακόρυφος ψυκτήρας. 5) Ειδική κωνική φιάλη με πλευρικά σφαιρώματα.

22.10 Προσδιορισμός άμμωνίας σε διάλυμά της.

Όρισμένο όγκο του διαλύματος τόν άραιώνομε σε κατάλληλο μεγέθους όγκομετρική φιάλη, ώστε ή περιεκτικότητά του σε άμμωνία νά άντιστοιχεί περίπου σε διάλυμα N/10 αúτης (περίπου 0,17%). Από τό διάλυμα αυτό λαμβάνομε άκριβώς 25 ml με σιφώνιο μέσα σε κωνική φιάλη καί τά μετράμε με τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα ύδροχλωρικού όξέος με δείκτη έρυθρό του μεθυλίου (πίνακας 22.1.1). Για τόν ύπολογισμό άκολουθούμε όσα γράφομε στην παράγραφο 22.6. Τό άποτέλεσμα εκφράζεται είτε κατ' όγκο (για άραιά διαλύματα άμμωνίας) είτε κατá βάρος για τά πυκνά διαλύματά της (κεφάλ. 19), λαμβάνοντας ύπ' όψη ότι 1 m/N/10 διαλύματος όξέος δεσμεύει 0,0017 g NH_3 .

22.11 Προσδιορισμός μίγματος ούδέτερου καί όξινου άνθρακικού νατρίου.

Άρχή. Σε ένα μέρος του διαλύματος προσδιορίζομε τό σύνολο τής άλκαλικότητας με N/10 HCl, με δείκτη ήλιανθίνη, όποτε γίνονται οι άντιδράσεις:



Σέ άλλο μέρος του αρχικού διαλύματος προσθέτομε όρισμένο όγκο (σέ περίσσεια) N/10 NaOH καί κατόπιν περίσσεια διαλύματος BaCl₂, όποτε γίνονται διαδοχικά οί αντίδράσεις:



λευκό αδιάλυτο

Έτσι μέ τήν αντίδραση (4) καταβυθίζονται τόσο τό αρχικά περιεχόμενο Na₂CO₃ όσο καί αυτό πού δημιουργήθηκε μέ τήν αντίδραση (3).

Στό τελευταίο αυτό διάλυμα, πού περιέχεται καί τό λευκό ίζημα του BaCO₃, χωρίς νά τό διηθήσομε, προσδιορίζομε μέ N/10 HCl καί δεικτη φαينολοφθαλεινη, τήν περίσσεια του N/10 NaOH. Ή διαφορά τής περισσειας αυτής από τόν όρισμένο όγκο N/10 NaOH πού προσθέσαμε αρχικά καταναλώθηκε γιά τήν έξουδετέρωση του NaHCO₃ κατά τήν (3).

Έτσι από τήν αντίδραση αυτή ύπολογίζεται τό περιεχόμενο NaHCO₃ καί αν αφαιρέσομε τόν αντίστοιχο σ' αυτό όγκο N/10 HCl από τόν όγκο N/10 HCl πού καταναλώθηκε γιά τήν όλική άλκαλικότητα (τής 1ης μετρήσεως) βρίσκεται ό δαπανηθείς όγκος του γιά τή διάσπαση του Na₂CO₃ στο αρχικό διάλυμα, μέ τήν αντίδραση⁽¹⁾, από τόν όποιο ύπολογίζεται τό Na₂CO₃.

Έκτέλεση. Σέ 25 ml αρχικού διαλύματος προσθέτομε 1-2 σταγόνες ήλιανθίνη καί μετράμε τόν όγκο N/10 HCl πού απαιτείται γιά τήν έξουδετέρωση του διαλύματος. Έστω ότι καταναλώθηκαν α ml N/10 HCl.

Σέ άλλο 25 ml αρχικού διαλύματος προσθέτομε ακριβώς (μέ σιφώνιο ή προχοΐδα) 25 ml N/10 NaOH καί άμέσως μετά 10 ml 10% BaCl₂. Άναταράσομε καλά, προσθέτομε 2 σταγόνες φαينολοφθαλεινη καί μετράμε στο διάλυμα μαζί μέ τό ίζημα, τήν περίσσεια του προστεθέντος N/10 NaOH, μέ διάλυμα N/10 NaOH, μέχρι νά άποχρωματισθεί τό διάλυμα. Έστω ότι γιά τήν περίπτωση αυτή καταναλώθηκαν β ml N/10 HCl.

Ύπολογισμοί γιά τά 25 ml αρχικού διαλύματος.

1) NaHCO₃:

Ό όγκος του N/10 NaOH, πού καταναλώθηκε γιά τήν έξουδετέρωση του NaHCO₃, κατά τήν αντίδραση (3), είναι: 25 πού προστέθηκαν μείον β τής περισσειας = (25—β) ml.

Άρα τό NaHCO₃ θά είναι (25—β) × 0,0084 g (γιατί σέ κάθε ml N/10 NaHCO₃ περιέχονται 0,0084 g αυτού).

2) Na₂CO₃:

Άπό τίς αντιδράσεις (1) καί (3) προκύπτει ότι ίσος αριθμός ml N/10 HCl καί NaOH απαιτούνται αντίστοιχα γιά τή διάσπαση του NaHCO₃ στην 1η περίπτωση καί γιά τήν έξουδετέρωση του στην 2η, δηλαδή, (25—β) ml. Έπομένως, κατά τήν 1η μέτρηση, γιά τό Na₂CO₃ θά καταναλώθηκαν α (τά αρχικά), μείον (25—β) πού αναλογούν στο NaHCO₃, δηλαδή α — (25—β) = (α — 25 + β) ml N/10 HCl.

Όποτε τό Na₂CO₃ θά είναι (α—25+β) × 0,0053 g, (άφου σέ κάθε ml N/10 Na₂CO₃ περιέχονται 0,0053 g αυτού).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

23.1 Γενικά.

Οι όγκομετρικοί 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 οξειδωση ή αναγωγή αντίστοιχως του ιόντος που θέλομε να μετρήσομε.

Τά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνθέστερα είναι οξειδωτικά μόν τό υπερμαγγανικό κάλιο KMnO_4 , καί τό ιώδιο, I_2 (ιωδιομετρία), αναγωγικό δέ τό θειοθεικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Άλλα αντιδραστήρια, τά όποία χρησιμοποιούνται λιγότερο συχνά ως οξειδωτικά, είναι τό διχρωμικό κάλιο, τό βρώμιο, τό βρωμικό κάλιο, άλατα δημητρίου κ.ά., ως αναγωγικά δέ τό άρσενικώδες όξύ, όξαλικό όξύ καί μερικά άλλα.

Τά παρασκευαζόμενα τιτλοδοτημένα διαλύματα τών σωμάτων αυτών είναι N/10, σπανίως δέ καί N/100.

23.2 Μετρήσεις μέ υπερμαγγανικό κάλιο.

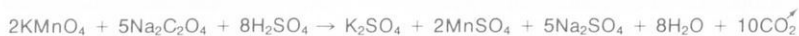
Κατά τις οξειδωτικές δράσεις μέ τό αντιδραστήριο αυτό, οι όποιες συμβαίνουν σε όξινο περιβάλλον δημιουργούμενο μέ προσθήκη άραιού θεικού όξος¹, τό υπερμαγγανικό άνιόν, MnO_4^- , μέ έντονο έρυθροϊώδες χρώμα, άνάγεται πρός κατιόν μαγγανίου Mn^{2+} , τό όποιο είναι άχρωμο. Έπομένως τό τέλος τών μετρήσεων γίνεται εύκολα άντιληπτό γιατί όσο ύπάρχει άκόμη στό διάλυμα ίόν που μπορεί νά όξειδωθεί, τό αντιδραστήριο που προστίθεται σε μικρές δόσεις μέ τήν προχοΐδα άποχρωματίζεται άμέσως. Όταν τελειώσει ή όξειδωση, μία μόνο επί πλέον σταγόνα του διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, που δέν άποχρωματίζεται άφου δέν έχει πιά τί νά όξειδώσει, άρκει για νά χρωματίσει σαφώς άκόμη καί μεγάλο όγκο διαλύματος (500 ml).

1. Τό όξινο περιβάλλον κατά τήν οξειδωτική δράση του υπερμαγγανικού καλίου είναι άπαραίτητο για νά μη σχηματισθούν στό διάλυμα αδιάλυτα όξειδια. Χρησιμοποιείται για τό σκοπό αυτό τό θεικό καί όχι άλλο όξύ, γιατί άφ' ενός μόν είναι άπό τά ισχυρά όξέα καί άφ' έτέρου στις συνθήκες υπό τις όποιες χρησιμοποιείται (άραιό), είναι σταθερό άπό άποψη όξειδοαναγωγικής δράσεως. Άντίθετα ή χρησιμοποίηση άντ' αυτού νιτρικού όξέος, σώματος όξειδωτικού, ή ύδροχλωρικού όξέος, σώματος άντιθέτως που όξειδώνεται, συντελεί σε έσφαλμένα τελικά άποτελέσματα.

α) Παρασκευή και τιτλοδότηση N/10 διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου.

Θεωρητικά 1 L N/10 διαλύματος KMnO_4 περιέχει διαλυμένο 3,161 g στερεό καθαρό υπερμαγγανικό κάλιο (πίνακας 9.2.4). Στην πράξη διαλύουμε 3,2 έως 3,3 g στερεό άλας σε 1 L νερό, τό αφήνουμε σε ήρεμια επί 8 περίπου ημέρες για να όξειδώσει τις ούσιες που τυχόν όξειδώνονται και περιέχονται στο νερό και κατόπιν τό διηθούμε είτε με χωνί με στρώμα ύαλοβάμβακα είτε με γυάλινο ήθμό (σχ. 10.4στ) με τή βοήθεια κενού.

Τό διάλυμα αυτό, μπορεί άντί νά περιμένομε 8 ημέρες, νά παρασκευασθεί γρήγορα με έντονο βρασμό επί 20' περίπου μέσα σε μεγάλο ποτήρι ζέσεως σκεπασμένο με γυαλί ρολογιού. Μετά τήν ψύξη του τό διάλυμα διηθείται όπως περιγράψαμε παραπάνω. Τελικά τό φυλάσσομε σε γυάλινη φιάλη σκοτεινού χρώματος, ή όποια προηγουμένως έχει καθαρισθεί καλά με χρωμοθειικό όξύ (παράγρ. 2.4). Έπακολουθεί ή τιτλοδότηση τού παρασκευασθέντος αντιδραστήριου, ή όποια μπορεί νά γίνει με διάφορους τρόπους, από τούς όποιους σχετικά ταχύτερος και άκριβής είναι με όξαλικό νάτριο $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, όπότε γίνεται ή αντίδραση:



Γιά τό σκοπό αυτό ζυγίζομε έπακριβώς 0,2 έως 0,3 g όξαλικό νάτριο χημικώς καθαρό (ρ.α), πού τό έχομε ξηράνει προηγουμένως επί 2 ώρες μέσα σε πυριατήριο στους 105° έως 110° C, τό διαλύομε σε κωνική φιάλη, σε 100 ml νερό και προσθέτομε 25 έως 50 ml άραιό θειικό όξύ 2N. Τό διάλυμα τό θερμαίνομε σε 50° έως 70° C και προσθέτομε με προχοίδα λίγο-λίγο και άναδεύοντας τό υπερμαγγανικό κάλιο, έως ότου έπικρατήσει τό χρώμα τού αντιδραστήριου στο διάλυμα **και παραμείνει χρωματισμένο επί 30'**.

Ό ύπολογισμός τού τίτλου τού διαλύματος γίνεται με άνάλογο σκεπτικό όπως κατά τόν προσδιορισμό τού Σ.Δ. τού N/1 ύδροχλωρικό όξέος (παράγρ. 22.2), λαμβάνοντας όμως ύπ' όψη ότι 1 ml άκριβώς N/10 διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου όξειδώνει 0,006701 g όξαλικό νάτριο.

Σημείωση 1. Κατά τήν προσθήκη τών πρώτων ml τού αντιδραστήριου στο διάλυμα ό άποχρωματισμός του καθυστερεί λίγο, κατόπιν όμως γίνεται γρήγορα.

Σημείωση 2. Όταν χρησιμοποιούμε αντιδραστήριο Titrisol ή Fixanal (παράγρ. 22.2, Σημ.) για τήν παρασκευή N/10 διαλύματος KMnO_4 (με Σ.Δ. = 1,0000), είναι άπαραίτητο τό νερό, πού θά χρησιμοποιηθεί για τήν άραίωση τού αντιδραστήριου, νά είναι τελείως άπαλλαγμένο από όργανικές ούσιες, διαφορετικά τό διάλυμα δέν θά έχει τήν άναμενόμενη περιεκτικότητα και φυσικά τόν άναμενόμενο τίτλο.

Ό παρασκευή νερού άπαλλαγμένου από όργανικές ούσιες γίνεται με άπόσταξη του (παράγρ. 11.2), προσθέτοντας στον κλασματήρα 0,5 έως 1 g στερεό KMnO_4 . Από τό άποσταζόμενο νερό χρησιμοποιείται μόνο τό «σώμα», ενώ ή «κεφαλή» και ή «ούρά» άπορρίπτονται.

β) Προσδιορισμός υπεροξειδίου τού ύδρογόνου.

Τά διαλύματα τού υπεροξειδίου τού ύδρογόνου χαρακτηρίζονται στο έμπόριο από τόν όγκο τού όξυγόνου, τό όποιο έκλύεται κατά τή θέρμανσή τους (ή αντίδραση είναι: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Έτσι διάλυμα «20 όγκων» σημαίνει ότι κατά τή θέρμανση ενός όγκου τού διαλύματος αυτού έκλύεται 20/πλάσιος όγκος όξυγόνου μετρούμενος σε κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας. Υπάρχουν διαλύματα και «100 όγκων», τό δε συνηθισμένο όξυζενέ άντιστοιχεί σε διάλυμα «10 όγκων» και περιέχει περίπου 3% H_2O_2 .

Άρχή. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου οξειδώνεται εν ψυχρώ (δηλαδή χωρίς να γίνει θέρμανση του διαλύματος) σε δξίνο περιβάλλον από το υπερμαγγανικό κάλιο προς νερό και όξυγόνο κατά την αντίδραση:



Έκτέλεση: Άραιώνουμε το διάλυμα που θέλομε να εξετάσομε μέσα σε όγκομετρική φιάλη αρκετά, ώστε να σχηματισθεί διάλυμα περίπου 0,3% π.χ. για διάλυμα «10 ὄγκων», τό άραιώνομε στο 10/πλάσιο, δηλαδή 25 ml/άπό τό διάλυμα, τά ρίχνομε μέ σιφώνιο σε όγκομετρική φιάλη 250 ml, τά άραιώνομε μέχρι τή χαραγή καί τά αναδεύομε καλά· τά πυκνότερα διαλύματα τά άραιώνομε ανάλογα. Άπό τό άραιωμένο διάλυμα λαμβάνομε μέσα σε κωνική φιάλη 25 ml/μέ σιφώνιο, τό άραιώνομε σε 100 έως 150 ml, προσθέτομε 20 ml/θειικό όξύ (1:5) καί μετράμε τό υπεροξειδίο του υδρογόνου μέ N/10 διάλυμα KMnO_4 μέχρι να επικρατήσει τό έρυθροϊώδες χρώμα επί 30".

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' όψη τίς άραιώσεις του άρχικού διαλύματος καί ότι 1 ml/ N/10 διαλύματος KMnO_4 όξειδώνει 0,001701 g H_2O_2 .

γ) Προσδιορισμός κατιόντων σιδήρου (II).

Τά κατιόντα σιδήρου (II) όξειδώνονται εν ψυχρώ σε δξίνο περιβάλλον από τό υπερμαγγανικό κάλιο προς κατιόντα Fe(III) κατά την αντίδραση:



Έκτέλεση: Στο διάλυμα που θέλομε να μετρήσομε (Fe^{2+}) προσθέτομε 20 ml/θειικό όξύ (άραιωμένο 1:5) καί κατόπιν ρίχνομε μέ την προχοΐδα, κατά τό συνήθη γιά την όγκομετρία τρόπο, τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου μέχρι να επικρατήσει τό έρυθροϊώδες χρώμα επί 30".

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' όψη ότι 1 ml/άκριβώς N/10 KMnO_4 όξειδώνει 0,005584 g σιδήρου.

δ) Προσδιορισμός κατιόντων σιδήρου (III).

Άρχή: Τά κατιόντα σιδήρου (III) σε χλωριούχο διάλυμά τους άνάγονται εν θερμώ μέ διάλυμα διχλωριούχου κασσιτέρου προς κατιόντα Fe(II) κατά την αντίδραση:



Κατόπιν δεσμεύεται ή περίσσεια του SnCl_2 μέ διχλωριούχο υδράργυρο κατά την αντίδραση:



καί μετράμε τά αναχθέντα Fe^{2+} μέ N/10 διάλυμα KMnO_4 μέ την παρουσία του ειδικού διαλύματος Zimmermann - Reinhardt.

Άπαιτούμενα διαλύματα:

1) Διάλυμα SnCl_2 : Διαλύομε 25 g κρυσταλλικό διχλωριούχο κασίτερο μέ θέρμανση σε 20 ml/πυκνό HCl (ε.β. 1,19) καί κατόπιν άραιώνομε μέχρις 100 ml.

2) Διάλυμα HgCl_2 5%.

3) Διάλυμα Zimmermann - Reinhardt: Διαλύομε 67 g κρυσταλλικό θειικό μαγγάνιο σε 500 ml νερό και στο διάλυμα προσθέτομε 80 ml/πυκνό φωσφορικό οξύ H_3PO_4 (ε.β. 1,70) και 130 ml/πυκνό θειικό οξύ H_2SO_4 (ε.β. 1,84), μετά δε την ψύξη του άραιώνομε τό διάλυμα μέχρι συνολικού όγκου 1 λίτρου.

Σημείωση: Τό θειικό και τό φωσφορικό οξύ τά προσθέτομε γιά νά σχηματίσουν μέ τά κατιόντα σιδήρου (III) άχρωμα σύμπλοκα άλατα, ένώ τό θειικό μαγγάνιο διευκολύνει τήν όξειδωση δρώντας καταλυτικά.

Έκτέλεση. Έξατμίζομε τό διάλυμα πού θέλομε νά μετρήσομε μέσα σε κωνική φιάλη μέ τήν παρουσία πυκνού ύδροχλωρικού όξέος (ε.β. 1,19), μέχρι νά μείνει μικρός όγκος (10 έως 20 ml). Κατόπιν τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει και θερμό τό άνάγομε μέ τό διάλυμα SnCl_2 πού προσθέτομε σε σταγόνες και άναδεύοντάς το. Ή ποσότητα του SnCl_2 πού ρίχνομε πρέπει νά είναι τόση ώστε τό κίτρινο διάλυμα νά άποχρωματισθεί και νά γίνει άχρωμο. Κατόπιν ψύχομε τό διάλυμα, προσθέτομε περίπου 20 ml διάλυμα HgCl_2 , όποτε πρέπει νά σχηματισθεί μόνο έλαφρό λευκό θόλωμα από Hg_2Cl_2 , και τό άραιώνομε μέ νερό μέχρι περίπου 200 ml. Προσθέτομε 60 ml διαλύματος Zimmermann - Reinhardt και μετρούμε τά άναχθέντα κατιόντα σιδήρου μέ N/10 διάλυμα KMnO_4 όπως στην παράγραφο 23.2(γ).

Σημείωση: Ή συμπύκνωση των διαλυμάτων, όταν είναι άραιά σε ύδροχλωρικό οξύ, είναι άπαραίτητη γιατί μόνο τότε και έλάχιστα ίόντα Fe^{3+} είναι καταφανή από τό κίτρινο διάλυμά τους¹, ούτως ώστε νά γίνεται εύδιάκριτο τό τέλος της άναγωγής μέ τό χλωριούχο κασιτέρο, και άποφεύγομε έτσι νά προσθέσομε από τό διάλυμα αυτό περίσσεια περισσότερη από μία σταγόνα. Αυτό, γιατί άν προστεθεί λιγότερο διάλυμα διχλωριούχου κασιτέρου, δέν επιτυγχάνεται πλήρως (ποσοτικά) ή άναγωγή των Fe^{3+} άν όμως προστεθεί περισσότερο, μετά τήν προσθήκη και του διχλωριούχου ύδραργύρου, σχηματίζεται πολύ Hg_2Cl_2 (λευκό ίζημα και όχι μόνο έλαφρό θόλωμα), πού δεσμεύει KMnO_4 . Έτσι και στίς δύο περιπτώσεις προκύπτουν έσφαλμένα άποτελέσματα.

ε) Προσδιορισμός όξειδωτικών σωμάτων.

Άρχή. Ό θειικός σίδηρος (II) και τό όξαλικό οξύ όξειδώνονται σε όξινο περιβάλλον από πολλά όξειδωτικά σώματα, καθώς και από τό ύπερμαγγανικό κάλιο. Ό προσδιορισμός των όξειδωτικών αυτών σωμάτων επιτυγχάνεται ως έξης: Προσθέτομε στα διαλύματα πού θέλομε νά μετρήσομε όρισμένο όγκο τιτλοδοτημένων διαλυμάτων θειικού σιδήρου (II) ή όξαλικού όξέος, τόσο ώστε τά αντίδραστήρια αυτά νά βρίσκονται σε περίσσεια. Μετά τήν αντίδραση, ή όποία στην περίπτωση μέν του θειικού σιδήρου είναι άμεση, ένω στην περίπτωση του όξαλικού όξέος άπαιτεί θέρμανση του διαλύματος σε 60° έως 70° C επί 10' έως 15', μετράμε τήν περίσσεια του αντίδραστηρίου πού άπέμεινε μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 KMnO_4 , όπως ήδη περιγράψαμε γιά κάθε περίπτωση [παράγρ. 23.2(α) και 23.2(γ)].

1. Σχηματίζεται τότε τό έντονα κίτρινο σύμπλοκο ίόν FeCl_4^{3-}

Προσδιορισμός διχρωμικών ανιόντων.

Άραιώνουμε τό διάλυμα τών διχρωμικών ανιόντων $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, πού θέλομε νά μετρήσομε μέσα σέ μεγάλη κωνική φιάλη (π.χ. 1 L) καί προσθέτομε 20 ml/ άραιωμένοθειικό όξύ (1:5) καί μέ σιφώνιο άκριβώς 50 ml/διάλυμα FeSO_4 N/10. Τό διάλυμα αυτό παρασκευάζεται μέ διάλυση 13,9 έως 14 g άλατος $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σέ 400 ml/περίπου νερό μέ τήν προσθήκη καί 5 έως 10 ml/πυκνό H_2SO_4 (ε.β. 1,84) καί άραίωση κατόπιν τού διαλύματος σέ 1 L. "Αν μέ τήν προσθήκη τού διαλύματος FeSO_4 , αλλάζει πλήρως τό κίτρινο χρώμα τών $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ πρός ελαφρά ύποπράσινο, τότε είναι βέβαιο ότι ύπάρχει περίσσεια τού FeSO_4 , διαφορετικά προσθέτομε άλλα 50 ml από τό N/10 διάλυμα FeSO_4 .

