



002
ΚΛΣ
ΣΤ2Β
2212

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ
ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

φ. 5 X

2. Α/

ΤΙΜΑΤΑΙ ΔΡΧ. 30



1954



ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΗ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΤΗ

Ειδικότητες Μηχανοτεχνίτη καὶ Ἑλεκτροτεχνίτη

- 1.— *Μαθηματικὰ* τόμοι Α', Β', Γ'.
- 2.— *Μηχανουργικὴ Τεχνολογία* τόμοι Α', Β', Γ'.
- 3.— *Κινητήριες Μηχανές* τόμοι Α', Β'.
- 4.— *Τεχνικὸ Σχέδιο* τόμοι Α', Β', Γ', Δ', Ε'.
Τετράδια Ἀσκήσεων Σχεδίου Α', Β', Γ', Δ'.
- 5.— *Χημεία*.
- 6.— *Ἑλεκτροτεχνία* τόμοι Α', Β', Γ', Δ', Ε'.
- 7.— *Φυσικὴ*.
- 8.— *Στοιχεῖα Μηχανῶν*.
- 9.— *Μηχανικὴ*.
- 10.— *Υλικά*.
- 11.— *Μηχανολογικὸ Μημῆριο*.
- 12.— *Ἑλεκτρολογικὸ Μημῆριο*.
- 13.— *Πρόληψη Ἀτυχημάτων*.
- 14.— *Ἑλεκτροτεχνία Μηχανοτεχνίτη*.
- 15.— *Ἑλεκτρικὸ Σύστημα τοῦ Αὐτοκινήτου*.
- 16.— *Αὐτοκίνητο*.

Ο Εγγένιος Εγγενίδης, ιδρυτής και χορηγός του «Ίδρυματος Εγγενίδου» προσέδεν ενουρίτατα και έσχημάτισεν τήν βαθείαν πεποίθησιν ότι αναγκαίον παράγοντα δια τήν πρόοδον του Έθνους θα άπειτέλει ή άσπία κατάρτισις των τεχνικών μας έν συνδυασμῳ προς τήν ήθικήν άγωγήν αυτών.

Τήν πεποίθησίν του αυτήν τήν μετέτρεψεν εις γενναιόφρονα προΰξιν ευεργεσίας, όταν εκληροδότησε σεβαστόν ποσόν δια τήν σύστασιν Ίδρυματος πού θα είχε σκοπόν νά συμβάλη εις τήν τεχνικήν εκπαίδευσιν των νέων της Ελλάδος.

Διά του Β. Διατάγματος της 10ης Φεβρουαρίου 1956, συνεστήθη τό Ίδρυμα Εγγενίδου και κατά τήν επιθυμίαν του διαθέτον έτέθη υπό τήν διοίκησιν της αδελφής του Κυρίας Μαρ. Σίμου. Από τήν στιγμήν εκείνην ήρχισαν πραγματοποιούμενοι οί σκοποί πού ώραματίσθη ό Εγγένιος Εγγενίδης και συγχρόνως ή πλήρωσις μιās από τάς βασικώτερας ανάγκας του εθνικού μας βίου.

* * *

Κατά τήν κλιμάκωσιν των σκοπών του, τό Ίδρυμα προέταξε τήν έκδοσιν τεχνικών βιβλίων τόσον διά λόγους θεωρητικούς όσον και πρακτικούς. Έκρίθη, πράγματι, ότι άπειτέλει πρωταρχικήν ανάγκην ό έφοδιασμός των μαθητών με σειράς βιβλίων, αί όποίαι θα έθετον όρθά θεμέλια εις τήν παιδείαν των και αί όποίαι θα άπετέλονν συγχρόνως πολύτιμον βιβλιοθήκην διά κάθε τεχνικόν.

Τό όλον έργον ήρχισε με τήν ύποστηρίξιν του Υπουργείου Βιομηχανίας, τότε αρμοδίου διά τήν τεχνικήν εκπαίδευσιν, και συνεχίζεται ήδη με τήν έγκρισιν και τήν συνεργασίαν του Υπουργείου Εθνικής Παιδείας, βάσει του Νομοθετικού Διατάγματος 3970/1959.

Αί εκδόσεις του Ίδρυματος διηρέθησαν εις δύο βασικάς σειράς αί όποίαι φέρουν άντιστοιχώς τους τίτλους :

« Βιβλιοθήκη του Τεχνίτη » και « Βιβλιοθήκη του Τεχνικού ».

Και ή μόν πρώτη περιλαμβάνει τά βιβλία των Σχολών Τεχνι-

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

* * *

Οἱ συγγραφεῖς καὶ ἡ Ἐπιτροπὴ Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος κατέβαλον κάθε προσπάθειαν ὥστε τὰ βιβλία νὰ εἶναι ἐπιστημονικῶς ἄρτια ἀλλὰ καὶ προσηρμοσμένα εἰς τὰς ἀνάγκας καὶ τὰς δυνατότητας τῶν μαθητῶν. Δι' αὐτὸ καὶ τὰ βιβλία αὐτὰ ἔχουν γραφῇ εἰς ἀπλὴν γλῶσσαν καὶ ἀνάλογον πρὸς τὴν στάθμην τῆς ἐκπαιδεύσεως δι' ἣν προορίζεται ἑκάστη σειρά τῶν βιβλίων. Ἡ τιμὴ τῶν βιβλίων ὠρίσθη τόσον χαμηλή, ὥστε νὰ εἶναι προσιτὰ καὶ εἰς τοὺς πλέον ἀπόρους μαθητάς.

Οὕτω προσφέρονται εἰς τὸ εὐρὺ κοινὸν τῶν καθηγητῶν καὶ τῶν μαθητῶν τῆς τεχνικῆς μας παιδείας αἱ ἐκδόσεις τοῦ Ἰδρύματος, τῶν ὁποίων ἡ συμβολὴ εἰς τὴν πραγματοποιήσιν τοῦ σκοποῦ τοῦ Εὐγενίου Εὐγενίδου ἐλπίζεται νὰ εἶναι μεγάλη.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ἀλέξανδρος Ι. Παππᾶς, Ὁμ. Καθηγητὴς Ε. Μ. Πολυτεχνείου, Πρόεδρος.
Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ. Μηχ. Ἡλ. τ. Ἀναπληρωτὴς Γεν. Διευθυντὴς Ο.Τ.Ε., Ἀντιπρόεδρος. Ἄγγελος Καλογεράς, Καθηγητὴς Ε. Μ. Πολυτεχνείου, Ἐπιστημονικὸς Σύμβουλος. Θεόδωρος Ἄνδρ. Κουζέλης, Διπλ. Μηχ. Ἡλ. Ἐπιθεωρητὴς Ἐπαγγελματικῆς Ἐκπαιδεύσεως Ὑπουργείου Παιδείας. Κωνσταντῖνος Α. Μανάφης, Φιλολόγος, Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος. Δημοσθένης Π. Μεγαρίτης, Γραμματεὺς τῆς Ἐπιτροπῆς.

Ε. Συρροπούλου (Κωνσ. Α.) 4^η 98X

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

Εγχειρίδιον 4^η Έκδοσις

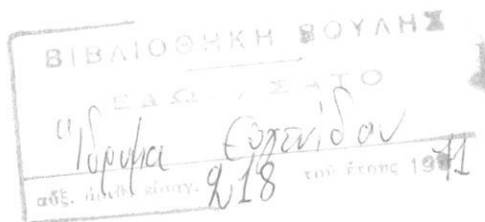
(ΚΩΝΣΤ. Α.) ΣΑΡΡΟΠΟΥΛΟΥ

ΔΡ. ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ
ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΠΑΝ. Ν. ΚΟΡΟΓΙΑΝΝΑΚΗ

ΔΡ. ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ
ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ



ΑΘΗΝΑΙ

1970

009
ΚηΣ
ΣΤ9Β
2212



ΚΗΛΥΣΗ ΜΗΧΡΟΝΙΣΤΗ
14 Νοβ 2018
818
αριθμός

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ἡ Ἑλεκτροχημεία εἶναι ὁ κλάδος τῆς Φυσικοχημείας ὁ ἀσχολούμενος μὲ τὰ φυσικὰ καὶ χημικὰ φαινόμενα, κατὰ τὴν ἐπιτέλεσιν τῶν ὁποίων ἀνταλλάσσεται ἔργον ὑπὸ μορφήν ἡλεκτρισμοῦ.

Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ ἔργου τούτου, ἡ μελέτη καὶ διερεῦνσις τῶν συνθηκῶν αὐξήσεως ἢ ἐλαττώσεως του καὶ ἡ μελέτη τῶν διατάξεων, ἐντὸς τῶν ὁποίων πραγματοποιοῦνται τὰ προαναφερθέντα φαινόμενα, ἀποτελοῦν τὸ ἀντικείμενον τῆς Ἑλεκτροχημείας.

Ἡ Ἑλεκτροχημεία, ὡς τοῦτο τονίζεται ἀκολουθῶς καὶ εἰς τὴν εἰσαγωγὴν, ἀποτελεῖ τὸν πλὴν ἐφηρμοσμένον κλάδον τῆς Φυσικοχημείας. Διὰ λόγους διδακτικῆς σκοπιμότητος ἀλλὰ καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἔχουν ἀναπτύχθῃ πλείστα βιομηχανίαι, διὰ τὰς ὁποίας ἡ Ἑλεκτροχημεία εἶναι βασικῆς σημασίας, χωρίζεται αὕτη εἰς δύο κλάδους: Τὴν Θεωρητικὴν Ἑλεκτροχημείαν καὶ τὴν Ἐφηρμοσμένην Ἑλεκτροχημείαν. Ἡ ἀνάπτυξις ἐπομένως τῆς Ἐφηρμοσμένης Ἑλεκτροχημείας προϋποθέτει γενικὰς γνώσεις Χημείας, Φυσικοχημείας καὶ Θεωρητικῆς Ἑλεκτροχημείας. Αἱ ἀπαραίτητοι γνώσεις ἐκ τῆς Θεωρητικῆς Ἑλεκτροχημείας δίδονται κατ' ἀρχὴν ὑπὸ ἀπλῆν βεβαίως μορφήν, ἐνῶ κάπως μεγαλυτέρα ἀνάπτυξις, ἰδίως εἰς τοὺς ὑπολογισμούς, δίδεται ὅπου τοῦτο κρίνεται σκόπιμον, ἢ ὕλη ὅμως στοιχειοθετεῖται μὲ μικρότερα τυπογραφικὰ στοιχεῖα.

Ἡ διὰ μικροτέρων τυπογραφικῶν στοιχείων περιλαμβανομένη ὕλη δὲν εἶναι ὑποχρεωτικὸν νὰ διδαχθῇ εἰς τοὺς μαθητὰς τῶν Μέσων Τεχνικῶν Σχολῶν, καθιστᾷ ὅμως τὸ βιβλίον κατὰλληλον βοήθημα, δίκην ἐγχειριδίου, καὶ διὰ τὴν ἐπαγγελματικὴν τῶν σταδιοδρομίαν.

Ἡ ἀκολουθοῦμένη σειρὰ ἐκθέσεως τῆς ὕλης εἶναι σύμφωνος πρὸς τὸ ἀναλυτικὸν πρόγραμμα διδακτέας ὕλης τοῦ μαθήματος, τὸ καθορισθὲν ὑπὸ τοῦ Ὑπουργείου Ἑθνικῆς Παιδείας καὶ Ὁρησκευμάτων.

Βασικῶς ἡ ὕλη διηρέθῃ εἰς 2 μεγάλα μέρη. Εἰς τὸ πρῶτον μέρος (Κεφάλαια 1 ἕως 5) ἐξετάζεται ἡ διὰ καταναλώσεως ἡλεκτρικοῦ ἔργου πραγματοποιήσις ἑνὸς χημικοῦ ἢ φυσικοῦ φαινομένου, ἢ παραγωγὴ μετάλλων, αερίων καὶ καυσίμων βιομηχανικῶν προϊόντων. Προηγεῖται βεβαίως ἡ ἐξέτασις τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος ἐπὶ τῶν σωμάτων καὶ ἡ περιγραφὴ μιᾶς βασικῆς διατάξεως ἡλεκτρολύσεως μὲ τὰ ἀπαραίτητα ἐπὶ μέρους στοιχεῖα καὶ ἐν συνεχείᾳ δίδονται αἱ βασικαὶ ἔννοιαι καὶ νόμοι τῆς θεωρητικῆς ἡλεκτροχημείας, καθὼς καὶ ἐργαστηριακαὶ ἐφαρμογαί (Κεφάλαια 1 καὶ 2). Ἀκολουθῶς ἐξετάζονται αἱ βιομηχανικαὶ ἐφαρμογαί κυρίως τῆς Ἐφηρμοσμένης Ἑλεκτροχημείας (Κεφάλαια 3 - 5).

Εἰς τὸ 2ον μέρος ἐξετάζεται ἡ παραγωγὴ ἡλεκτρικοῦ ἔργου διὰ τελείσεως ἑνὸς χημικοῦ ἢ φυσικοῦ φαινομένου (Κεφ. 6), ἐν συνεχείᾳ συντόμως εἰς

τὸ Κεφάλαιον 7 ἐξετάζονται τὰ αἷτια τῆς διαβρώσεως τῶν μετάλλων καὶ αἱ συνθῆκαι ἀντιμετωπίσεώς της. Εἰς τὸ Κεφάλαιον 8 ἐξετάζεται ἡ Ἑлектроθεωρία, κλάδος ὁ ὅποιος ἀνήκει εἰς τὴν Ἑφηρμοσμένην Ἑλεκτροχημίαν, δεδομένου ὅτι καταναλίσκεται ἡλεκτρικὸν ἔργον πρὸς τέλεσιν χημικῶν ἀντιδράσεων καὶ παραγωγὴν χρησίμων προϊόντων, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι τὸ ἡλεκτρικὸν ἔργον μετατρέπεται εἰς θερμότητα διὰ τοῦ φαινομένου Joule.

Εἶναι βεβαίως αὐτονόητον ὅτι αἱ παρατιθέμεναι συνθέσεις διὰ τὰς συστάσεις τῶν ἡλεκτρολυτικῶν λουτρῶν, ὡς καὶ αἱ συνθῆκαι τελέσεως τῶν διαφόρων ἡλεκτρολύσεων δὲν δίδονται διὰ νὰ ἀποσθηθίζωνται ὑπὸ τῶν μαθητῶν ἀλλὰ διὰ λόγους συγκρίσεως, τελέσεως ὑπολογισμῶν καὶ δυνατότητος ἐφαρμογῆς μιᾶς τῶν ἀναφερομένων μεθόδων εἴτε εἰς ἐργαστηριακὴν εἴτε εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα.

Πρὸς τὴν Ἑπιτροπὴν Ἑκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος Εὐγενίδου ἐκφράζονται θερμαὶ εὐχαριστίαι διὰ τὴν συμβολὴν της εἰς τὴν ἑκδοσὴν τοῦ παρόντος βιβλίου.

Οἱ συγγραφεῖς

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παράγρ.	Σελίς
0-1 Σκοπός και περιεχόμενον τῆς ἐφηρμοσμένης ἠλεκτροχημείας . . .	1
0-2 Συμπεριφορά ἑνὸς σώματος ἐναντι τοῦ συνεχοῦς ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἄγωγοι 1ου καὶ 2ου εἶδους	1
0-3 Ἑρωτήσεις	2

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 1

Ἡλεκτρόλυσις

1-1 Γενικά	3
1-2 Δοχεῖα ἠλεκτρολύσεως	3
1-3 Ἡλεκτρόδια	5
Κατασκευὴ τῶν ἠλεκτροδίων γραφίτου καὶ ἀνθρακος	6
Σχήμα ἠλεκτροδίων	7
Διάταξις, συνδεσμολογία καὶ στερέωσις τῶν ἠλεκτροδίων	8
Σύνδεσις ἠλεκτροδίων καὶ ἀγωγῶν	10
1-4 Πορεῖα τῆς ἠλεκτρολύσεως γενικά	11
1-5 Ἡλεκτροχημικὸν δυναμικὸν	12
Γενικά - Ἡμιστοιχεῖα	12
1-6 Ἡλεκτροδιακὴ σειρὰ στοιχείων	14
1-7 Γαλβανικά στοιχεῖα	17
1-8 Μέτρησις δυναμικῶν, κανονικὰ ἡμιστοιχεῖα, συσκευαί	19
α) Ἡμιστοιχεῖον καλομέλανος	21
β) Ἡμιστοιχεῖον ἀργύρου - χλωριούχου ἀργύρου	21
γ) Ἡμιστοιχεῖον χαλκοῦ - θεϊκοῦ χαλκοῦ	22
1-9 Μέτρησις τοῦ pH (Πὲ - χᾶ)	25
1-10 Φαινόμενα, τὰ ὅποια προκαλοῦνται ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρολύτου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως	27
1-11 Μεταβολὴ τῆς ὀλικῆς συγκεντρώσεως	28
1-12 Ἐλάττωσις συγκεντρώσεως ἰόντων. Ἀριθμοὶ μεταφορᾶς	28
1-13 Ἀγωγιμότης.	30
Μοριακὴ ἀγωγιμότης. Ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης. Ἰσοδύναμος εἰς ἄπειρον ἀραίωσις ἀγωγιμότητος	32

Παράγρ.	Σελίς
Μέτρησις αγωγιμότητος. Ἐφαρμογαί. Διαλυτότης δυσδιαλύτων αλάτων	33
1 - 14 Φαινόμενα, τὰ ὅποια προκαλοῦνται ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν	35
1 - 15 Παθητικότης	36
1 - 16 Πόλωσις - Ὑπέρτασις	37
1 - 17 Ἄλλαι ἔννοιαι σχετικαί μὲ τὴν ἠλεκτρόλυσιν	37
1 - 18 Τάσις διασπάσεως	38
1 - 19 Ἐντασις καὶ πυκνότης ρεύματος	40
1 - 20 Ποσοτικοὶ νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως (νόμοι τῆς Faraday, ἀπόδοσις ρεύματος)	40
Ἀπόδοσις ρεύματος	43
1 - 21 Ἐρωτήσεις	45
1 - 22 Ἀσκήσεις	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

Ἐργαστηριακαὶ ἐφαρμογαί τῆς ἠλεκτρολύσεως

2 - 1 Μέτρησις ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ - Κουλόμετρα - Ἄλλα ὄργανα μετρήσεως	48
2 - 2 Κουλόμετρον χαλκοῦ	49
Κουλόμετρον ἀργύρου - Κουλόμετρον κροτοῦντος αἰρίου	50
Κουλόμετρον ὑδραργύρου	51
Ἄλλα ὄργανα μετρήσεως	51
2 - 3 Ἡλεκτροχημικαὶ μέθοδοι ἀναλύσεως	52
2 - 4 Ἐρωτήσεις	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

Τεχνικαὶ ἐφαρμογαί τῆς ἠλεκτρολύσεως

3 - 1 Γενικά	55
3 - 2 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μετάλλων	55
3 - 3 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χαλκοῦ	56
Σύνδεσις ἠλεκτροδίων	58
3 - 4 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἀργύρου	59
3 - 5 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χρυσοῦ	60
3 - 6 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς νικελίου	62
3 - 7 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μολύβδου καὶ ἄλλων μετάλλων. Συναπόθεσις μετάλλων	63
3 - 8 Παραγωγή μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως ὕδατικοῦ διαλύματος .	64
3 - 9 Χαλκὸς	64

Παράγρ.	Σελίς
Συνθήκαι ηλεκτρολύσεως	65
3 - 10 Ψευδάργυρος	66
Συνθήκαι ηλεκτρολύσεως	67
3 - 11 Κάδιμιον	67
Συνθήκαι ηλεκτρολύσεως	68
3 - 12 "Άλλα μέταλλα (Άντιμόνιον, χρώμιον, μαγγάνιον, νικέλιον, κο- βάλτιον, σίδηρος)	69
3 - 13 "Ηλεκτρολυτική παραγωγή μεταλλικῶν κόνεων	70
3 - 14 "Ηλεκτρολυτική παραγωγή κόνεων χαλκοῦ	72
3 - 15 Παραγωγή μετάλλων δι' ηλεκτρολύσεως τήγματος	73
3 - 16 "Αργίλιον (άλουμίνιον)	75
Στοιχεῖα ηλεκτρολύσεως	82
"Ηλεκτρολυτικός καθαρισμός τοῦ ἀλουμινίου	83
Στοιχεῖα ηλεκτρολύσεως	85
3 - 17 Βηρύλλιον	85
3 - 18 "Ασβέστιον	86
3 - 19 Μαγνήσιον	87
Στοιχεῖα ηλεκτρολύσεως	89
3 - 20 Νάτριον	89
Στοιχεῖα ηλεκτρολύσεως	92
3 - 21 "Άλλα μέταλλα	92
3 - 22 "Ερωτήσεις	92

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 4

"Ηλεκτρολυτική παραγωγή αερίων καὶ βιομηχανικῶν προϊόντων

4 - 1 Παραγωγή ὀξυγόνου, ὕδρογόνου	94
Στοιχεῖα ηλεκτρολύσεως	95
Παραγωγή βαρέος ὕδατος	96
4 - 2 "Ηλεκτρόλυσις ὕδατικῶν διαλυμάτων χλωριούχων ἀλκαλίων . .	97
α) Παραγωγή καυστικοῦ νατρίου (καυστικῆς σόδας)	98
Τύποι κελλίων	100
β) Παραγωγή ὑποχλωριωδῶν καὶ χλωρικῶν ἀλάτων	105
γ) Παραγωγή χλωρικῶν καὶ ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων	106
δ) Παραγωγή χλωρίου καὶ προϊόντων αὐτῶν (ὑδροχλώριον, χλωράσβεστος)	107
4 - 3 Παραγωγή ὑπεροξειδίων	108
"Υπεροξείδιον τοῦ ὕδρογόνου	109
4 - 4 Παραγωγή ὑπερμαγγανικοῦ καλίου	109
Στοιχεῖα ηλεκτρολύσεως	110
4 - 5 "Ερωτήσεις	110