"Η αντίδραση, ή όποία γίνεται, είναι:



Στό διάλυμα πού έτοι δημιουργήθηκε μετράμε τήν περίσσεια τών Fe^{2+} μέ τό τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 KMnO_4 , έστω δέ ότι καταναλώθηκαν α ml/. Σέ άλλη κωνική φιάλη προσθέτομε 50 ml/ από τό ίδιο διάλυμα N/10 FeSO_4 , στά όποία προσδιορίζομε τά Fe^{2+} μέ τό τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 KMnO_4 , άκριβώς όπως περιγράφεται στήν παράγραφο 23.2(γ), έστω δέ β τά καταναλωθέντα ml/N/10 KMnO_4 . "Η διαφορά ¹ (β-α) άντιστοιχεί στά όξειδωθέντα Fe^{2+} από τά διχρωμικά ανιόντα κατά τήν προηγούμενη αντίδραση, από τήν όποία ύπολογίζεται ότι 1 ml/ N/10 διαλύματος FeSO_4 , πού άντιστοιχεί πρός 1 ml N/10 διαλύματος KMnO_4 , όξειδώνεται από 0,0036003 g $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, στά όποία άντιστοιχοϋν 0,002534 g Cr_2O_3 ή 0,001734 g Cr.

23.3 Ίωδιμετρία.

Οι ίωδιμετρικοί προσδιορισμοί βασίζονται στήν όξειδωτική δράση τού έλεύθερου ιωδίου σέ σώματα έπιδεκτικά αύτης τής όξειδώσεως.

Τό τέλος τής όξειδωτικής αύτης δράσεως, λόγω τού άσθενούς κίτρινου χρώματος τού διαλύματος ιωδίου, όταν αυτό είναι σέ μικρά ποσά, γίνεται καταφανές άν προσθέσομε 1 έως 2 ml/ διάλυμα άμύλου 1%², όποτε άν ύπάρχουν καί ίχνη άκόμη έλεύθερου ιωδίου, J_2 , (όχι ιωδιόντων, J^-), έμφανίζεται έντονότατο κυανό χρώμα πού όφείλεται πιθανώς σέ άπορρόφηση τού ιωδίου από τό άμυλο.

Σέ πολλές περιπτώσεις αντί νά μετρήσομε κατευθειάν τό καταναλισκόμενο διάλυμα ιωδίου, προσθέτομε περίσσεια τούτου (όρισμένο όγκο) καί μετράμε τήν περίσσεια μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοθειικού νατρίου $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Τότε τό ίώδιο άνάγεται πρός ιωδιόν, J^- , καί σχηματίζεται καί τετραθειονικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ κατά τήν αντίδραση:



α) Παρασκευή διαλύματος N/10 θειοθειικού νατρίου.

Διαλύομε 24,38 g θειοθειικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, καί 0,1 g άνθρακικό νάτριο

1. "Αν στό διάλυμα διχρωμικών ανιόντων, αντί 50 ml/διαλύματος N/10 FeSO_4 , προστεθοϋν 100 ml/, τότε ή διαφορά δέν είναι (β-α) αλλά (2β-α).
2. Τό διάλυμα αυτό παρασκευάζεται μέ προσθήκη 1 g άμυλο ύδατοδιαλυτό σέ 100 ml/ νερό θερμό (90° έως 100° C) καί άνάδευση μέχρι νά διαλυθεί τελείως (χωρίς ταυτόχρονη θέρμανση).

Σημείωση. Το νερό που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του διαλύματος, πρέπει προηγουμένως να τo βράσουμε 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 αραιώνουμε τo διάλυμα μέχρις 1 L.

Για τήν τιτλοδότηση του διαλύματος διαλύουμε σε νερό μέσα σε κωνική φιάλη 2 g περίπου ιωδιούχο κάλιο, KJ, προσθέτουμε 10 έως 12 ml/άραιο ύδροχλωρικό όξύ (2N) και ακριβώς 25 ml/ τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα KMnO_4 με σιφώνιο.

Τότε κατά τήν αντίδραση:



έλευθερώνεται μέσα στην κωνική φιάλη όρισμένο ποσό ιωδίου, J_2 , ισοδύναμο προς τo προστεθέν N/10 διάλυμα KMnO_4 , τo όποιο χρωματίζει τo διάλυμα τής κωνικής φιάλης καστανό. Τo ιώδιο που έλευθερώθηκε τo μετράμε με τo διάλυμα θειοθειικού νατρίου που θέλομε να τιτλοδοτήσομε τo όποιο προσθέτομε με προχοϊδα κατά τo γνωστό τρόπο. "Όταν με τήν προσθήκη του αντιδραστήριου εξασθενήσει τo καστανό χρώμα του ιωδίου (λόγω τής αναγωγής του προς τo άχρωμο ιωδιόν, J^-), και άπομείνει λίγο έλεύθερο ιώδιο (έλαφρά κίτρινο χρώμα του διαλύματος), προσθέτομε 1 έως 2 ml άμυλο, όποτε τo διάλυμα χρωματίζεται έντονα κυανό. Συνεχίζεται τότε ή προσθήκη του θειοθειικού νατρίου, έως ότου με μιά σταγόνα άπ' αυτό τo διάλυμα γίνει τελείως άχρωμο.

Έάν τo αντιδραστήριο είναι ακριβώς N/10, πρέπει τά ml που καταναλώθηκαν να είναι ακριβώς ίσα προς τά προστεθέντα ml N/10 KMnO_4 , δηλαδή 25 ml αν τo N/10 KMnO_4 , είναι ακριβώς δεκατοκανονικό, ή $25 \times \Sigma.\Delta.$, αν ó $\Sigma.\Delta.$ του KMnO_4 , δέν είναι ή μονάδα. Διαφορετικά, όταν δηλαδή υπάρχει διαφορά μεταξύ των ml που άπαιτούνται θεωρητικά και αυτών που πραγματικά καταναλώνονται, ó $\Sigma.\Delta.$ του θειοθειικού νατρίου ύπολογίζεται με σκεπτικό άνάλογο προς τήν περίπτωση, ή όποια άναφέρεται στην παράγραφο 22.2.

β) Παρασκευή διαλύματος N/10 ιωδίου.

Μέσα σε όγκομετρική φιάλη 1 L άναδεύομε 25 g ιωδιούχο κάλιο, KJ, με 12,7 g ιώδιο στερεό και λίγο νερό (20 έως 30 ml). "Όταν τo J_2 , διαλυθεί τελείως αραιώνομε τo διάλυμα μέχρι τή χαραγή και τo άναδεύομε καλά. Για να τo τιτλοδοτήσομε λαμβάνομε ακριβώς με σιφώνιο 25 ml άπ' αυτό μέσα στην κωνική φιάλη τά αραιώνομε με νερό και μετράμε τo ιώδιο με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοθειικού νατρίου [παράγρ. 23.3(α)], και ύπολογίζεται με άνάλογο σκεπτικό ó $\Sigma.\Delta.$ αυτού.

γ) Προσδιορισμός θειώδους όξέος ή άλατος.

Άρχη: Τo ιώδιο όξειδώνει έν ψυχρώ τά θειώδη άνιόντα προς θειικά άνιόντα κατά τήν αντίδραση:



Έκτέλεση: Βάζουμε με σιφώνιο μέσα σε κωνική φιάλη 50 ml τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα J_2 και με τήν προχοΐδα προσθέτουμε τό διάλυμα του θειώδους όξέος (ή του θειώδους άλατος πού θέλομε νά αναλύσομε) μέχρι νά έξασθενήσει τό χρώμα του ιδίου, όπως στην τιτλοδότηση του θειοθειικού νατρίου [παράγραφος 23.3(α)]. Κατόπιν προσθέτουμε διάλυμα άμύλου 1 έως 2 ml και συνεχίζουμε τή μέτρηση μέχρι νά άποχρωματισθεί τό διάλυμα.

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' όψη ότι 1 ml άκριβώς N/10 διαλύματος ιδίου όξειδώνει 0,004104 g H_2SO_3 , πρós τό όποίο αντίστοιχούν 0,003203 g SO_2 .

δ) Προσδιορισμός διαλύματος χλωρίου και βρωμίου σε νερό.

Άρχή: Τό χλωριούχο ύδωρ (νερό) όταν επιδράσει σε ιδιούχο κάλιο, KJ, εκτοπίζει ίδιο ισόδύναμο πρós τό χλώριο πού περιέχεται σ' αυτό κατά τήν αντίδραση:



Άνάλογα δρᾶ και τό βρώμιο, καθώς και τό διάλυμά του σε νερό.

Τό ίδιο ή τό βρώμιο πού αποβάλλεται σε κάθε περίπτωση προσδιορίζεται με N/10 διάλυμα θειοθειικού νατρίου.

Έκτέλεση: 10 ml από τά διαλύματα πού θέλομε νά προσδιορίσομε τό χλώριο ή τό βρώμιο λαμβάνομε με σιφώνιο και τά άφήνομε νά εκρεύσουν πάνω από τήν επιφάνεια περίσσειας διαλύματος ιδιούχου καλίου KJ¹, τό όποίο βρίσκεται μέσα σε κωνική φιάλη. Κατόπιν αναταράσομε και μετράμε τό αποβαλλόμενο ίδιο με τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα $Na_2S_2O_3$, όπως περιγράφομε στην παράγραφος 23.3(α).

Γιά τόν ύπολογισμό δίνεται ότι κάθε ml άκριβώς N/10 διαλύματος $Na_2S_2O_3$ αντίστοιχεί πρós 0,003546 g Cl_2 (χλωρίου) ή 0,007991 g Br_2 (βρωμίου).

ε) Προσδιορισμός θειοϊόντων.

Άρχή: Τό ίδιο, τό όποίο προστίθεται σε περίσσεια, όξειδώνει τά θειοϊόντα σε όξινο περιβάλλον εν ψυχρῶ πρós θείο, S, κατά τήν αντίδραση:



Κατόπιν μετράμε τήν περίσσεια του ιδίου με τιτλοδοτημένο διάλυμα θειοθειικού νατρίου.

Έκτέλεση: Μέσα σε κωνική φιάλη λαμβάνομε με σιφώνιο 50 ml τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα ιδίου, τό άραιώνομε με νερό, τό όξινίζομε με ύδροχλωρικό όξύ (20 έως 25 ml/2N διαλύματος αυτού) και προσθέτουμε με σιφώνιο όρισμένο όγκο από τό διάλυμα πού θέλομε νά έξετάσομε. Άναδεύομε τό διάλυμα και μετράμε τήν περίσσεια του ιδίου με τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα $Na_2S_2O_3$ [παράγρ. 23.3(α)].

Έάν προστέθηκαν 50 X Σ.Δ. (ιδίου) = α ml άκριβώς N/10 διαλύματος J_2 και γιά τήν περίσσεια αυτού καταναλώθηκαν π.χ. $12,35 \times \Sigma.Δ.$ ($Na_2S_2O_3$) = β ml άκριβώς

1. Άρκοϋν πρós τούτο 100 ml διαλύματος ιδιούχου καλίου 10%.

N/10 διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ή διαφορά (α-β) αντιστοιχεί σε ml ακριβώς N/10 διαλύματος ιωδίου, τα οποία καταναλώθηκαν για την όξειδωση του προστεθέντος όγκου του διαλύματος των θειοϊόντων. Κάθε δε ml ακριβώς N/10 διαλύματος J_2 όξειδώνει $0,001603 \text{ g S}^{2-}$.

Σημείωση. "Αν μετά την προσθήκη του διαλύματος, που θέλομε να μετρήσομε, στο διάλυμα του ιωδίου, τό τελικό διάλυμα δέν είναι καστανόχρωμο, σημαίνει ότι δέν περισσεύει ιώδιο. Τότε προσθέτομε μέ σιφώνιο άλλα 50 ml τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 ιωδίου και συνεχίζομε κανονικά την ανάλυση λαμβάνοντας υπ' όψη γιά την εξαγωγή του άποτελέσματος καί τή νέα προσθήκη του αντιδραστήριου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ ΜΕ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ

Οι προσδιορισμοί της κατηγορίας αυτής βασίζονται σε αντιδράσεις σχηματισμού ιζήματος.

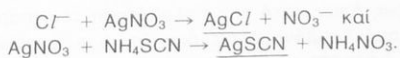
Τό κυριότερο αντιδραστήριο είναι ό νιτρικός άργυρος, AgNO_3 , ό όποιος σχηματίζει λευκά άδιάλυτα ιζήματα μέ τά χλωρίοντα, Cl^- , θειοκυανιόντα, SCN^- , και έλαφρά λευκοκίτρινα μέ τά βρωμιόντα, Br^- και ιωδιόντα I^- . 'Η περίσσεια του αντιδραστηρίου κατά τή μέτρηση μετά τό τέλος τής καταβυθίσεως γίνεται καταφανής μέ δείκτη, ό όποιος σχηματίζει μέ τήν περίσσεια του αντιδραστηρίου έντονα έγχρωμη ένωση.

24.1 Μέθοδος Volhard.

'Η πιό συνηθισμένη μέθοδος κατά τίς όγκομετρήσεις μέ βάση τό διάλυμα νιτρικού άργύρου είναι ή μέθοδος Volhard.

Άρχή: 'Οξινίζομε, τό διάλυμα πού θέλομε νά μετρήσομε μέ νιτρικό όξύ και καταβυθίζομε σ' αυτό μέ περίσσεια γνωστού όγκου τιτλοδοτημένου N/10 διαλύματος νιτρικού άργύρου τά άνιόντα πού θέλομε νά μετρήσομε, π.χ. τά Cl^- . Κατόπιν μετράμε τήν περίσσεια του νιτρικού άργύρου μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοκυανιούχου άμμωνίου, NH_4SCN .

Οί αντιδράσεις πού γίνονται είναι:



Τό τέλος τής αντιδράσεως τό καταλαβαίνομε όταν προσθέσομε στό διάλυμα συπτηρία σιδήρου¹, όποτε τά κατιόντα σιδήρου αυτής, Fe^{3+} , σχηματίζουν μέ τήν περίσσεια του θειοκυανιούχου άμμωνίου έντονο κόκκινο χρώμα από θειοκυανιούχο σίδηρο $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ [παράγρ. 16.6(a)].

Παρασκευή και τιτλοδότηση Διαλυμάτων N/10 θειοκυανιούχου άμμωνίου και νιτρικού άργύρου.

Γιά νά παρασκευάσομε τό N/10 διάλυμα του νιτρικού άργύρου διαλύομε 17,0 g

1. Παρασκευάζεται μέ σχηματισμό κορεσμένου έν ψυχρῶ διαλύματος συπτηρίας σιδήρου - άμμωνίου περίπου 14% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, και προσθήκη πυκνού νιτρικού όξέος μέχρι νά έξαφανισθεί τό καστανό χρώμα πού δημιουργείται.

στερεό άλας σε 1 L διαλύματος, ενώ τό Ν/10 διάλυμα του θειοκυανιούχου άμμωνίου τό παρασκευάζομε διαλύοντας 7,7 g στερεό θειοκυανιούχο άμμώνιο σε ίσο όγκο διαλύματος.

Η τιτλοδότησή τους γίνεται ως εξής:

1) Λαμβάνομε μέ σιφώνιο 50 ml από τό διάλυμα του νιτρικού άργύρου και τά ρίχνομε μέσα σε κωνική φιάλη, όπου προσθέτομε 5 έως 7 ml νιτρικό όξύ 6N¹, 3 ml νιτροβενζόλιο και 2 έως 3 ml διάλυμα στυπτηρίας. Κατόπιν προσθέτομε μέ προχοϊδα λίγο-λίγο και άναδεύοντας δυνατά τό Ν/10 διάλυμα NH₄SCN πού θέλομε νά τιτλοδοτήσομε, έως ότου επικρατήσει στην κωνική φιάλη τό κόκκινο χρώμα του Fe(SCN)₃, έστω δέ ότι καταναλώθηκαν γιαυτό α ml διαλύματος NH₄SCN.

2) Παρασκευάζομε διάλυμα χλωριούχου νατρίου, NaCl, περίπου Ν/10, π.χ. διαλύοντας περίπου 1,5 g καθαρό ξηρό και άκριβώς ζυγισμένο χλωριούχο νάτριο, σε όγκομετρική φιάλη των 250 ml πού τή γεμίζομε μέ νερό μέχρι τή χαραγή. Άπό τό διάλυμα αυτό λαμβάνομε μέ σιφώνιο μέσα σε κωνική φιάλη 25 ml/και προσθέτομε 50 ml από τό ίδιο διάλυμα νιτρικού άργύρου. Κατόπιν μετράμε τήν περιείσαία του προστεθέντος διαλύματος νιτρικού άργύρου μέ τό θειοκυανιούχο άμμώνιο, άκριβώς όπως περιγράψαμε παραπάνω (δηλαδή μετά τήν προσθήκη νιτρικού όξέος κλπ.), έστω δέ ότι καταναλώθηκαν γι' αυτό β ml του διαλύματος NH₄SCN.

Έφ' όσον προσθέσαμε τόν ίδιο όγκο διαλύματος νιτρικού άργύρου (50 ml) και για τίς 2 μετρήσεις, ή διαφορά (α-β) των δύο μετρήσεων όφείλεται στα Ag⁺, τά όποια δεσμεύθηκαν από τό NaCl. Έάν δέ τό προστεθέν NaCl άντιστοιχεί πρός γ ml άκριβώς Ν/10 διαλύματος αυτού², τότε ό Σ.Δ. του Ν/10 NH₄SCN ίσοϋται πρός γ/α - β. Έπίσης τά 50 ml/του διαλύματος AgNO₃ άντιστοιχούν πρός α × Σ.Δ. του NH₄SCN = α · γ / α - β ml άκριβώς Ν/10 διαλύματος. Είναι τότε ό Σ.Δ. του Ν/10 διαλύματος AgNO₃:

$$\Sigma. \Delta. = \frac{\alpha}{50} \cdot \frac{\gamma}{\alpha - \beta}$$

24.2 Προσδιορισμός κατιόντων άργύρου.

Ό προσδιορισμός αυτός γίνεται μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα Ν/10 θειοκυανιούχου άμμωνίου, άκριβώς όπως κατά τήν τιτλοδότησή του [παράγρ. 24.2(1)].

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' όψη ότι 1 ml άκριβώς Ν/10 διαλύματος NH₄SCN καταβυθίζει 0,010788 g κατιόντων Ag⁺.

24.3 Προσδιορισμός άλογονοϊόντων.

Τά άλογονοϊόντα, δηλαδή χλωρίοντα Cl⁻, βρωμιόντα, Br⁻, και ιωδιόντα J⁻, προσδιορίζονται σε δξίνο διάλυμα (μέ νιτρικό όξύ)³. Προσθέτομε σ' αυτό όρισμένο

1. Παρασκευάζεται μέ άραίωση του πυκνού HNO₃ (ε.β. 1,40) σε άναλογία 1:2.

2. Για τόν ύπολογισμό του γ λαμβάνομε ύπ' όψη ότι 1 ml άκριβώς Ν/10 διαλύματος χλωριούχου νατρίου περιέχει 0,005846 g στερεού NaCl.

3. Όταν εύρίσκονται σε ούδέτερο διάλυμα μπορούμε νά χρησιμοποιήσομε και τήν έπόμενη μέθοδο, παρ. 24.4.

ογκο, αλλά σε περίσσεια τιτλοδοτημένου διαλύματος N/10 νιτρικού αργύρου και μετράμε την περίσσειά του με τιτλοδοτημένο διάλυμα N/10 θειοκυανιούχου άμμωνίου. Οί χειρισμοί γίνονται ακριβώς όπως στην παράγραφο 24.1(2). Ειδικότερα κατά τόν προσδιορισμό ιωδιόντων ή προσθήκη του διαλύματος τής στυπτηρίας γίνεται **πάντοτε** μετά την προσθήκη του N/10 διαλύματος AgNO_3 και ισχυρή ανατάραξη του ύγρου.

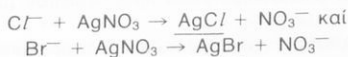
Ο ύπολογισμός τους γίνεται λαμβάνοντας υπ' όψη ότι κάθε ml ακριβώς N/10 διαλύματος AgNO_3 πού καταναλώνεται για τή δέσμευση άλογονοϊόντων δεσμεύει πρὸς άλογονόχους ενώσεις αὐτοῦ: 0,003546 g χλωριόντα, Cl^- , 0,007992 g βρωμιόντα, Br^- , ἢ 0,012692 g ιωδιόντα, I^- .

24.4 Προσδιορισμός χλωριόντων και βρωμιόντων κατά Mohr.

Ἡ μέθοδος αὐτή ἐφαρμόζεται μόνο σε **οὐδέτερα** διαλύματα. Τά άλκαλικά διαλύματα ἐξουδετερώνονται προηγουμένως με σταγόνες ὀξικου ὀξέος, ἐνῶ τά ὀξινα με διαλύματα βάσεως.

Ἀρχή και ἐκτέλεση.

Σέ ὀρισμένο ὄγκο διαλύματος, τά χλωριόντα ἢ βρωμιόντα, προσδιορίζονται με προσθήκη, κατευθείαν από τήν προχοϊδα, N/10 διαλύματος AgNO_3 , ὅποτε καταβυθίζονται ἀντιστοιχως λευκό ἴζημα AgCl και λευκοκίτρινο AgBr κατά τίς ἀντιδράσεις:



Ἦς δείκτη προσθέτομε σταγόνες διαλύματος K_2CrO_4 . Ὄταν ὄλα τά Cl^- ἢ Br^- δεσμευθοῦν από τόν AgNO_3 στό μίγμα ἐπικρατεῖ τό κεραμιδι χρώμα του Ag_2CrO_4 , πού σχηματίζεται τότε.

Κάθε ml διαλύματος N/10 AgNO_3 καταβυθίζει:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

25.1 Εισαγωγή.

Οι προσδιορισμοί της κατηγορίας αυτής βασίζονται στη μέτρηση του όγκου τιτλοδοτημένων διαλυμάτων οργανικών αντιδραστηρίων, ό οποίος καταναλώνεται για τό σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων με όρισμένα μεταλλοκατιόντα τά όποια έτσι μπορούμε νά τά προσδιορίσομε.

Τό τέλος τής αντίδρασεως, δηλαδή τής συμπλοκοποίησησεως τό καταλαβαίνομε αν προσθέσομε στό διάλυμα ελάχιστη ποσότητα ειδικού κάθε φορά δείκτη από τούσε δείκτεσε τής συμπλοκομετρίας. Ώσε δείκτεσε στη συμπλοκομετρία χρησιμοποιούντα όρισμένεσε όργανικές ενώσεισε, όί όποίεσε προσδίδουνε έντονο χρώμα στό διάλυμα.

Ή θεωρητική άρχή τών συμπλοκομετρικών προσδιορισμών, μέ τήν απλούστερη δυνατή διατύπωση μπορεί νά όρισθεί ώσε εξής:

Μέ τήν προσθήκη του δείκτη σχηματίζουντα στήν άρχή σύμπλοκοι ενώσεισε μεταξύ του δείκτη καί του μεταλλοκατιόντου που θέλομε νά μετρήσομε: όί ενώσεισε αυτές είναι σε ελάχιστη ποσότητα, δηλαδή ισοδύναμεσε προς τήν ελάχιστη ποσότητα του δείκτη. Οί σύμπλοκοι αυτές ενώσεισε δείκτη - μεταλλοκατιόντου είναι καί αυτές έντονα χρωματισμένεσε αλλά με διαφορετικό χρώμα από τό χρώμα που έχει ό δείκτησε στό διάλυμα χωρίς τό μεταλλοκατιόν.