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5

Ἐφαρμογαὶ τῆς ἠλεκτρολύσεως εἰς τὴν κατεργασίαν μετάλλων

Παράγρ.	Σελίς
5 - 1 Ἐπιμεταλώσεις (γαλβανοστεγία)	111
Καθαρισμός καθόδου	111
Προετοιμασία μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων	112
Ἄνοδοι	112
Ἀπόθεσις μετάλλου	113
Συσκευαί. Δοχεῖα	114
Ἰδιότητες μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων	116
5 - 2 Ὑπολογισμός τοῦ πάχους ἐπιθέματος	117
5 - 3 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις ψευδαργύρου (ἐπιψευδαργύρωσις)	119
5 - 4 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις καδμίου (ἐπικαδμίωσις)	120
5 - 5 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χαλκοῦ (ἐπιχάλκωσις)	121
Παραγωγή κραμάτων χαλκοῦ καὶ ἄλλων μετάλλων	123
5 - 6 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χρωμίου (ἐπιχρωμίωσις)	124
5 - 7 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις νικέλου (ἐπινικέλωσις)	126
5 - 8 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις ἀργύρου (ἐπαργύρωσις)	129
5 - 9 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χρυσοῦ καὶ λευκοχρύσου	130
5 - 10 Ἄλλα μέταλλα	131
5 - 11 Ἐπικάλυψις ἀντικειμένων διὰ μὴ μεταλλικοῦ ἐπιθέματος. Προσ- τασία δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως	134
5 - 12 Ἀνοδικὴ ὀξείδωσις ἀλουμινίου (Μέθοδος Eloxal)	135
5 - 13 Ἀνοδικὴ ὀξείδωσις μαγνησίου	137
5 - 14 Ἀνοδικὴ ὀξείδωσις χαλκοῦ	137
5 - 15 Γαλβανοπλαστικὴ	137
5 - 16 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμός, ἀπολίπανσις, λείανσις μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν	141
5 - 17 Ἐρωτήσεις	142
5 - 18 Ἀσκήσεις	143

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

Γαλβανικὰ στοιχεῖα

6 - 1 Γενικά	144
6 - 2 Κανονικὰ στοιχεῖα. Στοιχεῖα Weston καὶ Clark	146
6 - 3 Ὑγρά στοιχεῖα (Daniell, Leclanché)	147
6 - 4 Ξηρά στοιχεῖα	148
6 - 5 Λοιπὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα ὑπὸ ἐξέλιξιν	150
6 - 6 Συσσωρευταὶ	151
Συσσωρευτὴς μολύβδου	152

Παράγρ.	Σελίς
Φόρτισις τῶν συσσωρευτῶν	154
Βλάβαι εἰς τοὺς συσσωρευτὰς μολύβδου	155
Συσσωρευτῆς νικελίου	157
6 - 7 Ἐφαρμογαὶ καὶ πλεονεκτήματα τῶν διαφόρων τύπων συσσω- ρευτῶν	158
6 - 8 Ἐρωτήσεις	160

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 7

Διάβρωση

7 - 1 Γενικά	162
7 - 2 Ἡλεκτροχημικὴ θεωρία τῆς διαβρώσεως	162
7 - 3 Προετοιμασία ἐκ τῆς διαβρώσεως διὰ βαφῆς καὶ διὰ μεταλλι- κῶν ἐπιθεμάτων	164
7 - 4 Καθοδικὴ προστασία	165
7 - 5 Διάβρωση ἐκ παρασιτικῶν ρευμάτων	166
7 - 6 Ἐρωτήσεις	166

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 8

Ἡλεκτροθερμία

8 - 1 Γενικά	167
8 - 2 Τύποι ἡλεκτρικῶν καμίνων	167
8 - 3 Παραγωγή ἀνθρακασβεστίου	170
Τύποι χρησιμοποιουμένων φούρνων	171
8 - 4 Παραγωγή κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου	173
8 - 5 Παρασκευὴ ἀνθρακοπυριτίου (SiC) καὶ ἄλλων προϊόντων	176
8 - 6 Παραγωγή φωσφόρου καὶ φωσφορικοῦ ὀξέος	178
8 - 7 Παραγωγή νιτρικοῦ ὀξέος	179
8 - 8 Ἐρωτήσεις	180
Εὐρετήριο	182

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

0.1 Σκοπὸς καὶ περιεχόμενον τῆς ἐφηρμοσμένης ἠλεκτροχημείας.

Ἡ ἠλεκτροχημεία ἀσχολεῖται μὲ τὰς χημικὰς δράσεις, αἱ ὁποῖαι εἴτε γίνονται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, εἴτε κατὰ τὴν ἐξέλιξιν τῶν παράγεται ἠλεκτρικὸν ρεῦμα.

Ἡ ἠλεκτροχημεία εἶναι ὁ πλέον ἐφηρμοσμένος κλάδος τῆς φυσικοχημείας καὶ ἔχει συντελέσει εἰς τὴν ἀνάπτυξιν ὄχι μόνον συγγενῶν κλάδων, ἀλλὰ καὶ ἐντελῶς νέων μεθόδων παραγωγῆς χρησίμων προϊόντων, ὡς ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν κατωτέρω παραδειγμάτων :

α) Ἡ ἠλεκτροχημικὴ παραγωγὴ χλωρίου, διαφόρων λευκαντικῶν, καυστικῆς σόδας, ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου (δξυζενέ), ὑπερμαγγανικοῦ καλίου κ.λπ., ἤτοι σπουδαίων βιομηχανικῶν προϊόντων, ἀπετέλεσαν τὴν Ἐφηρμοσμένην Ἡλεκτροχημικὴν Τεχνολογίαν.

β) Πολλαὶ ἠλεκτροχημικαὶ μέθοδοι ἀναλύσεως εἶναι ταχύτεραι, ἀπλούστεραι καὶ κυρίως ἀκριβέστεραι ἀπὸ τὰς ἀντιστοιχοὺς χημικὰς καὶ ἐφαρμόζονται εἰς τὰς χημικὰς ἀναλύσεις.

γ) Ἡ ἠλεκτροχημικὴ παραγωγὴ μετάλλων, ὅπως τοῦ ἀλουμινίου, τοῦ μαγνησίου κ.λπ., ἡ δυνατότης κατεργασίας πτωχῶν μεταλλευμάτων, ὁ καθαρισμός, ἡ ἠλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις, ἡ ἠλεκτρολυτικὴ λείανσις, ὁ καθαρισμός καὶ ἡ ἀπολίπανσις τῶν μετάλλων ἀπετέλεσαν σταθμὸν εἰς τὴν ἐξέλιξιν τῆς Μεταλλουργίας.

δ) Ἡ κατασκευὴ τέλους ἠλεκτρικῶν στοιχείων καὶ συσσωρευτῶν, καθὼς καὶ ἡ διάβρωσις τῶν μετάλλων καὶ ἡ προστασία ἐξ αὐτῆς, ἀνήκουν εἰς τὰ ἀντικείμενα ἐρεῦνης τῆς ἠλεκτροχημείας.

0.2 Συμπεριφορὰ ἐνὸς σώματος ἔναντι τοῦ συνεχοῦς ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἀγωγοὶ 1ου καὶ 2ου εἶδους.

Γνωρίζομεν ὅτι τὰ διάφορα σώματα ὡς πρὸς τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἔναντι τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος διακρίνονται εἰς μὴ ἀγωγὰ (μονωταὶ) καὶ εἰς ἀγωγὰ. Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ἀνή-

κουν π.χ. ή ύαλος, τὸ καουτσούκ, ὁ χάρτης, ή πορσελάνη, διάφορα πλαστικά κ.λπ., ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν περιλαμβάνονται :

1ον. Τὰ μέταλλα καὶ ὁ γραφίτης (μεταλλικοὶ ἄγωγοί), διὰ τῶν ἠλεκτρονίων τῶν ὁποίων διέρχεται τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, χωρὶς τὰ ἴδια νὰ ὑφίστανται μεταβολάς. Οἱ ἄγωγοὶ αὐτοὶ καλοῦνται *ἄγωγοὶ πρώτου εἶδους*.

Εἰς αὐτοὺς περιλαμβάνονται π.χ. τὰ διάφορα χάλκινα καλώδια.

2ον. Ὑδατικά διαλύματα διαφόρων ἀλάτων, ὀξέων ἢ βάσεων ἢ τήγματα ἀλάτων, διὰ τῶν ὁποίων διέρχεται ἐπίσης τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι κατὰ τὴν διέλευσίν του προξενοῦνται μεταβολαί, δηλαδὴ διάσπασις τῶν περιεχομένων ἀλάτων εἰς τὰ συστατικά των (ὑπὸ μορφήν ἐκλύσεως ἀερίων ἢ ἀποβολὴν μετάλλων) μετὰ ἀποτέλεσμα τὴν ἀλλαγὴν τῶν συστάσεων τῶν ἀρχικῶν διαλυμάτων ἢ τηγμάτων. Τὰ διαλύματα αὐτὰ καλοῦνται *ἄγωγοὶ δευτέρου εἶδους ἢ ἠλεκτρολύται*.

Ἡ ἠλεκτροχημεία ἀσχολεῖται κυρίως μετὰ τοὺς ἄγωγους τοῦ δευτέρου εἶδους (ἠλεκτρολύτας).

0 · 3 Ἑρωτήσεις.

1. Ποῖος ὁ σκοπὸς καὶ ἡ σημασία τῆς ἠλεκτροχημείας;
2. Τί καλοῦνται ἄγωγοὶ πρώτου καὶ δευτέρου εἶδους;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 1

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΙΣ

1 · 1 Γενικά.

Ἡλεκτρόλυσις καλεῖται ἡ δι' ἡλεκτρικοῦ ρεύματος ἀπ' εὐθείας πραγματοποιήσις χημικῶν ἢ φυσικῶν (σπανιώτερον) δράσεων. Δι' ἡλεκτρολύσεως π.χ. ὕδατικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος λαμβάνονται ὡς προϊόντα ἄριον ὑδρογόνον καὶ ἄριον χλώριον. Δηλαδή τῇ ἐπιδράσει τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος τελεῖται ἡ χημικὴ ἀντίδρασις :



Διὰ νὰ γίνη ἡ ἡλεκτρόλυσις μιᾶς οὐσίας χρειάζονται ἀπαραιτήτως :

- 1) Τὸ δοχεῖον ἡλεκτρολύσεως (μπάνιο ἢ κελλί).
- 2) Ὁ ἡλεκτρολύτης, δηλαδή ἡ οὐσία, ἡ ὁποία θὰ διασπασθῇ (ἡλεκτρολυθῇ).
- 3) Μία πηγὴ συνεχοῦς ρεύματος.
- 4) Ἡλεκτρόδια, δηλαδή μεταλλικοὶ ἄγωγοι (1ου εἶδους), οἱ ὅποιοι ἀποκαθιστοῦν τὴν σύνδεσιν τῆς πηγῆς τοῦ ρεύματος μὲ τὸν ἡλεκτρολύτην.

5) Βοηθητικαὶ διατάξεις, δηλαδή διατάξεις μετρήσεως τῆς τάσεως καὶ ἐντάσεως τοῦ ρεύματος, ἀντιστάσεις, διακόπται, διαφράγματα καθὼς καὶ διατάξεις διὰ θέρμανσιν ἢ ψύξιν.

Ἡ ἐπιλογὴ τοῦ εἶδους καὶ τῆς μορφῆς ἑνὸς ἐκάστου τῶν ἀνωτέρω ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὸ εἶδος τοῦ ἡλεκτρολύτου, τῶν προϊόντων τῆς ἡλεκτρολύσεως, τῆς θερμοκρασίας, τῆς διαβρώσεως κ.λπ.

1 · 2 Δοχεῖα ἡλεκτρολύσεως.

Τὸ ὑλικὸν κατασκευῆς τῶν δοχείων αὐτῶν πρέπει νὰ παρουσιάσῃ χημικὴν καὶ μηχανικὴν ἀντοχήν, νὰ κοστίζῃ κατὰ τὸ δυνατὸν ὀλιγώτερον καὶ πρὸ παντὸς νὰ ἔχῃ ἐπαρκεῖς μονωτικὰς ιδιότητες.

Συνήθως, διὰ τὴν ἐπίτευξιν χαμηλῆς τιμῆς, τὸ ἠλεκτρολυτικὸν δοχεῖον κατασκευάζεται ἀπὸ κοινὸν εὐθηνὸν ὑλικόν, ἐνῶ ἡ χημικὴ ἀντοχή του ἐπιτυγχάνεται διὰ καταλλήλου προστατευτικοῦ ἐπιθέματος.

Τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως πρέπει νὰ εἶναι καλῶς μονωμένον, ὡς πρὸς τὸ περιβάλλον καὶ τὴν γῆν, διὰ νὰ ἀποφεύγωνται ἀπώλειαι ρεύματος.

Διὰ τὴν ἐπαρκῆ μόνωσιν χρησιμοποιοῦνται ἡ ὕαλος, ἡ πορσελάνη, ὁ γραφίτης, τὸ κορούνδιον, ἡ ὀπτὴ γῆ, τὸ τσιμέντον, ὁ βακελίτης, αἱ τεχνηταὶ ρητῖναι καὶ διάφορα πλαστικά.

Διὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης δοχεῖα ἐκ πυροτούβλων συνδεδεμένα μὲ εἰδικὰς κονίας, σιδηρᾶ δοχεῖα ἐμαγγιῇ ἢ ἐπενδεδυμένα μὲ πλαστικὸν ἢ τέλος ἀπλὰ ξύλινα δοχεῖα, τὰ ὅποια πληροῦν τοὺς ὅρους μονώσεως.

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις τὰ τοιχώματα τῶν δοχείων κατασκευάζονται ἀπὸ ἀγώγιμον ὑλικόν, ὅποτε καὶ ἀποτελοῦν τὸ ἑνὰ ἀπὸ τὰ δύο ἀπαιτούμενα ἠλεκτρόδια. Εἰς αὐτὴν τὴν περίπτωσιν ὡς ὑλικὸν κατασκευῆς χρησιμοποιεῖται κυρίως σίδηρος, χάλυψ ἢ γραφίτης.

Ὅταν χρειάζονται μεγάλα δοχεῖα, ὅποτε ὑπάρχουν ἰδιαιτεραὶ ἀπαιτήσεις μηχανικῆς ἀντοχῆς, κατασκευάζονται ἐντοιχισμένα δοχεῖα καὶ λαμβάνεται πρόνοια, ὥστε τὸ περίβλημα νὰ ἀντέχῃ εἰς τὴν χημικὴν ἐπίδρασιν καθὼς καὶ εἰς ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν. Ἐπὶ πολὺ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν χρησιμοποιοῦνται δοχεῖα ψυχόμενα μὲ ὕδωρ, εἰς τὰ τοιχώματα τῶν ὁποίων ἀποτίθεται στρώμα στερεοῦ μὴ ἀγώγιμου ἠλεκτρολύτου.

Ὅταν ὡς ὑλικὸν κατασκευῆς τοῦ δοχείου χρησιμοποιῆται ὁ ἄνθραξ, τότε, εἴτε δημιουργεῖται μία κοιλότης εἰς τὴν μᾶζαν τοῦ ἔξ αὐτουσίου ἄνθρακος σώματος, εἴτε κατασκευάζεται τὸ δοχεῖον ἀπὸ τοῦβλα ἄνθρακος συνδεδεμένα δι' εἰδικῆς κονίας.

Τὸ εἶδος καὶ ἡ κατασκευὴ τῶν δοχείων καθορίζεται :

α) Ἐκ τῶν προϊόντων, τὰ ὅποια πρόκειται νὰ παραχθοῦν ἐντὸς αὐτῶν (δηλαδή, ἐὰν αὐτὰ εἶναι ἀέρια - ὑγρὰ ἢ στερεὰ ἢ ἀπλῶς ἐπέρχεται μεταβολὴ τῆς συστάσεως τοῦ διαλύματος).

β) Ἐκ τοῦ εἶδους τῶν ἠλεκτροδίων, ποῦ θὰ χρησιμοποιηθοῦν.

γ) Ἐκ τοῦ ἐὰν ἡ ἠλεκτρόλυσις θὰ γίνεται συνεχῶς ἢ ὄχι.

δ) Ἐκ τῆς ἀνάγκης διατηρήσεως σταθερᾶς θερμοκρασίας, ὁπότε καὶ ἐνσωματοῦνται διατάξεις θερμάνσεως ἢ ψύξεως.

Ἐὰν πρέπει νὰ γίνῃ ἀνάδευσις (ἀνακάτωμα) τοῦ ἠλεκτρολύτου, τότε εἴτε διοχετεύομεν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα ἢ οἶονδήποτε ἄλλο ἀέριον, εἴτε χρησιμοποιοῦμε μηχανικὸν ἀναδευτήρα.

Ἐπίσης ἀνάδευσιν ἐπιτυγχάνομε μὲ κυκλοφορίαν τοῦ ἠλεκτρολύτου δι' ὑπερχείλισεως. Μὲ τὴν ὑπερχείλισιν καλύπτονται καὶ αἱ ἀπαιτήσεις διαρκοῦς ἀνανεώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Ὑπάρχουν περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας αἱ γύρω ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόδια περιοχαὶ δὲν ἐπιτρέπεται νὰ ἐπικοινωνοῦν μεταξύ των. Τότε ἡ χρησιμοποιοῦμε διαφράγματα, τὰ ὁποῖα τοποθετοῦμε μεταξύ τῶν δύο ἠλεκτροδίων, ἡ ἐκμεταλλευόμεθα τὸ διαφορετικὸν εἰδικὸν βάρος, πού ἔχουν τὰ ὑγρά τῶν ἠλεκτρολύσεων, ὁπότε τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως δὲν ἀναμιγνύονται.

Ὅταν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν παράγονται ἀέρια προϊόντα (π.χ. ὀξυγόνον, χλώριον, ὕδρογόνον), τότε τὰ συλλέγομε καὶ τὰ ἀπομακρύνομε μὲ εἰδικὴν διάταξιν.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω διαπιστώνομεν ὅτι ἀναλόγως μὲ τὴν κάθε περίπτωσιν ἀπαιτεῖται καὶ ἰδιαίτερος τύπος δοχείου. Διὰ τοῦτο εἰς τὴν πρᾶξιν ὑπάρχουν πολλοὶ τύποι. Συνήθως τὸ ἠλεκτρολυτικὸν δοχεῖον ἔχει τὴν μορφήν παραλληλεπιπέδου.

1.3 Ἡλεκτρόδια.

Τὰ ἠλεκτρόδια κατασκευάζονται ἀπὸ τὰ πλέον ἀγώγιμα ὑλικά, στερεὰ ἢ ὑγρά. Οὕτω χρησιμοποιοῦνται μέταλλα (ιδίως τὰ εὐγενῆ), διάφορα ὀξείδια (ὀξείδιον τοῦ σιδήρου, διοξείδιον τοῦ μολύβδου) καὶ ὑδράργυρος ἢ τετηγμένα μέταλλα.

Ἀναλόγως μὲ τὸ εἶδος τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ μὲ τὰ ἀναμενόμενα ἐξ αὐτῆς προϊόντα ἐπιλέγομε τὸ ὑλικὸν κατασκευῆς τῶν ἠλεκτροδίων. Σημασίαν ἐπίσης ἔχουν καὶ αἱ χημικαὶ ιδιότητες τοῦ ὑλικοῦ.

Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις τὸ ὑλικὸν καὶ τὸ σχῆμα τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι ἐξ ἀρχῆς δεδομένα, διότι τὰ ἴδια τὰ ἠλεκτρόδια θὰ ἀποτελέσουν καὶ τὸ προϊόν πού θὰ παραχθῇ (παραγρ. 5.15).

Ἐκεῖ ὅπου τὰ ἠλεκτρόδια δὲν λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν δρᾶ-

σιν, απαιτείται να έχουν κυρίως άντοχήν έναντι του ήλεκτρολύτου και των προϊόντων της ήλεκτρολύσεως.

Τα εύγενη μέταλλα χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια μόνοις εις τὰς περιπτώσεις, όπου τὰ ἄλλα ηλεκτρόδια καταστρέφονται ταχέως ἢ δὲν δίδουν τὰ ἐπιθυμητὰ προϊόντα. Τοῦτο δὲ λόγῳ τῆς ὑψηλῆς των τιμῆς (παραγρ. 5·9). Οὕτω δι' ἄλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιεῖται σίδηρος, διὰ θερμὰ ἄλκαλικά νικέλιον, διὰ διαλύματα θειικοῦ ὀξέος μόλυβδος καὶ διὰ τὴν παραγωγὴν χλωρίου γραφίτης. Ἐπίσης ηλεκτρόδια ἀπὸ γραφίτην χρησιμοποιούνται εὐρύτατα εἰς ὕδατικά ἠλεκτρολυτικά διαλύματα ἢ εἰς ἠλεκτρολύσεις τετηγμένων ἀλάτων. Γενικῶς εἰς πολλὰς βιομηχανίας τὴν πλέον εὐρυτέραν χρῆσιν ἔχουν τὰ ηλεκτρόδια γραφίτου καὶ ἄνθρακος. Διότι εἶναι εὐθηνὴ ἡ πρώτη ὕλη κατασκευῆς των, μορφοποιούνται εὐκόλως καὶ εἶναι ἀπὸ ὑλικὸν ἀδρανές, τὸ ὁποῖον δὲν διαλύεται, ὥστε νὰ μολύνῃ τὰ χρησιμοποιούμενα διαλύματα. Διὰ τοῦτο κατωτέρω περιγράφομε μόνον τὴν κατασκευὴν τῶν ηλεκτροδίων αὐτῶν.

Κατασκευὴ τῶν ηλεκτροδίων γραφίτου καὶ ἄνθρακος.

Ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιεῖται κῶκ ἐκ πετρελαίου, κῶκ ὑψικαμίνου, νάφθα, ἄνθρακίτης, ἄνθραξ κεράτων, πίσσα, αἰθάλη, φυσικὸς γραφίτης καὶ παρόμοια προϊόντα.

Πρῶτα κονιοποιεῖται τὸ ὑλικὸν καὶ ἀπαλλάσσεται μαγνητικῶς ἀπὸ τυχόν ψήγματα σιδήρου. Κατόπιν προστίθενται καὶ ἄλλα ὑλικά κυρίως συνδετικά (π.χ. χλωριοῦχον μαγνήσιον ἢ χλωριοῦχον ἀσβέστιον), ἀναμιγνύονται ὑπὸ ὥρισμένην ἀναλογίαν, καὶ τὸ σύνολον πιέζεται εἰς τύπους καὶ φέρεται πρὸς ἔψησιν.

Κατὰ τὴν ἔψησιν τὸ ὑλικὸν θερμαίνεται μέχρι 800°C ἐπὶ 96 h. Ἐπειτα παραμένει ἐπὶ 16—24 h εἰς 1300°C — 1350°C , καὶ τέλος ψύχεται μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Ἡ ψῆξις αὐτὴ γίνεται βαθμιαίως καὶ διαρκεῖ 100 h. Ἐὰν κατὰ τὴν ἔψησιν ἡ θερμοκρασία φθάσῃ εἰς 2500°C — 3000°C , τότε γίνεται πλήρης γραφίτοποίησις.

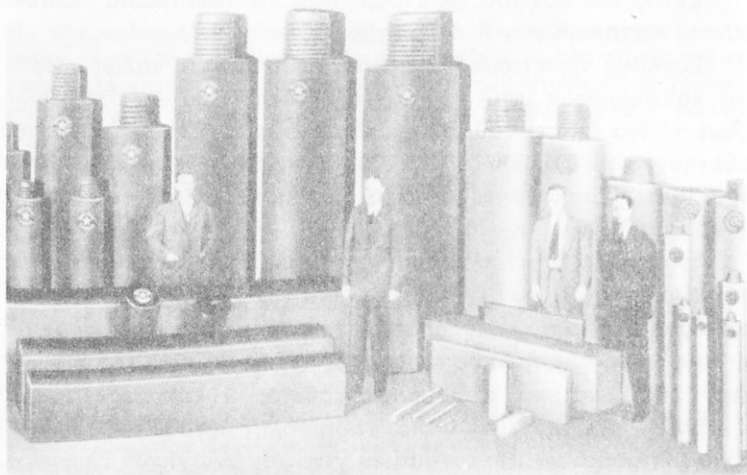
Μὲ τὴν ἔψησιν καὶ ἰδίως μὲ τὴν γραφίτοποίησιν ἐπιτυγχάνεται σημαντικὴ αὐξησης τῆς ηλεκτρικῆς καὶ θερμικῆς ἀγωγιμότητος τῶν ηλεκτροδίων, ἐλαττοῦται ὅμως ἡ μηχανικὴ άντοχή των

λόγω ἐμφανίσεως πολλῶν καὶ μεγάλων πόρων. Πρὸς ἐνίσχυσιν τῆς ἀντοχῆς των τὰ ἠλεκτρόδια ἐμποτίζονται συχνὰ μὲ κοινὸν ἄλας (χλωριοῦχον νάτριον), παραφίνην ἢ λινέλαιον.

Ἐνας ἄλλος τύπος ἠλεκτροδίων ἀπὸ ἄνθρακα γίνεται δι' ἀπλῆς ἀναμίξεως τῶν ὑλικῶν καὶ τοποθετήσεώς των ἐντὸς μανδύου ἐκ σιδήρου.

Τὰ ἠλεκτρόδια ἄνθρακος καὶ γραφίτου εἶναι εὐπαθῆ ἔναντι ὀξυγόνου, ἐπεὶδὴ καίονται εὐκόλως πρὸς μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος (CO) καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος (CO₂).

Ἀναλόγως τῶν ἀναγκῶν καὶ τῆς εἰδικῆς χρήσεώς των, τὰ ὡς ἄνω ἠλεκτρόδια κατασκευάζονται εἰς διάφορα μεγέθη καὶ σχήματα. Εἰς τὸ σχῆμα 1.3 α ἐμφαίνονται ἠλεκτρόδια γραφίτου μεγάλων διαστάσεων χρησιμοποιούμενα ὑπὸ ἀμερικανικῆς ἐταιρείας χάλυβος.



Σχ. 1.3 α.

Ἡλεκτρόδια γραφίτου.

Σχῆμα ἠλεκτροδίων.

Διὰ νὰ μὴ χάνεται ἐνέργεια, τὰ ἠλεκτρολυτικὰ δοχεῖα πρέπει νὰ παρουσιάζουν μικρὰν ἠλεκτρικὴν ἀντίστασιν (παράγρ. 1.3). Πρὸς τοῦτο τὰ ἠλεκτρόδια ἔχουν συνήθως μορφήν πλα-

κός. Διὰ νὰ ἐξοικονομῇται ὑλικόν, συχνὰ τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι λεπτὰ ἐλάσματα ἢ ταινίαι καὶ ὅταν τὸ ὑλικόν εἶναι πολύτιμον, τότε ἔχουν μορφήν λεπτοτάτων φύλλων, πλεγμάτων ἢ συρμάτων. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν φέρονται ἐπὶ μὴ ἀγωγῶν ὑλικῶν (ἐπικολλημένα ἢ τυλιγμένα ἐπὶ ὑάλου) ἢ ἐπικαλύπτουν εὐτελέστερον ὑλικόν.

Ἐὰν ἡ ἀπόστασις τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι πολὺ μικρὰ καὶ συγχρόνως πρέπει ὁ ἠλεκτρολύτης νὰ κυκλοφορῇ ἐντὸς τοῦ δοχείου, τότε τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι διάτρητα ἐλάσματα ἢ πλέγματα. Τέλος, ὡς ἠλεκτρόδια εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιοῦνται τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου (παράγρ. 3·16), ἢ αἱ διατάξεις θερμάνσεως ἢ ψύξεως, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἐνσωματωμένοι εἰς τὸ δοχεῖον.

Διάταξις, συνδεσμολογία καὶ στερέωσις τῶν ἠλεκτροδίων.

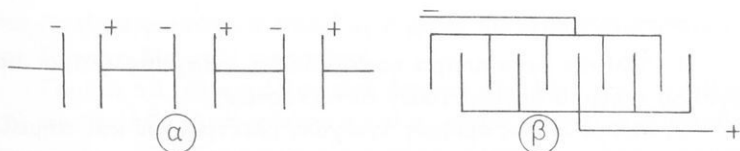
Ἐντὸς τοῦ δοχείου ἠλεκτρολύσεως τὰ ἠλεκτρόδια τοποθετοῦνται κατακορύφως ἢ ὀριζοντίως.

Συνήθως τὰ στερεὰ ἠλεκτρόδια ἀναρτῶνται, καλῶς στερεωμένα, κατακορύφως ἐντὸς τοῦ δοχείου ἠλεκτρολύσεως, εἴτε παραλλήλως τὸ ἓνα ἑναντι τοῦ ἄλλου, εἴτε κυκλικῶς. Ἡ ὀριζοντία τοποθέτησις ἠλεκτροδίων ἀπαιτεῖ μεγαλυτέραν μηχανικὴν ἀντοχὴν καὶ ἐπομένως δημιουργεῖ μεγαλυτέρας δυσκολίας εἰς τὴν στερέωσιν καὶ τὰς ἐπισκευάς.

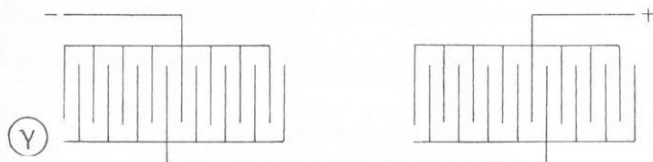
Ἐντὸς ἐνὸς ἠλεκτρολυτικοῦ δοχείου εἶναι δυνατόν νὰ ὑπάρχουν περισσότερα τοῦ ἐνὸς ἠλεκτρόδια. Ὁ ἀριθμὸς καὶ τὸ μέγεθος τῶν ἠλεκτροδίων καθορίζεται ἀπὸ τὸ ποσὸν τοῦ διερχομένου ρεύματος, ἐνῶ ἡ ἀπόστασις των πρέπει νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατόν μικρὰ καὶ νὰ παραμένῃ σταθερά. Ἡ σταθερότης τῶν ἠλεκτροδίων ἐπιτυγχάνεται διὰ παρεμβολῆς μεταξύ των ὑαλίνων ράβδων, τεμαχιδίων μπετόν καὶ ἐν γένει μὴ ἀγωγίμων ὑλικῶν.

Ἡ διάταξις τῶν ἠλεκτροδίων καθορίζεται ἀπὸ τὸν τρόπον συνδέσεώς των μὲ τὴν πηγὴν τοῦ ρεύματος. Οὕτως ἔχομε συνδέσεις ἐν σειρᾷ, ἐν παραλλήλῳ καὶ μικτὰς (σχ. 1·3β). Τὰ ἀπ' εὐθείας μὲ τὴν πηγὴν συνδεόμενα ἠλεκτρόδια ὀνομάζονται κύρια.

Πρέπει ὅμως ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐν σειρᾷ συνδεομένων ἠλεκτροδίων νὰ καλύπτῃ τὴν διατιθεμένην ὑπὸ τοῦ δικτύου συνεχῆ τάσιν. Διὰ τοῦτο με-



(α) Σύνδεσις ἡλεκτροδίων ἐν σειρᾷ. (β) Σύνδεσις ἡλεκτροδίων ἐν παραλλήλῳ.

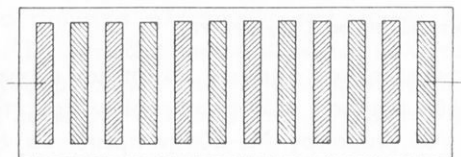


(γ) Μικτή σύνδεσις ἡλεκτροδίων.

Σχ. 1.3 β.

Διάφοροι τρόποι συνδέσεως ἡλεκτροδίων.

ταξὺ τῶν κυρίων ἡλεκτροδίων τοποθετοῦνται καὶ τὰ βοηθητικὰ ἡλεκτρόδια (σχ. 1.3 γ). Αὐτὰ δὲν συνδέονται ἀπ' εὐθείας μὲ τὴν πηγὴν τοῦ ρεύματος, ἀλλὰ φορτίζονται ἐκ τῆς μιᾶς πλευρᾶς των θετικῶς καὶ ἐκ τῆς ἄλλης ἀρνητικῶς λόγω τῆς διελεύσεως τοῦ ρεύματος. Ἡ ὅλη διάταξις τοῦ ἡλε-



Σύνδεσις μετὰ βοηθητικῶν ἡλεκτροδίων.

Σχ. 1.3 γ.

κτρολυτικοῦ δοχείου μετὰ βοηθητικῶν ἡλεκτροδίων δύναται νὰ παραβληθῇ μὲ πολλὰ μικρότερα δοχεῖα συνδεδεμένα ἐν σειρᾷ, περιέχοντα δηλαδή δύο ἡλεκτρόδια μόνον ἀνὰ δοχεῖον).

Πλεονεκτήματα τῶν ἀνευ βοηθητικῶν ἡλεκτροδίων διατάξεων

- 1) Εὐκολωτέρα λειτουργία καὶ ἐπιτήρησις αὐτῶν.
- 2) Ὀλιγώτεραι περιπτώσεις βλαβῶν.
- 3) Χαμηλὸν κόστος λειτουργίας.
- 4) Ὑψηλοτέρα ἀπόδοσις ρεύματος.

Μειονεκτήματα :

- 1) Ὀλίγον μεγαλυτέρα κατανάλωσις ἐνεργείας (λόγω τοῦ μεγάλου ἀριθμοῦ διαφορετικῶν ἀντιστάσεων).
- 2) Μεγαλύτερος ἀριθμὸς ἀγωγῶν, ἡλεκτροδίων καὶ σημείων συνδέσεως.

Πλεονεκτήματα εἰς τὰς διατάξεις μετὰ βοηθητικῶν ἡλεκτροδίων :

- 1) Μικροτέρα ἐνεργειακὴ ἀπαιτήσις λόγω μικροτέρων ἀντιστάσεων.
- 2) Πολὺ ὀλιγώτερα σημεῖα ἐπαφῆς.

Μειονεκτήματα :

- 1) Ἡ διάταξις ἀπαιτεῖ μεγαλυτέραν παρακολούθησιν κατὰ τὴν λειτουργίαν.
- 2) Ἀπαιτεῖ ἐπίσης ἡλεκτρόδια τῶν αὐτῶν διαστάσεων καὶ τῆς αὐτῆς συστάσεως.
- 3) Ἐμφανίζει ἀπόδοσιν ρεύματος κάπως μικροτέραν.

Σύνδεσις ἡλεκτροδίων καὶ ἀγωγῶν.

Ἐνα σπουδαιότατον σημεῖον, τὸ ὁποῖον συχνὰ παραμελεῖται, εἶναι ἡ ὀρθὴ σύνδεσις τῶν ἡλεκτροδίων πρὸς τοὺς ἀγωγούς προσαγωγῆς τοῦ ρεύματος. Μὲ αὐτὴν πρέπει νὰ ἐξασφαλίζεται καλὴ καὶ διαρκὴς ἐπαφὴ μετὰ τῶν ἡλεκτροδίων καὶ ἀγωγῶν, ὥστε νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἀπώλεια ρεύματος καὶ ἡ δημιουργία παρασιτικῶν ρευμάτων. Μία κακὴ ἐπαφὴ δυνατόν νὰ καταστήσῃ ἀντιοικονομικὴν τὴν λειτουργίαν μιᾶς κατὰ τὰ ἄλλα πολὺ καλῆς ἡλεκτρολυτικῆς μεθόδου.

Ἐὰν λ.χ. ἀπαιτῆται τάσις 4 V δι' ἓνα δοχεῖον, ἀπὸ τὸ ὁποῖον διέρχεται ρεῖμα 2000 A, τότε μία ἐπὶ πλέον ἀντίστασις 0,001 Ω ἀπαιτεῖ μίαν ἐπὶ πλέον τάσιν $2000 \times 0,001 = 2$ V, δηλαδή αὐξάνει τὴν ἀπαιτήσιν εἰς ἐνέργειαν κατὰ 50 %. (Ἀρχικῶς ἀπαιτούμενη ἐνέργεια : $E = V \cdot I = 4 \times 2000 = 8000$ W. Ἐπὶ πλέον $= 2 \times 2000 = 4000$ W).

Δι' αὐτὸ τὰ ἡλεκτρόδια συνδέονται μετὰ τοῦ ἀγωγοῦ προσ-

αγωγής εις περισσότερα από ένα σημεία, ὥστε ἡ ἀντίστασις νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν μικροτέρα.

Γενικῶς τὰ ἠλεκτρόδια εἴτε ἀποτελοῦν τὴν πρώτην ὕλην ἢ τὸ προϊόν τῆς ηλεκτρολύσεως καὶ συνεπῶς πρέπει νὰ ἀντικαθίστανται διαρκῶς, εἴτε παραμένουν ἀδρανῆ καὶ ἀποτελοῦν μόνιμον τμήμα τῆς ὅλης διατάξεως.

Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἀπαιτεῖται ἀπλοῦς τρόπος συνδέσεως, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν μονιμωτέρα κατασκευή.

Δι' ἀπλᾶς συνδέσεις χρησιμοποιοῦνται κοχλίας (βίδες), ἐλατήρια ἢ κολλάρα. Εἰς ἠλεκτρόδια γραφίτου κατασκευάζεται τὸ σπείρωμα ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ κοχλιοῦται ὁλόκληρον (σχ. 1·3 α). Ἐπίσης καλὴ ἐπαφὴ μὲ τὸ ἠλεκτρόδιον ἐπιτυγχάνεται δι' ἐνσωματώσεως μεταλλικῶν ἐπαφῶν κατὰ τὴν χύτευσίν του.

Εἰς μικρὰς ἐγκαταστάσεις ἢ προσαγωγή τοῦ ρεύματος γίνεται μὲ καλώδια, ἐνῶ εἰς μεγαλυτέρας χρησιμοποιοῦνται ὡς ἀγωγοὶ ράβδοι χαλκοῦ (μπάρες) (σχ. 3·19 α).

1.4 Πορεία τῆς ηλεκτρολύσεως γενικά.

Ἐὰν εἰς τὸ ὕδωρ διαλύσωμε βάσιν, ἅλας ἢ ὀξύ, τοῦτο χωρίζεται εἰς δύο τμήματα ἠλεκτρικῶς φορτισμένα, τὰ ὅποια καλοῦνται *ίοντα*. Τὸ θετικῶς φορτισμένον ἰὸν καλεῖται *κατιόν*, ἐνῶ τὸ ἀρνητικῶς φορτισμένον *ἀνιόν*. Ὁ χωρισμὸς αὐτὸς καλεῖται *ἠλεκτρολυτικὴ διάστασις* καὶ ἐπέρχεται αὐτομάτως μετὰ τὴν διάλυσιν. Π.χ.



Εἰς τὴν περίπτωσιν π.χ. τοῦ NaCl τὰ ἰόντα Na^+ καὶ Cl^- προϋπάρχουν ἤδη εἰς στερεὰν κατάστασιν. Ὁ κρύσταλλος δηλαδὴ τοῦ NaCl ἀποτελεῖται ἀπὸ ἰόντα νατρίου (Na^+) καὶ ἰόντα χλωρίου (Cl^-), τὰ ὅποια συγκρατοῦνται μεταξύ των λόγῳ ἰσχυρῶν ἠλεκτροστατικῶν ἑλξεων.

Ἡ συγκρατοῦσα δύναμις ἑλξεως μεταξύ τῶν δύο ἰόντων δίδεται ἀπὸ τὸν τύπον τοῦ Coulomb :

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon r^2}, \quad (1)$$

ὅπου F ἡ συγκρατοῦσα δύναμις, q_1 καὶ q_2 τὰ ἠλεκτρικὰ φορτία, ϵ ἡ διηλεκτρικὴ σταθερά, τοῦ μέσου καὶ r ἡ ἀπόστασις μεταξύ τῶν φορτίων (ἐν ταῦθα τῶν ἰόντων). Ἀπὸ τὸν ἀνωτέρω τύπον διαπιστοῦται ὅτι ὅσον αὐξάνει ἡ διηλεκτρικὴ σταθερά, τόσον ἐλαττοῦται ἡ συγκρατοῦσα δύναμις (ἐλκτική). Ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ εἰς τὸ κενὸν καὶ εἰς τὸν ἀέρα ἔχει τιμὴν 1. Εἰς ὅλα τὰ ἄλλα σώματα εἶναι μεγαλυτέρα (π.χ. εἰς τὸ ὕδωρ εἶναι 81). Μόλις λοιπὸν διαλυθῇ τὸ NaCl εἰς τὸ ὕδωρ, αὐτὸ προσφύεται εἰς τὰ ἰόντα τοῦ ἁλατος.

Ἡ δύναμις ἔλξεως ἐπομένως γίνεται 81 φορές μικροτέρα, μὲ ἀποτέλεσμα τὰ ἰόντα νὰ παύσουν νὰ συγκρατοῦνται ἰσχυρῶς μεταξύ των καὶ νὰ κινοῦνται ἐλευθέρως ἐντὸς τοῦ διαλύματος.

Ἐὰν τώρα εἰς αὐτὸ τὸ διάλυμα ἐμβαπτισθοῦν δύο ἠλεκτρόδια συνδεδεμένα μέσω ἀγωγῶν μὲ πηγὴν συνεχοῦς ρεύματος, τότε τὰ κατιόντα ἔλκονται πρὸς τὸν ἀρνητικὸν πόλον (ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον ἢ κάθοδον), ὅπου καὶ ἀποτίθενται (ἀποθέτουν τὸ φορτίον των ἐξουδετεροῦμενα καὶ ἐλευθεροῦνται ὡς μόριον). Ἀντιστοίχως τὰ ἀνιόντα ἔλκονται πρὸς θετικὸν πόλον (ἀνοδος), ὅπου καὶ ἀποτίθενται. Ὁ χῶρος γύρω ἀπὸ τὸ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον (κάθοδον) λέγεται *καθοδικὸς* καὶ ὁ ἀντίστοιχος γύρω ἀπὸ τὴν ἀνοδὸν λέγεται *ἀνοδικός*.

1.5 Ἡλεκτροχημικὸν δυναμικόν.

Γενικὰ - Ἡμιστοιχεῖα.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἐκ χημικῶν δράσεων παράγεται ἠλεκτρικὸν ρεῦμα.

Γενικῶς, ἐὰν ἓνα μέταλλον ἐμβαπτισθῇ εἰς διάλυμα ἢ τήγμα ἰόντων τοῦ αὐτοῦ ἢ ἄλλου μετάλλου, τότε ἀναπτύσσεται διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξύ τοῦ διαλύματος (ἢ τοῦ τήγματος) καὶ τοῦ μετάλλου (ἠλεκτροδίου). Τὸ σύστημα αὐτὸ μετάλλου - τήγματος ἢ διαλύματος καλεῖται *ἡμιστοιχεῖον*, ἡ δὲ διαφορὰ δυναμικοῦ καλεῖται *τάσις* ἢ *δυναμικόν* τοῦ ἡμιστοιχείου.

Διαφορὰ δυναμικοῦ ἀναπτύσσεται ἐπίσης καὶ μεταξύ ἐνὸς αἰρίου διοχετευομένου εἰς διάλυμα καὶ τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον διοχετεύεται τὸ αἶριον. Διὰ νὰ ὑπάρξῃ ὅμως στερεὸν ἠλεκτρόδιον εἰς αὐτὴν τὴν περιπτώσιν, ἐμβαπτίζομεν εἰς τὸ διάλυμα

ένα σύρμα πλατίνης. Ἐντὸς τοῦ διαλύματος ἐμβαπτίζομε καὶ σωλῆνα κεκαμμένον πρὸς τὰ ἄνω καὶ ἀπὸ τὸ ἄλλο ἄκρον τοῦ σωλῆνος διαβιβάζομε τὸ ἀέριον (π.χ. χλώριον). Αὐτὸ ἀνερχόμενον ροφεῖται ἐπὶ τῆς πλατίνης, ἡ ὁποία ἔτσι καλύπτεται ἀπὸ στρῶμα χλωρίου καὶ κατ' οὐσίαν ἔχομε τὸ ἠλεκτρόδιον χλωρίου. Ἐὰν τὸ διάλυμα εἶναι ἀραιὸν διάλυμα χλωριούχου νατρίου, τότε ἔχομε σχηματίσει τὸ ἡμιστοιχεῖον χλωρίου - χλωριόντων, δεδομένου ὅτι τὸ διάλυμα χλωριούχου νατρίου περιέχει χλωριόντα (Cl^-).