Μέ τήν προσθήκη του τιτλοδοτημένου αντιδραστηρίου συμπλοκοποιούντα πρώτα τά ελεύθερα μεταλλοκατιόντα που θέλομε νά προσδιορίσομε καί κατόπιν όί σύμπλοκοι ενώσεισε δείκτη - μεταλλοκατιόντου που έχουν σχηματισθεί από τήν άρχή μέ τήν προσθήκη του δείκτη διασπώντα, όποτε σχηματίζουντα αντίστοιχεσε ενώσεισε αντιδραστηρίου - μεταλλοκατιόντου, ενώ ελευθερώνετα ό δείκτησε. Αυτό συμβαίνει, γιατί όί σύμπλοκοσε ενώσεισε αντιδραστηρίου-μεταλλοκατιόντου είναι σταθερότερεσε από τίσε ενώσεισε δείκτη - μεταλλοκατιόντου. Ή άπελευθέρωση όμως του δείκτη από τή σύμπλοκη ένωση μέ αυτόν τόν τρόπο συνοδεύετα καί από άλλαγή του χρώματοσε του διαλύματοσε, τό όποιο τώρα έχει τό χρώμα του δείκτη που έχει ελευθερωθεί από τό σύμπλοκο.

Τό συνηθέστερο από τά όργανικά αντιδραστήρια, τό όποιο βρίσκεη εφαρμογή στη συμπλοκομετρία, είναι τό αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό όξύ. Ώ χημικός τύπος του είναι:



ό όποίος για λόγουσε εύκολιασε άποτυπώσεωσε συμβολίζεται ώσε: «H₄Y». Στην πράξη χρησιμοποιείται συνηθωσε τό ένυδρο δι-νάτριο άλας αυτού, Na₂H₂Y · 2H₂O, τό όποιο είναι γνωστό στό έμπόριο μέ τά όνόματα: EDTA, Titriplex, Komplexon III, Versene.

Κατά τή συμπλοκοποίηση μέ μεταλλοκατιόντα τής 2ης όξειδωτικής βαθμίδασε (δισθενών) ύπό τό γενικό τύπο Me²⁺ γίνεται η αντίδραση:



“Όπως φαίνεται από την αντίδραση αυτή, κατά τη συμπλοκοποίηση 1 μοριόγραμμα του αντιδραστήριου αντιδρά με 1 άτομογραμμα κάθε μετάλλου. Γιαυτό το αντιδραστήριο χρησιμοποιείται σε διαλύματα δεκατομοριακά ή και εκατοστομοριακά [παράγρ. 9.2(ε)] και όχι κανονικά ή κλάσματα τών κανονικών. Τά σύμπλοκα άλατα του αντιδραστήριου αυτού μαζί με τά μεταλλοκατιόντα της 2ης όξειδωτικής βαθμίδας (διοθενών) είναι σταθερά σε βασικό (άλκαλικό) περιβάλλον.

Τό άπαραίτητο αυτό βασικό περιβάλλον δημιουργείται με προσθήκη στο διάλυμα 3 έως 5 ml/ ρυθμιστικού διαλύματος pH = 10. Ρυθμιστικό διάλυμα για τή δημιουργία βασικού περιβάλλοντος pH = 10, παρασκευάζομε διαλύοντας 54 g χλωριούχο άμμώνιο NH_4Cl σε 350 ml διαλύματος πυκνής άμμωνίας 25% και άραιώνοντας τό διάλυμα πού προκύπτει μέχρι συνολικού όγκου 1 L [για τά ρυθμιστικά διαλύματα βλέπε παράγραφο 9.2(θ)]. ‘Ός δείκτης χρησιμοποιείται συνήθως ή ένωση «Erio T» όπως ονομάζεται στο έμποριο. ‘Επειδή άπαιτείται κάθε φορά πολύ μικρό ποσοστό και έπειδή τό διάλυμά της είναι άσταθές, χρησιμοποιούνται κάθε φορά έλάχιστοι κόκκοι στερεού μίγματος πού παρασκευάζεται με άνάμιξη σε γουδι πορσελάνης 0,1 g δείκτη με 10 g χλωριούχο νάτριο NaCl.

Σημείωση. ‘Από τό έργοστάσιο Merck πωλούνται ειδικά δισκία, πού όταν τά διαλύομε στο διάλυμα του δίνουν τό κατάλληλο βασικό περιβάλλον (pH = 10) και τήν άναγκαία ποσότητα δείκτη.

25.2 Παρασκευή και τιτλοδότηση M/10 διαλύματος EDTA.

Διαλύομε 37,21 g EDTA (άλας $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) σε 1 L διαλύματος, όποτε σχηματίζεται διάλυμα M/10 EDTA.

Σημείωση. ‘Ετσι για τήν παρασκευή M/100 διαλύματος EDTA παρασκευάζομε διάλυμα αυτού πού περιέχει 3,721 g στερεό άλας σε 1 L.

Γιά τήν τιτλοδότηση του διαλύματος διαλύομε περίπου 6,5 g, άκριβώς όμως ζυγισμένα, χημικώς καθαρού ψευδάργυρου, Zn, σε νιτρικό όξύ άραιωμένο κατ’ ίσους όγκους. Τό διάλυμα πού δημιουργείται τό άραιώνομε μέχρι 1 L σε όγκομετρική φιάλη. Λαμβάνομε με σιφώνιο 25 ml άπ’ αυτό μέσα σε κωνική φιάλη και προσθέτομε διάλυμα άμμωνίας μέχρι να ξαναδιαλυθεί τό σχηματιζόμενο λευκό ίζημα. Κατόπιν προσθέτομε 3 - 4 ml/ ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 10 και μερικούς κόκκους δείκτη άραιωμένου με χλωριούχο νάτριο, όποτε τό διάλυμα χρωματίζεται έντονα κόκκινο. Κατόπιν προσθέτομε με προχοΐδα τό διάλυμα M/10 EDTA πού θέλομε να τιτλοδοτήσομε και μετράμε τόν όγκο πού χρειάζεται μέχρι να γίνει τό διάλυμα κυανό.

‘Εάν έχουν ζυγισθεί άκριβώς γ g Zn και έχουν άραιωθεί σε 1 L (1000 ml), τά 25 ml/άπ’ αυτά περιέχουν

$$\frac{25}{1000} \cdot \gamma = \frac{\gamma}{40} \text{ g Zn,}$$

έπειδή δε 1 ml/ άκριβώς M/10 διαλύματος Zn περιέχει θεωρητικώς 0,006538 g Zn τά

$$\frac{\gamma}{40} \text{ g Zn} \text{ αντίστοιχούν προς } \frac{\gamma}{40 \times 0,006538} \text{ ml/ M/10 διαλύματος αυτού.}$$

Αυτά δεσμεύονται από ίσο αριθμό ml ακριβώς M/10 EDTA [παράγρ. 25.1 αντίδραση (1)], ώστε, αν κατά τη μέτρηση καταναλώθηκαν πραγματικά a ml από τό EDTA, ό Σ.Δ. αυτού είναι:

$$\frac{\gamma}{40 \times 0,006538 \times a}$$

25.3 Προσδιορισμός κατιόντων μαγνησίου και άλλων κατιόντων.

Ό προσδιορισμός αυτών γίνεται όπως ακριβώς και ή τιτλοδότηση του M/10 διαλύματος EDTA (παράγρ. 25.2), όπου αντί του διαλύματος ψευδάργυρου ή μέτρηση γίνεται στο διάλυμα του μαγνησίου με τιτλοδοτημένο M/10 διάλυμα EDTA.

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' όψη ότι 1 ml ακριβώς M/10 διαλύματος EDTA συμπλοκοποιεί 0,002432 g Mg²⁺.

Όμοίως προσδιορίζονται έκτός από τά ίόντα ψευδάργυρου, Zn²⁺, μαγνησίου, Mg²⁺, και τά ίόντα Ca²⁺, Sr²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

25.4 Προσδιορισμός τής όλικής σκληρότητας κοινού νερού.

Ό όλική σκληρότητα του κοινού νερού που όφείλεται στο σύνολο των διαλυμένων αλάτων άσβεστίου Ca²⁺, και μαγνησίου Mg²⁺, προσδιορίζεται εύκολα συμπλοκομετρικά, γιατί με τό αντίδραστήριο συμπλοκοποιούνται και τά δύο μεταλλοκατιόντα.

Έκτέλεση: Ρίχνομε με σιφώνιο μέσα σε κωνική φιάλη 100 ml νερό και προσθέτομε κατά σειρά 0,1 g σύμπλοκο ένωση μαγνησίου -EDTA¹, 3 ml ρυθμιστικό διάλυμα pH = 10 και μερικούς κόκκους δείκτη Erio T. Κατόπιν μετράμε με προχοΐδα τόν όγκο τιτλοδοτημένου διαλύματος M/100 EDTA, ό όποιος άπαιτείται μέχρι τό κόκκινο χρώμα να γίνει κυανό.

Κάθε ml ακριβώς M/100 διαλύματος EDTA, όταν χρησιμοποιηθεί για τή μέτρηση 100 ml κοινού νερού, αντιστοιχεί προς όλική σκληρότητα 0,561 d° ή 1,001 f°².

1. Αυτό είναι άλας λευκό, στερεό, ευδιάλυτο σε νερό, τό όποίο βρίσκεται στο εμπόριο με τό όνομα Magnesium Complexonat.

2. d° και f° = γερμανικοί και γαλλικοί βαθμοί σκληρότητας αντιστοιχώς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΚΤΟ

ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

26.1 Εισαγωγή.

Πολλές φορές στίς χημικές αναλύσεις χρειάζεται να προσδιορίσομε πάρα πολύ μικρά ποσοστά διαφόρων στοιχείων, μέ περιεκτικότητα σέ p.p.m. (Κεφ. 19) ή και ακόμη μικρότερη. Αυτό τό γεγονός, μαζί μέ τήν επίδιωξη νά συντομευθεῖ ὁ χρόνος τῶν αναλύσεων, ὤθησε τούς ἐρευνητές νά χρησιμοποιήσουν ὀρισμένα φυσικά φαινόμενα¹ πού ἤ ἔντασή τους ἐξαρτᾶται ἀπό τήν περιεκτικότητα τῶν συστατικῶν.

Ἡ ἐφαρμογή αὐτῆ φυσικῶν μεθόδων ἔχει λάβει κατά τά τελευταῖα χρόνια πολύ μεγάλη ἔκταση. Αὐτό ὀφείλεται στήν τεράστια ἀνάπτυξη καί τελειοποίηση τῆς κατασκευῆς τῶν διαφόρων ὀργάνων, συσκευῶν καί μηχανημάτων, καθώς καί στήν ἐπιτακτική ἀνάγκη λεπτομερέστερου καί πληρέστερου ἔλεγχου τῶν ὑλικῶν πού χρησιμοποιοῦνται στή σύγχρονη τεχνολογία.

Πρέπει νά σημειωθεῖ ὅτι καί γιά τίς φυσικές αὐτές μεθόδους, ἡ ἐκλογή τῆς κάθε φορά πιό κατάλληλης ἐξαρτᾶται ἀπό τούς ἴδιους παράγοντες, οἱ ὁποῖοι ἀφοροῦν γενικά ὅλες τίς μεθόδους ἀναλύσεως (Κεφάλ. 19). Ἐπί πλέον ὁμως ἐξαρτᾶται καί ἀπό τήν ἀξία τοῦ ὀργάνου², καθώς καί ἀπό τήν ἀνάγκη πιό εἰδικευμένου προσωπικοῦ γιά τή λειτουργία καί συντήρησή τους. Αὐτό τουλάχιστον γιά τά πιό πολύπλοκα εἶναι ἀπαραίτητο, γιατί διαφορετικά θά δίνουν ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα καί ἐπομένως ἀχρηστα.

Πολλά φυσικά φαινόμενα ἔχουν ἀποτελέσει τή βάση γιά τή διαμόρφωση ἰσορίθμων μεθόδων προσδιορισμοῦ ὀρισμένων συστατικῶν καί τήν κατασκευή ἀντιστοιχῶν ὀργάνων. Τά ὄργανα αὐτά καί ὅταν ακόμη βασίζονται στήν ἴδια φυσική μέθοδο καί χρησιμοποιοῦνται γιά τόν προσδιορισμό τοῦ ἴδιου συστατικοῦ, ἔχουν διαφορές μεταξύ τους ὡς πρός τίς λεπτομέρειες κατασκευῆς καί χειρισμοῦ, ἀνάλογα μέ τό ἐργοστάσιο κατασκευῆς τους³. Ἐτσι κάθε ὄργανο συνοδεύεται ἀπό σχετικές ὁδηγίες γιά τήν ὀρθή χρήση καί συντήρησή του.

Ἀπό τίς φυσικές μεθόδους χημικῆς ἀναλύσεως θά ἀναφέρομε μόνο ἐκεῖνες πού ἐφαρμόζονται πολύ στά περισσότερα χημικά ἐργαστήρια. Οἱ μέθοδοι αὐτές

1. Σέ μερικές περιπτώσεις καί φυσικοχημικά φαινόμενα.

2. Ἡ ἀξία τῶν ὀργάνων αὐτῶν κυμαίνεται ἀπό μερικές χιλιάδες δραχμές μέχρι καί πάνω ἀπό τό ἑκατομμύριο.

3. Ὅπως ἄλλωστε συμβαίνει μέ ὅλα τά παρόμοιας χρήσεως μηχανήματα.

συνδυάζουν ταχύτητα λήψεως αποτελέσματος, κατανάλωση ελάχιστης ποσότητας δείγματος και μικρή σχετικά τιμή των οργάνων· κυρίως χρησιμοποιούνται όπου είναι μεγάλοι ο αριθμός των δειγμάτων, τά οποία πρέπει να υποβληθούν, σε εξέταση, όπως π.χ. σε μεγάλα νοσοκομεία, όπου ο αριθμός των δειγμάτων αίματος, τά οποία πρέπει καθημερινώς να υποβληθούν σε χημική ανάλυση ανέρχονται σε εκατοντάδες. Επίσης θά αναφέρομε και μερικές άλλες μεθόδους, πού κατατάσσονται στην ίδια κατηγορία με τις φυσικές μεθόδους ανάλυσεως, χωρίς όμως οι άρχες, στίς όποιες βασίζονται, να είναι καθαρά ή τουλάχιστον μόνο φυσικές (π.χ. ή ηλεκτρανάλυση). Αναφέρονται όμως εδώ, γιατί είναι και γι' αυτές αναγκαία ή χρήση ειδικών οργάνων. Γι' αυτό, ο τομέας αυτός τής αναλυτικής χημείας λέγεται και «Αναλύσεις με ειδικά όργανα» (instrumental analysis).

Παρακάτω περιγράφονται μερικές πού χρησιμοποιούνται πιό συχνά.

26.2 Μέτρηση ενεργού οξύτητας (pH).

Όπως είναι γνωστό από τή Χημεία ή ενεργός οξύτητα ενός υγρού είναι συνήθως διαφορετική από τό συνολικό ποσό ενός οξέος, τό οποίο υπάρχει στο υγρό· ή διαφορά αυτή είναι μεγαλύτερη στά άσθενή οξέα, γιατί τά ενεργά ιόντα υδρογόνου είναι πολύ λιγότερα από τό σύνολο των ιόντων του οξέος, π.χ. στο όξικό όξύ είναι μόλις 1,36% του συνόλου των ιόντων υδρογόνου. Τό σύνολο των ιόντων υδρογόνου είναι τό αποτέλεσμα του όγκομετρικού προσδιορισμού των οξέων (παράγρ. 22.1). Η ενεργός οξύτητα ενός διαλύματος σημαίνει τή συγκέντρωση (περιεκτικότητα) των ενεργών κατιόντων υδρογόνου, $[H^+]$, σε ένα λίτρο διαλύματος. Μέτρο τής περιεκτικότητας είναι τό pH^1 , τό οποίο συνδέεται με τή συγκέντρωση αυτή των ενεργών κατιόντων υδρογόνου με τή σχέση:

$$pH = -\log [H^+] \quad (a)$$

Τό pH δηλαδή ίσοῦται με τόν άρνητικό δεκαδικό λογάριθμο τής συγκεντρώσεως των υδρογονιόντων σε ένα λίτρο διαλύματος. Έτσι 1 L διαλύματος N/10 υδροχλωρικού οξέος, στο όποιο όλο τό περιεχόμενο υδρογόνο υπάρχει υπό μορφή ενεργών ιόντων, περιέχει 1/10 g από αυτά, τά οποία εκφραζόμενα σε δύναμη του 10, είναι 10^{-1} . Η σχέση (a) τότε γράφεται $pH = -\log [10^{-1}]$ από τήν όποία προκύπτει $pH = 1$. Δηλαδή με άπλά λόγια, στην ενεργό οξύτητα όφείλεται ή ένταση τής οξύτητας ενός διαλύματος, ενώ όγκομετρικά προσδιορίζεται όχι ή ένταση ενός οξέος στο διάλυμα, αλλά ή περιεχόμενη ποσότητά του.

Οι τιμές πού μπορεί να πάρει τό pH, κυμαίνονται μεταξύ 0 και 14 [παράγρ. 9.2(θ)].

Ο καθορισμός του pH ενός διαλύματος είναι μία από τις πιό συνηθισμένες περιπτώσεις σε όλα τά χημικά έργαστήρια λόγω τής μεγάλης σημασίας, πού έχει για τις χημικές διεργασίες, και γίνεται με διάφορες μεθόδους.

a) Μέτρηση pH με ειδικό χαρτί.

Όπως αναφέραμε (παράγρ. 22.1), οι δείκτες όξυμετρίας-άλκαλιμετρίας είναι σώματα, πού αλλάζουν χρώμα ανάλογα με τό όξινο ή άλκαλικό περιβάλλον. Πρέπει τώρα να σημειωθεί ότι ή άλλαγή αυτή του χρώματος γίνεται σε όρισμένο pH για κάθε δείκτη. Έτσι ή μεταβολή του χρώματος τής ήλιανθίνης από κόκκινο σε κίτρινο

1. pH είναι τά άρχικά των λέξεων Power Hydrogen.

γίνεται σε pH 4,4, ενώ η φαινολοφθαλεΐνη γίνεται κόκκινη σε pH 8 (πίνακας 26.2.1).

Στή 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 άκραιοι τιμές της κλίμακας pH (0 ως 14). Ο Πίνακας με τα χρώματα αυτά είναι τοποθετημένος σε κάθε κουτί του ειδικού χαρτιού pH. Με τή μέθοδο αυτή η ακρίβεια του προσδιορισμού δεν είναι μεγαλύτερη από 0,5 pH.

ΠΙΝΑΚΑΣ 26.2.1.
Μεταβολή του χρώματος δεικτών μαζί με το pH

Δείκτες	pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Κυανό της θυμόλης															
Έρυθρό															
Κίτρινο															
Ήλιανθίνη															
Έρυθρό															
Κίτρινο															
Κίτρινο															
Κυανό															
Έρυθρό της χλωροφαινόλης															
Κίτρινο															
Έρυθρό															
Έρυθρό της φαινόλης															
Κίτρινο															
Έρυθρό															
Έρυθρό της κρεζόλης															
Κίτρινο															
Έρυθρό															
Φαινολοφθαλεΐνη															
Άχρωμο															
Έρυθρό															
Κίτρινο της άλιζαρίνης															
Άχρωμο															
Κίτρινο															

β) Ήλεκτρομετρικός προσδιορισμός pH.

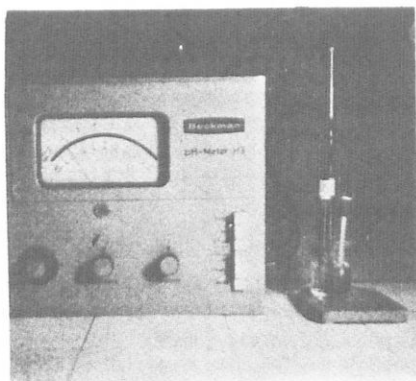
Ο ακριβέστερος προσδιορισμός του pH γίνεται ήλεκτρομετρικά με ειδικά όργανα, τὰ **pH-μετρα** (σχ. 26.2α).

Δύο ήλεκτρόδια, τὸ ἓνα μετρήσεως καὶ τὸ ἄλλο ἀναφοράς, συνδεμένα με τὸ pH-μετρο βυθίζονται στὸ διάλυμα πού θέλομε νὰ μετρήσομε καὶ μετὰ ἀπὸ 30" ὡς 1', διαβάζομε στὸ ὄργανο τὴν τιμὴ pH τοῦ διαλύματος. Τὸ ὄργανο ἔχει βελόνα πού κινεῖται μπροστὰ σὲ κλίμακα με ἐνδείξεις γιὰ ὅλη τὴν περιοχὴ pH (ἀπὸ 0 ὡς 14). Ἡ μέτρηση αὐτὴ βασίζεται στὴν ἀναπτυσσόμενη διαφορὰ δυναμικοῦ στὸ ήλεκτρόδιο μετρήσεως (σχ. 26.2β), σὲ σχέση πρὸς τὸ ήλεκτρόδιο ἀναφοράς (26.2γ), τοῦ ὁποίου τὸ δυναμικὸ λαμβάνεται ὡς 0. Αὐτὴ ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ εἶναι συνάρτηση τῆς ἐνεργοῦ ὀξύτητας τοῦ διαλύματος, δηλαδὴ τοῦ pH αὐτοῦ.

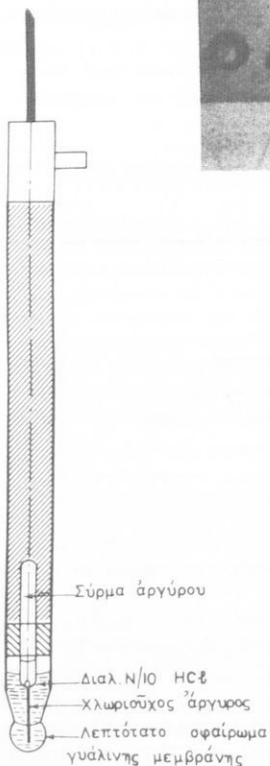
Στὸ ἐμπόριο διατίθενται pH-μετρα κατασκευῆς διαφόρων ἐργοστασίων με τίς σχετικὲς ὁδηγίες χρήσεως.

Βασικὸ τμήμα τῆς ὅλης συσκευῆς καὶ εὐπαθέστατο εἶναι τὰ ήλεκτρόδια μετρήσεως.

Χρησιμοποιοῦνται πολλὲς κατηγορίες ήλεκτροδίων πιο πολὺ ὁμως ἀπ' ὅλα χρησιμοποιοῦνται τὰ ήλεκτρόδια γυαλιοῦ, πού καταλήγουν σὲ σφαιρικὸ κοίλωμα ἀπὸ πολὺ λεπτὴ γυάλινη εὐαίσθητη μεμβρὰνη (σχ. 26.2β).

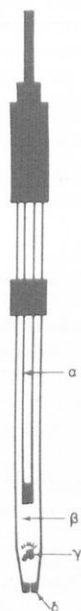


Σχ. 26.2α.
pH μέτρο.



Σχ. 26.2β.

Ήλεκτρόδιο γυαλιού (μετρήσεως).



Σχ. 26.2γ.

Ήλεκτρόδιο αναφοράς
(καλομέλανος)¹.

1. α) Ήδράργυρος, Hg καί πολτός καλομέλανος, Hg₂Cl₂.
- 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. Πρίν χρησιμοποιηθεί πρέπει να τό βουτηξομε σε καθαρό, άπεσταγμένο νερό τουλάχιστον επί 12 ώρες. Μέ τόν τρόπο αυτό η γυάλινη μεμβράνη μπορεί να μεταβιάσει μέσω του ηλεκτροδίου τό άναπτυσσόμενο δυναμικό. Γι'αυτό για να είναι έτοιμο να χρησιμοποιηθεί άμέσως φυλάσσομε τό ηλεκτρόδιο γυαλιού μέσα σε νερό, ενώ τό ηλεκτρόδιο άναφοράς μέσα σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου: Μετά από κάθε μέτρηση πλένομε καί τά δύο ηλεκτρόδια με νερό άπεσταγμένο καί άκουμπάμε έλαφρά στά άκρα τους μαλακό άπορροφητικό χαρτί (Softex, Klinex κλπ.) για να άπορροφήσει τό νερό πού συκρατείται εκεί.