Ἐὰν δύο ἡμιστοιχεῖα συνδυασθοῦν, ἀποτελοῦν ἓνα *γαλβανικὸν στοιχεῖον* ἢ ἀπλῶς *στοιχεῖον*. Ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ ἐμφανίζεται εἰς τὸ στοιχεῖον μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἓνα ἀποτελεῖ τὸν θετικὸν καὶ τὸ ἄλλο τὸν ἀρνητικὸν πόλον. Τὰ ἠλεκτρόδια ἑνὸς στοιχείου, ὡς ἐλέχθη, δυνατόν νὰ εἶναι ἀέρια, ὕγρὰ ἢ στερεά, χωρὶς νὰ εἶναι ἀπαραίτητον καὶ τὰ δύο ἠλεκτρόδια νὰ ἔχουν ἐμβαπτισθῇ πάντοτε εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα.

Ἐφ' ὅσον τὸ κάθε ἠλεκτρόδιον τοποθετεῖται εἰς ἰδιαιτέρον διάλυμα, πρέπει νὰ ἀποκατασταθῇ ἠλεκτρικὴ ἐπαφὴ μεταξὺ τῶν δύο διαλυμάτων. Αὐτὸ ἐπιτυγχάνεται: 1ον) Δι' ἠλεκτρολυτικοῦ συνδέσμου. 2ον) Διὰ χωρισμοῦ τῶν δύο διαλυμάτων μὲ πορῶδες διάφραγμα, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει μὲν τὴν ἀνάμιξιν των ἀλλὰ ὄχι καὶ τὴν ἠλεκτρικὴν ἐπαφὴν τῶν δύο διαλυμάτων, ἡ ὁποία ἀποκαθίσταται μέσω τῶν πόρων τοῦ διαφράγματος.

Εἰς ἓνα ἡμιστοιχεῖον ἢ διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ τοῦ μετάλλου καὶ τοῦ διαλύματος τῶν ἰόντων του (ἢ τήγματος) ὀφείλεται εἰς τὴν ἠλεκτρικὴν φόρτισιν τοῦ μετάλλου. Ἄν θεωρήσωμεν ἓνα ἡμιστοιχεῖον μετάλλου - διαλύματος ἰόντων τοῦ αὐτοῦ μετάλλου, π.χ. ψευδάργυρον ἐμβαπτισμένον εἰς ἀραιὸν διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου, τότε παρατηροῦμεν ὅτι τὸ μέταλλον φορτίζεται ἀρνητικῶς, ἐνῶ τὸ διάλυμα θετικῶς. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν τάσιν, τὴν ὁποίαν ἔχει ὁ ψευδάργυρος (μέταλλον), μόλις ἐμβαπτισθῇ εἰς τὸ διάλυμα νὰ ἐκπέμπῃ ἰόντα ψευδαργύρου. Ἡ τάσις αὕτῃ καλεῖται *ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις* τοῦ ψευδαργύρου. Τὰ ἰόντα τοῦ ψευδαργύρου, πού ἐκπέμπονται εἰς τὸ διάλυμα, εἶναι θετικῶς φορτισμένα (Zn^{++}) καὶ ἐπομένως ἐγκαταλείπονται εἰς τὸ μέταλλον ἀντίστοιχα ἀρνητικὰ φορτία. Οὕτω τὸ μέταλλον φορτίζεται ἀρνητικῶς. Ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ ὑπάρχουσα ἀρχι-

κῶς συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ μετάλλου εἰς τὸ διάλυμα, εἰς τὸ ὅποιον ἐμβαπτίζεται τὸ ἠλεκτρόδιον τοῦ μετάλλου, τόσον δυσκολώτερον ἐκπέμπονται ἰόντα ἐκ τοῦ ἠλεκτροδίου πρὸς τὸ διάλυμα καὶ ἐπομένως τόσον μικρότερα εἶναι ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις τοῦ μετάλλου. Ἀρα τόσον μικρότερον εἶναι καὶ τὸ δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου. Δηλαδή διὰ τὸ ἴδιον σύστημα μετάλλου - διαλύματος ἰόντων του, ἡ τάσις μεταβάλλεται μὲ τὴν συγκέντρωσιν.

Διὰ νὰ εἶναι δυνατόν νὰ συγκρίνωμε τὰ δυναμικὰ τῶν ἡμιστοιχείων διαφόρων μετάλλων καὶ διαλυμάτων τῶν ἰόντων των, πρέπει νὰ ἔχωμε τὴν αὐτὴν ἰσοδύναμον συγκέντρωσιν διαλυμάτων. Ἡ συγκέντρωσις αὕτη καθωρίσθη διεθνῶς νὰ λαμβάνεται διὰ συστήματα μετάλλων (ὕγρων ἢ ἀερίων) — διαλύματος κανονικότητος 1, ὅπου δηλαδή εἰς τὸ λίτρον τοῦ διαλύματος περιέχεται ἓνα γραμμοῖσοδύναμον ἰόντων μετάλλου ἢ ἀερίου ἢ ὕγρου. Ἐπειδὴ δὲ ἐπιδρᾷ εἰς τὴν διαφορὰν δυναμικοῦ καὶ ἡ θερμοκρασία, καθωρίσθη διὰ τὴν σύγκρισιν νὰ λαμβάνεται 25°C. Τὸ δυναμικὸν τῶν ἡμιστοιχείων διὰ 25°C καὶ κανονικότητα διαλύματος 1 καλεῖται *κανονικὸν δυναμικὸν* καὶ ἔχει μίαν ὠρισμένην τιμὴν διὰ κάθε ἓνα σύστημα μετάλλου - διαλύματος ἢ ἀερίου - διαλύματος. Διὰ πᾶσαν ἄλλην συγκέντρωσιν ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ εὐρίσκεται διὰ τύπου τοῦ Nernst :

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log C, \quad (2)$$

ὅπου E τὸ δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου μετάλλου διαλύματος συγκεντρώσεως C, E_0 τὸ κανονικὸν δυναμικόν, n τὸ σθένος τοῦ μετάλλου (παράγρ. 1.6 παράδειγμα τοῦ ὑπολογισμοῦ τοῦ n καὶ τοῦ E).

Ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας εἶναι μικρὰ καὶ διὰ μικρὰς μεταβολὰς τῆς θεωρεῖται ἀμελητέα.

1.6 Ἡλεκτροδιακὴ σειρὰ τῶν στοιχείων.

Ἐὰν τὰ κανονικὰ δυναμικὰ τῶν μετάλλων καταταγοῦν κατὰ αὐξοῦσαν θετικὴν τιμὴν, τότε προκύπτει ἡ *ἠλεκτροδιακὴ σειρὰ τῶν μετάλλων* (Πίναξ 1).

Αἱ τιμαὶ τοῦ Πίνακος εἶναι σχετικαί, διότι βασίζονται εἰς τὸ κανονικὸν δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου ὕδρογόνου, τὸ ὅποιον καθωρίσθη συμβατικῶς ὡς ἴσον μὲ τὸ μηδέν (παράγρ. 1.7).

Μὲ ἀντιδράσεις ἀναλόγους πρὸς τὰς ἀντιδράσεις τῶν μετάλλων παράγουν τάσιν καὶ τὰ ἡμιστοιχεῖα ἀμετάλλων, π.χ. τὸ

Π Ι Ν Α Κ 1

Ήλεκτροδιακή σειρά τών μετάλλων

Στοιχείον	Ήλεκτροχημική (**) δρᾶσις	E_0 (*)
Λίθιον	Li/Li^+	— 3,0 Volt
Ήσβεστιον	Ca/Ca^{++}	— 2,95 »
Κάλιον	K/K^+	— 2,92 »
Νάτριον	Na/Na^+	— 2,71 »
Μαγνήσιον	Mg/Mg^{++}	— 2,4 »
Βηρύλλιον	Be/Be^{++}	— 1,7 »
Άργίλιον	$\text{Al}/\text{Al}^{+++}$	— 1,69 »
Μαγγάνιον	Mn/Mn^{++}	— 1,1 »
Ψευδάργυρος	Zn/Zn^{++}	— 0,76 »
Χρώμιον	$\text{Cr}/\text{Cr}^{+++}$	— 0,7 »
Χρώμιον	Cr/Cr^{++}	— 0,56 »
Σίδηρος	Fe/Fe^{++}	— 0,44 »
Κάδμιον	Cd/Cd^{++}	— 0,40 »
Κοβάλτιον	Co/Co^{++}	— 0,28 »
Νικέλιον	Ni/Ni^{++}	— 0,25 »
Κασσίτερος	Sn/Sn^{++}	— 0,14 »
Μόλυβδος	Pb/Pb^{++}	— 0,13 »
Ήδρογόνον	$\text{H}_2/2\text{H}^+$	0
Άντιμόνιον	$\text{Sb}/\text{Sb}^{+++}$	+ 0,20 »
Χαλκός	Cu/Cu^{++}	+ 0,35 »
Ήδράργυρος	Hg/Hg^+	+ 0,79 »
Άργυρος	Ag/Ag^+	+ 0,81 »
Χρυσός	Au/Au^+	+ 1,5 »
Λευκόχρυσος	Pt/Pt^{++}	+ 1,6 »

(*) Άπό μερικούς συγγραφείς χρησιμοποιείται ή αντίθετος σύμβασις, ήτοι τὰ άνω του ήδρογόνου στοιχεΐα θεωροῦνται με θετικόν δυναμικόν καΐ τὰ κάτω με άρνητικόν.

(**) Η παράστασις Mg/Mg^{++} σημαίνει ήλεκτρόδιον μαγνησίου έμβαπτισμένον εις διάλυμα περιέχον ίόντα μαγνησίου (ήτοι τὸ ήμιστοιχείον μαγνησίου), δηλαδή διάλυσιν μετάλλου Mg υπό έκπομπήν 2e (ήλεκτρόνια).

Τὸ δυναμικὸν τοῦ λιθίου ὡς πρὸ τὸ ἡμιστοιχεῖον τοῦ ὑδρογόνου εἶναι 3 V. Τὸ μεῖον τίθεται κατὰ σύμβασιν, διότι τὸ Li συνδυαζόμενον μὲ τὸ ὑδρογόνον ἀποτελεῖ τὸν ἀρνητικὸν πόλον τοῦ στοιχείου. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει μὲ τὸ Al, Zn κ.λπ. Ἀντιθέτως τὸ ἡμιστοιχεῖον χαλκοῦ συνδυαζόμενον μὲ τὸ ἡμιστοιχεῖον ὑδρογόνου ἀποτελεῖ τὸν θετικὸν πόλον τοῦ στοιχείου, τὸ ὅποιον ἔχει τάσιν 0,35 V.

στοιχεῖον $\text{Cl}_2/\text{Cl}/\text{J}/\text{J}_2$). Ἐὰν τὰ δυναμικὰ τούτων καταταγοῦν κατὰ αὐξουσαν θετικὴν τιμὴν προκύπτει ὁ Πίναξ 2.

Π Ι Ν Α Ξ 2

Ἡλεκτροδιακὴ σειρὰ τῶν ἀμετάλλων

ΣΤΟΙΧΕΪΟΝ	Ἡλεκτροχημικὴ δρᾶσις	E_0 (Volt)
Te	Te/Te^{--}	— 0,92
Se	Se/Se^{--}	— 0,78
S	S/S^{--}	— 0,51
J	$\text{J}_2/2\text{J}^{--}$	— 0,54
Br	$\text{Br}_2/2\text{Br}^{--}$	+ 1,07
Cl	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^{--}$	+ 1,36
F	$\text{F}_2/2\text{F}^{--}$	+ 2,85

Ἡμιστοιχεῖα δύνανται νὰ προκύψουν μέσω πάσης χημικῆς δράσεως, κατὰ τὴν ὁποίαν ἀνταλλάσσονται φορτία.

Ἐκ τοῦ Πίνακος 1 προκύπτουν τὰ ἑξῆς:

α) Ὅσον περισσότερον ἀρνητικὸν δυναμικὸν ἔχει ἓνα ἡμιστοιχεῖον, τόσον ἀγενέστερον εἶναι τὸ μέταλλον καὶ τόσον μεγαλύτεραν τάσιν σχηματισμοῦ ἐνώσεων ἐμφανίζει. Ἀ.χ. τὸ κάλιον εἶναι ἀγενέστερον τοῦ ψευδαργύρου καὶ διὰ τοῦτο ἀντιδρᾷ ἀκόμη καὶ μὲ τὸ ὕδωρ. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐκλύεται ὑδρογόνον καὶ ἐλευθερώνεται μέγα ποσὸν θερμότητος. Λόγω δὲ τῆς θερμότητος τὸ ὑδρογόνον ἀναφλέγεται καὶ καίεται. Ἀντιθέτως ὁ ψευδάργυρος δὲν ἀντιδρᾷ.

Τὰ ἀγενέστερα μέταλλα ἐκτοπίζουν ἀπὸ διαλύματα τὰ εὐγενέστερα. Οὕτω σίδηρος (π.χ. μία πρόκα) ἐμβαπτιζόμενος εἰς

διάλυμα θειικού χαλκού διαλύεται καί έκτοπίζει αντίστοιχον ποσόν χαλκού εκ του διαλύματος. Το ποσόν αυτό αποβάλλεται καί επικάθεται επί του χαλκού. Ούτω γίνεται επιχάλκωσις του σιδήρου. Η ηλεκτροχημική αυτή δράσις παρίσταται κατά δύο στάδια :



ολική δράσις : $\text{Fe} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{++} + \text{Cu}$.

Το e παριστᾷ ἓνα ηλεκτρόνιον.

Ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω συμπεραίνομεν ὅτι ὅλα γενικῶς τὰ μέταλλα, πού εὐρίσκονται εἰς τὸν Πίνακα 1 ἄνω τοῦ H_2/H^+ έκτοπίζουν τὰ H^+ ἐκ διαλυμάτων : διαλύονται δηλαδή εἰς τὰ ὀξέα, ἐνῶ συγχρόνως ἐκλύουν ὑδρογόνον. Τοῦτο δὲν συμβαίνει μὲ τὰ κάτω τοῦ H_2 μέταλλα.

Δυνάμεθα ἐπίσης νὰ ὑπολογίσωμεν ἀπὸ τὸν Πίνακα 1 τὸ δυναμικὸν ἑνὸς ἡμιστοιχείου, τὸ ὁποῖον συνίσταται ἀπὸ μέταλλον ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα ἰόντων τοῦ ἰδίου μετάλλου. Τὸ διάλυμα εἶναι δυνατόν νὰ ἔχη οἰανδήποτε συγκέντρωσιν.

Ἐστω π.χ. τὸ ἡμιστοιχεῖον ψευδαργύρου ἤτοι ψευδάργυρος ἐμβαπτισμένος εἰς διάλυμα ἰόντων ψευδαργύρου συγκεντρώσεως 0,1. Δι' ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου (2) ἔχομε :

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log C,$$

ὅπου $E_0 = -0,76$ (Πίναξ 1)

$n = 2$ (ἐκ τῆς δράσεως τοῦ ἡμιστοιχείου $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2\text{e}$,

διαπιστοῦται ὅτι λαμβάνουν μέρος 2 ηλεκτρόνια καί ἐπομένως τὸ σθένος εἶναι 2 :

$C = 0,1$, ὁπότε $\log C = -1$) καί τελικῶς

$$E = -0,76 + \frac{0,059}{2} \times (-1) = -0,7895 \text{ V.}$$

1.7 Γαλβανικά στοιχεία.

Γαλβανικά στοιχεία καλοῦνται αἱ διατάξεις, εἰς τὰς οποίας παράγεται συνεχὲς ηλεκτρικὸν ρεῦμα ἐκ χημικῶν (ἢ σπανιότερον) ἐκ φυσικῶν δράσεων.

Ἐφαρμοσμένη Ἡλεκτροχημεία.

Ἐνα γαλβανικὸν στοιχεῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα, π.χ. $\text{Zn}/\text{Zn}^{++} // \text{Cu}^{++}/\text{Cu}$.

Δηλαδή ἐδῶ ἔχομε δύο ἡλεκτρόδια, ἓνα ἀπὸ ψευδάργυρον ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα ἰόντων ψευδαργύρου (π.χ. χλωριούχου ψευδαργύρου) καὶ ἓνα ἀπὸ χαλκὸν ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα ἰόντων χαλκοῦ (π.χ. θειικοῦ χαλκοῦ). Τὰ δύο διαλύματα δὲν συγκοινωνοῦν, ἀλλὰ συνδέονται ἡλεκτρικῶς μέσω πορώδους διαφράγματος ἢ μὲ τὸν *ἡλεκτρολυτικὸν σύνδεσμον*. Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν τὰ δύο διαλύματα εὐρίσκονται εἰς χωριστὰ δοχεῖα. Εἰς τὸ κάθε διάλυμα εἶναι ἐμβαπτισμένον ἓνα σκέλος σωληνίσκου σχήματος Π. Ὁ σωληνίσκος εἶναι πλήρης μὲ διάλυμα χλωριούχου καλίου (KCl). Εἰς τὸ σύστημα αὐτὸ τῶν δύο ἡμιστοιχείων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν στοιχεῖον, ἀρνητικὸς πόλος εἶναι τὸ πλεόν ἡλεκτροαρνητικὸν μέταλλον, δηλαδή ὁ ψευδάργυρος καὶ θετικὸς πόλος εἶναι ὁ χαλκός. Ὁ ψευδάργυρος εἰς τὸν Πίνακα 1 εὐρίσκεται ἄνω τοῦ χαλκοῦ. Τοῦτο ἰσχύει δι' ὅλους τοὺς συνδυασμοὺς καὶ μεταξὺ τῶν δύο διδομένων Πινάκων. Εἰς τὸν ἀρνητικὸν πόλον ἔχομε διάλυσιν μετάλλου ψευδαργύρου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e$, ἐνῶ εἰς τὸν θετικὸν πόλον ἔχομεν ἀπόθεσιν χαλκοῦ ἐκ τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν: $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ ἢ τοῖς συνολικῶς: $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$.

Γενικῶς ὁ ἀρνητικὸς πόλος εἶναι πάντοτε τὸ πλεόν ἡλεκτροαρνητικὸν ἡμιστοιχεῖον καὶ κατὰ τὴν γραφικὴν παράστασιν ὁλοκλήρου τοῦ στοιχείου τίθεται ἀριστερά. Οὕτω π.χ. εἰς στοιχεῖον Mn/Mn^{++} ($E_0 = -1,1$) Te/Te^{--} ($E_0 = -0,92$) τὸ πλεόν ἡλεκτροαρνητικὸν εἶναι τὸ Mn, ἄρα θὰ εἶναι συγχρόνως καὶ ὁ ἀρνητικὸς πόλος. Τὸ στοιχεῖον γράφεται $\text{Mn}/\text{Mn}^{++} // \text{Te}^{--}/\text{Te}$. Πρὸς ὑπολογισμὸν τοῦ δυναμικοῦ τοῦ στοιχείου θεωροῦμε τὰ δυναμικὰ τῶν συμμετεχόντων ἡμιστοιχείων καὶ τὴν ὅλικήν δρᾶσιν. Διὰ τὸ ὡς ἄνω στοιχεῖον ψευδαργύρου, χαλκοῦ ἔχομε:

$$\text{Τάσις ἡμιστοιχείου Zn: } E_- = E_0^- + \frac{0,059}{n} \log C_-$$

(τὸ πλὴν σημαίνει ἀρνητικὸν πόλον).

$$\text{Τάσις ἡμιστοιχείου Cu: } E_+ = E_0^+ + \frac{0,059}{n} \log C_+$$

(τὸ σὺν σημαίνει θετικὸν πόλον).

Ἐὰν ἐκ τοῦ δυναμικοῦ τοῦ θετικοῦ πόλου ἀφαιρέσωμε τὸ δυναμικόν

τοῦ ἀρνητικοῦ πόλου, ἔχομε τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου ($E_{\text{στοιχ.}}$), δηλαδή :

$$\begin{aligned} E_{\text{στοιχ.}} &= E_+ - E_- = (E_{\text{o}^+} + \frac{0,059}{n} \log C_+) - (E_{\text{o}^-} + \frac{0,059}{n} \log C_-) = \\ &= E_{\text{o}^+} - E_{\text{o}^-} + \frac{0,059}{n} \log \frac{C_+}{C_-}, \end{aligned} \quad (3)$$

ὅπου E_{o^+} ἐκ τοῦ Πίνακος (1) $+ 0,35$ V κανονικὸν δυναμικὸν ἡμιστοιχείου Cu
 E_{o^-} ἐκ τοῦ Πίνακος (1) $- 0,76$ V κανονικὸν δυναμικὸν ἡμιστοιχείου Zn, ἄρα
 $E_{\text{o}^+} - E_{\text{o}^-} = 0,35 - (-0,76) = + 1,11$ V.

Ὁ ὅρος $\frac{0,059}{n} \log \frac{C_+}{C_-}$ μηδενίζεται, ἐὰν $C_+ = C_-$.

Ἐὰν εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός, τότε λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν εἰς τὸν ὑπολογισμόν.

Ἡ τιμὴ τοῦ n ἐδῶ εἶναι 2, διότι τὰ μέταλλα εἶναι δισθενῆ καὶ αἱ ἐπὶ μέρους δράσεις εἰς τοὺς πόλους εἶναι :



καὶ ἡ ὁλικὴ δρᾶσις :



Ἐὰν ἔχωμε στοιχεῖον ἀποτελούμενον ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα διαφορετικοῦ σθένους, π.χ.



καὶ εἶναι ἡ συγκέντρωσις $C_- = 0,1$ (Co^{++}) καὶ $C_+ = 1$ (Ag^+),

τότε ἡ συνολικὴ δρᾶσις προκύπτουσα ἐκ τῶν δύο μερικῶν :



εἶναι $\text{Co} + 2\text{Ag}^+ = \text{Co}^{++} + 2\text{Ag}$.