Σκοπός τής έργασίας αυτής είναι να άπομακρυνθεί τό νερό πού τυχόν ύπάρχει στά ηλεκτρόδια, ώστε να μήν άραιωθεί τό διάλυμα όταν τό βουτηξομε μέσα. Άπαιτείται όμως μεγάλη προσοχή ιδίως για τό λεπτότατο σφαίρωμα του ηλεκτροδίου γυαλιού, γιατί είναι πολύ εύθραυστο.

Τό pH-μετρο πρέπει να έλέγχεται κατά διαστήματα καί ρυθμίζεται έτσι, ώστε να παρέχει άκριβή άποτελέσματα. Για τό σκοπό αυτό βουτάμε τά ηλεκτρόδια μέσα σε ρυθμιστικό διάλυμα [παράγρ. 9.2(θ)] γνωστού pH (π.χ. 6,5) καί μετά από 30" ως 1' διαβάζομε τήν ένδειξη του όργάνου. "Αν ή βελόνα του δέν συμπίπτει με τήν ένδειξη pH 6,5, τήν φέρομε στρέφοντας τό κατάλληλο κουμπί του όργάνου στην όρθή θέση (ένδειξη pH 6,5) καί τό όργανο είναι έτοιμο για μετρήσεις όπως περιγράψαμε προηγουμένως.

26.3 Ήλεκτρανάλυση.

Ό προσδιορισμός μεταλλοκατιόντων με ήλεκτρόλυση ένώσεων αυτών λέγεται ήλεκτρανάλυση.

Άρχή: Όρισμένος όγκος διαλύματος ή διάλυμα πού δημιουργήθηκε από τή διάλυση όρισμένου βάρους άκριβώς ζυγισμένου στερεού ύλικού ύποβάλλεται σε ήλεκτρόλυση με κατάλληλα κάθε φορά ήλεκτρόδια από τά όποια ή κάθοδος έχει πριν από τήν άνάλυση ζυγισθεί άκριβώς.

Κατά τήν ήλεκτρόλυση τό προσδιοριζόμενο με αυτή μεταλλοκατιόν άποτίθεται στην κάθοδο υπό μεταλλική μορφή. Μετά τό τέλος τής ήλεκτρολύσεως ή κάθοδος ζυγίζεται πάλι έπακριβώς. Η διαφορά βάρους τής καθόδου πριν καί μετά τήν ήλεκτρόλυση όφείλεται στο μέταλλο πού άποτέθηκε σ' αυτή, τό όποιο άνάγεται επί τοις % του διαλύματος ή επί τοις % του στερεού ύλικού, άν αυτό έχει άναλυθεί.

Οί συνθήκες τής ήλεκτρολύσεως, δηλαδή ή σύσταση καί ή μορφή των ήλεκτροδίων, τό περιβάλλον του διαλύματος από χημική άποψη, ή θερμοκρασία του καθώς καί ή τάση καί ή ένταση του συνεχούς ρεύματος είναι ιδιαίτερες καί καθορισμένες για κάθε μεταλλοκατιόν άπ' αυτά πού μπορούν να προσδιορισθούν ήλεκτρολυτικά καί άναφέρονται στα σχετικά βιβλία. Έτσι μπορούν να προσδιορισθούν ήλεκτρολυτικά τά: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} καί άλλα.

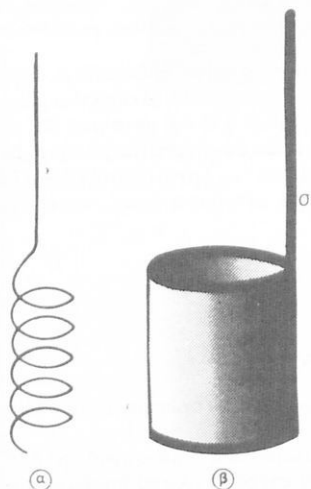
Η συνδεσμολογία των όργάνων καί οί άπαιτούμενοι χειρισμοί κατά τήν ήλεκτρόλυση άναφέρονται παρακάτω σε παράδειγμα ήλεκτρολυτικού προσδιορισμού του χαλκού.

α) Ήλεκτρολυτικός προσδιορισμός χαλκού.

Είναι μιά από τις ακριβέστερες μεθόδους προσδιορισμού του χαλκού και γίνεται σε διάλυμα θειικού αλάτος του με τις εξής συνθήκες:

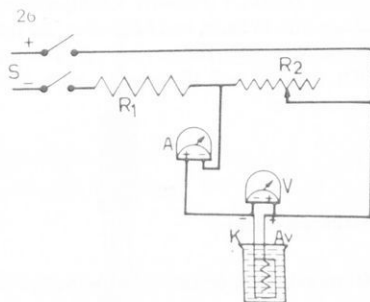
Τό διάλυμα του θειικού χαλκού πρέπει να περιέχει περίσσεια 10 ml/θειικό όξύ 10% και 0,5 ως 1 ml/ νιτρικό όξύ (ε.β. 1,40), ανά 100 ml/ διαλύματος προς ήλεκτρολύση.

"Αν ο χαλκός βρίσκεται στο διάλυμα υπό μορφή άλλης ένωσης, π.χ. ως χλωριούχος, εξατμίζουμε τό διάλυμα προσθέτοντας και 10 ml/θειικού όξέος 10%, στην αρχή σε άτμόλουτρο και κατά τό τέλος σε αερόλουτρο (παράγρ. 7.4), μέχρι να άρχισεί να διασπάται ή περίσσεια του όξέος (λευκοί πνιγηροί καπνοί τριοξειδίου του θείου, SO_3). Τότε, όλα τά άλατα στο διάλυμα έχουν μετατραπεί σε θειικά. Μετά τήν ψύξη άραιώνουμε τό υπόλειμμα προσεκτικά με 100 ml/ νερό περίπου, προσθέτομε 0,5 ως 1 ml/ HNO_3 (ε.β. 1,40), όποτε είναι πιά έτοιμο τό διάλυμα για ήλεκτρολύση.



Σχ. 26.3α.

Ήλεκτρόδια από πλατίνα.
α) "Ανοδος. β) Κάθοδος.



Σχ. 26.3β.

Διάταξη ήλεκτρολύσεως.

S) Παροχή συνεχούς ρεύματος και διακόπτης.
R₁) Σταθερή αντίσταση π.χ. σειρά λαμπτήρων.
R₂) Ήντίσταση μεταβλητή. A) Ήμπερόμετρο. V) Βολτόμετρο. K) Κάθοδος. Av) Ήνοδος.

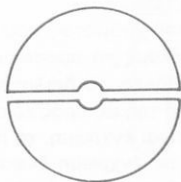
Τοποθετοϋμε τό ποτήρι με τό προς ήλεκτρολύση διάλυμα πάνω σε τρίποδα με πλέγμα άμίαντου, ενώ με μικρό λύχνο θερμαίνουμε τό διάλυμα σε 60° C περίπου και διατηροϋμε τή θερμοκρασία αύτή σ' όλη τή διάρκεια τής ήλεκτρολύσεως. Μέσα στο ποτήρι βυθίζουμε τά δύο ήλεκτρόδια από πλατίνα (σχ. 26.3α), έχοντας προηγουμένως ζυγίσει¹ τήν κάθοδο, άναρτημένα από ειδικό στήριγμα, με μόνωση (π.χ. σε γυάλινο κατακόρυφο στήριγμα) και συνδεμένα με τό υπόλοιπο σύστημα τής ήλεκτρολύσεως, όπως άκριβώς φαίνεται στο σχήμα 26.3β.

1. Τό ήλεκτρόδιο από πλατίνα καθαρίζεται με θέρμανση βουτώντας το σε ένα ποτήρι με καθαρό νιτρικό όξύ (ε.β. 1,2). Κατόπιν τό πλένομε καλά με νερό άπεσταγμένο, τό πυρώνομε σε όξειδωτική φλόγα, τό ψύχομε σε ξηραντήρα και τό ζυγίζομε έπακριβώς. Ήγενθυμίζομε όσα είπαμε για τή 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, ή οποία ἐλέγχεται με τό βολτόμετρο, σέ 2,5 V (βόλτ) καί την ένταση του ρεύματος, σέ 0,5 ὠς 1 A (ἀμπέρ) με τό ἀμπερόμετρο A. Τότε ἀρχίζει ἡ ἀπόθεση του χαλκοῦ στήν κάθοδο, ἡ ὁποία καί χρωματίζεται κόκκινη. Ἡ ἠλεκτρόλυση διαρκεῖ 2 ὠς 2 1/2 περίπου ὥρες. Τό τέλος της τό ἐλέγχομε με τήν προσθήκη λίγου νεροῦ στό ποτήρι ἠλεκτρολύσεως, ὅποτε ἀνέρχεται ἡ στάθμη του ὑγροῦ, καί νέο τμήμα του στελέχους σ καθόδου B (σχ. 26.3α), βρίσκειται μέσα σ' αὐτό. "Αν ἡ ἠλεκτρόλυση ἔχει τελειώσει, τό νέο βυθισμένο τμήμα του ἠλεκτροδίου παραμένει ἀργυρόχρωμο, διαφορετικά χρωματίζεται κόκκινο, ὅποτε συνεχίζεται ἡ ἠλεκτρόλυση, μέχρι νά ὀλοκληρωθεῖ.

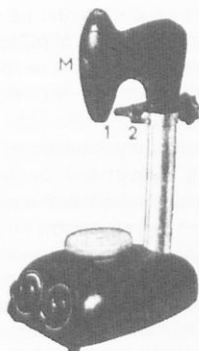
"Όταν τελειώσει ἡ ἠλεκτρόλυση πλένομε τό ἠλεκτρόδιο (τήν κάθοδο) με νερό καί ταυτοχρόνως τό βγάζομε ἀπό τό διάλυμα, **χωρίς νά διακόψομε τή δίοδο του ρεύματος**, γιατί διαφορετικά μέρος του χαλκοῦ πού ἔχει ἀποτεθεῖ διαλύεται ἀπό τήν περίσσεια του νιτρικοῦ ὀξέος πού εἶναι στό διάλυμα. Τό ἠλεκτρόδιο τό πλένομε κατόπιν με καθαρό οἰνόπνευμα, τό ξηραῖνομε σέ πυριατήριο ἐπί 5' ὠς 10' σέ θερμοκρασία 90° C (ὄχι μεγαλύτερη γιά νά μὴν ὀξειδωθεῖ ὁ χαλκός καί αὔξηθεῖ τό βάρος του), τό ψύχομε σέ ξηραντήρα καί τέλος τό ζυγίζομε ἐπακριβῶς.

Σημείωση 1. Κατά τή διάρκεια της ἠλεκτρολύσεως τό ποτήρι καλύπτεται με γυαλί ρολοιοῦ εἰδικά χωρισμένο σέ δύο μέρη γιά νά διέρχεται τό στέλεχος τῶν ἠλεκτροδίων (σχ. 26.3γ). Αὐτό γίνεται γιατί ἡ ἐκλυση ἀερίων κατά τήν ἠλεκτρόλυση, ὅπως ὀξυγόνο ἀπό τήν ἀνοδο, συνοδεύεται με ἐκτίναξη σταγονιδίων ἀπό τό διάλυμα. Γιά νά μὴν ὑπάρχουν ἀπώλειες τά κομμάτια αὐτά του γυαλιοῦ ρολοιοῦ τά πλένομε με νερό κατά διαστήματα καί συλλέγομε τό ὑγρό ἐκπλύσεως μέσα στό ποτήρι της ἠλεκτρολύσεως.



Σχ. 26.3γ.

Γυαλί ρολοιοῦ σέ 2 κομμάτια γιά νά σκεπάζομε τό δοχεῖο ἠλεκτρολύσεως.



Σχ. 26.3δ.

Στήριγμα ἠλεκτρολύσεως περιστρεφόμενου ἠλεκτροδίου.

Σημείωση 2. Για να συντομευθεί ο χρόνος της ηλεκτρολύσεως χρησιμοποιούμε σήμερα στηρίγματα ηλεκτρολύσεως, στα οποία το ένα ηλεκτρόδιο (ή κάθοδος) μπορεί να περιστρέφεται, οπότε με τη συνεχή ανάδευση του διαλύματος ο χρόνος της ηλεκτρολύσεως 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 άκροδέκτη 2, και το ποτήρι με το προς ηλεκτρολυση διάλυμα τοποθετείται στην πλάκα 3, η οποία θερμαίνεται με ηλεκτρική αντίσταση και μπορούμε να ρυθμίσουμε 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 HNO₃ (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 (Pb²⁺), αν υπάρχει στο διάλυμα, ο οποίος αποβάλλεται στην άνοδο ως διοξείδιο του μολύβδου, PbO₂, 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 μιάς έγχρωμης ένωσης του συστατικού που θέλομε να προσδιορίσουμε προς το χρώμα, που εμφανίζει με τις ίδιες άκριβως συνθήκες, το διάλυμα της έγχρωμης ένωσης, που γνωρίζομε όμως την περιεκτικότητά της ως προς το συστατικό αυτό. "Αν η ουσία που θέλομε να προσδιορίσουμε 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 όγκομετρικές 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 όγκομετρικές μέθοδοι.

Στην πράξη, για τη σύγκριση του χρώματος μεταξύ διαλυμάτων άγνωστης και γνωστής περιεκτικότητας ενός συστατικού ακολουθούμε την εξής διαδικασία: Παρασκευάζομε αφ' ενός μὲν μία σειρά διαλυμάτων του συστατικού αυτού με γνωστή και συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση (περιεκτικότητα), τα οποία καλούνται **διαλύματα αναφοράς**, αφ' ετέρου δὲ παρασκευάζομε διάλυμα με το συστατικό άγνωστης περιεκτικότητας. "Αν τα διαλύματα αυτά δεν είναι έντονα χρωματισμένα μετατρέπομε το συστατικό που θέλομε να προσδιορίσουμε σε έγχρωμη ένωση με την προσθήκη κατάλληλου κάθε φορά αντιδραστηρίου.

Κατόπιν, συγκρίνοντας, βλέπομε με ποίο 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 προσδιορίσουμε περιέχεται στην ίδια ποσότητα ή οποία είναι γνωστή για το διάλυμα

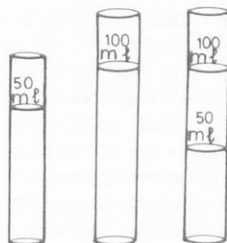
άναφορᾶς. Ἡ σύγκριση τοῦ χρώματος τῶν διαλυμάτων μπορεῖ νά γίνει ἀκόμη καί μέ γυμνό ὄφθαλμό ἢ γιά μεγαλύτερη ἀκρίβεια μέ εἰδικά ὄργανα, τὰ **χρωματόμετρα**.

Ἡ σύγκριση τοῦ χρώματος μέ γυμνό ὄφθαλμό γίνεται μέ εἰδικούς πλατεῖς δοκιμαστικούς σωλῆνες χωρητικότητας 50 ἢ 100 ml/ μέ χαραγή, τοὺς λεγόμενους σωλῆνες Nessler (σχ. 26.4α), οἱ ὁποῖοι πρέπει νά ἀποτελοῦνται ἀπό γυαλί τῆς ἴδιας ποιότητας καί τῆς ἴδιας ἀποχρώσεως. Ἡ τεχνική τῆς χρωματομετρῆσεως μέ τοὺς σωλῆνες αὐτοὺς γίνεται, ὅπως περιγράφεται παρακάτω [παράγρ. 26.4(α)], κατὰ τὸν προσδιορισμὸ τῶν κατιόντων σιδήρου.

α) Χρωματομετρικός προσδιορισμὸς σιδήρου.

Ἀρχή: Τὰ κατιόντα σιδήρου (III) μέ τὴν προσθήκη διαλύματος θειοκυανιοῦχου ἀμμωνίου χρωματίζουν τὸ διάλυμα κόκκινο ἀπὸ τὸ σχηματιζόμενο θειοκυανιοῦχο σίδηρο [παράγρ. 16.6(α)]. Τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος συγκρίνεται πρὸς τὸ χρῶμα διαλύματος Fe^{3+} γνωστῆς περιεκτικότητας, στὸ ὁποῖο ἔχει προστεθεῖ ἡ ἴδια ποσότητα θειοκυανιοῦχου ἀμμωνίου.

Ἀπαιτούμενα διαλύματα: Πρότυπο διάλυμα¹ σιδήρου (III) πού περιέχει 0,1 mg Fe^{3+} ἀνά ml/.



Σχ. 26.4α.

Χρωματομετρικοί σωλῆνες Nessler.

Τὸ παρασκευάζομε διαλύοντας σέ λίγο νερό μέσα σέ ποτήρι 0,8640 g ἀκριβῶς ζυγισμένη στυπτηρία σιδήρου-ἀμμωνίου (χημ. τύπος: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). Προσθέτομε κατόπιν 10 ml/ ὑδροχλωρικό ὄξύ (ε.β. 1,19) καί μεταφέρομε τὸ διάλυμα **ποσοτικά** μέ τὴ βοήθεια χωνιοῦ μέσα σέ ὀγκομετρική φιάλη 1 L, τὸ ἀραιώνομε μέ νερό μέχρι τὴ χαραγή, πωματίζομε τὴ φιάλη καί τὴν ἀνακινοῦμε καλά. Διάλυμα θειοκυανιοῦχου ἀμμωνίου:

Διαλύομε 20 g θειοκυανιοῦχο ἀμμώνιο, NH_4SCN , σέ 100 ml/ νερό πού τὸ μετράμε μέ ὀγκομετρικό κύλινδρο.

Ἐκτέλεση: Ὁ σίδηρος στὸ διάλυμα πού θέλομε νά προσδιορίσομε πρέπει νά βρίσκεται ὡς Fe^{3+} . Γιά τὸ σκοπὸ αὐτὸ τὸ διάλυμά του τὸ ὀξειδώνομε μέ λίγο διάλυμα βρωμίου σέ νερό. Κατόπιν μεταφέρομε τὸ διάλυμα ποσοτικά σέ ὀγκομετρική φιάλη, συμπληρώνομε μέ νερό μέχρι τὴ χαραγή, πωματίζομε τὸ διάλυμα καί τὴν ἀνακινοῦ-

1. Τὰ ἀρχικά διαλύματα μέ ὀρισμένη περιεκτικότητα, μέ τὴν ἀραίωση τῶν ὁποίων σχηματίζονται τὰ διαλύματα ἀναφορᾶς, ὀνομάζονται **πρότυπα**.

με καλά. Κατόπιν λαμβάνομε όρισμένο όγκο άπ' αυτό με σιφώνιο μέσα σε σωλήνα Nessler των 100 ml/(σχ. 26.4α). Ό όγκος του διαλύματος που λαμβάνομε δέν πρέπει νά περιέχει Fe^{3+} περισσότερα άπό 0,06 έως 0,07 mg. Διαφορετικά τό άρχικό διάλυμα άραιώνεται σε μεγαλύτερη όγκομετρική φιάλη.

Έξάλλου με σιφώνιο έκροής **άκρίβειας** συνολικού όγκου 1 ml λαμβάνομε όρισμένο όγκο σε τρεις όμοιους με τόν προηγούμενο σωλήνες Nessler άπό τό πρότυπο διάλυμα σιδήρου. Έτσι ρίχνομε π.χ. 0,02 ml/ στόν πρώτο 0,04 ml/ στό δεύτερο και 0,06 ml/ στόν τρίτο σωλήνα. Σε καθένα άπό τούς τρεις αυτούς σωλήνες με τά διαλύματα άναφοράς καθώς και σ' αυτόν που περιέχει τό διάλυμα που θέλομε νά έξετάσομε προσθέτομε 2 ml/ HCl (ε.β. 1,19) και 5 ml/ διάλυμα θειοκυανιούχου άμμωνίου, κατόπιν προσθέτομε νερό άποσταγμένο μέχρι τή χαραγή των 100 ml/ και άνακινούμε κάθε σωλήνα καλά.

Κατόπιν συγκρίνομε τό χρώμα του διαλύματος που θέλομε νά έξετάσομε πρός τό χρώμα των διαλυμάτων άναφοράς. Η σύγκριση αυτή γίνεται κρατώντας τούς δύο σωλήνες που συγκρίνομε κάθε φορά με τό ένα χέρι πάνω άπό λευκό χαρτί έτσι, ώστε νά φωτίζονται όμοιόμορφα. Η παρατήρηση γίνεται άπό πάνω και όχι πλαγίως. Έτσι και ή έλάχιστη διαφορά χρώματος γίνεται φανερή.

Άν τό χρώμα του έξεταζόμενου διαλύματος είναι τό ίδιο με ένα άπό τά διαλύματα άναφοράς, π.χ. με τό διάλυμα του δεύτερου σωλήνα που περιέχει 0,04 ml/ πρότυπου διαλύματος, αυτό σημαίνει ότι στόν όγκο του έξεταζόμενου διαλύματος περιέχεται σίδηρος ίσος πρός 0,04 mg, άφού κάθε ml/ πρότυπου διαλύματος σιδήρου περιέχει εκ κατασκευής 0,1 mg σιδήρου. Άπ' αυτά ύπολογίζομε τό ποσό σιδήρου που περιέχεται συνολικά, βάσει και των όγκων σιφώνιου και όγκομετρικής φιάλης, τά όποια χρησιμοποιήθηκαν για τό διάλυμα άγνωστης περιεκτικότητας.

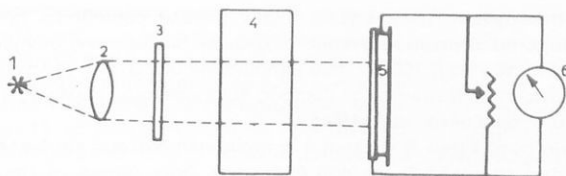
Άν όμως τά χρώματα δέν συμπίπτουν, σχηματίζομε άλλο διάλυμα άναφοράς, με λίγο μικρότερο ή μεγαλύτερο όγκο πρότυπου διαλύματος σιδήρου, προσθέτοντας και τά άλλα αντίδραστήρια κατά τούς ίδιους όγκους, μέχρι τό χρώμα του διαλύματος άναφοράς νά συμπέσει άκριβώς με τό χρώμα του έξεταζόμενου διαλύματος.

Η μέθοδος αυτή μπορεί νά εφαρμοσθεί για τόν προσδιορισμό σιδήρου που βρίσκεται σε μικρές περιεκτικότητες με άνώτατο όριο περίπου τό 1,5%. Στην περίπτωση αυτή 0,5 g του ύλικού μετά τή διαλυτοποίηση και όξειδωση του σιδήρου άραιώνεται σε όγκομετρική φιάλη 1 L και άπ' αυτό ρίχνομε με σιφώνιο 10 ml/ στό σωλήνα Nessler.

β) Χρωματόμετρα.

Υπάρχουν πολλοί τύποι και αυτών των όργάνων και ό καθένας συνοδεύεται άπό τις σχετικές όδηγίες λειτουργίας και χρήσεως. Αυτά πάντως βασίζονται στην άρχή, κατά τήν όποία, όταν φωτεινή δέσμη διέλθει άπό έγχρωμο διάλυμα, ή ένταση της ύφίσταται μείωση, ή όποία καλείται άπόσβεση (άπορρόφηση). Η μείωση αυτή, άν ή φωτεινή δέσμη άποτελείται άπό μονοχρωματικό φώς¹, είναι άνάλογη πρός τήν περιεκτικότητα τής έγχρωμης ένώσεως στο διάλυμα. Η άπόσβεση είναι επίσης

1. Δηλαδή άπό φώς ενός χρώματος, ή με άλλους λόγους, φωτεινή άκτινοβολία 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 τό πάχος του έγχρωμου διαλύματος, από τό οποίο θά διέλθει. "Αν όμως χρησιμοποιηθεί γιά περισσότερες μετρήσεις τό ίδιο δοχείο διαλύματος ή διαφορετικά δοχεία άλλ' ίσου ακριβώς πλάτους, ό παράγοντας αυτός παραλείπεται και ή απόσβεση φωτός του ίδιου μήκους κύματος είναι ανάλογη μόνο προς τήν περιεκτικότητα του διαλύματος στην έγχρωμη ένωση.

Ή ένταση τής φωτεινής ακτινοβολίας πρίν και μετά τή δίοδο της από τό έγχρωμο διάλυμα μετριέται πάνω σέ φωτοκύτταρο στό οποίο προσπίπτει [σχ. 26.4α(5)] (βλ. τήν άρχή στην οποία στηρίζεται στή Φυσική). Τό φωτοκύτταρο διεγείρεται και παρέχει ήλεκτρικό ρεύμα πού μετριέται στό γαλβανόμετρο (σχ. 26.4β).

Τό γαλβανόμετρο αντί γιά άλλες ένδείξεις είναι βαθμολογημένο σέ δύο κλίμακες. "Από αυτές ή μία εκφράζει τήν επί τοίς % διαπερατότητα (transmittance %) τής ακτινοβολίας πού διέρχεται από τό έγχρωμο διάλυμα μέ ένδειξη από 0 έως 100. "Ετσι ή ένδειξη 85 σημαίνει ότι από τήν ακτινοβολία πού προσπίπτει στό διάλυμα διέρχονται τά 85% αυτής, ενώ τά υπόλοιπα 15% άπορροφούνται από τό διάλυμα. Ταυτόχρονα ή άλλη κλίμακα παρέχει τήν όπτική πυκνότητα του έγχρωμου διαλύματος.

Γιά τή δημιουργία μονοχρωματικού φωτός παρεμβάλλεται μεταξύ τής φωτεινής πηγής (μετά τό συγκεντρωτικό φακό) και του διαλύματος (σχ. 26.4β) ό ειδικός φωτοηθμός (φίλτρο), ό οποίος κατασκευάζεται από ειδικά έγχρωμα ύλικά. Τά φίλτρα αυτά επιτρέπουν τή δίοδο μόνο σέ όρισμένου μήκους κύματος ακτινοβολία, γιατί άπορροφούν τίς υπόλοιπες.

Σέ τελειότερα όργανα αντί φίλτρου υπάρχει **άναλυτής ακτινοβολίας**, πρίσμα ή φράγμα (βλ. φυσική), τό οποίο αναλύει τό φώς πού προσπίπτει σέ όλες τίς μονοχρωματικές ακτινοβολίες πού τό άποτελούν μέ τό όρισμένο γιά καθεμιά μήκος κύματος. "Ο άναλυτής αυτός μπορεί νά περιστραφεί έτσι, ώστε νά διέλθει από τό διάλυμα κατά βούληση καθεμιά από τίς μονοχρωματικές ακτινοβολίες. Τά όργανα αυτά λέγονται **φασματοφωτόμετρα** (spectrophotometers), έχουν δέ τό πλεονέκτημα έναντι των άλλων χρωματομέτρων ότι μέ αυτά μπορούμε νά διαλέξομε ώστε νά διέλθει από τό διάλυμα ή μονοχρωματική ακτινοβολία, ή οποία σέ κάθε περίπτωση υφίσταται τή μεγαλύτερη απόσβεση. "Αρα τά όργανα αυτά έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία, δηλαδή μπορούμε νά μετρήσομε μ' αυτά διαλύματα μέ πολύ μικρότερη περιεκτικότητα έγχρωμης ένωσης, απ' ότι μέ τά άπλά χρωματομέτρα.

Γενικά στά όργανα αυτά επειδή έχουν μεγάλη ευαισθησία προσδιορισμού χρησιμοποιούμε πολύ μικρούς όγκους έγχρωμων διαλυμάτων, συνήθως από 1 ml/ έως 5 ml, έναντι τών 50 ή 100 ml, πού χρησιμοποιούμε στους σωλήνες Nessler. Τά διαλύματα αυτά, τοποθετούνται σε μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες ή καί φιαλίδια μέ πώμα πού όνομάζονται **κυψελίδες**.

Τά δοχεία αυτά έχουν ή κυκλική ή τετραγωνική διατομή καί διαλέγονται πολύ προσεκτικά από τά πολλά όμοια πού υπάρχουν, ώστε όπτικά νά επηρεάζουν τήν άκτινοβολία έξ' ίσου, τόσο μεταξύ τους όσο καί πρόσ όλες τίς διευθύνσεις από τά πλάγια, προκειμένου γιά ένα καί τόν αυτό δοκιμαστικό σωλήνα ή κυψελίδα.

Έξ'άλλου τά δοχεία κυκλικής διατομής τοποθετούνται στό όργανο σε θέση τελείως καθορισμένη, γιατί έχουν ένα διακριτικό σημείο ή γραμμή κατακόρυφη, ή όποία πρέπει νά συμπίπτει πρόσ αντίστοιχη γραμμή τού όργάνου.

Ή άπόλυτη καθαρότητά τους έσωτερικά καί έξωτερικά είναι άπαραίτητος όρος γιά τήν άποφυγή σφαλμάτων. Γι' αυτό δέν πρέπει νά άκουμπάμε τά χέρια μας στό μέρος τής επιφάνειάς τους από τήν όποία διέρχεται ή άκτινοβολία κατά τή μέτρηση. Άκόμη κατά τή χρήση τους πρέπει νά είναι ξηρά, γιά νά μήν-ύπάρχει κίνδυνος νά άραιωθούν τά διαλύματα πού θά τοποθετήσουμε μέσα, διαφορετικά χρειάζεται νά τά πλύνουμε τρεις τουλάχιστον φορές μέ τό διάλυμα πού θά μετρήσουμε.

Χρωματομετρικός προσδιορισμός μέ φωτόμετρο.

Παρασκευάζουμε τό διάλυμα πού θέλουμε νά μετρήσουμε καί σειρά διαλυμάτων άναφοράς. Ό τρόπος τού σχηματισμού τους καί τό κατάλληλο μήκος κύματος γιά τή μέτρηση κάθε στοιχείου περιγράφεται μέ κάθε λεπτομέρεια στό σχετικά βιβλία. Κατόπιν ρυθμίζουμε τό όργανο μέ ειδικό κουμπί στό μήκος κύματος τής άκτινοβολίας, ή όποία πρόκειται νά διέλθει από τό διάλυμα ή, γιά τά άπλά φωτόμετρα, τοποθετούμε τό κατάλληλο φίλτρο, κατόπιν δέ ρυθμίζουμε τό όργανο μέ άλλο κουμπί ώστε, χωρίς νά παρεμβάλλεται τό διάλυμα, ή βελόνα νά δείχνει διαπερατότητα 0. Κατόπιν τοποθετούμε κυψελίδα ή δοκιμαστικό σωλήνα πού περιέχει όλα τά αντιδραστήρια, μέ τά όποια παρασκευάσθηκαν τά διαλύματα άναφοράς **έκτός τού πρότυπου διαλύματος καί τού συστατικού πού θέλουμε νά μετρήσουμε**.

Ρυθμίζουμε τότε τό όργανο μέ τρίτο κουμπί, ώστε ή βελόνα νά συμπέσει μέ τό 100 τής κλίμακας διαπερατότητας. Μέ τόν τρόπο αυτό αντίσταθμίζεται κάθε άπορρόφηση άκτινοβολίας έκ μέρους τών αντιδραστηρίων.

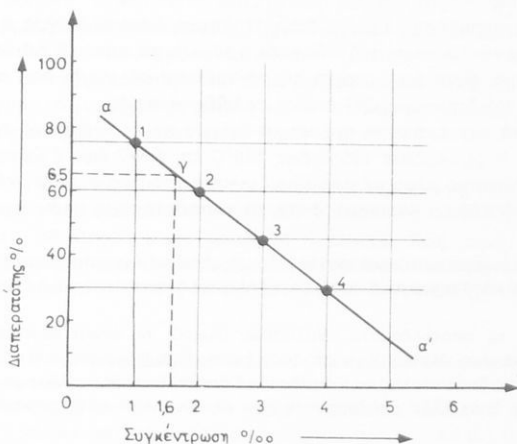
Τοποθετούμε κατόπιν διαδοχικά τίς κυψελίδες μέ τά διαλύματα άναφοράς καθώς καί αύτήν πού περιέχει τό διάλυμα πού θέλουμε νά μετρήσουμε καί σημειώνουμε τίς ένδείξεις διαπερατότητας.

"Εστω π.χ. ότι σημειώσαμε τά έξής άποτελέσματα:

Διαλύματα	Συγκέντρωση μετρούμενου στοιχείου %	Μετρηθείσα διαπερατότητα %
'Αναφοράς 1ο.....	1,0	75
'Αναφοράς 2ο.....	2,0	60
'Αναφοράς 3ο.....	3,0	45
'Αναφοράς 4ο.....	4,0	30
"Άγνωστης συγκεντρώσεως	×	65

Από τα αποτελέσματα αυτά σχηματίζεται ή γραφική παράσταση της σχέσεως περιεκτικότητας-διαπερατότητας, ή οποία λέγεται **καμπύλη αναφοράς**, ως εξής: Σε δύο κάθετους άξονες (σχ. 26.4γ) λαμβάνεται αναλογικά στον οριζόντιο ή περιεκτικότητα των διαλυμάτων αναφοράς ως προς το στοιχείο και στον κατακόρυφο ή διαπερατότητα %. Το σημείο 1 καθορίζεται από την τομή εύθειας παράλληλης προς τον κατακόρυφο άξονα που διέρχεται από το σημείο της συγκεντρώσεως 1‰ και εύθειας παράλληλης προς τον οριζόντιο άξονα που διέρχεται από τη μετρηθείσα διαπερατότητα 75%, ή οποία αντιστοιχεί στη συγκέντρωση 1‰. Βάσει των συγκεντρώσεων και των αντίστοιχων ποσοστών διαπερατότητας καθορίζονται ανάλογα και τα σημεία 2, 3 και 4, τα όποια όλα μαζί αποτελούν τη γραμμή αα'. Κάθε σημείο της αντιστοιχεί προς τη σχέση της διαπερατότητας, με την αντίστοιχη περιεκτικότητα. Εάν λοιπόν από τη διαπερατότητα 65 φέρομε οριζόντια εύθεια, θά τμήσει τη γραμμή αα' σε σημείο γ, από το όποιο παράλληλη προς το κατακόρυφο άξονα τέμνει τον άξονα συγκεντρώσεων στην ένδειξη 1,6, ή οποία αντιστοιχεί στην επί τοις % ζητούμενη άγνωστη συγκέντρωση του διαλύματος.

Η καμπύλη αναφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί όποτεδήποτε χρειασθεί, για να μετρηθεί το ίδιο συστατικό, χωρίς να είναι αναγκαία ή παρασκευή νέων διαλυμάτων αναφοράς, αρκεί ή μέτρηση να γίνει στο ίδιο όργανο και να τηρηθούν όλες οι συνθήκες, με τις όποιες σχηματίσθηκαν τα διαλύματα και μετρήθηκε ή διαπερατότητά τους για ή διαμόρφωση της καμπύλης αναφοράς.



Σχ. 26.4γ.

Καμπύλη αναφοράς φωτομετρικού προσδιορισμού.

1. Στην περίπτωση της φωτομετρίας οι γραμμές αυτές είναι εύθειες, 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.

Ἡ προετοιμασία τῶν στερεῶν ενώσεων γιά ποσοτική ἀνάλυση γίνεται βασικά μέ τόν ἴδιο τρόπο ὅπως καί γιά τήν ποιοτική ἀνάλυση [παράγρ. 18.1(α)]· φροντίζομε ὁμως προσεκτικά γιά τά ἑξῆς:

1) Χρειάζεται πιό ἐπιμελημένη δειγματοληψία, ὥστε τό δεῖγμα, πού θά ἀναλυθεῖ νά ἀνταποκρίνεται πλήρως στή σύσταση τοῦ ὑλικοῦ, ἀπό τό ὁποῖο τό παίρνομε.

2) Τό δεῖγμα εἶναι ἀπαραίτητο νά τό τρίβομε σέ γουδί ἀπό ἀχάτη [παράγρ. 18.1(α)] μέχρι νά δημιουργηθεῖ σκόνη **τελειῶς ἀναψῆς**.

3) Πρίν ἀπό τήν ἀνάλυση πρέπει τό δεῖγμα πού τρίψαμε νά τό ξηράνομε σέ πυριατήριο σέ θερμοκρασία 105°C ἕως 110°C ἐπί 1 1/2 ἕως 2 ὥρες. Γιά τό σκοπό αὐτό τό τοποθετοῦμε μέσα σέ φιαλίδιο ζυγίσεως τό ὁποῖο μέσα στό πυριατήριο τό βάζομε ἀνοικτό καί τό κλείνομε ὅταν τό τοποθετήσομε στόν ξηραντήρα γιά νά ψυχθεῖ.

Ἡ ξήρανση γίνεται γιατί εἶναι φανερό ὅτι σέ ὑλικά μέ ὑγρασία ἡ ὁποία συνήθως εὐκόλα μεταβάλλεται καί κατά σημαντικά ποσά, μεταβάλλεται ἀντιστοίχως καί ἡ ἑκατοστοιαία σύστασή τους.

Ἐπομένως τά ἀποτελέσματα ἀναλύσεως ὑλικοῦ, τό ὁποῖο περιέχει ὑγρασία, εἶναι ἀχρηστα, γιατί θά εἶναι ἀκριβή μόνο ἐφ' ὅσον διατηρεῖται ἡ ὑγρασία του σταθερή, ὅπως ἦταν κατά τή στιγμή τῆς δειγματοληψίας. Ἀντίθετα τά ἀποτελέσματα ἀναλύσεως δειγμάτων ξηρῶν ἀνταποκρίνονται ἐπακριβῶς στή σύσταση τῶν ὑλικῶν, γιατί αὐτή παραμένει σταθερή καί ἀμετάβλητη.

27.2 Ποσοτική διαλυτοποίηση στερεῶν ενώσεων.

Ἡ διαλυτοποίηση τῶν διαφόρων στερεῶν ὑλικῶν γίνεται μέ τά ἴδια ἀκριβῶς διαλυτικά μέσα καί ἀντιδραστήρια ὅπως καί στήν ποιοτική ἀνάλυση [παράγρ. 18.2, 18.3 καί 18.4]. Πρέπει ὁμως ἀπαραίτητως νά φροντίσομε, ὥστε ὅλες οἱ διεργασίες κατά τή διαλυτοποίηση καί τήν ἀνάλυση νά γίνουν μέ τρόπο **ποσοτικό**, δηλαδή μέ τρόπο πού νά ἀποκλείει σφάλματα (συνήθως ἀπώλειες) ἀπό τήν ἀτελή διεξαγωγή τους.

Πάντως τονίζεται καί πάλι ὅτι ὅσα ἀναφέρθηκαν μέχρι τώρα γιά τήν ἀκριβή ἐκτέλεση τῶν ἐπί μέρους διεργασιῶν κατά τούς σταθμικούς, ὀγκομετρικούς κλπ.

προσδιορισμούς *είναι άπολύτως άπαραίτητα για όποιαδήποτε ποσοτική άνάλυση*, θεωρούνται όμως γνωστά και *δέν θά έπαναλαμβάνονται* στη συνέχεια του βιβλίου.

α) Τεχνική διαλυτοποίησης σε ύγρά αντίδραστήρια.

Τό βάρος του ύλικού, τό όποιο συνήθως ύποβάλλεται σε χημική άνάλυση, είναι περίπου 0,5 g από τό δείγμα πού έχομε ξηράνει και πού τό έχομε ζυγίσει άκριβώς. Τό ξηραμένο δείγμα τό ζυγίζομε σε γυαλί ρολογιού ή σε ειδικό λεμβίο ζυγισμένο κι' αυτό άκριβώς (σχ. 5.4δ). Κατόπιν τό ζυγισμένο δείγμα τό ρίχομε μέ προσοχή σε ποτήρι ξέσεως και όσα τυχόν έλάχιστα ύπολείμματα μείνουν πάνω στό γυαλί τά ρίχομε κι αυτά στό ποτήρι πλένοντας μέ προσοχή τό γυαλί μέ λίγο νερό πού εκτοξεύομε μέ τό άκροφύσιο του ύδροβολέα. Κατόπιν σκεπάζομε τό ποτήρι σχεδόν πλήρως μέ γυαλί ρολογιού και από τό μικρό άνοιγμα, πού αφήνομε, προσθέτομε τόν προκαθορισμένο όγκο του ύγρου αντίδραστηρίου πού τόν μετράμε μέ όγκομετρικό κύλινδρο. Τό αντίδραστήριο πρέπει νά τρέχει κατά μήκος των τοιχωμάτων του ποτηρίου, για νά μήν εκτιναχθεί ύλικό από τό ποτήρι.

Συνήθως μετά την προσθήκη του αντίδραστηρίου χρειάζεται και βρασμός για νά διαλυτοποιηθεί τό δείγμα. Γι' αυτό τοποθετούμε τό ποτήρι σκεπασμένο μέ τό γυαλί ρολογιού πάνω σε τρίποδα μέ πλέγμα άμιάντου και τό θερμαίνομε μέ μικρή φλόγα λύχνου Bunsen. 'Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι τό ύγρο νά βράσει ήπια και συνεχίζομε τό βρασμό στόν ίδιο βαθμό μέχρι τό δείγμα νά διαλυθεί έντελώς. 'Εάν ό βρασμός παραταθεί επί πολύ χρόνο και τό αντίδραστήριο κινδυνεύσει νά εξατμισθεί, ρίχομε κι άλλο μέ προσοχή. Μετά τή διάλυση άποσύρομε τό ποτήρι από τή φλόγα και πλένομε τό γυαλί του ρολογιού και τά έσωτερικά τοιχώματα του ποτηρίου ώστε νά συλλεγούν μέσα σ' αυτό όσα τυχόν σταγονίδια εκτοξεύθηκαν κατά τό βρασμό.

'Εάν κατά τή διαλυτοποίηση δέν χρειασθούμε νά προσθέσομε μεγάλο όγκο αντίδραστηρίου, τό διάλυμα είναι έτοιμο για τήν άνάλυση, διαφορετικά τό τοποθετούμε άκάλυπτο σε άτμόλουτρο μέσα σε άπαγωγό, έως ότου εξατμισθεί τό μεγαλύτερο μέρος του προστεθέντος αντίδραστηρίου (συνήθως ύδροχλωρικού ή νιτρικού όξέος ή και τά δύο) και τό άραιώνομε κατόπιν λίγο μέ νερό.

Σημείωση. 'Η έπιλογή του αντίδραστηρίου διαλυτοποίησης, συνήθως όξέος, εξαρτάται από τή χημική σύσταση του ύλικού.

Γι' αυτό, όπως έχομε πεί, πριν από τήν ποσοτική άνάλυση, πρέπει νά γίνεται ή ποιοτική άνάλυση, κατά τήν όποια εκλέγομε και τό διαλυτικό μέσο [παράγρ. 18.1(β)]. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις είναι γνωστή ή βασική ποιοτική σύσταση του ύλικού καθώς και ποιές τυχόν προσμίξεις, μπορεί νά περιέχονται, από άνάλυση άλλων όμοειδών ύλικών. 'Ετσι παραλείπεται ή ποιοτική άνάλυση και εκτελείται κατ' εύθειαν ή ποσοτική μέ τή μέθοδο πού είναι κάθε φορά κατάλληλη για τό αναλυόμενο ύλικό και ή όποια αναγράφεται στα σχετικά βιβλία (Πίνακας στό τέλος του βιβλίου).

Παραδείγματα μεθόδων άναλύσεως διαφόρων ύλικών αναγράφονται στό Κεφάλαιο 28.

β) Προσδιορισμός αδιάλυτου ύπολείματος.

'Ως και προηγουμένως είπαμε [παράγρ. 18.1(β) και 18.2], κατά τή διαλυτοποίηση ενός ύλικού οι τυχόν πυριτικές προσμίξεις (δηλαδή μικρά ποσοστά πυριτικού όξέος και πυριτικών ένώσεων) δέν διαλύονται στα όξέα και στό άποτέλεσμα τής άναλύσε-

ως αναφέρονται χωριστά μεταξύ τῶν λοιπῶν συστατικῶν ὡς «ὑπόλειμμα ἀδιάλυτο στὰ ὀξέα» ἢ καί ἀπλῶς ὡς «ἀδιάλυτο ὑπόλειμμα».

Γιὰ τόν ἀκριβή προσδιορισμό αὐτοῦ, ἀφοῦ διαλύσουμε τὸ ὑλικό καί πλύνουμε τὸ γυαλί ρολογιοῦ, τοποθετοῦμε τὸ ποτήρι μαζί μὲ τὸ διάλυμα ἀκάλυπτο σὲ ἀτμόλουτρο, μέσα σὲ ἀπαγωγὴ καί ἐξατμίζουμε τὸ περιεχόμενο μέχρι νὰ ξηραθεῖ. Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐξατμίσεως, θερμὸ ἀκόμη, τὸ διαβρέχουμε μὲ πυκνὸ ὑδροχλωρικό ὀξύ (ε.β. 1,19) καί τὸ ἀραιώνουμε ἀναδευόντάς το μὲ θερμὸ νερό μέχρι 50 περίπου ml ὄγκο. Τότε τὰ μὲν διαλυτὰ ἄλατα διαλύονται, ἐνῶ τὸ ἀδιάλυτο ὑπόλειμμα ἔχει προσλάβει μὲ τὴν ἐξατμίση μέχρι ξηροῦ, μορφή πού μπορεῖ νὰ συγκρατηθεῖ ποσοτικά στὸν ἥθμο.

Διηθοῦμε ποσοτικά μὲ ἥθμο λευκῆς ταινίας, συλλέγομε δὲ τὸ διήθημα σὲ καθαρὸ ὑποδοχέα, ὅπου συλλέγομε καί τὰ ὑγρά τῆς πλύσεως τοῦ ἰζήματος, δεδομένου ὅτι τὸ διήθημα θά χρησιμοποιηθεῖ γιὰ τόν προσδιορισμὸ τῶν ὑπολοίπων συστατικῶν τοῦ ὑλικοῦ. Τὸ ἴζημα τὸ μεταφέρομε ποσοτικά στὸν ἥθμο [παράγρ. 20.3(γ)], τὸ πλένομε πρῶτα μὲ θερμὸ ὑδροχλωρικό ὀξύ 1% καί κατόπιν μὲ θερμὸ νερό, μέχρις ὅτου ἡ ἀντίδραση ἀνιχνεύσεως χλωριόντων σὲ μέρος τοῦ διηθήματος γίνει ἀρνητικὴ [παράγρ. 16.7(β)]. Κατόπιν ἐκτεφρώνομε τὸ ἴζημα μέσα σὲ ζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, τὸ πυρώνομε σὲ ἠλεκτρικό καμίνι καί μετὰ τὴν ψύξη σὲ ξηραντήρια τὸ ζυγίζομε. Ἀπὸ τὸ βάρος πού θά βροῦμε ὑπολογίζομε τὸ ἀδιάλυτο ὑπόλειμμα ἐπὶ τοῖς ἑκατόν τοῦ διαλυτοποιηθέντος ὑλικοῦ κατὰ τὸ γνωστὸ τρόπο.