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ μὲν n τοῦ τύπου (3) εἶναι πάλιν 2, ὥς φαίνεται ἀπὸ τὰς ἐπὶ μέρους δράσεις, ἀλλὰ ἡ συγκέντρωσις C_+ εἰς τὸν τύπον (3) πρέπει νὰ ὑψωθῇ εἰς τὸ τετράγωνον, διότι εἰς τὴν ὁλικὴν δρᾶσιν ὁ Ag ἔχει τὸν συντελεστὴν 2. Καὶ τὸ ὁλικὸν δυναμικὸν τῶν στοιχείων βάσει καὶ τοῦ Πίνακος 1 εἶναι :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{o}^+} - E_{\text{o}^-} + \frac{0,059}{n} \log \frac{C_+^2}{C_-} \\ &= + 0,81 - (-0,28) + \frac{0,059}{2} \log \frac{1^2}{0,1} = 1,09 + \frac{0,059}{2} \\ &= 1,09 + 0,0295 = 1,1195 \text{ V.} \end{aligned}$$

1.8 Μέτρησις δυναμικῶν, κανονικὰ ἡμιστοιχεῖα, συσκευαί.

Τὴν τάσιν ἑνὸς στοιχείου δυνάμεθα νὰ τὴν μετρήσωμε καὶ

πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ συσκευαί, αἱ ὁποῖαι περιγράφονται κατωτέρω, δυνάμεθα ὅμως καὶ νὰ τὴν ὑπολογίσωμε. Διὰ τὸν ὑπολογισμόν χρησιμοποιοῦμε τὸν τύπον τοῦ Nernst (τύπος 2). Χρειαζονται ὅμως διὰ τὸν ὑπολογισμόν αὐτὸν τὰ κανονικὰ δυναμικὰ τῶν ἡμιστοιχείων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ στοιχείον. Αὐτὰ ἔπρεπε νὰ μετρηθοῦν καὶ ἐπομένως ἐχρησιμοποιήθησαν πάλιν αἱ εἰδικαὶ συσκευαί πρὸς μέτρησίν των. Τέλος πρέπει νὰ ἀναφερθῇ ὅτι, ὅταν ἔχωμε στοιχείον, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἡμιστοιχεία, ὅπου τὸ ἡλεκτρόδιον δὲν ἐμβαπτίζεται εἰς διάλυμα ἰόντων τοῦ αὐτοῦ μετάλλου (ὕγρου ἢ ἀερίου) ἀλλὰ ἄλλου μετάλλου (ὕγρου ἢ ἀερίου), τότε ὁ ὑπολογισμὸς τῆς τάσεως του δὲν δύναται νὰ γίνῃ μὲ τὸν τύπον τοῦ Nernst. Διότι ἐν γένει δὲν ὑπάρχουν τὰ κανονικὰ δυναμικὰ αὐτῶν τῶν ἡμιστοιχείων εἰς Πίνακας καὶ ἐπομένως ἀπαιτεῖται ἀπ' εὐθείας μέτρησις. Πρὸς τοῦτο κατεσκευάσθησαν καὶ χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ διατάξεις πρὸς μέτρησιν τῶν δυναμικῶν γενικῶς.

Διὰ νὰ μετρήσωμε τὸ δυναμικὸν ἑνὸς ἡμιστοιχείου, πρέπει νὰ τὸ συνδυάσωμε μὲ ἄλλο ἡμιστοιχείον γνωστοῦ δυναμικοῦ, διὰ νὰ ἀποτελέσῃ στοιχείον καὶ ἐκ τῆς εὐρεθείσης τάσεως τοῦ στοιχείου νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ἄγνωστος τάσις τοῦ ἡμιστοιχείου.

Ὡς ἡμιστοιχείον ἀναφορᾶς, δηλαδὴ ἡμιστοιχείον γνωστοῦ δυναμικοῦ, θὰ ἔπρεπε νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ ἤδη ἀναφερθὲν ἡμιστοιχείον ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον ἔχει δυναμικὸν 0 (κατὰ σύμβασιν). Ἐπειδὴ ὅμως τὸ ἡμιστοιχείον ὑδρογόνου πραγματοποιεῖται δυσκόλως πειραματικῶς, χρησιμοποιοῦνται ἄλλα ἡμιστοιχεῖα μὲ γνωστὴν τάσιν ὡς πρὸς ὑδρογόνον. Τὰ ἡμιστοιχεῖα αὐτὰ κατασκευάζονται εὐκόλως εἰς τὴν πράξιν καὶ διατηροῦν τὴν τάσιν των σταθεράν.

Ὡς ἡμιστοιχεῖα γνωστοῦ δυναμικοῦ, τὰ ὁποῖα καλοῦνται καὶ *κανονικὰ ἡμιστοιχεῖα*, χρησιμοποιοῦνται:

- α) Τὸ ἡμιστοιχείον τοῦ καλομέλανος.
- β) Τὸ ἡμιστοιχείον τοῦ ἀργύρου — χλωριούχου ἀργύρου.
- γ) Τὸ ἡμιστοιχείον τοῦ χαλκοῦ — θειικοῦ χαλκοῦ.

Αἱ τάσεις αὐτῶν ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα 3 καὶ εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὴν περιεκτικότητά των.

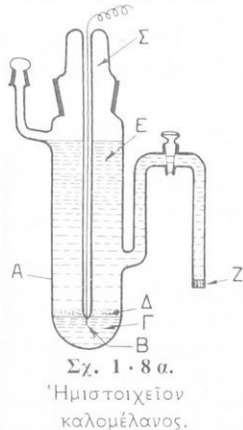
Π Ι Ν Α Ξ 3

Δυναμικὰ ἡμιστοιχείων καλομέλανος, Ag/AgCl (διὰ διαφόρους συγκεντρώσεις KCl) καὶ Cu/CuSO_4 ὡς πρὸς H_2

	E_o καλομ. (25°C)	$E_o \text{ Ag}/\text{AgCl}$	$E_o \text{ Cu}/\text{CuSO}_4$
KCl			
0,1 N	0,3338	0,2910	—
1 N	0,280	0,2373	—
Κεκορ.	0,2415	0,1979	—
ΚΕΚ. CuSO_4	—	—	0,318

α) *Ἡμιστοιχεῖον καλομέλανος.*

Ἀποτελεῖται ἀπὸ ὑάλινον δοχεῖον (Α) (σχ. 1·8α). Εἰς τὸν πυθμὲνα τοῦ δοχείου τοποθετεῖται μεταλλικὸς ὑδράργυρος Γ, ἐντὸς τοῦ ὁποίου βυθίζεται ὑάλινος σωλὴν Σ. Ὁ σωλὴν εἰς τὸ ἓνα ἄκρον του φέρει σύρμα πλατίνης Β, τὸ ὁποῖον εἶναι στερεωμένον διὰ τήξεως ἐπὶ τῆς ὑάλου (πόλος τοῦ ἡμιστοιχείου). Ἐπάνω ἀπὸ τὸν ὑδράργυρον τοποθετεῖται πᾶστα Δ ἐκ χλωριούχου ὑφιδραργύρου (Hg_2Cl_2) καὶ ὑδραργύρου καὶ τέλος ἔπάνω εἰς αὐτὴν διάλυμα Ε χλωριούχου καλίου (0,1 N, 1N ἢ κεκορεσμένον). Ὁ παράπλευρος σωλὴν, ὁ ὁποῖος φέρει εἰς τὸ ἄκρον πορώδη ὑάλον Ζ χρησιμεύει ὡς ἡλεκτρολυτικὸς σύνδεσμος διὰ τὴν σύνδεσιν μὲ ἄλλο στοιχεῖον.

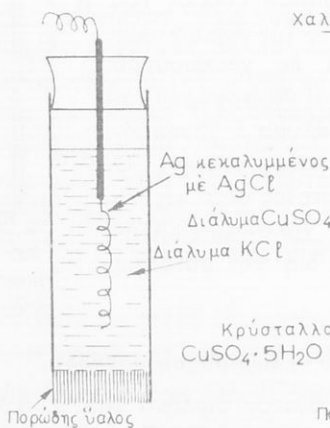
β) *Ἡμιστοιχεῖον ἀργύρου - χλωριούχου ἀργύρου.*

Ἀποτελεῖται ἀπὸ ὑάλινον σωλῆνα (σχ. 1·8β), ὁ ὁποῖος ἔχει πυθμὲνα ἀπὸ πορώδη ὑάλον. Ἐντὸς τοῦ σωλῆνος τίθεται 0,1 N, 1N ἢ κεκορεσμένον διάλυμα χλωριούχου καλίου. Εἰς τὸ ἄνω μέρος ὁ σωλὴν κλείεται ἀεροστεγῶς μὲ πῶμα, ἀπὸ τὸ ὁποῖον διέρχεται σπειροειδὲς σύρμα ἀργύρου. Τὸ σύρμα φέρει εἰς τὴν ἐπι-

φάνειαν του στρώμα χλωριούχου αργύρου. Η όλική επιφάνεια του σύρματος εντός του διαλύματος πρέπει να είναι $5-8 \text{ cm}^2$. Έπομένως διά σύρμα πάχους 1 mm απαιτείται μήκος περί τα 20 cm . Το στρώμα χλωριούχου αργύρου δημιουργείται εις την επιφάνειαν ως εξής: Το σύρμα του αργύρου, αφού περιελιχθή καταλλήλως, διά να λάβη μορφήν σπείρας, απολιπαίνεται και τίθεται ως άνοδος εντός διαλύματος $0,1 \text{ N HCl}$. Ως κάθοδος χρησιμοποιείται πλάτινα. Κατόπιν γίνεται ηλεκτρόλυσις με πυκνότητα ρεύματος $2,5 \text{ mA/dm}^2$ επί δύο ώρας τουλάχιστον. Μετά το πέρας τῆς ηλεκτρολύσεως ἐξάγεται τὸ σύρμα με στρώμα χλωριούχου αργύρου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας του, πλύνεται καὶ τοποθετεῖται εἰς τὸ πῶμα τοῦ ὑαλίνου δοχείου. Τὸ δοχεῖον εἶναι χρώματος καστανοῦ, διά να προστατεύεται ὁ χλωριούχος ἄργυρος, ὁ ὁποῖος παρουσία φωτὸς διασπᾶται.

γ) *Ἡμιστοιχεῖον χαλκοῦ - θεικοῦ χαλκοῦ.*

Τοῦτο ἀποτελεῖται ἐπίσης ἀπὸ ὑαλινὸν σωλῆνα ὁμοιον πρὸς τὸν προηγούμενον μετὰ πορώδους πυθμένος (σχ. 1·8γ).



Σχ. 1·8β.

Ἡμιστοιχεῖον Ag/AgCl .



Σχ. 1·8γ.

Ἡμιστοιχεῖον Cu/CuSO_4 .

Ἐπὶ τοῦ πυθμένος τοποθετοῦνται κρύσταλλοι θεικοῦ χαλκοῦ

($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) καὶ ἐπ' αὐτῶν κεκορεσμένον διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ. Εἰς τὸ διάλυμα βυθίζεται σύρμα χάλκινον.

Τὸ στοιχεῖον, ὡς γνωστὸν, ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ἡμιστοιχεῖον, τοῦ ὁποῖου θέλομε νὰ μετρήσωμε τὴν τάσιν, καὶ ἀπὸ τὸ ἡμιστοιχεῖον ἀναφορᾶς. Ὡς ἡμιστοιχεῖον ἀναφορᾶς λαμβάνεται ἓνα ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω τρία στοιχεῖα. Ἡ μέτρησις τῆς τάσεως τοῦ στοιχείου θὰ ἦτο δυνατόν νὰ γίνη ἀπ' εὐθείας μὲ κοινὸν βολτόμετρον. Ἐδῶ ὅμως, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Ἠλεκτροτεχνίας, ἀκόμη καὶ ἀπὸ ἓνα βολτόμετρον μεγάλης ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως διέρχεται ρεῦμα, τὸ ὁποῖον προκαλεῖ ἀλλοιώσεις εἰς τὴν σύστασιν τῶν ὑγρῶν τῶν ἡμιστοιχείων λόγῳ τῆς τελουμένης ἡλεκτρολύσεως. Ἡ ἀλλοίωσις τῆς συστάσεως ἐπιφέρει συνεχῇ μεταβολὴν τῆς τάσεως, ἡ ὁποία, ὡς δίδεται ἐκ τοῦ τύπου 3, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως. Ἐπίσης λόγῳ τῆς ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως τοῦ βολτομέτρου ἡ μετρομένη τάσις εἶναι ἡλαττωμένη κατὰ τὴν πτώσιν τάσεως. Ἡ πτώσις τάσεως δέ, ὡς γνωστὸν, εἶναι τὸ γινόμενον τοῦ διερχομένου ρεύματος ἐπὶ τὴν ἐσωτερικὴν ἀντίστασιν. Ὡς ἐκ τούτου, μὲ κοινὸν βολτόμετρον πρακτικῶς οὐδεμία μέτρησις δύναται νὰ ῥίνη.

Διὰ τοῦτο πρὸς ἀκριβῆ μέτρησιν χρησιμοποιεῖται κατοπτρικὸν γαλβανόμετρον, τὸ ὁποῖον συνδέεται μὲ μεγάλην ἐσωτερικὴν ἀντίστασιν ($10^6 \Omega$) ἢ μὲ στατικά βολτόμετρα, χωρὶς νὰ διέρχεται ρεῦμα. Εἰς τὴν πρᾶξιν ἡ μέτρησις γίνεται μὲ τὴν βοήθειαν ἡλεκτρονικοῦ βολτομέτρου (ἐσωτ. ἀντιστάσεως $10^{10} \Omega$) ἢ μὲ γέφυραν ἀντισταθμίσεως.

Κατὰ τὴν μέτρησιν διὰ γεφύρας ἀντισταθμίσεως, ἡ ὁποία καλεῖται καὶ μέθοδος Poggendorf, χρησιμοποιοῦμε τάσιν ἀντίθετον πρὸς ἐκείνην, τὴν ὁποίαν θέλομε νὰ μετρήσωμεν. Ἡ ἀντίθετος αὐτὴ τάσις ἔχει τὴν ἰδίαν τιμὴν μὲ τὴν τάσιν πρὸς μέτρησιν, ὥστε κατ' οὐσίαν ἡ μέτρησις γίνεται χωρὶς νὰ διέλθῃ ρεῦμα.

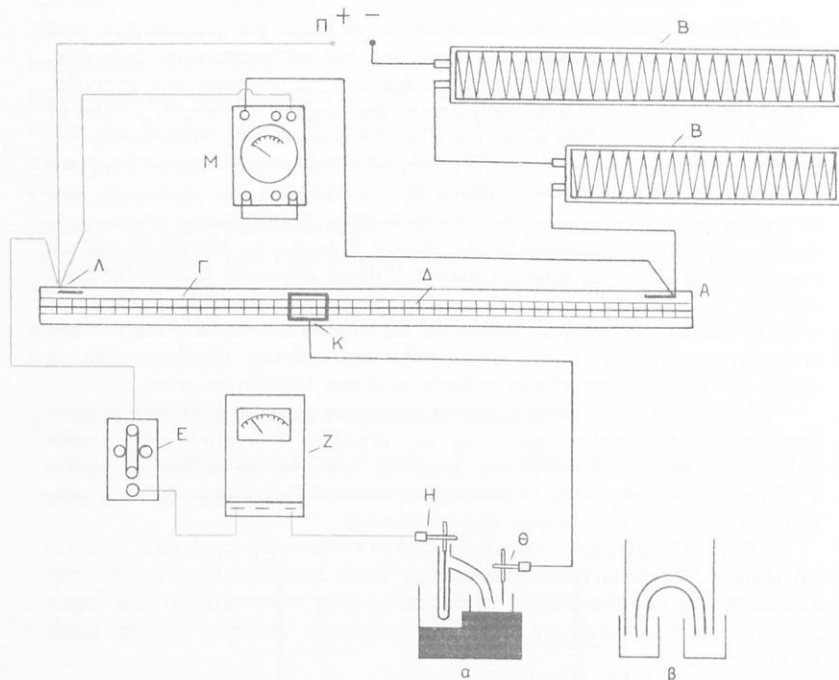
Ἡ πρὸς μέτρησιν διάταξις παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 1.8 δ.

Εἰς αὐτὴν πηγὴ Π σταθερᾶς τάσεως τροφοδοτεῖ τὰ ἄκρα γραμμικῆς ἀντιστάσεως Γ μέσω ρυθμιστικῶν ἀντιστάσεων Β. Ἡ ἀντίστασις Γ ἀποτελεῖται ἀπὸ λεπτὸν σύρμα χρωμονικελίνης ἢ ἱριδιούχου λευκοχρύσου. Τὸ σύρμα αὐτὸ ἔχει μῆκος ἑνὸς μέτρου καὶ εἶναι τεντωμένον ἐπὶ κανόνος, ὁ ὁποῖος διαιρεῖται εἰς ἑκατὸστά μὲ ὑποδιαίρέσεις χιλιοστών. Ἡ ἐφαρμοζομένη τάσις εἰς τὰ ἄκρα τῆς ἀντιστάσεως Γ μετρεῖται διὰ κοινοῦ βολτομέτρου (Μ).

Ὁ θετικὸς πόλος τῆς γραμμικῆς ἀντιστάσεως Γ συνδέεται μετὰ τοῦ θετικοῦ πόλου τοῦ πρὸς μέτρησιν στοιχείου μέσω διακόπτου Ε καὶ εὐαίσθητου μηδενικοῦ γαλβανομέτρου Ζ. Ὁ ἀρνητικὸς πόλος τοῦ πρὸς μέτρησιν στοιχείου συνδέεται μετὰ δρομέως Κ, ὁ ὁποῖος δύναται νὰ ὀλισθαίνῃ ἐπὶ τῆς γραμμικῆς ἀντιστάσεως καὶ ἀποτελεῖ κάθε φορὰν τὸν ἀρνητικὸν τῆς πόλον.

Διὰ μετακινήσεων τοῦ δρομέως Κ καὶ στιγμιαίων ἐπαφῶν τοῦ διακόπτου Ε, εὐρίσκεται ἡ θέσις τοῦ δρομέως, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἀπόκλισις τοῦ

γαλβανομέτρου εἶναι μηδενική. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ τάσις τοῦ πρὸς μέτρησης στοιχείου εἶναι ἴση μὲ τὴν πτώσιν τάσεως εἰς τὸ τμήμα ΛΚ τῆς



Σχ. 1 · 8 δ.

Διάταξις μετρήσεως τάσεως κατὰ Poggendorf. Δι' ἐρυθρῶν γραμμῶν παρίσταται τὸ κύκλωμα ἀπὸ τὸν θετικὸν πόλον μέχρι τὸ θετικὸν ἠλεκτρόδιον.

γραμμικῆς ἀντιστάσεως. Ἀλλ' ἡ πτώσις τάσεως εἰς τὴν ΛΚ (V_1) εἶναι ἴση μὲ :

$$V_1 = I \cdot R_1, \quad (4)$$

ὅπου I : ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς τὸ κύκλωμα,
καὶ R_1 : ἡ ἀντίστασις τοῦ μήκους ΛΚ τῆς γραμμικῆς ἀντιστάσεως.

Ἀφ' ἑτέρου ἡ τάσις V εἰς τὰ ἄκρα τῆς γραμμικῆς ἀντιστάσεως ΛΑ, ἡ ὁποία ἀναγινώσκεται εἰς τὸ βολτόμετρον, εἶναι :

$$V = I \cdot R, \quad (5)$$

ὅπου I ἡ διερχομένη ἔντασις ρεύματος καὶ R ἡ ὅλική γραμμική ἀντίστασις.

Ἐπομένως ἐκ τῶν (4) καὶ (5) διὰ διαιρέσεως κατὰ μέλη προκύπτει :

$$\frac{V_1}{V} = \frac{R_1}{R} \quad (6)$$

ἢ, ἐὰν ἀντὶ τῶν ἀντιστάσεων ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν τὰ μήκη εἰς ἑκατοστά, ἔχομε :

$$\frac{V_1}{V} = \frac{l_1}{100} \quad (7)$$

$$\text{ἢ } V_1 = \frac{l_1}{100} \cdot V, \quad (8)$$

ὅπου l_1 τὸ μήκος ΛΚ εἰς ἑκατοστά· ἐκ τῆς (8) ὑπολογίζεται ἡ ἀγνωστος τάσις.

Ἡ πλέον σύγχρονος πάντως χρησιμοποιουμένη μέθοδος μετρήσεως τῆς τάσεως εἶναι ἡ διὰ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ βολτομέτρου.

1.9 Μέτρησις τοῦ pH (Πε - χά).

pH εἶναι ὁ ἀρνητικὸς λογάριθμος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων ἐνὸς διαλύματος. Δηλαδή, ἐὰν εἶναι C ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδρογονιόντων εἰς ἓνα διάλυμα (γραμμοῖόντα ἀνὰ lit), τότε τὸ pH εἶναι : $\text{pH} = -\log C$.

Π.χ. εἰς ἓνα διάλυμα δεκατοκανονικοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδρογονιόντων εἶναι $C = 0,1$, καὶ ἐπομένως τὸ $\text{pH} = -\log 0,1 = -(-1) = 1$.

Ἡ γνῶσις τῆς τιμῆς τοῦ pH ἐνὸς διαλύματος ἐνδιαφέρει τὴν βιομηχανίαν καὶ τὴν ἱατρικὴν, δι' αὐτὸ ὑπάρχει μεγάλη ποικιλία συσκευῶν διὰ τὴν μέτρησίν του.

Διὰ τὴν ἠλεκτρομετρικὴν μέτρησιν τοῦ pH δημιουργοῦμε στοιχεῖον ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα. Τὸ ἓνα ἀπὸ αὐτὰ ἔχει σταθεράν τάσιν ἀνεξάρτητον τοῦ pH, ἐνῶ τοῦ δευτέρου ἡ τάσις ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον ἐμβαπτίζεται. Ἐπομένως κάθε μεταβολὴ τοῦ pH θὰ προκαλῇ ἀντίστοιχον μεταβολὴν τῆς τάσεως τοῦ στοιχείου.

Μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων, τῶν ὁποίων ἡ τάσις ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH, εἶναι :

- α) Τὸ ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου.
- β) Τὸ ἠλεκτρόδιον κινυδρόνης.
- γ) Τὸ ἠλεκτρόδιον ἀντιμονίου.

Τὰ ἠλεκτρόδια αὐτὰ πρακτικῶς εἶναι δύσχρηστα καὶ διὰ τοῦτο χρησιμοποιεῖται τὸ ἠλεκτρόδιον ὑάλου ἐν συνδυασμῷ μὲ ἠλεκτρόδιον καλομέλανος.

Τὸ ἡλεκτρόδιον ὑάλου ἀποτελεῖται ἀπὸ κύλινδρον, ὁ ὁποῖος καταλήγει εἰς ἄκρον σχήματος σφαιρικοῦ μὲ λεπτὰ τοιχώματα ἀπὸ εἰδικὴν ὕalon.

Ἐντὸς τοῦ σφαιρικοῦ ἄκρου ὑπάρχει δεκατοκανονικὸν διάλυμα ὕδροχλωρίου. Εἰς τὸ διάλυμα εἶναι ἐμβαπτισμένον σύρμα ἀργύρου, ἐπὶ τοῦ ὁποῖου ἔχει ἀποτεθεῇ χλωριοῦχος ἄργυρος.

Τὸ δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου τούτου δίδεται ἐκ τοῦ τύπου :

$$E = E_0 + 0,059 \text{ pH} \quad (9),$$

ὅπου E_0 εἶναι σταθερὰ τοῦ ἡλεκτροδίου καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μεγέθους τῆς σφαίρας καὶ τῶν πόρων αὐτῆς, καὶ pH εἶναι τὸ pH τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον ἐμβαπτίζεται τὸ ἡλεκτρόδιον.

Προκειμένου νὰ μετρηθῇ τὸ pH ἐνὸς διαλύματος ἐμβαπτίζονται τὰ δύο ἡλεκτρόδια (καλομέλανος καὶ ὑάλου) ἐντὸς τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος καὶ μετρεῖται ἡ τάσις του δι' ἡλεκτρονικοῦ βολτομέτρου. Ἀντὶ νὰ γίνεταί ὑπολογισμὸς τοῦ pH ἀπὸ τὴν μέτρησιν τῆς τάσεως [μέσω τοῦ τύπου (9)] ὑπάρχουν ἡλεκτρονικὰ βολτόμετρα ἀπ' εὐθείας βαθμολογημένα εἰς pH , τὰ ὁποῖα καλοῦνται *πεχάμετρα*. Εἰς αὐτά, ἀναγινώσκεται ἐπὶ τῆς κλίμακος, ἡ ὁποία φέρει ὑποδιαίρέσεις ἀπὸ 0 ἕως 14 δι' ὕδατικά διαλύματα,

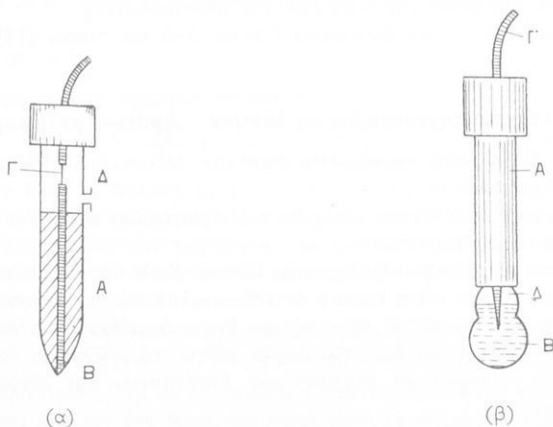


Σχ. 1·9 α.

Τύπος συγχρόνου ἡλεκτρονικοῦ πεχάμετρου.

ἡ τιμὴ τοῦ pH . Ἡ τιμὴ ἀφορᾷ πάντοτε εἰς διάλυμα θερμοκρασίας 25°C .

Εἰς τὸ σχῆμα 1·9 α διακρίνεται τύπος συγχρόνου ἠλεκτρονικοῦ πεχαμέτρου, καὶ εἰς τὸ σχῆμα 1·9 β τὰ ἠλεκτρόδια καλομέλανος καὶ ὑάλου, τὰ χρησιμοποιούμενα εἰδικῶς διὰ πεχάμετρα.



(γ)

Σχ. 1·9 β.

α) Ἐλεκτρόδιον καλομέλανος ἑνὸς pH-μέτρου. β) Ἐλεκτρόδιον ὑάλου pH-μέτρου. γ) Φωτογραφία ἠλεκτροδίων pH-μέτρου.

1·10 Φαινόμενα, τὰ ὅποια προκαλοῦνται ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρολύτου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Τὰ φαινόμενα αὐτὰ ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ὅλης πορείας τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ δύνανται νὰ προκαλέσουν :

- α) Μεταβολὴν τῆς ὁλικῆς συγκεντρώσεως.
- β) Ἐκλεκτικὴν μεταβολὴν συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων εἰς τὸν θετικὸν καὶ τὸν ἀρνητικὸν πόλον.
- γ) Ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ, ὀφειλομένην εἰς τὴν ἀντίστασιν τοῦ λουτροῦ (φαινόμενον Joule).

Κατωτέρω θὰ ἐξετάσωμε τὰς δύο πρώτας περιπτώσεις. Ἡ ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ δὲν θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἐδῶ.

1·11 Μεταβολὴ τῆς ὀλικῆς συγκεντρώσεως.

Ἡ μεταβολὴ αὐτὴ προκαλεῖται ἀπὸ τὴν διάσπασιν τῆς οὐσίας πρὸς τὰ συστατικά της κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡλεκτρολύσεως.

Τὸ ποσὸν τὸ ὁποῖον διασπᾶται δίδεται ἀπὸ τὸν τύπον (14) παράγρ. 1·20.

1·12 Ἐλάττωσις συγκεντρώσεως ἰόντων. Ἀριθμοὶ μεταφορᾶς.

Ἡ μεταβολὴ αὐτὴ προκαλεῖται ἀπὸ τὴν ὀδευσιν τῶν ἰόντων μὲ διαφορετικὴν ταχύτητα.

Ἡ ταχύτης τῶν ἰόντων (θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν) κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡλεκτρολύσεως ἐξαρτᾶται :

α) Ἀπὸ τὸ τελικὸν μέγεθος τῶν ἰόντων. Κάθε ἰὸν περιβάλλεται ἀπὸ μόρια ὕδατος καὶ ἀπὸ νέφος ἰόντων ἀντιθέτου φορτίου. Ἐπίσης ὅσον μικρότερον εἶναι τὸ ἰὸν, μὲ τόσον περισσότερα ἰόντα ἀντιθέτου φορτίου καὶ μόρια ὕδατος περιβάλλεται. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν τὰ μικρότερα ἰόντα ἀποτελοῦν τελικῶς συγκρότημα μεγαλυτέρων διαστάσεων καὶ ὀδεύουν μὲ μικροτέραν ταχύτητα.

β) Ἀπὸ τὸ ἰξῶδες τοῦ διαλύματος. Ὅσον πυκνότερον εἶναι τὸ διάλυμα, τόσον δυσχερὲς εἶναι ἡ κίνησις τῶν ἰόντων.

γ) Ἀπὸ τὴν ἔντασιν τοῦ ἡλεκτρικοῦ πεδίου.

Διὰ νὰ συγκριθοῦν αἱ ταχύτητες δύο ἰόντων εἰς διάλυμα, ὅπου γίνεται ἡλεκτρόλυσις, πρέπει νὰ ἐπικρατοῦν αἱ αὐταὶ συνθῆκαι.

Πρὸς τοῦτο εἰς τὸν ὑπολογισμόν τῆς ταχύτητος ἰόντων συμπεριλαμβάνεται καὶ ἡ πτώσις τάσεως ἀνὰ cm εἰς τὸ διάλυμα. Λέγομεν, ὅτι ἡ ταχύτης ἐνὸς ἰόντος ἰσοῦται μὲ τὴν μονάδα, ὅταν τὸ ἰὸν κινῆται ἐντὸς τοῦ διαλύματος, ὅπου ἡ πτώσις τάσεως εἶναι 1 V/cm, μὲ ταχύτητα 1 cm/sec.

Ἡ ταχύτης τῶν θετικῶν καὶ τῶν ἀρνητικῶν ἰόντων παρίσταται διὰ u_+ καὶ u_- ἀντιστοίχως, κυμαίνεται δὲ διὰ τὰ διάφορα ἰόντα μεταξὺ 1×10^{-4} cm/sec Volt καὶ 33×10^{-4} cm/sec Volt.

Ἐπειδὴ τὰ κατιόντα καὶ τὰ ἀνιόντα μέσα εἰς ἓνα διάλυμα ἔχουν διαφορετικὴν ταχύτητα, παρατηρεῖται κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν τοῦ διαλύματος δι' ἄδρανῶν (μὴ διαλυομένων) ἡλεκτροδίων ἀραίωσις εἰς τὴν γειτονίαν τῶν ἡλεκτροδίων, ἐνῶ ἡ συγκέντρωσις εἰς τὸ ἐνδιάμεσον διάστημα τῶν ἡλεκτροδίων παραμένει σταθερά. Οὕτω π.χ. εἰς διάλυμα θεικοῦ χαλκοῦ, τὸ ὁποῖον εἶναι ἐντόνως κυανοῦν, ἡ ἀραίωσις αὐτὴ γίνεται ἀντιληπτὴ διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ. Λόγω τῆς διαφορετικῆς ταχύτητος τῶν ἰόντων τὸ διερχόμενον ρεῦμα δὲν κατανέμεται ἐξ ἴσου εἰς τὰ κατιόντα καὶ τὰ ἀνιόντα. Οὕτως, ἐὰν εἶναι ταχύτερα τὰ ἀνιόντα, μεταφέρουν μεγαλύτερον ποσοστὸν ρεύματος ἀπὸ τὰ κατιόντα. Ἐστω ὅτι I εἶναι ἡ ὀλικὴ ἔντασις ρεύματος κατὰ τὴν

διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως, I_+ ἢ μεταφερομένη ἔντασις ἀπὸ τὰ κατιόντα καὶ I_- ἢ μεταφερομένη ἀπὸ τὰ ἀνιόντα. Τότε ὁ λόγος $\frac{I_+}{I_-}$ μᾶς δίδει τὸ ποσοστὸν τοῦ ρεύματος, ποὺ μεταφέρουν τὰ κατιόντα. Ὁ λόγος αὐτὸς ὀνομάζεται *ἀριθμὸς μεταφορᾶς τῶν κατιόντων* καὶ παρίσταται μὲ τὸ γράμμα μ_+ . Ἐπομένως $\mu_+ = \frac{I_+}{I_-}$. Ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τῶν ἀνιόντων θὰ εἶναι ἀντιστοίχως: $\mu_- = \frac{I_-}{I_+}$.

Ἐκ τῶν δύο τούτων σχέσεων προκύπτει:

$$\mu_+ + \mu_- = \frac{I_+}{I_-} + \frac{I_-}{I_+} = \frac{I_+ + I_-}{I_-} = \frac{I}{I_-} = 1,$$

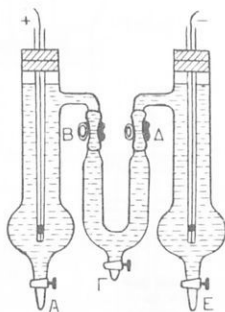
(διότι $I_+ + I_- = I$), δηλαδή $\mu_+ + \mu_- = 1$. Ἐπίσης αἱ ἀραιώσεις τοῦ καθοδικοῦ καὶ τοῦ ἀνοδικοῦ χώρου εἰς τὸ δοχεῖον τῆς ἠλεκτρολύσεως εἶναι καὶ αὗται ἀνάλογοι πρὸς τὴν ταχύτητα τῶν ἰόντων. Πρὸς αὐτὴν ἀνάλογον εἶναι, ὡς γνωστόν, τὸ ποσοστὸν τοῦ μεταφερομένου ρεύματος, δηλαδή οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς. Ἰσχύει ἔπομένως:

$$\frac{\mu_+}{\mu_-} = \frac{u^+}{u^-} = \frac{\text{ἐλάττωσις συγκεντρώσεως ἠλεκτρολύτου εἰς ἄνοδον}}{\text{ἐλάττωσις συγκεντρώσεως ἠλεκτρολύτου εἰς κάθοδον}}. \quad (10)$$

Ἡ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου καλεῖται *ἀραίωσις* καὶ εἶναι φανερόν ὅτι ὅσον ταχύτερα εἶναι τὰ κατιόντα, τόσοι περισσότερα θὰ φεύγουν εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου ἀπὸ τὴν ἄνοδον πρὸς τὴν κάθοδον. Ἐπίσης τόσοι μεγαλύτερα θὰ εἶναι καὶ ἡ ἀραίωσις τῆς ἄνοδου ἔναντι τῆς ἀραιώσεως τῆς καθόδου.

Προκειμένου νὰ μετρηθοῦν τὰ μ_+ καὶ τὰ μ_- χρησιμοποιεῖται κατάλληλον δοχεῖον, γνωστὸν ὡς δοχεῖον Hittorf (σχ. 1·12 α), ὅπου ὁ καθοδικός, ὁ μεσαῖος καὶ ὁ ἀνοδικὸς χώρος εἶναι σαφῶς διαχωρισμένοι.

Ἀφοῦ γίνη ἡ ἠλεκτρόλυσις ἐντὸς τοῦ δοχείου ἐπὶ ὠρισμένον χρονικὸν διάστημα, λαμβάνεται δείγμα διὰ τῶν στροφίγγων Α, Γ, Ε ἀπὸ κάθε ἓνα ἐκ τῶν τριῶν ἀνωτέρω χώρων καὶ δι' ἀπλῆς χημικῆς ἀναλύσεως ἐλέγχονται αἱ ἀραιώσεις εἰς τὴν ἄνοδον καὶ τὴν κάθοδον. Διὰ τοῦ ἐλέγχου διαπιστοῦται ὅτι ἡ συκέντρωσις εἰς τὸν μεσαῖον χώρον δὲν μετεβλήθη. Ἀπὸ τὰς τιμὰς τῆς ἀραιώσεως εἰς τὴν ἄνοδον-κάθοδον καὶ δι' ἔφαρ-



Σχ. 1·12 α.

Συσκευὴ μετρήσεως ἀριθμῶν μεταφορᾶς κατὰ Hittorf.

μογῆς τοῦ τύπου (10) εὐρίσκεται ὁ λόγος $\frac{\mu_+}{\mu_-}$, ὁ ὁποῖος ἐν συνδυασμῷ καὶ μὲ τὴν $\mu_+ + \mu_- = 1$ δίδει τὰς τιμὰς τῶν μ_+ καὶ μ_- .

1.13 Ἀγωγιμότης.

Ἡ ὠμικὴ ἀντίστασις ἑνὸς ἡλεκτρολύτου εἰς τὴν διέλευσιν τοῦ ρεύματος δίδεται, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀγωγοῦ πρώτου εἶδους, ἐκ τοῦ τύπου :

$$R = \frac{l}{q} \rho, \quad (11)$$

ὅπου l : ἡ ἀπόστασις τῶν ἡλεκτροδίων.

ρ : ἡ εἰδικὴ ἀντίστασις τοῦ διαλύματος ἴση μὲ τὴν ἀντίστασιν ἑνὸς κύβου διαλύματος πλευρᾶς 1 cm καὶ

q : ἡ διατομὴ τοῦ ἀγωγοῦ, ἐνταῦθα ἡ διατομὴ τοῦ διαλύματος τοῦ περιλαμβανομένου μεταξύ τῶν ἡλεκτροδίων, ἐὰν θεωρήσωμε τὸ διάλυμα ὡς ἀγωγόν. Ἡ ὡς ἄνω διατομὴ εἶναι κατὰ τὴν ἔννοιαν AA, BB (σχ. 1.13 α).

Πρέπει νὰ ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ διατομὴ τοῦ διαλύματος εἶναι συνήθως μεγαλυτέρα ἀπὸ τὴν πραγματικὴν ἐπιφάνειαν τῶν ἡλεκτροδίων. Αὐτὸ συμβαίνει, διότι αἱ δυναμικαὶ γραμμαὶ τοῦ ρεύματος (δηλαδή ἡ πορεία του

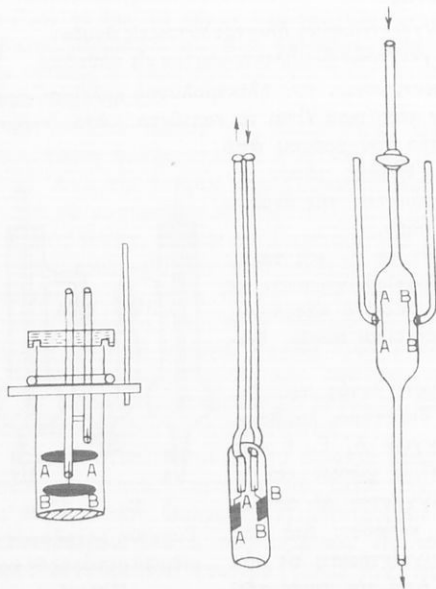
μέσα εἰς τὸ διάλυμα) δὲν εἶναι μόνον εὐθεῖαι (σχ. 1.13 β), ἀλλὰ καὶ παράπλευροι ἢ παραιοιτικοὶ (σχ. 1.13 γ), διότι τὸ περιβάλλον εἶναι ἀγώγιμον.

Διὰ νὰ ἀποφεύγωνται αἱ παράπλευροι δυναμικαὶ γραμμαὶ, μονοῦνται τὰ ἡλεκτρόδια ἐκ τῆς ὀπισθίας πλευρᾶς καὶ εἰς τὸ ἄνω τμήμα των καὶ οὕτω τὸ πεδίου τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος λαμβάνει τὴν μορφήν τοῦ σχήματος 1.13 δ.

Τὸ ἀντίστροφον τῆς ἀντιστάσεως ἑνὸς ἡλεκτρολύτου $\left(\frac{1}{R}\right)$ καλεῖται ἀγωγιμότης αὐτοῦ, παρίσταται δὲ διὰ τοῦ L καὶ ἐκφράζεται εἰς Ohm^{-1} ἢ Siemens. Ἐπομένως :

$$L = \frac{1}{R} = \frac{q}{\rho l} = \frac{q}{l} u \quad (11\alpha),$$

ὅπου τὸ $u = \frac{1}{\rho}$ εἶναι τὸ ἀν-



Σχ. 1.13 α.

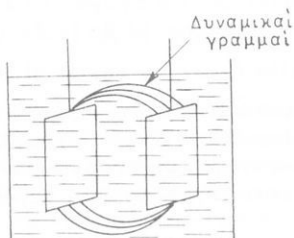
Δοχεῖα χρησιμοποιούμενα πρὸς τοποθέτησιν διαλύματος (ἢ ὑγροῦ) διὰ μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητός του.

τίστροφον τῆς εἰδικῆς ἀντιστάσεως, δηλαδή σταθερά τοῦ διαλύματος καὶ καλεῖται *εἰδικὴ ἀγωγιμότης* αὐτοῦ. Ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης ἐξαρτᾶται ὡς καὶ



Σχ. 1-13 β.

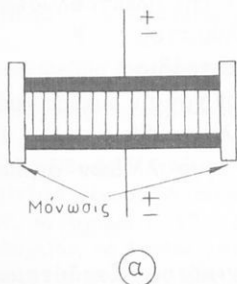
Εὐθύγραμμος πορεία τοῦ ρεύματος ἐντὸς τοῦ διαλύματος.



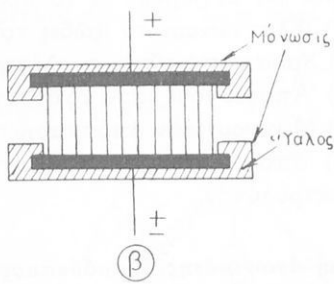
Σχ. 1-13 γ.

Παράπλευροι δυναμικαὶ γραμμαὶ.

ἡ εἰδικὴ ἀντίστασις ἀπὸ τὴν οὐσίαν, τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος.



α



β

Σχ. 1-13 δ.

Μόνωσις τῶν ἡλεκτροδίων πρὸς ἀποφυγὴν παραπλευρῶν δυναμικῶν γραμμῶν.

α) Μόνωσις εἰς τὸ ἄνω τμήμα τῶν ἡλεκτροδίων.

β) Μόνωσις ἐκ τῆς ὀπίσθιας πλευρᾶς καὶ ἐν μέρει εἰς τὸ ἄνω μέρος αὐτῶν.

Ὅπως γνωρίζομεν ἀπὸ τὸν νόμον τοῦ Ohm : $I = \frac{V}{R}$. Τὸ $\frac{1}{R}$, ὡς γνωστόν, εἶναι ἡ ἀγωγιμότης L , ἄρα ἀντικαθιστῶντες ἔχομε :

$$I = V \cdot L. \quad (11 \beta)$$

Ἐκ τοῦ τύπου (11 β) συμπεραίνομεν ὅτι διὰ νὰ διέλθῃ ἀπὸ ἑνα ἀγωγὸν μία ὥρισμένη ἔντασις ρεύματος ἀπαιτεῖται τόσον μικροτέρα τάσις (V), ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ ἀγωγιμότης αὐτοῦ (τύπος 11 β).

Κατὰ τὰς βιομηχανικὰς ἐφαρμογὰς, ὅπου ἀπαιτεῖται μικρὰ τάσις εἰς

τό δοχείον ήλεκτρολύσεως, τό διάλυμα πρέπει νά ἔχη μεγάλην ἀγωγιμότητα. Ἐπίσης γνωρίζομεν ἀπό τήν Φυσικήν ὅτι τό ρεύμα, τό ὅποῖον διέρχεται ἀπό ἕνα ἀγωγόν, ὑφίσταται ἀπώλειαν ὑπό μορφήν θερμότητος, ἡ ὁποία ἰσοῦται μέ $R \cdot I^2$, ὅπου I ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος καί R ἡ ἀντίστασις·

ἀλλά $R = \frac{1}{L}$, δηλαδή αἱ ἀπώλειαι A , εἶναι $A = \frac{I^2}{L}$. Ἄρα ὅσον μεγα-

λυτέρα εἶναι ἡ ἀγωγιμότης, τόσον μικρότεροι θά εἶναι αἱ ἀπώλειαι. Ἐπομένως διὰ νά ἔχωμεν : α) μικράν τάσιν ἀνά δοχείον ήλεκτρολύσεως καί β) τήν μικροτέραν δυνατὴν ἀπώλειαν ρεύματος, πρέπει ἡ ἀγωγιμότης τοῦ ήλεκτρολυτικοῦ ὑγροῦ νά εἶναι μεγάλη.