γ) Προετοιμασία καί διαλυτοποίηση μετάλλων καί κραμάτων.

Ἡ δειγματοληψία τῶν μετάλλων καί κραμάτων γίνεται ἀκριβῶς ὅπως περιγράφεται στὴν παράγραφο 18.1(α) II.

Τὰ δείγματα αὐτὰ δὲν περιέχουν ὑγρασία καί ἔτσι δὲν χρειάζονται νὰ τὰ ξηράνομε. Ὑπάρχει ὁμως πιθανότητα νὰ περιέχουν λιπαντικά ὑλικά, ἐάν τὰ ὄργανα μὲ τὰ ὁποῖα πήραμε τὰ ρινίσματα ἢ τορνεύματα τῶν δειγμάτων, δὲν εἶναι τελειῶς καθαρὰ καί ἀπαλλαγμένα ἀπὸ λιπαντικές οὐσίες. Ὁ καθαρισμὸς τῶν δειγμάτων ἀπὸ τίς οὐσίες αὐτές ἐπιτυγχάνεται μὲ τὴν διάλυση τῶν ἀκαθαρσιῶν αὐτῶν σὲ ἓνα πτητικὸ ὄργανικό διαλύτη (αιθέρα, βενζίνη ἐλαφρὴ κλπ.).

Ἡ ἀπομάκρυνση τῶν λιπαντικῶν αὐτῶν οὐσιῶν ἀπὸ τὰ δείγματα μπορεῖ νὰ γίνει μὲ κατεργασία τους ἐπὶ 2' ἕως 3' μέσα σὲ κωνικὴ φιάλη μαζί μὲ τὸν πτητικὸ ὄργανικό διαλύτη. Ἡ κατεργασία αὐτὴ ἐπαναλαμβάνεται δύο ἕως τρεῖς φορές, χύνοντας κάθε φορά τὸν ὄργανικό διαλύτη καί ἀντικαθιστώντας τον μὲ καθαρὸ. Μετὰ τὴν ἀποστράγγιση τοῦ δειγματος ἀπὸ τὴν κατεργασία αὐτὴ τὸ βάζομε μέσα σὲ ἀκάλυπτο φιαλίδιο ζυγίσεως σὲ πυριατήριο καί σὲ θερμοκρασία λίγο ἀνώτερη ἀπὸ τὸ σ.ζ. τοῦ ὄργανικοῦ διαλύτη πού χρησιμοποιήσαμε, ὥστε νὰ ἐξατμισθοῦν καί τὰ τελευταῖα ἴχνη του. Μετὰ ἀπὸ μισὴ ὥρα περίπου τὸ δεῖγμα τὸ ψύχομε σὲ ξηραντήρια καί εἶναι ἔτοιμο γιὰ ἀνάλυση.

Ἡ τεχνικὴ τῆς διαλυτοποίησεως κραμάτων καί μετάλλων ἀκολουθεῖ ἀκριβῶς τὸν ἴδιο τρόπο, ὅπως περιγράφεται στὴν παράγραφο 27.2(α).

δ) Τεχνικὴ διαλυτοποίησης μὲ σύντηξη.

Ἡ διαλυτοποίηση μὲ σύντηξη ἐφαρμόζεται σὲ ὑλικά, πού εἶναι ἀδιάλυτα σὲ ὀξέα (παράγρ. 18.3).

Στὴν ποσοτικὴ ἀνάλυση χρησιμοποιεῖται ἡ ἴδια τεχνικὴ τῶν συντήξεων ὅπως περιγράφεται μὲ κάθε λεπτομέρεια γιὰ καθένα ὑλικό, ἰδιαίτερα στὴν παράγραφο

18.3(β) για τις πυριτικές ενώσεις, στην παράγραφο 18.3(γ) για τα αδιάλυτα σε όξια όξειδια και στην παράγραφο 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 τό να και τό τέλος της τό άλλο.

1) Τό χωνευτήριο στο οποίο θα γίνει ή σύντηξη τό πυρώνομε πρώτα καθαρό και μετά την ψύξη τό ζυγίζομε έπακριβώς. Κατόπιν ρίχομε μέσα περίπου 0,5 g σκόνη ξηραμένη από τό ύλικό που θέλομε νά αναλύσομε και τό ζυγίζομε πάλι άκριβώς, ώστε από τή διαφορά νά βροῦμε τό ακριβές βάρος του ὕλικου, τό οποίο θά αναλυθει. Προσθέτομε κατόπιν στο χωνευτήριο τό ὕλικό συντήξεως¹, και αναδεύομε καλά μέ σύρμα από πλατίνα, μέχρι νά σχηματισθει όμογενές μίγμα. Καθαρίζομε κατόπιν πάνω από τό χωνευτήριο τό σύρμα μέ καθαρό μικρό, φτερό, ώστε αν τυχόν έχουν προσκολληθει στο σύρμα κομματάκια ὕλικου νά πέσουν πάλι στο χωνευτήριο. Τέλος καλύπτομε τήν επιφάνεια του μίγματος μέσα στο χωνευτήριο ρίχνοντας λίγο καθαρό ὕλικό συντήξεως. Τό χωνευτήριο καλύπτεται κατόπιν μέ τό κάλυμμά του, και είναι έτοιμο για τή σύντηξη.

2) Μετά τή σύντηξη και διάσπαση του τήγματος μέ νερό στο άτμόλουτρο, ανασύρομε τό χωνευτήριο μέ γυάλινη ράβδο, τό πλένομε καλά μέ νερό και κατόπιν μέ άραιό ὕδροχλωρικό όξύ, τά δέ ὕγρά τής πλύσεως τά προσθέτομε στο βασικό διάλυμα του τήγματος. Επίσης καθαρίζομε μέ θερμό νερό και κατόπιν μέ τό ίδιο όξύ τό κάλυμμα του χωνευτηρίου, συλλέγομε δέ και αυτά τά ὕγρά πλύσεως στο βασικό διάλυμα του τήγματος. Κατόπιν τό τελικό αυτό διάλυμα του τήγματος τό όξινίζομε προσεκτικά μέ ὕδροχλωρικό όξύ (1 : 1), έχοντας σκεπασμένο τό ποτήρι² μέ γυαλί ρολογιού, γιατί από τή διάσπαση τής περιόσειας του άνθρακικού καλιονατρίου (άν χρησιμοποιηθει αυτό) προκαλείται άφρισμός λόγω του εκλυομένου διοξειδίου του άνθρακα.

1. Για συντήξεις μέ άνθρακικό καλιονάτριο, KNaCO_3 , προσθέτομε 3 g αυτού, ενώ για συντήξεις μέ όξινο θειικό κάλιο, KHSO_4 , προσθέτομε 4g αυτού. Και τά δύο τά ζυγίζομε σε φαρμακευτικό ζυγό.

2. Σε περιπτώσεις αλκαλικών συντήξεων, για τή διάσπαση του τήγματος [παράγρ. 18.3(β)] χρησιμοποιούμε αντί ποτηρίου, κάψα πορσελάνης, ώστε νά συντομεύεται ό χρόνος εξατμίσεως του προκύπτοντος ὕγρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΟΓΔΩΟ

ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

28.1 'Ανάλυση άνθρακικών όρυκτων.

Άρχή. Τά όρυκτά αυτά διαλύονται σέ άραιό ύδροχλωρικό όξύ. Μετά τή διήθηση του άδιάλυτου ύπολείμματος καταβυθίζονται στό διήθημα τά ίοντα σιδήρου καί άργιλίου μαζί, ώς ύδροξειδία, καί μέ τήν πύρωση προσδιορίζονται ώς όξειδία. Στό διηθημά τους καταβυθίζονται τά ίοντα άσβεστίου ώς όξαλικά καί προσδιορίζονται είτε σταθμικά ώς όξειδιο του άσβεστίου είτε όγκομετρικά μέ ύπερμαγγανικό κάλιο. Στό διήθημα του όξαλικού άσβεστίου καταβυθίζονται τά ίοντα μαγνησίου ώς φωσφορικό άμμωνιο-μαγνήσιο, τό όποιο μέ πύρωση προσδιορίζεται ώς πυροφωσφορικό μαγνήσιο. Έξ άλλου σέ ιδιαίτερο δείγμα πού διαλύεται στό ύδροχλωρικό όξύ προσδιορίζονται τά περιεχόμενα ίοντα σιδήρου καί άργιλίου είτε όγκομετρικά είτε χρωματομετρικά. "Όταν από τό άθροισμα όξειδίων σιδήρου καί άργιλίου άφαιρέσουμε τό όξειδιο σιδήρου πού άντιστοιχεί, ύπολογίζομε από τή διαφορά τό όξειδιο του άργιλίου. Τέλος σέ ιδιαίτερο δείγμα ύλικού προσδιορίζομε τήν άπώλεια αυτού μέ πύρωση.

Έκτέλεση.

α) **Διαλυτοποίηση του δείγματος.** Διαλύομε περίπου 0,5 g σκόνη ξηραμένη καί έπακριβώς ζυγισμένη [παράγρ. 27.2(α)] σέ μικρή περίσσεια άραιού ύδροχλωρικού όξέος (περίπου 50 ml 2N). Προσθέτομε 0,5 έως 1 ml νιτρικό όξύ (ε.β. 1,40) καί βράζομε τό διάλυμα λίγα λεπτά γιά νά όξειδωθούν τά ίοντα του σιδήρου (II).

β) **Άδιάλυτο ύπόλειμμα.** Στό διάλυμα πού προέκυψε από τή διαλυτοποίηση προσδιορίζομε τό άδιάλυτο ύπόλειμμα, όπως άκριβώς περιγράφομε στήν παράγραφο 27.2(β).

γ) **Όξειδία άργιλίου καί σιδήρου.** Στό διήθημα του άδιάλυτου ύπολείμματος καταβυθίζονται μέ άμμωνία τά Al^{3+} καί Fe^{3+} μαζί ώς $Al(OH)_3$ καί $Fe(OH)_3$ καί προσδιορίζονται μαζί μέ τόν ίδιο άκριβώς τρόπο, όπως κατά τό σταθμικό προσδιορισμό του σιδήρου [παράγρ. 20.4(α)]. Τό ίζημα μετά τήν πύρωση ζυγίζεται υπό τή μορφή των όξειδίων: Al_2O_3 καί Fe_2O_3 .

δ) **Όξειδιο του άσβεστίου.** Τό διήθημα των ύδροξειδίων άργιλίου καί σιδήρου, του όποιου ό όγκος δέν πρέπει νά είναι μικρότερος από 300 ml (διαφορετικά τό άραιώνομε μέχρι τόν όγκο αυτό), τό όξινίζομε μέ ύδροχλωρικό όξύ (δείκτης

ήλιανθίνη). Κατόπιν προσθέτομε 0,5g στερεό κρυσταλλικό όξαλικό όξύ¹, τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει, προσθέτομε 50 ml θερμό διάλυμα όξαλικού άμμωνίου και κατόπιν άμμωνία μέχρι νά γίνει έλαφρή άλκαλική αντίδραση. Με τίς συνθήκες αυτές τά κατιόντα άσβεστίου καταπίπτουν ως λευκό ίζημα από όξαλικό άσβέστιο, CaC₂O₄. Τό ίζημα αυτό τό διηθούμε ποσοτικά **μετά από 4 ώρες** με ήθμό λευκής ταινίας και τό πλένομε με θερμό διάλυμα όξαλικού άμμωνίου 1% μέχρι νά άπομακρυνθοούν άπ' αυτό τά χλωριόντα, πράγμα πού έλέγχομε με νιτρικό άργυρο με τήν παρουσία και νιτρικού όξέος [παράγρ. 16.7(β)].

Τό ίζημα αυτό μπορούμε νά τό κατεργασθούμε κατά τούς έξής δύο τρόπους:

1) Τό έκτεφρώνομε σε ζυγισμένο (μαζί με τό πώμα του) χωνευτήριο πορσελάνης και τό ζυγίζομε μετά τήν ψύξη (κλεισμένο με τό πώμα) ως όξειδιο του άσβεστίου, CaO.

2) Τό ίζημα μετά τό πλύσιμο με όξαλικό άμμώνιο τό πλένομε στον ήθμό **3 φορές** με νερό άπεσταγμένο και τό διαλύομε πάνω στον ήθμό με θερμό άραιόθεικό όξύ. Τό διήθημα τό συλλέγομε σε κωνική φιάλη των 500 ή 750 ml. Μετά τή διάλυση του ίζήματος συνεχίζομε τό πλύσιμο του ήθμου με τό θερμό άραιόθεικό όξύ επί 5 έως 7 φορές, και συλλέγομε τά ύγρά πλύσεως μαζί στην ίδια κωνική φιάλη. Στο θερμό αυτό διάλυμα, τό όποιο περιέχει τά κατιόντα άσβεστίου και άκριβώς ισοδύναμα προς αυτά όξαλικά άνιόντα, προσδιορίζομε τά τελευταία με N/10 διάλυμα ύπερμαγνητικού καλίου όγκομετρικώς, όπως άκριβώς κατά τόν προσδιορισμό του τίτλου αυτού [παράγρ. 23.2(α)].

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' όψη ότι 1 ml άκριβώς N/10 διαλύματος KMnO₄ αντίστοιχεί προς 0,0020 g Ca ή 0,0028 g CaO.

Σημείωση. Η πύρωση και τό ζύγισμα του πυρωθέντος ίζήματος μετά τήν ψύξη έπαναλαμβάνονται μέχρι νά βρούμε σταθερό βάρος. Εάν αυτό μείνει πολύ χρόνο στον ξηραντήρα, βαραίνει, γιατί τό CaO άπορροφεί CO₂ από τήν άτμόσφαιρα και σχηματίζει CaCO₃.

ε) **Όξειδιο του μαγνησίου.** Τό διήθημα από τό όξαλικό άσβέστιο τό όξινίζομε με ύδροχλωρικό όξύ, προσθέτομε σ' αυτό 6 g κρυσταλλικό όξινο φωσφορικό νάτριο, τό θερμαίνομε μέχρι νά βράσει, τό κάνομε έλαφρά άλκαλικό με άμμωνία (δείκτης ήλιανθίνη) και τό άφήνομε νά ψυχθεί σε 35° έως 40°C. Τότε προσθέτομε πυκνή άμμωνία (ε.β. 0,91) σε όγκο ίσο προς τό 1/10 του όγκου του διαλύματος και τό άφήνομε νά σχηματισθεί τό ίζημα του μαγνησίου, δηλαδή τό φωσφορικό άμμωνιομαγνήσιο MgNH₄PO₄. Η παρουσία των όξαλικών άνιόντων στο διάλυμα (άπό τήν περίσσεια του αντιδραστήριου κατά τήν καταβύθιση των Ca²⁺) παρεμποδίζει τήν

1. Εάν με τήν προσθήκη του όξαλικού όξέος σχηματισθεί λευκό ίζημα, προσθέτομε στο διάλυμα λίγο πυκνό ύδροχλωρικό όξύ μέχρι νά ξαναδιαλυθεί.

άμεση καταβύθιση του ιζήματος του μαγνησίου. Γι' αυτό η διήθηση του $MgNH_4PO_4$ γίνεται 24 ώρες μετά την καταβύθισή του, με ήθμο λευκής ταινίας, τό πλέονομε δέ μέ διάλυμα άμμωνίας 2,5% μέχρι νά άπομακρυνθούν τά χλωρίοντα. Τό ιζήμα έκτεφρώνομε μέσα σέ ζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, τό πυρώνομε σέ ηλεκτρικό καμίνοι καί τό ζυγίζομε ώς πυροφωσφορικό μαγνήσιο $Ng_2P_2O_7$. Τό βάρος του πολλαπλασιαζόμενο επί 0,21832 δίνει μαγνήσιο, καί επί 0,36211 δίνει όξειδιο αυτού, MgO .

Σημείωση. Η έκτέφρωση του ιζήματος πρέπει νά γίνει μέ μεγάλη προσοχή, δηλαδή, μέχρι νά καεί πλήρως ό άνθρακας του ήθμου καί νά άσπρίσει τό ιζήμα, ή θέρμανση του χωνευτηρίου πρέπει νά γίνει μέ μικρή όξειδωτική φλόγα. Έάν τό ιζήμα πυρωθεί μέ μεγάλη φλόγα λειώνει καί περικλείει άκαυστο άνθρακα, ό όποιος έπειδή δέν έρχεται πιά σέ έπαφή μέ τό όξυγόνο του άέρα, δέν είναι δυνατόν νά καεί (τό ιζήμα παραμένει μαύρο) καί παρέχει έσφαλμένα άποτελέσματα. Τό σφάλμα τότε μπορεί νά περιορισθεί μέ τήν έξής κατεργασία: στό χωνευτήριο προσθέτομε 5 έως 6 σταγόνες πυκνό νιτρικό όξύ (ε.β. 1,40) καί τό εξατμίζομε **μέχρι ξηρού** μέ θέρμανση σέ άτμόλουτρο. Κατόπιν τό πυρώνομε ήπια, μέχρι νά άσπρίσει τό ιζήμα καί κατόπιν τό πυρώνομε έντονα στό ηλεκτρικό καμίνοι, ύστερα τό ψύχομε στόν ξηραντήρα καί τό ζυγίζομε.

στ) **Όξειδιο του σιδήρου.** Όταν ό σίδηρος περιέχεται σέ άναλογία πάνω άπό 1,5% (περίπου 2% ώς όξειδιο αυτού Fe_2O_3), προσδιορίζεται όγκομετρικώς, διαφορετικά χρωματομετρικώς.

Γιά τόν όγκομετρικό προσδιορισμό διαλύομε 0,5 έως 1 g σκόνη άπό ξηραμένο ύλικό, άκριβώς ζυγισμένη, μέσα σέ κωνική φιάλη των 500 ή 700 ml/σέ 10 έως 15 ml/ πυκνό ύδροχλωρικό όξύ (ε.β. 1,19). Θερμαίνομε τό διάλυμα¹ μέχρι νά βράσει καί ό προσδιορισμός συνεχίζεται, όπως άκριβώς περιγράφεται στην παράγραφο 23.2(δ) μέ άναγωγή των Fe^{3+} πρός Fe^{2+} μέ διάλυμα $SnCl_2$ κλπ.

Γιά τό χρωματομετρικό προσδιορισμό του σιδήρου, διαλύομε 0,5 g περίπου ξηραμένη σκόνη, άκριβώς ζυγισμένη σέ άραιό ύδροχλωρικό όξύ, όπως αναφέρομε πρίν κατά τόν προσδιορισμό του άδιάλυτου ύπολειμματος προσθέτομε λίγο (0,5 έως 1 ml) πυκνό νιτρικό όξύ (ε.β. 1,40), θερμαίνομε τό διάλυμα μέχρι νά βράσει καί μετά τήν ψύξη του τό μεταφέρομε ποσοτικά (μαζί μέ τό τυχόν άδιάλυτο ύπόλειμμα) μέσα σέ όγκομετρική φιάλη 1L. Γεμίζομε τή φιάλη μέχρι τή χαραγή, τήν άνακινούμε καί κατόπιν διηθούμε μέρος του σχηματισθέντος διαλύματος μέ ξηρό πτυχωτό ήθμό, ξηρό χωνί, σέ ξηρό ύποδοχέα (τά ξηρά όργανα χρησιμοποιούνται γιά νά μήν άραιωθεί τό διάλυμα). Λαμβάνομε άκριβώς μέ τό σιφώνιο 10 ή 20 ml/άπό τό διάλυμα πού διηθήσαμε καί προσδιορίζομε σ' αυτά τό σίδηρο πού περιέχεται χρωματομετρικώς μέ σωλήνες Nessler, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 26.4(α). Ό σίδηρος πού προσδιορίσθηκε όγκομετρικώς ή χρωματομετρικώς ύπολογιζόμενος ως τριοξειδιο αυτού επί τοίς έκατόν του άρχικού όρυκτου άφαιρείται εκ του % του όρυκτου προσδιορισθέντος άθροίσματος όξειδίων σιδήρου καί άργιλίου, ή δέ διαφορά ίσοϋται πρός τό % περιεχόμενο όξειδιο του άργιλίου Al_2O_3 .

ζ) **Άπόλεια μέ πύρωση.** Αυτή προσδιορίζεται άκριβώς, όπως έχει περιγραφεί στην παράγραφο 20.2(β).

1. Η παρουσία στο διάλυμα του τυχόν περιεχομένου στο όρυκτο άδιάλυτο ύπολειμματος δέν ένοχλεί ούτε έπηρεάζει καθόλου τή μέτρηση μέ τό ύπερμαγγανικό κάλιο.

Ειδικώς για τὰ ὄρυκτά αὐτά (τὰ ἀνθρακικά) συνιστᾶται νά ζυγισθεῖ τό ὑλικό μέσα στό χωνευτήριο μαζί μέ τό πῶμα του, ὅπως κατά τόν προηγούμενο προσδιορισμό τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἄσβεστίου καί γιά τόν ἴδιο λόγο.

28.2 Προσδιορισμός σιδήρου σέ σιδηρομετάλλευμα.

Ἀρχή. Διαλύομε πρῶτα μέ τό μέταλλευμα σέ πυκνό ὑδροχλωρικό ὀξύ, ἀνάγομε τό σίδηρο (III) πρός σίδηρο (II) μέ διάλυμα διχλωριούχου κασσιτέρου καί κατόπιν προσδιορίζομε τό σίδηρο (II) ὀγκομετρικῶς μέ τιτλοδοτημένο διάλυμα ὑπερμαγγανικού καλίου.

Ἐκτέλεση.

Γίνεται ἀκριβῶς ὅπως κατά τόν ὀγκομετρικό προσδιορισμό τοῦ σιδήρου στὰ ἀνθρακικά ὄρυκτά. Ἡ διαλυτοποίηση στήν κωνική φιάλη θεωρεῖται ὅτι ἔχει ὀλοκληρωθεῖ ὅταν ὄλο τό στερεό μέταλλευμα ἔχει διαλυθεῖ, ἢ ὅταν ἀπομένει μέν ἀδιάλυτο ὑπόλειμμα, ἔχει ὅμως χρῶμα λευκό ἢ ἀνοιχτόχρωμο, πάντως διαφορετικό ἀπό τό κόκκινο ἢ τό καστανό τοῦ ἀρχικοῦ ὑλικοῦ. Μερικές σταγόνες διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου στήν κωνική φιάλη διευκολύνουν διαλυτοποίηση τῶν σιδηρομεταλλευμάτων.

28.3 Ἀνάλυση πυριτικῶν ὑλικῶν.

Ἀρχή. Τά φυσικά πυριτικά ὑλικά ἔχουν ὡς βάση τό πυριτικό ἀργίλιο, περιέχουν ὅμως καί προσμίξεις ἐνώσεων σιδήρου, τιτανίου, ἄσβεστίου, μαγνησίου, καλίου, νατρίου καί τριοξειδίου τοῦ θείου, τοῦ τελευταίου μέ τή μορφή θεικῶν ἀνιόντων. Ἡ διαλυτοποίησή τους γιά τό τόν προσδιορισμό τῶν συστατικῶν αὐτῶν (πλὴν τῶν ἐνώσεων καλίου καί νατρίου πού προσδιορίζονται μέ ἄλλο τρόπο) γίνεται μέ σύντηξη τους μαζί μέ ἀνθρακικό καλιο-νατριο KNaCO_3 , μέσα σέ χωνευτήριο ἀπό πλατίνα. Στό τήγμα, ἀφοῦ τό διαμερίσομε μέ νερό καί τό ὀξινίσομε, προσδιορίζομε μέ διπλή ἐξάτμιση μέχρι ξηροῦ τό διοξείδιο τοῦ πυριτίου, καί στό διήθημα πού παίρνομε ἀπ' αὐτό προσδιορίζομε τά ὀπόλοιπα συστατικά, ὅπως στήν ἀνάλυση τῶν ἀνθρακικῶν ὄρυκτῶν (παράγρ. 28.1).

Ἐκτέλεση.

α) **Διαλυτοποίηση πυριτικῶν ὑλικῶν.** Γιά τή διαλυτοποίηση ἀκολουθεῖται ἀκριβῶς ἡ τεχνική, πού περιγράψαμε στήν παράγραφο 27.2(δ). Ζυγίζομε ἐπακριβῶς μέσα σέ χωνευτήριο ἀπό πλατίνα περίπου 0,5 g τοῦ ὑλικοῦ καί τό ἀναμινύομε μέ 3 g ἀνθρακικό καλιο-νάτριο. Μετά τή σύντηξη, διαμερίζομε τό τήγμα μέ θερμό νερό στό ἀτμόλουτρο καί ἀπομακρύνομε τό χωνευτήριο ὅπως περιγράψαμε στήν παράγραφο 27.2(δ). Κατόπιν σκεπάζομε τό δοχεῖο μέ γυαλί ρολογιοῦ καί ὀξινίζομε τό διάλυμα μέ ὑδροχλωρικό ὀξύ (1 : 1) πού τό προσθέτομε λίγο-λίγο. Ἡ φανθήκη τοῦ ὀξέος σταματᾶ λίγο μετά τήν παύση ἐκλύσεως τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα πού προέρχεται ἀπό τή διάσπαση τῆς περισσείας τοῦ ἀνθρακικοῦ ἄλατος.

β) **Προσδιορισμός διοξειδίου τοῦ πυριτίου.** Τό διάλυμα πού δημιουργήθηκε ἀπό τή διαλυτοποίηση τό ἐξατμίζομε στόν ἀπαγωγό πάνω στό ἀτμόλουτρο μέχρι ξηροῦ

αφού πλύνουμε και αφαιρέσουμε τό γυαλί ρολογιού. Τό υπόλειμμα θερμό ακόμη τό διαβρέχουμε μέ πυκνό ύδροχλωρικό όξύ (ε.β. 1.19) και τό αφήνομε 5' έως 15' σέ ήρεμία. Κατόπιν παραλαμβάνεται μέ βραστό νερό, πού προσθέτομε μέχρι όγκο περίπου 50 ml/και τό αναδεύουμε μέ ράβδο, έως ότου διαλυθούν όσες ένώσεις είναι διαλυτές στό νερό ή όξύ.

Μέ τόν τρόπο αυτό τό μεγαλύτερο μέρος του πυριτικού όξεος, τό όποίο σχηματίζεται ως ύδατόλυμα¹ κατά τήν όξίνιση του προϊόντος τής συντήξεως, μεταβάλλεται μέ τήν εξάτμιση μέχρι ξηρού και τήν προσθήκη του πυκνού όξεος σέ αδιάλυτη μορφή, πού συγκρατείται από τόν ήθμό. Η διεργασία αυτή λέγεται **θρομβωση του ύδατολύματος**.

Τό πυριτικό όξύ, πού αποβλήθηκε μέ τόν τρόπο αυτό, τό διηθούμε ποσοτικά μέ ήθμό λευκής ταινίας τό πλένομε στήν άρχή μέ θερμό ύδροχλωρικό όξύ 2N και κατόπιν μέ θερμό νερό μέχρι νά απομακρυνθούν τά χλωριόντα, πράγμα πού ελέγχουμε σέ μέρος του διηθήματος. Τό διήθημα τό εξεατμίζουμε πάλι μέχρι ξηρού, θερμαίνουμε κατόπιν τό υπόλειμμα επί 30' σέ 120°C μέσα σέ πυριατήριο, τό αφήνομε νά ψυχθεί λίγο και τό βρέχουμε μέ πυκνό ύδροχλωρικό όξύ (ε.β. 1.19). Κατόπιν τό αφήνομε 5' έως 10' σέ ήρεμία και συνεχίζουμε τήν ίδια άκριβώς διεργασία — παραλαβή μέ θερμό νερό — διήθηση — πλύσιμο κ.λπ., μέ τήν όποία θρομβώνεται και όσο πυριτικό όξύ μετά τήν πρώτη εξάτμιση παρέμεινε ως ύδατόλυμα και δέν τό συγκράτησε ό ήθμός. Οι δύο ήθμοί μαζί μέ τά ιζήματα εκτεφρώνονται μαζί σέ ζυγισμένο χωνευτήριο τό όποίο κατόπιν τό πυρώνουμε σέ ηλεκτρικό καμίνι και αφού ψυχθεί τό ζυγίζουμε. Τό πυριτικό όξύ έχει τότε μετατραπεί σέ διοξειδίο του πυριτίου SiO₂.

γ) **Όξειδίο του σιδήρου**. Τό διήθημα πού παίρνομε από τή β) διήθηση του πυριτικού όξεος τό βράζουμε αφού προσθέσομε 0,5 έως 1 ml/νιτρικό όξύ (ε.β. 1,40). Κατόπιν τό ψύχομε και τό μεταφέρουμε σέ όγκομετρική φιάλη των 500 ml/τίν όποια γεμίζουμε μέ νερό μέχρι τή χαραγή και τό αναδεύουμε. Σχηματίζεται τότε διάλυμα Α, όρισμένος όγκος του όποίου χρησιμοποιείται κάθε φορά γιά τούς προσδιορισμούς πού αναγράφονται παρακάτω. [Έτσι 10 ή 20 ml/ πού τά παίρνομε μέ σιφώνιο χρησιμοποιούνται γιά χρωματομετρικό προσδιορισμό του σιδήρου, παράγρ. 26.4(α)].

δ) **Όξειδίο του τιτανίου** (TiO₂). Λαμβάνομε μέ σιφώνιο 50 ml/ από τό διάλυμα Α μέσα σέ σωλήνα Nessler των 10 ml/. Προσθέτομε 10 ml/(πού τά μετράμε μέ κύλινδρο)θειικό όξύ (1 : 1) και 10 ml/ φωσφορικό όξύ (ε.β. 1,7) και κατόπιν 3 ml/ διάλυμα ύπεροξειδίου του ύδρογόνου 3% (όξύζενέ). Ύστερα άραιώνουμε μέχρι τά 100 ml/και άνακινούμε. Σχηματίζεται τότε μία κίτρινη διαλυτή ένωση του τιτανίου, τής όποίας τό χρώμα συγκρίνεται προς τό χρώμα, πού έχουν υπό τις ίδιες συνθήκες διαλύματα αναφοράς μέ γνωστή περιεκτικότητα σέ τιτάριο, όπως και στήν περίπτωση του χρωματομετρικού προσδιορισμού του σιδήρου.

Παρασκευή και τιτλοδότηση προτύπου διαλύματος τιτανίου.

Μέσα σέ ποτήρι ζέσεως των 400 ml/σκεπασμένο μέ γυαλί ρολογιού τοποθετούμε 4,5 g άλας όξαλικό καλιο-τιτανίου K₂TiO(C₂O₄)₂·2H₂O, 8 g θειικό άμμώνιο (NH₄)SO₄

1. Τά κολλοειδή ιζήματα, παίρνουν υπό όρισμένες συνθήκες τή μορφή ψευδοδιαλυμάτων (παράγρ. 10.1), τά όποια λέγονται **ύδατολύματα**. Τά ύδατολύματα δέν συγκρατούνται από τούς ήθμούς κατά τή διήθηση.

καί 50 ml πυκνό θειικό όξύ, ε.β. 1,84. Θερμαίνουμε τό ποτήρι βαθμιαία καί τελικά τό βράζουμε επί 10' μέσα σέ άπαγωγό (γιά νά καταστραφούν τά όξελικά άνιόντα). Τό διάλυμα πού θά προκύψει τό ψύχουμε καί τό άραιώνουμε στό 1L.

Τιτλοδότηση: Παίρνουμε 50 ml από τό διάλυμα αυτό, τά άραιώνουμε μέχρι 150 έως 200 ml καί στό διάλυμα καταβυθίζεται τό περιεχόμενο τιτάνιο ως ύδροξειδίο αυτό με άμμωνία. Κατόπιν τό διηθούμε τό πλένομε τό πυρώνομε καί τό ζυγίζομε ως TiO_2 . 'Η καταβύθιση καί ή ύπόλοιπη κατεργασία μέχρι καί τό ζύγισμα του TiO_2 γίνεται όπως στον προσδιορισμό του σιδήρου ως Fe_2O_3 [παράγρ. 20.4(α)]. 'Από τό βάρος TiO_2 πού βρήκαμε γιά τά 50 ml διαλύματος ύπολογίζομε την αντίστοιχη περιεκτικότητα του προτύπου διαλύματος σέ κάθε ml αυτού.

ε) **'Οξειδίο του άργιλίου.** Σέ 200 ml από τό διάλυμα Α προσδιορίζομε τό άθροισμα όξειδίων σιδήρου, τιτανίου καί άργιλίου [Fe_2O_3 καί TiO_2 καί Al_2O_3] με την ίδια άκριβώς μέθοδο όπως περιγράφεται στην παράγραφο 28.1(γ). 'Από τό άθροισμα αυτό, πού τό άνάγομε επί τοίς έκατό του δείγματος, αφαιρούμε τό τριοξειδίο του σιδήρου καί τό διοξειδίο του τιτανίου πού έχουν προσδιορισθεί % καί ή διαφορά αυτή άντιστοιχεί στό όξειδίο του άργιλίου Al_2O_3 %.

στ) **'Οξειδίο του άσβεστίου καί όξειδίο του μαγνησίου.** Αυτά προσδιορίζονται στό διήθημα πού πήραμε από τά προηγούμενα όξειδία. Πρώτα καταβυθίζεται τό άσβεστικό ως όξελικό καί στό διήθημα αυτού καταβυθίζεται τό μαγνήσιο ως φωσφορικό άμωνιομαγνήσιο. 'Η όλη διαδικασία καί λεπτομέρειες της καταβύθισης τους καί του τελικού προσδιορισμού τους γίνεται άκριβώς όπως στα άνθρακικά όρυκτά παράγρ. 28.1(δ) καί 28.1(ε).

ζ) **Τριοξειδίο του θείου.** Λαμβάνομε με σιφώνιο άλλα 200 ml από τό διάλυμα Α μέσα σέ ποτήρι ζέσεως των 400 ml καί προσθέτομε άραιή άμμωνία μέχρι νά έξουδετερωθεί ή περίσσεια του περιεχομένου όξέος (δεικτης έξυθρό του μεθυλίου). Κατόπιν προσθέτομε 2 ml πυκνό ύδροχλωρικό όξύ (ε.β. 1,19) καί στό διάλυμα πού προκύπτει καταβυθίζονται τά θειικά άντιόντα «έν θερμώ» με διάλυμα χλωριούχου βαρίου. 'Η όλη καταβύθιση καί κατεργασία του ίζήματος μέχρι καί τό ζύγισμα του ως θεικού βαρίου, $BaSO_4$, περιγράφονται στην παράγραφο 20.4(β). Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' όψη ότι τό βάρος του $BaSO_4$ άν πολλαπλασιασθεί επί 0,34298 παρέχει τό τριοξειδίο του θείου, SO_3 , πού άντιστοιχεί καί άν πολλαπλασιασθεί επί 2,41152 παρέχει τά θειικά άνιόντα, SO_4^{2-} , πού άντιστοιχοϋν.

"Όταν επιζητάμε πολύ μεγάλη άκρίβεια, ή καταβύθιση των θεικών άνιόντων πρέπει νά γίνει σέ διάλυμα χωρίς μεταλλοκατιόντα της τρίτης όξειδωτικής βαθμίδας, όπως Al^{3+} καί Fe^{3+} , μικρό ποσοστό από τά όποια μπορεί νά συγκρατηθεί από τό $BaSO_4$. Τότε πριν από την καταβύθιση των θεικών άνιόντων καταβυθίζονται τά Al^{3+} , Fe^{3+} καί Ti^{4+} , όπως άκριβώς περιγράφεται στην παράγραφο 28.3(ε) καί στό διήθημα αυτών καταβυθίζονται, όπως περιγράφονται παραπάνω τά θειικά άνιόντα.

Σημείωση. Κατά τόν ύπολογισμό του τελικού άποτελέσματος της ανάλυσης γιά τά συστατικά, γιά τά όποια χρησιμοποιείται τό διάλυμα Α, πρέπει νά ληφθεί ύπ' όψη ό όγκος αυτού, πού χρησιμοποιείται κάθε φορά.

"Εστω π.χ. ότι έγινε σύντηξη σέ 0,5022 g, από τό ύλικό, ότι μετά τόν άποχωρισμό του πυριτικού όξέος τό διήθημα άραιώθηκε σέ όγκομετρική φιάλη των 500 ml/καί ότι 20 ml/άν' αυτά περιέχουν σίδηρο ίσο προς αυτόν πού περιέχεται σέ 0,37 ml/προτύπου διαλύματος αυτού, τό

όποιο περιέχει 0,0001 g/m/ Fe. Τότε στα 20 ml (από τα 500) θα περιέχονται 0,000037 g Fe, άρα στα 500 ml (τα όποια αναλογούν στο ύλικο 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 ύλικο περιέχει σίδηρο = 0,184% ή εκφρασμένο ως τριοξειδιο αυτού $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,184 \times 1,43 = 0,263\%$.

28.4 Προσδιορισμός ολικού μαγγανίου σε μεταλλεύματά του.

Άρχη. Το μέταλλευμα διαλυτοποιείται με πυκνό υδροχλωρικό όξύ και η ένωση μαγγανίου που σχηματίζεται τελικά, Mn(II), προσδιορίζεται όγκομετρικώς με τιτλοδοτημένο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου σε έλαφρά άλκαλικό περιβάλλον με την παρουσία και θειικού ψευδαργύρου, πότε όξειδώνεται προς μαγγανιώδη ψευδάργυρο (μέθοδος Volhard).

Οι αντίδρασεις οι όποιες συμβαίνουν είναι:



Έκτέλεση.

Περίπου 0,5 g σκόνη μεταλλεύματος ξηραμένη και ζυγισμένη έπακριβώς τη διαλύομε σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml/ σκεπασμένο με γυαλί ρολογιού, με την προσθήκη 15 έως 20 ml/ πυκνού υδροχλωρικού όξέος (ε.β. 1,19). 'Η διάλυση έπιτυγχάνεται με ήπιο βρασμό σε μικρή φλόγα¹, ό όποιος παρατείνεται, μέχρι τό ύγρό νά πάρει άνοικτό κίτρινο χρώμα (άπομάκρυνση του έκλυομένου χλωρίου). Πλένομε κατόπιν τό γυαλί ρολογιού και τά τοιχώματα του ποτηρίου και έξατμίζομε τό διάλυμα σε άτμόλουτρο μέσα σε άπαγωγό μέχρι νά μείνει μικρός όγκος (5 έως 10 ml). Προσθέτομε κατόπιν 5 έως 10 ml/ νιτρικό όξύ (ε.β. 1, 2) και έξατμίζομε πάλι τό διάλυμα μέχρι περίπου 5 έως 8 ml/. 'Αραιώνομε κατόπιν με νερό μέχρι 20 έως 30 ml/ και τό μεταφέρομε με μικρό χωνί μέσα σε όγκομετρική φιάλη 1L. Στο διάλυμα αυτό προσθέτομε λίγο-λίγο πολτό όξειδίου του ψευδαργύρου ZnO άναταράσσοντας δυνατά (ό πολτός σχηματίζεται με άνάδευση στερεού ZnO με λίγο νερό).

1. 'Η διαλυτοποίηση του μεταλλεύματος έχει τελειώσει, όταν τό άδιάλυτο υπόλειμμα, που τυχόν μένει, δέν περιέχει μαύρους κόκκους, αλλά είναι άσπρο ή άνοικτού χρώματος.

Στήν αρχή τό όξειδίο του ψευδαργύρου πού προσθέτομε διαλύεται από τήν περίσσεια του νιτρικού όξέος του διαλύματος, καί σχηματίζεται νιτρικός ψευδάργυρος. "Όταν όμως δεσμευθεί όλο τό όξύ, οί προσμίξεις του μεταλλεύματος σέ βαρέα μέταλλα, π.χ. τά κατιόντα σιδήρου, Fe^{3+} , σχηματίζουν ίζηματα ύδροξειδίων κατά τήν αντίδραση:



Τό ύδροξείδιο του σιδήρου, πού σχηματίζεται, είναι καστανόχρωμο. Σταματάμε νά προσθέτομε πολύ, όταν άρχίσει νά περισσεύει όξειδίο του ψευδαργύρου (όταν δηλ. καταβυθισθούν πλήρως όλα τά βαρέα μέταλλα), όποτε τό χρώμα του ίζήματος γίνεται άνοικτότερο. Τότε γεμίζομε τήν όγκομετρική φιάλη μέχρι τή χαραγή, τήν πωματίζομε, άνακινούμε καλά καί διηθούμε τό περιεχόμενο σέ ξηρό πτυχωτό ήθμό καί ξηρό χωνί, σέ ξηρό ύποδοχέα. Άπό τό διήθημα λαμβάνομε μέ σιφώνιο από 100 ml σέ 2 κωνικές φιάλες των 500 ml (δηλαδή τό 1/10 του όλου διαλύματος, τό όποίο αντίστοιχεί φυσικά στό 1/10 του ζυγισμένου μεταλλεύματος).

Σέ κάθε φιάλη προσθέτομε 0,5 g (περίπου) στερεόθεικό ψευδάργυρο $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ζύγισμα σέ φαρμακευτικό ζυγό). Θερμαίνομε τή μιά φιάλη μέχρι νά βράσει τό διάλυμα καί μέ προχοϊδα προσθέτομε τιτλοδοτημένο N/10 διάλυμα ύπερμαγγανικού καλίου. Ή προσθήκη του $KMnO_4$ γίνεται μέ δόσεις διαδοχικές από ένα ml/κάθε φορά. Μετά από κάθε προσθήκη βράζομε τό μίγμα στήν κωνική φιάλη καί παρατηρούμε μετά τήν καθίζηση του ίζήματος ($ZnMnO_3$), πότε τό χρώμα του διαλύματος θά γίνει έρυθροϊώδες λόγω τής περισσίας του $KMnO_4$. Ή παρατήρηση αύτή γίνεται στό πάνω μέρος του διαλύματος, άφου τό σχηματιζόμενο ίζημα κατακαθίσει στόν πυθμένα τής κωνικής φιάλης.

"Εστω ότι τό χρώμα έγινε όρυθροϊώδες άφου προσθέσαμε α ml διαλύματος N/10 $KMnO_4$. Τότε θερμαίνομε τή δεύτερη κωνική φιάλη μέχρι νά βράσει, προσθέτομε σ' αύτήν όλα μαζί (α-1) ml/N/10 $KMnO_4$, βράζομε πάλι καί παρατηρούμε ξανά τό χρώμα του ύγρου μετά τήν καθίζηση του ίζήματος. Συνεχίζομε τό ίδιο όπως καί μέ τήν πρώτη κωνική φιάλη, αλλά τώρα τό αντίδραστήριο τό προσθέτομε όχι ανά 1 ml/ αλλά ανά 1 σταγόνα (0,05 ml) καί τό βράζομε μετά από κάθε προσθήκη σταγόνας, έως ότου μέ τήν προσθήκη μιάς σταγόνας επικρατήσει στό διάλυμα τό έρυθροϊώδες χρώμα του $KMnO_4$. Καθορίζεται έτσι επακριβώς ό όγκος του αντίδραστηρίου πού καταναλώθηκε.

Γιά τόν ύπολογισμό λαμβάνομε ύπ' όψη ότι κάθε ml ενός άκριβώς N/10 διαλύματος ύπερμαγγανικού καλίου όξειδώνει 0,0016479 g μαγγανίου.

Σημείωση. "Όταν πολλαπλασιάσομε τά καταναλωθέντα ml N/10 $KMnO_4$ επί 10 (λόγω τής άραιώσεως) καί επί τό συντελεστή πού βρήκαμε (0,0016479) βρίσκομε τό μαγγάνιο πού περιέχεται στό ζυγισμένο βάρος μεταλλεύματος, από τό όποίο ύπολογίζεται ή % περιεκτικότητα του.

28.5 Προσδιορισμός κασιτέρου σέ κράματα του.

Ό προσδιορισμός του κασιτέρου γίνεται μέ διαφορετικό τρόπο σέ κράματά του μέ βάση τό χαλκό, όπως ό μπρούντζος, καί μέ άλλο τρόπο στα ύπόλοιπα κράματά του.

α) Προσδιορισμός κασσιτέρου σε κράματα με χαλκό.

Άρχη. Το κράμα προσβάλλεται με νιτρικό οξύ «καπνίζον», όποτε ο κασσίτερος οξειδώνεται προς λευκό αδιάλυτο μετακασσιτερικό οξύ, το οποίο διηθείται, πυρώνεται και ζυγίζεται ως διοξειδιο του κασσιτέρου SnO_2 .

Η μέθοδος εφαρμόζεται για κράματα που δεν περιέχουν φώσφορο, διαφορετικά απαιτείται ειδική επεξεργασία του ιζήματος που παίρνουμε 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.

Έκτέλεση.

Περίπου 0,5 g ρινίσματα κράματος, έπακριβώς ζυγισμένα, τοποθετούνται σε μικρό ξηρό ποτήρι σκεπασμένο με γυαλί ρολογιού. Στο ποτήρι, τοποθετημένο μέσα σε άπαγωγό, προσθέτουμε 5 έως 6 ml **καπνίζον νιτρικό οξύ ε.β. 1,52 (προσοχή στη χρήση του)** και κατόπιν 3 έως 4 ml νερό. Όταν σταματήσει η βίαιη αντίδραση και διαλυθεί το κράμα, προσθέτουμε στο ποτήρι 60 ml νερό βραστό και αφήνουμε το ποτήρι σκεπασμένο με το γυαλί τουλάχιστον 2 ώρες στο άτμόλουτρο για να συσσωματωθεί το ίζημα που σχηματίζεται. Κατόπιν το διηθούμε ποσοτικά σε ήθμο κυανής ταινίας. Το ίζημα το πλένουμε μέσα στον ήθμο χωρίς, όσο είναι δυνατό, να αναδεύεται, πρώτα 3 έως 4 φορές με θερμό διάλυμα νιτρικού άμμωνίου 1%, κατόπιν με 20 ml θερμό νιτρικό οξύ ε.β. 1,2 και τέλος άκομη 3 φορές με θερμό διάλυμα νιτρικού άμμωνίου όπως προηγουμένως.

Το ίζημα μαζί με τον ήθμο το έκτεφρώνουμε με προσοχή σε χωνευτήριο πορσελάνης, το πυρώνουμε περίπου σε 1000°C και μετά την ψύξη το ζυγίζουμε. Πολλαπλασιάζοντας το βάρος του ιζήματος επί 0,78766 βρίσκουμε τον μεταλλικό κασσίτερο που περιέχεται.

Έπειδή κατά την έκτεφρωση υπάρχει πιθανότητα άναγωγής του SnO_2 , προς μεταλλικό κασσίτερο από τον άνθρακα λόγω της διασπάσεως της κυτταρίνης του ήθμου, διαποτιζόμε το ίζημα στο χωνευτήριο (μετά την έκτεφρωση και πριν από την πύρωση) με πυκνό νιτρικό οξύ ε.β. 1,40. Έξατμίζουμε κατόπιν την περίσσεια του οξέος στο άτμόλουτρο και μετά πυρώνουμε το χωνευτήριο στους 1000°C.