Διὰ νά ἐπιτύχωμε μεγάλην ἀγωγιμότητα :

α) Αὐξάνομε τήν θερμοκρασίαν τοῦ ήλεκτρολύτου.

β) Μεταβάλλομε τήν συγκέντρωσιν.

γ) Προσθέτομεν εἰς τόν ήλεκτρολύτην οὐσίας μέ ηὔξημένην κινητικότητα ἰόντων (ὀξέα, βάσεις ἢ ἅλατα καλῶς διϊστάμενα), αἱ ὁποῖαι δέν ἀντιδροῦν μέ τὰ προϊόντα τῆς ήλεκτρολύσεως.

δ) Ἐλαττώνομε τό ἰσῶδες τοῦ διαλύματος.

ε) Χρησιμοποιοῦμε μεγαλύτερα ήλεκτρόδια.

στ) Ἀποφεύγομε κατὰ τό δυνατόν τήν χρήσιν διαφραγμάτων.

ζ) Μειώνομε τήν ἀπόστασιν τῶν ήλεκτροδίων καί

η) ἀποφεύγομε τόν σχηματισμόν φυσαλλίδων ἀερίων εἰς τόν ήλεκτρολύτην.

Μοριακή ἀγωγιμότης. Ἴσοδύναμος ἀγωγιμότης. Ἴσοδύναμος εἰς ἄπειρον ἀραίωσις ἀγωγιμότητος.

Ἐάν ἡ εἰδική ἀγωγιμότης u πολλαπλασιασθῇ ἐπὶ 1000 καί τό γινόμενον διαιρεθῇ διὰ τῆς συγκεντρώσεως (C) εἰς γραμμομόρια ἀνά λίτρον, τότε λαμβάνεται ἡ «μοριακή ἀγωγιμότης» (Λ_m) :

$$\Lambda_m = \frac{1000 u}{C}.$$

Ἐάν ἀντὶ τῆς συγκεντρώσεως ληφθῇ ἡ ἰσοδύναμος συγκέντρωσις, δηλαδή τὰ γραμμοῖσοδύναμα ἀνά λίτρον, τότε προκύπτει ἡ «ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης» (Λ_c) :

$$\Lambda_c = \frac{1000 \cdot u}{C \cdot n},$$

ὅπου n τό σθένος, C ἡ συγκέντρωσις εἰς γραμμομόρια ἀνά λίτρον. Τέλος ἡ ἀγωγιμότης εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν Λ_∞ εἶναι ἡ ἀγωγιμότης τοῦ διαλύμα-

τος, ὅταν ἡ συγκέντρωσίς του τείνη εἰς τὸ μηδέν. Ἡ ἀγωγιμότης αὐτὴ ἔχει ὠρισμένην τιμὴν διὰ κάθε ὑγρὸν καὶ παρέχεται εἰς εἰδικούς πίνακας.

Μέτρησις ἀγωγιμότητος. Ἐφαρμογαί. Διαλυτότης δυσδιαλύτων ἀλάτων.

Εἰς τὴν πράξιν διὰ νὰ μετρήσωμε τὴν ἀγωγιμότητα ἐνὸς διαλύματος, πρέπει νὰ μετρήσωμε τὴν εἰδικὴν ἀντίστασιν αὐτοῦ. Πρὸς τοῦτο τίθενται μέσα εἰς ἕνα δοχεῖον δύο ἠλεκτρόδια, τὰ ὁποῖα ἐκ κατασκευῆς ἔχουν σταθερὰν ἀπόστασιν μεταξύ των (σχ. 1.13 α). Ἐπειδὴ ὁ καθορισμὸς τῶν γεωμετρικῶν στοιχείων τῶν ἠλεκτροδίων, δηλαδὴ τῆς ἐπιφανείας των καὶ τῆς ἀποστάσεώς των, εἶναι δύσκολος, διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος μετρεῖται προηγουμένως ἐντὸς τοῦ ἰδίου δοχείου ἡ ἀντίστασις οὐσίας με γνωστὴν εἰδικὴν ἀγωγιμότητα (π.χ KCl, Πίναξ 4).

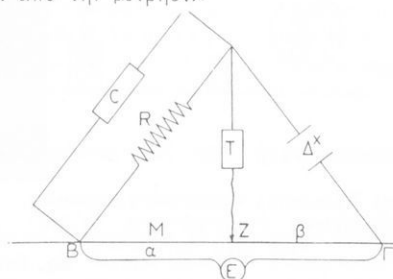
Ἀπὸ τὸν τύπον τῆς ἀγωγιμότητος (11α) διαπιστοῦται ὅτι :

$$u = \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{R}$$

Ἐὰν μετρηθῇ ἡ R καὶ εἶναι γνωστὴ ἡ u, τότε ἐκ τοῦ Πίνακος 4 ὑπολογίζεται τὸ $\frac{l}{q} = K$ σταθερὰ (γεωμετρικὰ στοιχεῖα). Ὄταν τώρα θέλωμε νὰ μετρήσωμε μία ἄγνωστον ἀγωγιμότητα, αὐτὴ εἶναι $u = K \cdot \frac{1}{R'}$, ὅπου R' ἡ ἀντίστασις, ἡ ὁποία προκύπτει ἀπὸ τὴν μέτρησιν.

Ἡ μέτρησις αὐτὴ διεξάγεται τῇ βοήθειᾳ εἰδικῆς διατάξεως, ἡ ὁποία καλεῖται γέφυρα Wheatstone.

Εἰς τὸ σχῆμα 1.13 ε, Δ εἶναι τὸ δοχεῖον, τὸ ὁποῖον περιέχει τὸ πρὸς μέτρησιν διάλυμα ἀντιστάσεως X, C ὁ πυκνωτής, R ἡ γνωστὴ ἀντίστασις, E τὰ ἀκουστικά (διὰ τὴν παρακολούθησιν τῶν μεταβολῶν τῆς ἐντάσεως τοῦ παραγομένου ἤχου) καὶ T ἡ τάσις τροφοδοτήσεως με διακοπτόμενον ρεῦμα πρὸς ἀποφυγὴν ἠλεκτρολύσεως, διὰ νὰ μὴ ἀλλοιώνεται ἡ σύστασις τοῦ πρὸς ἐξέτασιν διαλύματος. Εἶναι δυνατόν ἐπίσης νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος ἐναλλασσόμενον ρεῦμα ὑψηλῆς συχνότητος. Διὰ νὰ ἐκτελέσωμε τὴν μέτρησιν, μετακινούμε τὸν δρομέα Z κατὰ μῆκος τῆς ΒΓ, μέχρις ὅτου ἡ ἐντάσις τοῦ ἤχου εἰς τὰ ἀκουστικά Ε κατέλθῃ εἰς τὸ ἐλάχιστον. Διὰ



Σχ. 1.13 ε.

Συνδεσμολογία γεφύρας Wheatstone διὰ τὴν μέτρησιν ἀγνώστου ἀντιστάσεως.

τὴν θέσιν αὐτὴν τοῦ δρομέως ἰσχύει $\frac{R}{\alpha} = \frac{X}{\beta}$ καὶ ἐπομένως ἡ ἀγνωστος ἀντίστασις X εἶναι :

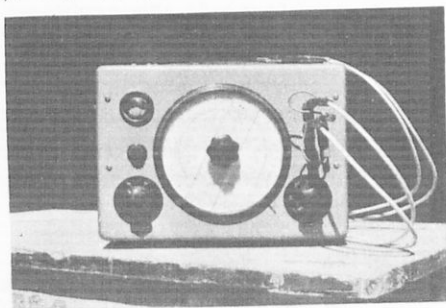
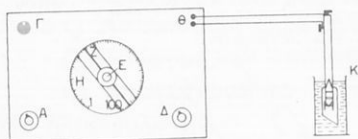
$$X = \beta \frac{R}{\alpha}. \quad (12)$$

Π Ι Ν Α Ξ 4

Εἰδικαὶ ἀγωγιμότητες KCl , H_2SO_4 εἰς διαφόρους θερμοκρασίας

Θερμοκρασία	Θετικὸν ὄξύ πυκν. 1,223	1 N KCl (74,59 g/lit)	N/10 KCl (7,459 g lit)
18°	0,7398	0,09822	0,01119
20°	0,7645	0,10207	0,01167
25°	0,8257	0,11180	0,01288

Ἀντὶ ἀκουστικῶν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰδικὴ συσκευή μετρητικὸν ὀφθαλμὸν (σχ. 1·13 στ). Ἡ μέτρησις τότε γίνεται ὡς ἐξῆς : με-



α) Σχηματικὴ παράστασις συσκευῆς μετρήσεως ἀγωγιμότητος δι' ἡλεκτρονικοῦ ὀφθαλμοῦ.

β) Φωτογραφία τῆς ἀνωτέρω συσκευῆς.

Σχ. 1·13 στ.

τακινούμε τὸ κομβίον Ε δεξιὰ - ἀριστερά, μέχρις ὅτου εὑρεθῇ ἡ θέσις, διὰ τὴν ὁποίαν τὰ κινούμενα πράσινα φωτεινὰ τμήματα τοῦ ἡλεκτρονικοῦ ὀφθαλμοῦ Γ ἀπομακρυνθοῦν εἰς τὴν μεγαλυτέραν ἀπόστασιν μεταξύ των.

Καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις (γεφύρας Wheatstone - συσκευῆς δι' ἡλεκτρονικοῦ ὀφθαλμοῦ) ἡ τιμὴ τῆς ἀντιστάσεως X ἀναγινώσκεται ἀπ' εὐθείας ἐπὶ ἡριθμημένης κλίμακος (HZ) (σχ. 1·13 στ), χωρὶς νὰ μεσολαβῇ ὁ τύπος (12).

Μὲ τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος ἐνὸς διαλύματος εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ καὶ ἡ διαλυτότης (δηλαδή τὸ ποσὸν μιᾶς οὐσίας εἰς γραμμάρια,

τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς ἑκατὸν γραμμάρια διαλύματος εἰς 25°C) δυσδιαλύτων ἀλάτων. *Δυσδιάλυτα* ὀνομαζονται τὰ ἅλατα, τὰ ὁποῖα διαλύονται εἰς ἴχνη ἐντὸς τοῦ ὕδατος καὶ διὰ χημικῆς ἀναλύσεως εἶναι δύσκολον, ἂν ὅχι ἀδύνατον, νὰ προσδιορισθοῦν.

Διὰ δυσδιάλυτα ἅλατα ἰσχύει ὁ τύπος :

$$\Lambda c \approx \Lambda \infty = u \cdot V.$$

Εἰς τὸν τύπον αὐτὸν V εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ ὕδατος, εἰς τὸν ὁποῖον εἶναι διαλυμένος ἓνα γραμμοῖσοδύναμον τῆς οὐσίας εἰς κυβικὰ ἑκατοστά.

Τὸ $\Lambda \infty$ εὐρίσκεται εἰς εἰδικούς Πίνακας (διὰ τὸν χλωριοῦχον ἄργυρον λ.χ. εἰς τοὺς 25°C, $\Lambda \infty = 138,26$) καὶ

u εἶναι ἡ μετρομένη εἰδικὴ ἀγωγιμότης· διὰ τὸ παράδειγμα τοῦ χλωριοῦχου ἀργύρου (AgCl) αὕτη ἰσοῦται πρὸς $1,802 \times 10^{-6}$,

$$\text{ὁπότε προκύπτει } V = \frac{\Lambda \infty}{u} = \frac{138,26}{1,802 \times 10^{-6}} \text{ cm}^3.$$

Ἐδῶ ὅμως δὲν μᾶς ἐνδιαφέρει ὁ ὄγκος, εἰς τὸν ὁποῖον εἶναι διαλυμένος 1 γραμμοῖσοδύναμον τῆς οὐσίας, ἀλλὰ πόσα γραμμοῖσοδύναμα εἶναι διαλυμένα εἰς ἓνα λίτρον ἢ 1000 cm^3 , διὰ νὰ ἔχωμε τὴν συγκέντρωσιν. Ἐφ' ὅσον εἰς ὄγκον V ἔχωμεν 1 γραμμοῖσοδύναμον, εἰς ὄγκον 1000 θὰ ἔχωμεν :

$$\frac{1000}{V}, \text{ δηλαδή } \frac{1000 \times 1,802 \times 10^{-6}}{138,25} = 1,303 \times 10^{-5}$$

Γραμμοῖσοδύναμα εἰς τὸ λίτρον. Οὕτως ὑπολογίζομε τὴν ζητούμενην διαλυτότητα τοῦ AgCl .

Μὲ τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος καθορίζεται π.χ. καὶ ἡ καθαρότης τοῦ ὕδατος, διὰ τοῦ ὁποῖου τροφοδοτοῦνται οἱ λέβητες εἰς τὰς βιομηχανικὰς ἐγκαταστάσεις ἢ εἰς τὰ μηχανοστάσια τῶν πλοίων. Μὲ τὴν αὐτὴν μέτρησιν παρακολουθεῖται καὶ ἡ πορεῖα τῆς ἀφαλατώσεως τοῦ θαλασσίου ὕδατος.

1.14 Φαινόμενα, τὰ ὁποῖα προκαλοῦνται ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν.

Ὅταν τὰ ἠλεκτρόδια συνδεθοῦν μὲ τὴν πηγὴν, τὸ ἀρνητικὸν (κάθοδος) ἔχει περίσσειμα ἠλεκτρονίων, ἐνῶ τὸ θετικὸν (ἀνοδος) ἔλλειψιν. Δι' αὐτὸ εὐκόλως τὸ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον ἀποβάλλει ἠλεκτρόνια, ἐνῶ τὸ θετικὸν προσλαμβάνει.

Οὕτω τὰ κατιόντα, ποὺ ὀδεύουν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν εἰς τὸν ἀρνητικὸν πόλον, προσλαμβάνουν ἠλεκτρόνια καὶ ἀποφορτίζονται. Τὰ ἀποφορτιζόμενα κατιόντα εἶναι δυνατόν : α) Na ἀποτίθενται π.χ. $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ (μέταλλον), ἀντὶ τοῦ e ($= 1$ ἠλεκτρόνιον) χρησιμοποιεῖται ἐπίσης τὸ σύμβολον Θ . β) Na ἀντιδρῶν μὲ τὸ ὑλικὸν τῆς καθόδου, ὅπως π.χ. συμβαίνει, ὅταν ἡ κάθοδος γίνεται ἀπὸ ὑδράργυρον, ὁπότε σχηματίζεται ἀμάλγαμα. γ) Na ἀντιδρῶν χημικῶς μὲ τὸν ἠλεκτρολύτην ἢ μὲ τὸ περιβάλλον.



Τὰ ἀνιόντα, ποὺ ὀδεύουν εἰς τὸν θετικὸν πόλον, ἀποδίδουν ἀντιστοιχῶς ἠλεκτρόνια καὶ ἀποφορτίζονται. Τὰ ἀποφορτιζόμενα ἀνιόντα εἶναι δυνατὸν : α) Νὰ συνεννοῦνται εἰς μόρια καὶ νὰ λαμβάνωνται ὑπὸ τὴν στοιχειακὴν των μορφήν. π.χ. διὰ τὰ χλωρίοντα :



καὶ $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ (μόριον ἀερίου χλωρίου, τὸ ὁποῖον ἐκλύεται ἐκ τῆς ἀνόδου). β) Νὰ ἀντιδρῶν μὲ τὸ ὑλικὸν τῆς ἀνόδου, ὅπως π.χ. ὅταν ἡ ἀνοδος εἶναι ἐκ μολύβδου, ὁπότε : $\text{SO}_4^{--} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb SO}_4 + 2e$.

Σχηματίζεται δηλαδὴ ἐδῶ ἀδιάλυτος θεικὸς μόλυβδος ἐπὶ τῆς ἀνόδου, ἐνῶ ὅταν ἡ ἀνοδος εἶναι ἀπὸ χαλκόν :



σχηματίζεται θεικὸς χαλκός, ὁ ὁποῖος εἶναι διαλυτὸς εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην, δηλαδὴ διαλύεται χαλκός ἐκ τοῦ ἠλεκτροδίου εἰς τὸ διάλυμα. γ) Νὰ ἀντιδρῶν μὲ τὸν ἠλεκτρολύτην, π.χ. :



1 · 15 Παθητικότητα.

Ἐὰν ἐμβαπτίσωμεν ἓνα τεμάχιον σιδήρου εἰς διάλυμα πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, θὰ παρατηρήσωμεν ὅτι, παρὰ τοὺς κανόνας, δὲν προσβάλλεται ἀπὸ τὸ ὀξύ. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ καλεῖται *παθητικότης*. Ὁ σίδηρος παραμένει παθητικὸς καὶ ἐὰν τὸν ἐξαγάγωμεν ἀπὸ τὸ διάλυμα καὶ τὸν πλύνωμε.

Τὸ φαινόμενον αὐτὸ τῆς παθητικότητος ἐμφανίζεται συνήθως καὶ εἰς ἄλλα μέταλλα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὡς ἀνοδοὶ κατὰ τὰς ἠλεκτρολύσεις, ὅταν ὑπάρχῃ ἔκλυσις ὀξυγόνου εἰς τὴν ἀνοδον. Οὕτω μεταλλικαὶ ἀνοδοί, ὅταν παύουν λόγῳ τῆς παθητικότητος νὰ διαλύωνται. Γενικῶς κατὰ τὴν παθητικότητα ἡ σχηματίζεται ἐπὶ τοῦ μετάλλου ἓνα συμπαγὲς ὀξειδίου, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τὴν περαιτέρω προσβολὴν τούτου (αὐτὸ ἰσχύει εἰς τὴν περίπτωσιν νικελίου, σιδήρου, ἀλουμινίου), ἢ ροφεῖται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου ἓνα στρώμα ὀξυγόνου τόσον ἰσχυρῶς, ὥστε ἐμποδίζεται ἡ περαιτέρω προσβολὴ τοῦ μετάλλου (περίπτωσης χρωμίου). Ἡ παθητικότης δὲν εἶναι μόνιμος κατάστασις, ἀλλὰ μετὰ ἀπὸ κατάλληλον ἐπεξεργασίαν δύναται νὰ ἀρθῇ καὶ τὸ μέταλλον νὰ ἐπανέλθῃ εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Ὁ σίδηρος π.χ. παύει νὰ εἶναι παθητικὸς διὰ θερμάνσεως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, ἄλλα μέταλλα διὰ μηχανικῆς τριβῆς ἢ χημικῆς κατεργασίας καὶ τέλος δι' ἠλεκτροχημικῆς κατεργασίας. Κατ' αὐτὴν ἡ ἀνοδος, ἡ ὁποία ἐμφανίζει παθητικότητα, τίθεται εἰς μίαν ἠλεκτρόλυσιν ὡς κάθοδος. Ἐκτὸς τοῦ σιδήρου ἡ παθητικότης ἐμφανίζεται ἐντόνως εἰς τὸ νικέλιον, τὸ κοβάλτιον καὶ τὸ χρῶμιον. Διὰ κάθε μέταλλον αἱ συνθηκαὶ ἐμφανίσεως παθητικότητος εἶναι διαφορετικά.

Οὕτω π.χ. ἡ παθητικότης τῶν μετάλλων διευκολύνεται δι' αὐξήσεως τοῦ pH ἢ διὰ τῆς παρουσίας ἀνιόντων ὀξυγονικῶν ὀξέων (π.χ. NO_3^- , ClO_4^-

κ.λπ.), Ἐλογονιόντα ἢ ἀναγωγικαὶ οὐσίαι ἐμποδίζουν τὴν παθητικότητα.

1·16 Πόλωσης - Ὑπέρτασις.

Τὸ φαινόμενον, κατὰ τὸ ὅποιον τὰ ἠλεκτρόδια ἐνὸς ἠλεκτρολυτικοῦ κελλίου εἶναι ἢ γίνονται πόλοι γαλβανικοῦ στοιχείου, καλεῖται *πόλωση* τῶν ἠλεκτροδίων. Οὕτω π.χ. εἰς ἓνα ἠλεκτρολυτικὸν κελλίον, προτοῦ ἀρχίσῃ ἡ ἠλεκτρόλυσις εἶναι δυνατόν τὰ ἠλεκτρόδια νὰ εἶναι καὶ πόλοι γαλβανικοῦ στοιχείου (παράγρ. 6·1). Ἐὰν δὲν εἶναι πόλοι γαλβανικοῦ στοιχείου (ὅμοια ἠλεκτρόδια), εἶναι δυνατόν νὰ καταστοῦν μετὰ τὴν ἑναρξιν τῆς ἠλεκτρολύσεως ὡς ἑξῆς : κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν π.χ. ὕδατος ὀξυνισθέντος μετὰ θεικῶν ὀξύ διὰ χρησιμοποίησεως ἠλεκτροδίων ἀπὸ πλάτινα παράγονται εἰς τὴν κάθοδον ὕδρογόνον καὶ εἰς τὴν ἀνοδον ὀξυγόνον. Ἐνα λεπτόν στρῶμα τῶν δύο ἀερίων ροφεῖται ἀπὸ τὰ ἠλεκτρόδια καὶ οὕτω γίνεται ἀμέσως τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον ὕδρογόνου-ὀξυγόνου ($H_2/H^+/O^-/O_2$).

Διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ ὕδατος ἠλεκτρολυτικῶς ἔπρεπε νὰ ἀπαιτῆται τάσις 1,23 V (βλ. Πίνακα 1), ὅση δηλαδὴ εἶναι ἡ τάσις τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου ὀξυγόνου - ὕδρογόνου. Πρακτικῶς ὅμως ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα τάσις, περὶ τὸ 1,70 V. Ἡ ἀπαιτούμενη τάσις πρὸς ἠλεκτρόλυσιν ἐπὶ πλεόν τῆς θεωρητικῆς, δηλαδὴ τῆς 1,23, καλεῖται *ὕπέρτασις*. Ἐδῶ διὰ τὸ ὕδωρ ἡ ὕπέρτασις εἶναι $1,70 - 1,23 = 0,47$ V.