β) Προσδιορισμός κασσιτέρου σε κράματα με μόλυβδο.

Άρχη. Διαλύουμε το κράμα με θέρμανση σε πυκνό θειικό οξύ, όποτε ο κασσίτερος σχηματίζει θειικό κασσίτερο (IV), $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, ο οποίος ανάγεται με ύδρογόνο «έν τω γεννάσθαι» προς κασσίτερο (II), του οποίου ο προσδιορισμός γίνεται ιωδιομετρικώς.

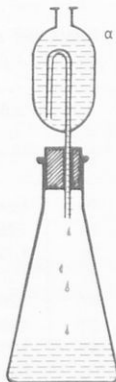
Έκτέλεση.

Περίπου 0,5 g ρινίσματα κραμάτων, έπακριβώς ζυγισμένα τα τοποθετούμε σε ξηρή κωνική φιάλη των 750 ml όπου προσθέτουμε και 20 ml πυκνό θειικό οξύ (ε.β. 1,84). Θερμαίνουμε την κωνική φιάλη με μικρή φλόγα μέσα σε άπαγωγό μέχρι να διαλυθεί πλήρως το κράμα. Μετά την ψύξη προσθέτουμε στην κωνική φιάλη 200 ml νερό, 50 ml ύδροχλωρικό οξύ πυκνό (ε.β. 1,19) 10 g χλωριούχο νάτριο και 25 g μόλυβδο σε χοντρούς κόκκους (μεγέθους περίπου φακής). Θερμαίνουμε το διάλυμα, όποτε με τη διάλυση του μολύβδου στο ύδροχλωρικό οξύ, εκλύεται ύδρογόνο «έν τω γεννάσθαι», το οποίο ανάγει τον θειικό κασσίτερο (IV) προς διχλωριούχο άλας.

Ἡ ἔκλυση τοῦ ὑδρογόνου μέ τή θέρμανση διατηρεῖται ἐπί 30'. Κατόπιν πωματίζομε ἀμέσως τήν κωνική φιάλη μέ εἰδική δικλείδα (σχ. 28.5) πού εἶναι γεμάτη μέχρι τό ἐπάνω σημεῖο α μέ διάλυμα ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου κορεσμένου περίπου ἐν ψυχρῷ. Ἡ δικλείδα αὕτη χρησιμεύει γιά νά ἀποκλείσει τήν εἰσοδο στήν κωνική φιάλη ἀέρα, ὁ ὁποῖος μέ τό ὀξυγόνο του, θά μπορούσε νά ὀξειδῶσει, καθῶς εἶναι τό διάλυμα θερμό, τόν διχλωριούχο κασσίτερο. Αὐτό ἐπιτυγχάνεται ὡς ἔξης: ὅταν στήν κωνική φιάλη μέ τήν ψύξη τοῦ ὑδρογόνου πού εἶναι πάνω ἀπό τό διάλυμα δημιουργηθεῖ κενό, ἀναρροφᾶται ἀπό τή δικλείδα διάλυμα NaHCO_3 , τό ὁποῖο καθῶς ἔρχεται σ' ἐπαφή μέ τήν περίσσεια τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος τοῦ διαλύματος, παρέχει ἀέριο διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα, τό ὁποῖο ἀποκαθιστᾶ πάλι τήν ἰσορροπία στήν πίεση. Αὐτό συνεχίζεται μέχρι νά ψυχθεῖ τελείως τό διάλυμα τῆς κωνικῆς φιάλης.

Χρειάζεται ὁμως προσοχή, ὥστε τό ἄκρο τοῦ σωλήνα μέσα στή δικλείδα νά βρίσκεται πάντοτε βυθισμένο μέσα σέ διάλυμα ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου. Γι' αὐτό κατά διαστήματα ἀναπληρώνεται τό διάλυμα τῆς δικλείδας πού ρεῖ στήν κωνική φιάλη.

Μετά τήν ψύξη τοῦ διαλύματος ἀφαιροῦμε τή δικλείδα, προσθέτομε στήν κωνική φιάλη διάλυμα ἀμύλου καί μετράμε τό διχλωριούχο κασσίτερο πού ἔχει σχηματισθεῖ μέ N/10 διάλυμα ἰωδίου μέχρι νά ἐπικρατήσῃ τό κυανό χρώμα (παράγρ. 23.3).



Σχ. 28.5.

Κωνική φιάλη μέ εἰδική δικλείδα.

Ἡ δύναμη τοῦ διαλύματος ἰωδίου σέ κασσίτερο, δηλαδή τό βάρος τοῦ κασσίτερου, τό ὁποῖο ὀξειδώνεται ἀπό 1 ml τοῦ διαλύματος ἰωδίου, βρίσκεται ἄν διαλύσομε 0,4 ἕως 0,5 g ἀκριβῶς ζυγισμένο καθαρό μεταλλικό κασσίτερο καί τόν ἀναλύσομε πλήρως μέ τόν τρόπο πού περιγράψαμε. Ἡ ζητούμενη δύναμη τοῦ δθαλύματος ἰωδίου βρίσκεται εὐκόλα ἀπό τά ml αὐτοῦ, τά ὁποῖα θά καταναλωθοῦν γιά τό γνωστό βάρος τοῦ καθαροῦ κασσίτερου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.

Γενική Βιβλιογραφία

- I. X. Σαραντινού: 'Εγχειρίδιο έφηρμοσμένης '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'.
 I. Qualitative Analyse.
 II. Quantitative Analyse.
 G. Charlot: L'analyse qualitative et les réactions à solution.
 G. Charlot: Les Méthodes de la Chimie Analytique.
 F. Bayer, G. Wagner: Gasanalyse.

ΠΙΝΑΚΑΣ I.

Βαθμοί Baume και ειδικό βάρος (πυκνότητα)

Βαθμοί Bé	ε.β. σέ 15°C	Βαθμοί Bé	ε.β. σέ 15°C	Βαθμοί Bé	ε.β. σέ 15°C	Βαθμοί Bé	ε.β. σέ 15°C	Βαθμοί Bé	ε.β. σέ 15°C
0	0,9991	14	1,106	28	1,240	42	1,409	56	1,633
1	1,006	15	1,115	29	1,250	43	1,423	57	1,652
2	1,013	16	1,124	30	1,261	44	1,437	58	1,671
3	1,020	17	1,133	31	1,273	45	1,452	59	1,690
4	1,028	18	1,142	32	1,284	46	1,467	60	1,710
5	1,035	19	1,151	33	1,295	47	1,482	61	1,731
6	1,042	20	1,160	34	1,307	48	1,497	62	1,752
7	1,050	21	1,169	35	1,319	49	1,513	63	1,773
8	1,058	22	1,179	36	1,331	50	1,529	64	1,795
9	1,066	23	1,189	37	1,344	51	1,545	65	1,818
10	1,074	24	1,199	38	1,356	52	1,562	66	1,841
11	1,082	25	1,209	39	1,369	53	1,579		
12	1,090	26	1,219	40	1,382	54	1,597		
13	1,098	27	1,229	41	1,396	55	1,615		

1. Το σύγγραμμα αυτό έχει μεταφρασθεί στην άγγλική και τη γαλλική γλώσσα.

ΠΙΝΑΚΑΣ II.
Νιτρικό όξύ

Μορ. βάρος HNO₃ 63,02

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HNO ₃	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HNO ₃	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HNO ₃	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HNO ₃	ε.β. σέ 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 III.
Υδροχλωρικό όξύ

Μορ. βάρος HCl 36,47

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HCl	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HCl	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HCl	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HCl	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % HCl
1,000	0,3600	1,045	9,510	1,085	17,45	1,125	25,22	1,165	33,16
1,005	1,360	1,050	10,52	1,090	18,43	1,130	26,20	1,170	34,18
1,010	2,364	1,055	11,52	1,095	19,41	1,135	27,18	1,175	35,20
1,015	3,374	1,060	12,51	1,100	20,39	1,140	28,18	1,180	36,23
1,020	4,388	1,065	13,50	1,105	21,36	1,145	29,17	1,185	37,27
1,025	5,408	1,070	14,495	1,110	22,33	1,150	30,14	1,190	38,32
1,030	6,433	1,075	15,485	1,115	23,29	1,155	31,14	1,195	39,37
1,035	7,464	1,080	16,47	1,120	24,25	1,160	32,14	1,198	40,00
1,040	8,490								

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.

Θειικό οξύ

Μορ. βάρος H_2SO_4 , 98,08

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % H_2SO_4	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % H_2SO_4	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % H_2SO_4	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % H_2SO_4	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % H_2SO_4
1,000	0,2609	1,180	25,21	1,360	46,33	1,540	63,81	1,720	79,37
1,005	0,9855	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 άμμωνίας

Μορ. βάρος NH₃ 17,0

ε.β. σέ 20°C	Βάρος % NH ₃	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % NH ₃	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % NH ₃	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % NH ₃	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % NH ₃
0,998	0,0465	0,974	5,75	0,950	12,03	0,926	19,06	0,902	26,67
0,996	0,512	0,972	6,25	0,948	12,58	0,924	19,67	0,900	27,33
0,994	0,977	0,970	6,75	0,946	13,14	0,922	20,27	0,898	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. σέ 20°C	Βάρος % KOH	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % KOH	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % KOH	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % KOH	ε.β. σέ 20°C	Βάρος % KOH
1,000	0,197	1,110	12,08	1,220	23,38	1,330	33,97	1,440	43,92
1,010	1,295	1,120	13,14	1,230	24,37	1,340	34,90	1,450	44,79
1,020	2,38	1,130	14,19	1,240	25,36	1,350	35,82	1,460	45,66
1,030	3,48	1,140	15,22	1,250	26,34	1,360	36,735	1,470	46,53
1,040	4,58	1,150	16,26	1,260	27,32	1,370	37,65	1,480	47,39
1,050	5,66	1,160	17,29	1,270	28,29	1,380	38,56	1,490	48,25
1,060	6,74	1,170	18,32	1,280	29,25	1,390	39,46	1,500	49,10
1,070	7,82	1,180	19,35	1,290	30,21	1,400	40,37	1,510	49,95
1,080	8,89	1,190	20,37	1,300	31,15	1,410	41,26	1,520	50,80
1,090	9,96	1,200	21,38	1,310	32,09	1,420	42,155	1,530	51,64
1,100	11,03	1,210	22,38	1,320	33,03	1,430	43,04		

ΠΙΝΑΚΑΣ VII.
Υδροξείδιο 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 ανάγωγής των ενώσεων που συνηθέστερα προσδιορίζονται σταθμικά σε αντίστοιχες ζητούμενες ενώσεις ή στοιχεία

Ζητούμενο	Ζυγισθέν	Συντελεστής	Ζητούμενο	Ζυγισθέν	Συντελεστής
Ag	AgCl	0,75263	Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,21843
Al	Al ₂ O ₃	0,52913	MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,36211
As	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,48274	Na ₂ O	NaCl	0,53028
As ₂ O ₃	»	0,63730	Ni	(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂ Ni	0,20319
C	CO ₂	0,27289	NiO	»	0,25859
CaCO ₃	CaO	1,78479	P	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,27865
Cl	AgCl	0,24736	P ₂ O ₅	»	0,63788
Fe	Fe ₂ O ₃	0,69939	Pb	PbSO ₄	0,68323
FeO	»	0,89979	PbO	»	0,73599
H ₂ S	BaSO ₄	0,14598	S	BaSO ₄	0,13736
H ₂ SO ₄	»	0,42017	SO ₃	»	0,34298
K	KCl	0,52441	SO ₄ ²⁻	»	0,41152
K ₂ O	KClO ₄	0,33991	Si	SiO ₂	0,46720
KCl	»	0,53808	Sn	SnO ₂	0,78766

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ.
Χρησιμοποιηθέντες συμβολισμοί

kg	χιλιόγραμμα	σ.τ.	σημείο τήξεως
g	γραμμάριο	σ.ζ.	σημείο ζέσεως
mg	χιλιοστόγραμμα	°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
m/	χιλιοστόλιτρο	M.B.	μοριακό βάρος
ε.β.	ειδικό βάρος		

ΠΙΝΑΚΑΣ Χ.

Συντελεστές ανάγωγής σε 20° C διαλυμάτων όγκομετρίας τιτλοδοτημένων σε διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία τιτλοδοτήσεως	Συντελεστής		Θερμοκρασία τιτλοδοτήσεως	Συντελεστής	
	Γιά νερό, N/10 HC/ και N/100 λοιπά διαλύματα	Γιά N/10 διαλύματα, εκτός N/10 HC/		Γιά νερό, N/10 HC/ και N/100 λοιπά διαλύματα	Γιά N/10 διαλύματα, εκτός N/10 HC/
5°	1,0015	1,0017	18°	1,0003	1,0004
6°	1,0015	1,00165	19°	1,0002	1,0002
7°	1,0014	1,0016	20°	1,0000	1,0000
8°	1,0014	1,00155	21°	0,9998	0,9998
9°	1,0014	1,0015	22°	0,9996	0,9996
10°	1,0013	1,00145	23°	0,9994	0,9994
11°	1,0012	1,00135	24°	0,9992	0,9991
12°	1,0011	1,0013	25°	0,9990	0,9989
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 ΧΙ.

Ρυθμιστικά διαλύματα (όρισμένου pH)

Παρασκευάζονται με ανάμιξη των διαλυμάτων των δύο πρώτων στηλών κατά τους αναφερόμενους όγκους και με αραίωσή τους μέχρι συνολικό όγκο 200 ml για όλες τις περιπτώσεις

m/ διαλύματος Α	m/ διαλύματος Β	pH	m/ διαλύματος Δ	m/ διαλύματος Γ	pH	m/ διαλύματος Ε	m/ 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/ διαλύματος Α	m/ 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:

A = M/5 όξινο φθαλικό κάλιο.
 B = M/5 ύδροχλωρικό όξύ.
 Γ = M/5 ύδροξείδιο του νατρίου.
 Δ = M/5 δισόξινο φωσφορικό κάλιο.
 Ε = M/5 βορικό όξύ και M/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 εύγενη 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 29 Cu 63,542	20 Ca 40,08 30 Zn 65,377	21 Sc 44,96 31 Ga 69,72	22 Ti 47,90 32 Ge 72,60	23 V 50,95 33 As 74,91	24 Cr 52,01 34 Se 78,96	25 Mn 54,93 35 Br 79,916	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69			36 Kr 83,80		
5	37 Rb 85,48 47 Ag 107,880	38 Sr 87,63 48 Cd 112,41	39 Y 88,92 49 In 114,76	40 Zr 91,22 50 Sn 118,70	41 Nb 92,91 51 Sb 121,76	42 Mo 95,95 52 Te 127,61	43 Tc 98,91 53 I 126,91	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7			54 Xe 131,3		
6	55 Cs 132,91 79 Au 197,2	56 Ba 137,36 80 Hg 200,61	57-71 * 81 Tl 204,39	72 Hf 178,6 82 Pb 207,21	73 Ta 180,88 83 Bi 209,00	74 W 183,92 84 Po 210	75 Re 186,31 85 At 210	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,23			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 244	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	Άτομ. βάρος
Άζωτο	N	III, V	14,007
Άνθρακας	C	IV	12,011
Άργίλιο	Al	III	26,982
Άργυρος	Ag	I	107,87
Άρσενικό	As	III, V	74,922
Άσβέστιο	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
Ίώδιο	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
Όξυγόνο	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
Ύδράργυρος	Hg	I, II	200,59
Ύδρογόνο	H	I	1,008
Φθόριο	F	I	18,998
Φωσφόρος	P	III, V	30,974
Χαλκός	Cu	II	63,54
Χλώριο	Cl	I	35,453
Χρυσός	Au	I, III	196,97
Χρώμιο	Cr	III, VI	51,996
Ψευδάργυρος	Zn	II	65,37

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Τό Χημικό Έργαστήριο

1. 1	Είσαγωγή	1
1. 2	Περιγραφή χημικού εργαστηρίου	1
1. 3	Άσφάλεια 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 Άπεσταγμένο

3. 1	Νερό άπεσταγμένο και χρήση του	16
3. 2	Υδροβολέας	16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Μέτρηση Όγκου Υγρών

4. 1	Όγκομετρικά όργανα και τρόπος χρήσεώς τους	19
4. 2	Όγκομετρικοί κύλινδροι	20
4. 3	Όγκομετρικές φιάλες	20
4. 4	Σιφόνια	22
4. 5	Προχοίδες	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Μέτρηση Βάρους

5. 1	Ζύγισμα. Γενικά	26
5. 2	Κατηγορίες ζυγαριών	26
5. 3	Ήμιαναλυτική (φαρμακευτική) ζυγαριά	27
5. 4	Άναλυτική ζυγαριά	28
5. 5	Άσκήσεις ζυγίσσεως	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	Ήλεκτρικές συσκευές πυρώσεως	47
6. 4	Βοηθητικά όργανα κατά τή θέρμανση-πύρωση	49
6. 5	Άλλοιώσεις σωμάτων κατά τή θέρμανση και πύρωση	50
6. 6	Άσκήσεις	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Έξάτμιση

7. 1	Γενικά	53
7. 2	Άτμολούτρο	54
7. 3	Έλαιόλουτρο	56
7. 4	Άερόλουτρο	56
7. 5	Άμιόλουτρο	57
7. 6	Έξάτμιση με υπέρυθρη ακτινοβολία	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ

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	Άσκησεις	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Καταβύθιση - Διαχωρισμός Στερεού - Ύγρου

10. 1	Γενικές αρχές	80
10. 2	Άπόχυση	82
10. 3	Διήθηση με διηθητικό χαρτί	83
10. 4	Διήθηση με τή βοήθεια κενού	87
10. 5	Φυγοκέντριση	92
10. 6	Διαχωρισμός υγρών που δέν ανάμιγνύονται	93
10. 7	Παραδείγματα για άσκηση	94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Άπόσταξη

11. 1	Άρχη	96
11. 2	Άπλή άπόσταξη	96
11. 3	Κλασματική άπόσταξη	99
11. 4	Άπόσταξη σέ κενό	99
11. 5	Άπόσταξη άζεοτροπικού μίγματος	100
11. 6	Άπόσταξη με ύδρατιμούς	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Κρυστάλλωση - Ανακρυστάλλωση

12. 1	Άρχη	102
12. 2	Κρυστάλλωση διπλών άλάτων	103
12. 3	Κρυστάλλωση στεπτηρίας καλίου - άργιλίου	104
12. 4	Κρυστάλλωση του σύμπλοκου άλατος θειικού τετραμνο-χαλκού	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

Παρασκευή Μερικών Άνοργάνων Σωμάτων

13. 1	Γενικά	106
13. 2	Παρασκευή άερίων χρησίμων στο έργαστήριο	106
13. 3	Παρασκευή άλλων άνοργάνων ένώσεων	111

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

Ποιοτική και Ποσοτική Άνάλυση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Είσαγωγή	114
----------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Είσαγωγή στην Ποιοτική Άνάλυση

15. 1	Ποιοτική άνάλυση	115
15. 2	Περί άντιδράσεων	115
15. 3	Κατηγορίες άντιδράσεων	117

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

Ἀντιδράσεις Ὑδροχημικές

16. 1	Εἶδη ὑδροχημικῶν ἀντιδράσεων	118
16. 2	Ἀνίχνευση ἰόντων	118
16. 3	Διαχωρισμός καί ἀνίχνευση κατιόντων	118
16. 4	Γενικές ὁδηγίες	120
16. 5	Συστηματικός διαχωρισμός καί ἀνίχνευση κατιόντων	123
16. 6	Μεμονωμένη ἀνίχνευση ὀρισμένων κατιόντων	132
16. 7	Ἀνίχνευση ἀνιόντων	137

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

Ἀντιδράσεις Πυροχημικές

17. 1	Εἶδη πυροχημικῶν ἀντιδράσεων	144
17. 2	Χρωμάτισμα τῆς φλόγας	144
17. 3	Πύρωση μέ σόδα πάνω σέ ἄνθρακα	147
17. 4	Πύρωση μέ σόδα καί νίτρο	148
17. 5	Χρωμάτισμα τῶν μαργαριτῶν	149
17. 6	Πύρωση σέ ξηρό δοκιμαστικό σωλήνα	150

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΩΟ

Ποιοτική Ἀνάλυση Στερεῶν Οὐσιῶν

18. 1	Διαλυτοποίηση στερεῶν οὐσιῶν	152 *
18. 2	Διαλυτοποίηση στερεῶν ἐνώσεων, πού διαλύονται σέ ὀξέα (ὄξειδιαλυτές ἐνώσεις)	155
18. 3	Διαλυτοποίηση ἐνώσεων ἀδιαλύτων σέ ὀξέα	155
18. 4	Διαλυτοποίηση μετάλλων καί κραμάτων	159

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

Όγκομετρικοί Προσδιορισμοί

177

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Όξιμετρία - Άλκαλιμετρία

22. 1	Βασικές αρχές - Δείκτες	178
22. 2	Παρασκευή N/1 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος	180
22. 3	Παρασκευή N/10 διαλύματος υδροχλωρικού οξέος	182
22. 4	Παρασκευή N/10 διαλύματος υδροξείδιου του νατρίου (ή καλίου)	182
22. 5	Προσδιορισμός κανστικών αλκαλίων	182
22. 6	Υπολογισμός αποτελέσματος σε όγκομετρικές 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 ξινού ανθρακικού νατρίου	185

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΡΙΤΟ

Όξειδοαναγωγικοί προσδιορισμοί

23. 1	Γενικά	187
23. 2	Μετρήσεις με υπεραργανικό κάλιο	187
23. 3	Ίωδιομετρία	191

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Όγκομετρικοί Προσδιορισμοί με Καταβύθιση

24. 1	Μέθοδος Volhard	195
24. 2	Προσδιορισμός κατιόντων άργυρου	196
24. 3	Προσδιορισμός άλογοποιόντων	196
24. 4	Προσδιορισμός γλωριόντων και βρωμιόντων κατά Mohr	197

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Συμπλοκομετρικοί Προσδιορισμοί

25. 1	Είσαγωγή	198
25. 2	Παρασκευή και τιτλοδότηση M/10 διαλύματος EDTA	199
25. 3	Προσδιορισμός κατιόντων μαγνησίου και άλλων κατιόντων	200
25. 4	Προσδιορισμός τής όλικής σκληρότητας κοινού νερού	200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΚΤΟ

Φασικές Μέθοδοι στη Χημική Άνάλυση

26. 1	Είσαγωγή	201 *
26. 2	Μέτρηση ένεργού όξύτητας (pH)	202
26. 3	Ήλεκτροάνάλυση	205
26. 4	Χρωματομετρία	208

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

Διαλυτοποίηση Οξείων για την Ποσοτική Ἐνάλυση

27. 1	Προετοιμασία στερεῶν ἐνώσεων γιὰ τὴν ἐνάλυση	214
27. 2	Ποσοτικὴ διαλυτοποίηση στερεῶν ἐνώσεων	214

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΟΓΔΩΟ

Ἐνάλυση Μερικῶν Ὑλικῶν

28. 1	Ἐνάλυση ἀνθρακικῶν ὀρυκτῶν	218
28. 2	Προσδιορισμὸς σιδήρου σὲ σιδηρομετἀλλευμα	221
28. 3	Ἐνάλυση πυριτικῶν ὕλικῶν	221
28. 4	Προσδιορισμὸς ὀξυγόνου μαγγανίου σὲ μεταλλεύματά του	224
28. 5	Προσδιορισμὸς κασιτέρου σὲ κράματά του	225
	Παράρτημα πινάκων	228

COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ



0020568246

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

Ό Λήπινγκ, τό 1866, μπροστά στό έργαστήριό του.