Τὸ φαινόμενον παρατηρεῖται καὶ εἰς τὰ στοιχεῖα, εἰς τὰ ὅποια ἡ τάσις ἐν κενῷ εἶναι μεγαλύτερα ἀπὸ τὴν τάσιν, τὴν ὅποιαν ἔχουν ὅταν συνδεσμένα μετὰ μίαν κατανάλωσιν (π.χ. μίαν λυχνίαν) ἀποδίδουν ρεῦμα (ἐκτὸς δηλαδὴ τῆς πτώσεως τάσεως λόγω τῆς ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως).

Ἡ πόλωση καὶ ἡ ὕπέρτασις κατὰ τὰς ἐφαρμογὰς εἰς τὴν βιομηχανίαν εἶναι δυνατόν νὰ αὐξάνουν τὸ κόστος τοῦ προϊόντος, διότι κατὰ τὰς ἠλεκτρολύσεις ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα τάσις, δηλαδὴ μεγαλύτερα κατανάλωσις ἐνεργείας. Ἡ πόλωση ἀντιμετωπίζεται διὰ τῆς προσθήκης καταλλήλων οὐσιῶν (ἀποπολωταί). Οὕτως, ὅταν ἀποτίθεται ὕδρογόνον, ὡς ἀποπολωταὶ χρησιμοποιοῦνται ὀξειδωτικαὶ οὐσίαι, ὅπως ὁ πυρολουσίτης. Ὡς ἀποπολωτὴς δὲν χρησιμοποιεῖται κάθε ὀξειδωτικὸν σῶμα, ἀλλὰ μόνον ὅσα ταχέως ὀξειδῶνουν τὰ ἄτομα τοῦ ὕδρογόνου.

Ἐπίσης ἡ πόλωση ἀντιμετωπίζεται μετὰ μηχανικὰ μέσα, π.χ. δι' ἀποξέσεως.

1·17 "Άλλαι ἔννοιαι σχετικαὶ μετὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν.

Τάσις λουτροῦ (ἠλεκτρολυτικοῦ διαλύματος).

Τὴν τάσιν αὐτὴν ἀποτελοῦν :

1) Ἡ τάσις διασπάσεως τοῦ ἠλεκτρολυομένου σώματος (ὕλικου).

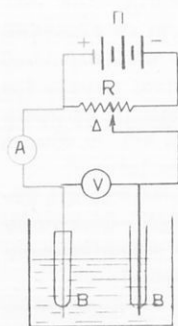
2) Αἱ τυχόν ὑπερτάσεις (παράγρ. 1·16).

3) Ἡ πτώσις τάσεως, ἡ ὁποία ὀφείλεται εἰς δύο λόγους: πρῶτον εἰς τὴν ὠμικὴν ἀντίστασιν τοῦ λουτροῦ (φαινόμενον Joule) καὶ δεύτερον εἰς τὴν ἀντίστασιν εἰς τὸ σημεῖον συνδέσεως ἀγωγοῦ — ἡλεκτροδίου, ὅπου ἡ σύνδεσις δὲν εἶναι ποτὲ ἰδανικὴ (παράγρ. 1·4).

1·18 Τάσις διασπάσεως.

Πρὸς κατανόησιν αὐτῆς ἐκτελοῦμε τὸ κάτωθι πείραμα:

Εἰς ἡλεκτρολυτικὸν δοχεῖον τοποθετοῦμεν ἓνα ἡλεκτρολύτην, π.χ. ὑδροχλωρικὸν ὀξύ. Θέτομεν ἐντὸς αὐτοῦ δύο ἀδρανῆ ἡλεκτρόδια, π.χ. ἀπὸ πλάτιναν, καὶ μέσω αὐτῶν ἐφαρμόζομε τάσιν, τὴν



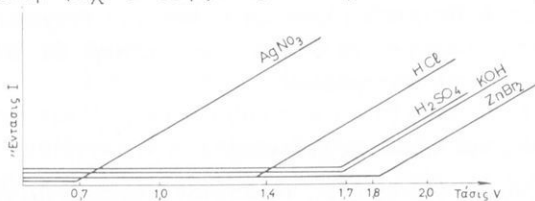
Σχ. 1·18 α.

Διάταξις πρὸς μέτρησιν τῆς τάσεως διασπάσεως Π: πηγὴ τοῦ ρεύματος, R: ἡ ἀντίστασις διὰ τὴν ἡλ. ρυθμίζεται ἡ τάσις, αὐξανομένη ἀπὸ τοῦ μηδενός, Δ: κινητὸς δρομεὺς ἐπὶ τῆς ἀντιστάσεως, A: ἀμπερόμετρον, V: βολτόμετρον.

ὁποῖαν αὐξάνομε βραδέως, ἐκκινοῦντες ἀπὸ τὸ μηδέν. Συγχρόνως μὲ ἀμπερόμετρον καταγράφομε τὸ διερχόμενον ρεῦμα (σχ. 1·18 α). Ἐφ' ὅσον ἡ τάσις αὐξάνη ἀπὸ τὸ 0—1,37 V, ἡ ἔντασις τοῦ διερχομένου ρεύματος μεταβάλλεται ἐλάχιστα (σχεδὸν καθόλου). Ἀνω τῶν 1,37 V ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος αὐξάνει σημαντικὰ διὰ κάθε αὐξησιν τῆς τάσεως. Βάσει τῶν τιμῶν τῶν τάσεων καὶ ἐντάσεων, τὰς ὁποίας καταγράφομε, κατασκευάζομεν ἓνα διάγραμμα, εἰς τὸ ὁποῖον ἄξονες τετμημένων εἶναι αἱ τιμαὶ τῶν τάσεων καὶ ἄξονες τεταγμένων αἱ τιμαὶ τῶν ἐντάσεων (σχ. 1·18 β). Ἐὰν ἐπαναλάβωμε τὸ πείραμα καὶ μὲ ἄλλους ἡλεκτρολύτας, π.χ. νιτρικὸν ἄργυρον (AgNO_3), θεικὸν ὀξύ (H_2SO_4), καυστικὸν κάλιον (KOH) καὶ βρωμιούχον ψευδάργυρον (ZnBr_2), θὰ λάβωμεν, ἀφοῦ παραστήσωμε γραφικῶς τὰς τιμὰς τάσεως — ἐντάσεως, τελικῶς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 1·18 β.

Ἀπὸ τὸ διάγραμμα τοῦ ὡς ἄνω σχήματος βλέπομεν ὅτι τὸ ἴδιον ἰσχύει διὰ κάθε ἡλεκτρολύτην καὶ μέχρι μιᾶς ὠρισμένης τάσεως· μικρὰ ἔστω αὐξησις τῆς τάσεως αὐτῆς (ἡ ὁποία διὰ τὸ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ εἶναι 1,37 V) προξενεῖ ἀπότομον αὐξησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος. Συγχρόνως παρατη-

ροῦμεν εἰς τὸ δοχεῖον ἀπόθεσιν ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων τῶν προϊόντων τῆς ἠλεκτρολύσεως (π.χ. ἐπὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐκλύονται φυσαλλίδες χλωρίου Cl_2 καὶ ὑδρογόνου H_2). Ἡ ἀπόθεσις προκαλεῖται εὐθύς ὡς ἡ τάσις ὑπερβῇ μίαν ὠρισμένην τιμὴν διὰ κάθε ἠλεκτρολύτην (σχ. 1 · 18 β). Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ παρατηρεῖται



Σχ. 1 · 18 β.

Διάγραμμα τάσεως — εντάσεως πρὸς εὑρεσιν τῆς τάσεως διασπάσεως.

εἰς τὸ διάγραμμα ἀπότομος κάμψις (γόνατο) εἰς τὴν γραφικὴν παράστασιν.

Ἡ ὠρισμένη αὐτὴ τάσις (π.χ. 1,37 διὰ τὸ ὑδροχλώριον, 1,68 διὰ τὸ θεικὸν ὄξύ) διὰ κάθε ἠλεκτρολύτην, μετὰ τὴν ὁποίαν ἀρχίζει ἡ διάσπασις τῆς οὐσίας πρὸς τὰ συστατικά της, καλεῖται *τάσις διασπάσεως*, εἶναι δηλαδή ἡ ἐλαχίστη τάσις, εἰς τὴν ὁποίαν εἶναι δυνατόν νὰ γίνῃ ἀκόμη ἠλεκτρόλυσις. Τὸ φαινόμενον ἐξηγεῖται ὡς ἑξῆς: Μὲ τὴν ἔναρξιν τοῦ πειράματος ἐμφανίζεται ἡ τάσις πολώσεως εἰς τὸ ἠλεκτρολυτικὸν δοχεῖον (παράγρ. 1 · 16). Ἡ πόλωσις ἀντιδρᾷ εἰς τὴν ἠλεκτρόλυσιν. Εἰς τὸ σημεῖον, ὅπου ἐμφανίζεται ἡ τάσις διασπάσεως, ἡ πόλωσις ἔχει λάβει τὴν μεγίστην τιμὴν. Ἡ τιμὴ τῆς τάσεως διασπάσεως εἶναι ἴση μὲ τὴν τάσιν τοῦ στοιχείου, τοῦ ἀποτελουμένου ἐκ τῶν δύο ἡμιστοιχείων, τὰ ὁποῖα δημιουργοῦνται ἀπὸ τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἐπὶ πλέον δὲ αἱ ἐκάστοτε ὑπερτάσεις. Εἰς τὸ ἀνωτέρω πείραμα τὸ στοιχεῖον εἶναι τὸ $(\text{H}_2/\text{H}_2^+/\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)$.

Πράγματι, ἐὰν ὑπολογισθῇ ἡ τάσις τοῦ ἀνωτέρω στοιχείου (ὑδρογόνου — χλωρίου) ἀπὸ τοὺς Πίνακας 1 καὶ 2, ἔχομε:

$$E = E_0 \text{H}_2 + E_0 \text{Cl}_2 + \frac{0,059}{n} \log C. \text{ Ἀλλὰ ἐπειδὴ}$$

$$C = 1 \log C = 0 \text{ (διότι HCl} = 1 \text{ N)}$$

$$\text{εἶναι } E = E_0 \text{H}_2 + E_0 \text{Cl}_2 = 0 + 1,36 = 1,36 \text{ Volt.}$$

Εἰς τὴν πρᾶξιν ἡ τάσις διασπάσεως λαμβάνει συνήθως μεγαλύτεραν τιμὴν ἀπὸ ὅ,τι ὑπολογίζομεν.

Ἡ τάσις, ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται ἐπὶ πλέον τῆς θεωρητικῆς, ὀνομάζεται, ὡς ἐλέχθη, ὑπέρτασις. Ἡ ὑπέρτασις εἰδικῶς διὰ τὸ ὕδρo-γόνον παρατηρήθη ὅτι ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ὑλικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου. Γενικῶς ἡ ὑπέρτασις χρησιμεύει διὰ τὸν διαχωρισμὸν δύο μετάλλων ἀπὸ διάλυμα, τὰ ὁποῖα χωρὶς αὐτὴν θὰ ἀπετίθεντο συγχρόνως ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου.

1 · 19 Ἔντασις καὶ πυκνότης ρεύματος.

Ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον διοχετεύεται εἰς τὸ κελίον, μετρεῖται μὲ ἓνα ἀμπερόμετρον τοποθετημένον ἐν σειρᾷ. Ἀπὸ τὴν ἔντασιν αὐτὴν καὶ ἀπὸ ἄλλους παράγοντας, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἐξαρτᾶται τὸ ἀποτιθέμενον ποσὸν τοῦ προϊόντος εἰς μίαν ἠλεκτρόλυσιν. Ἡ μορφή τοῦ ἀποτιθεμένου προϊόντος, δηλαδὴ ἐὰν θὰ εἶναι στυλπνὸν προκειμένου περὶ μετάλλου, ἢ κρυσταλλική δομή του, ἐὰν δηλαδὴ θὰ εἶναι συμπαγὲς ἢ πορῶδες, ἐὰν θὰ ἐπικάθεται καλῶς εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον ἢ θὰ ἀποκολλᾶται, ἐξαρτῶνται ἀπὸ ἓνα ἄλλο μέγεθος, τὸ ὁποῖον καλεῖται *πυκνότης ρεύματος*.

Πυκνότης ρεύματος εἶναι ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς amp ἀνὰ μονάδα ἐπιφανείας ἠλεκτροδίου.

Ἐδῶ ἡ ἐπιφάνεια ἐκφράζεται εἰς τετραγωνικὰς παλάμας ἢ δεκατόμετρα (dm^2). Ὡς γνωστὸν 1 τετραγωνικὸν μέτρον ἔχει 100 τετραγωνικὰς παλάμας, ἥτοι $1\text{m}^2 = 100\text{dm}^2$. Ἐὰν ἐπομένως ἀπὸ δοχείου ἠλεκτρολύσεως διέρχεται ρεῦμα, τὸ ὁποῖον μετρούμενον ἀπὸ ἀμπερόμετρον ἔχει ἔντασιν 3 A, καὶ ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἠλεκτροδίου εἶναι 6 dm^2 , τότε ἡ πυκνότης, (i) θὰ εἶναι :

$$i = \frac{I}{S} = \frac{3}{6} = 0,5 \text{ A/dm}^2.$$

1 · 20 Ποσοτικοὶ νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως (νόμοι τοῦ Faraday, ἀπόδοσις ρεύματος).

Ποσοτικῶς τὸ φαινόμενον τῆς ἠλεκτρολύσεως ρυθμίζεται ἀπὸ τοὺς δύο νόμους τοῦ Faraday. Ὁ πρῶτος νόμος καθορίζει ὅτι τὸ ποσὸν (βάρος) τοῦ ἀποτιθεμένου ἢ διαλυομένου (ἀνοδικὴ διά-

λυσης) σώματος είναι ανάλογον πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ διερχομένου ρεύματος.

Ποσὸν τοῦ διερχομένου ρεύματος (Q) εἶναι τὸ γινόμενον τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος ἐπὶ τὸν χρόνον, δηλαδὴ $Q = I \cdot t$.

Μονὰς ποσοῦ τοῦ ρεύματος εἶναι τὸ Κουλόμπ (Coulomb = Cb) $1 \text{ Cb} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ sec}$. Εἰς τὴν πρᾶξιν ἀντὶ τοῦ Coulomb χρησιμοποιεῖται τὸ Ἀμπερώριον (Ah), εἶναι δέ:

$$1 \text{ Ah} = 1 \text{ A} \times 3600 \text{ sec} = 3600 \text{ Cb}.$$

Κατὰ τὸν δεύτερον νόμον τοῦ Faraday τὸ ἀποτιθέμενον ποσὸν τοῦ προϊόντος εἶναι ἐπίσης ἀνάλογον πρὸς τὸ ἀτομικὸν βάρος αὐτοῦ καὶ ἀντιστρόφως ἀνάλογον πρὸς τὸ σθένος αὐτοῦ. Δηλαδὴ τὸ ἀποτιθέμενον ποσὸν προϊόντος εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸ ἰσοδύναμον βάρος αὐτοῦ.

Ὁ δεύτερος νόμος διατυπῶνται καὶ ὡς ἑξῆς:

Τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἀπόθεσιν ἢ διάλυσιν τοῦ γραμμοῖσοδυνάμου ἑνὸς σώματος, εἶναι πάντοτε σταθερὸν καὶ ἰσοῦται μὲ 96.500 Cb .

Τὸ ποσὸν αὐτὸ καλεῖται Faraday καὶ παρίσταται μὲ F , ἥτοι:

$$1 F = 96.500 \text{ Cb} = 26,8 \text{ Ah} \quad (13)$$

Δηλαδὴ $1 F$ ἀποθέτει: (Ὁ λατινικὸς δείκτης δηλοῖ τὸ σθένος τοῦ στοιχείου).

$$\text{Cu}^{II} \quad (\text{ἀτομ. βάρος } 63,57) = \frac{63,57}{2} = 31,785 \text{ g}$$

$$\text{Cu}^I \quad (\text{ἀτομ. βάρος } 63,57) = \frac{63,57}{1} = 63,57 \text{ g}$$

$$\text{Ag}^I \quad (\text{ἀτομ. βάρος } 107,88) = \frac{107,88}{1} = 107,88 \text{ g}$$

$$\text{Ni}^{II} \quad (\text{ἀτομ. βάρος } 58,69) = \frac{58,69}{2} = 29,345 \text{ g}$$

$$\text{Al}^{III} \quad (\text{ἀτομ. βάρος } 26,97) = \frac{26,97}{3} = 8,99 \text{ g}$$

$$\text{H}^I \quad (\text{ἀτομ. βάρος } 1,008) = \frac{1,008}{1} = 1,008 \text{ g}$$

$$\text{NaOH} \quad (\text{Μοριακὸν βάρος } 40) = \frac{40}{1} = 40 \text{ g}.$$

Εἰς τοὺς ἀνωτέρω ὑπολογισμοὺς πρέπει νὰ λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν τὸ σθένος τοῦ στοιχείου.

Ἐὰν τὸ γραμμοῖσοδύναμον ἑνὸς στοιχείου διαιρεθῇ διὰ τοῦ Faraday (96.500 Cb), τότε λαμβάνομε τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ στοιχείου, δηλαδὴ τὸ ποσὸν τὸ ὁποῖον ἀποτίθεται ἢ διαλύεται δι' ἓνα Cb (1 Amp ἐπὶ ἓνα sec). Τὸ ποσὸν συνήθως ἐκφράζεται εἰς मिलिग्रामάρια (mg).

$$\text{Cu}^{\text{II}} + \frac{31.785}{96.500} = 0,000329 \text{ g} = 0,329 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{Cu}^{\text{I}} = \frac{63,57}{96,500} = 0,658 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{Ag}^{\text{I}} = 1,118 \text{ mg/Cb}, \quad \text{Ni}^{\text{II}} = 0,304 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{Al}^{\text{III}} = 0,09316 \text{ mg/Cb}, \quad \text{H}^{\text{I}} = 0,010441 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{Cl} = 0,3675 \text{ mg/Cb}, \quad \text{O} = 0,08290 \text{ mg/Cb}$$

$$\text{NaOH} = 0,4145 \text{ mg/Cb.}$$

Εἰς τὴν πρᾶξιν χρησιμοποιεῖται τὸ Ah, ὁπότε τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον δίδεται εἰς gr/Ah. Οὕτω π.χ. διὰ τὸν χαλκόν :

$$\text{Cu}^{\text{II}} = \frac{31,785}{26,8} = 1,186 \text{ g/Ah}$$

$$\text{Cu}^{\text{I}} = 2,372 \text{ g/Ah}$$

$$\text{Cl}^{\text{I}} = 1,323 \text{ g/Ah.}$$

Συμφώνως πρὸς τοὺς ἀνωτέρω δύο νόμους τὸ ποσὸν τοῦ ἀποτιθεμένου στοιχείου ἢ τῆς διασπωμένης οὐσίας δίδεται ὑπὸ τοῦ γενικοῦ τύπου, ὁ ὁποῖος περιλαμβάνει καὶ τοὺς δύο νόμους τοῦ Faraday :

$$B = \frac{M \cdot I \cdot t}{nF} \quad \text{ἢ} \quad B = \frac{MQ}{nF} = \frac{\Gamma It}{F} = \frac{\Gamma Q}{F} = HIt = HQ \quad (14)$$

ὅπου M : τὸ μοριακὸν βάρος εἰς gr, I : ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς A, t ὁ χρόνος εἰς sec, n τὸ σθένος, F = 96.500 Cb, B τὸ βάρος εἰς g, Γ τὸ γραμμοῖσοδύναμον, Q τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος εἰς Cb (= I · t), H ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον (= $\frac{M}{nF}$).

Εἰς τὰ περαιτέρω παραδείγματα χρησιμοποιεῖται ὁ ἐνιαῖος τύπος (14) διὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς καὶ ἀναφέρεται ὡς νόμος τοῦ Faraday.

Ἀπόδοσις ρεύματος.

Συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Faraday (τύπος 14) ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος, πού καταγράφει τὸ ἀμπερόμετρον πρὸ τοῦ δοχείου ηλεκτρολύσεως ἐπὶ τὸν χρόνον πού διήρκεσεν ἡ ηλεκτρόλυσις, μᾶς δίδουν τὸ ποσὸν τοῦ προϊόντος πού παρήχθη.

Ὁ ὑπολογισμὸς αὐτὸς εἶναι θεωρητικός, διότι πραγματικῶς παράγεται πάντοτε ὀλιγώτερον ποσόν. Πράγματι μέρος τοῦ διερχομένου ρεύματος καταναλίσκεται ὡς θερμότης (θερμότης Joule) ἐντὸς καὶ ἐκτὸς τοῦ λουτροῦ. Ἐπίσης μέγα μέρος τοῦ ρεύματος εἶναι δυνατόν νὰ καταναλωθῇ εἰς παραπλεύρους ἀντιδράσεις κατὰ τὴν παραγωγὴν προϊόντων, πού δὲν μᾶς ἐνδιαφέρουν. Οὕτω π.χ. κατὰ τὴν ἐπιχρωμίωσιν ἀποβάλλεται εἰς τὴν κάθοδον πλὴν τοῦ χρωμίου καὶ ὕδρογόνον καὶ οὕτως ἐλαττώνεται κατὰ πολὺ ἡ ἀπόδοσις ρεύματος ὡς πρὸς τὸ προϊόν πού μᾶς ἐνδιαφέρει (χρώμιον).

Τὸ ποσὸν προϊόντος, πού παρήχθη εἰς τὴν πραγματικότητα, ἐὰν διαιρεθῇ διὰ τοῦ ποσοῦ τοῦ προϊόντος πού θὰ παρήγετο, εἰς τὴν περίπτωσιν πού ὅλον τὸ διερχόμενον ρεῦμα κατηναλίσκετο διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ὑπ' ὄψιν προϊόντος, ὀνομάζεται *ἡλεκτροχημικὴ ἀπόδοσις ρεύματος* (n).

Ἡλεκτροχημικὴ ἀπόδοσις ρεύματος εἶναι ὁ λόγος:

$$n = \frac{B}{B'} \cdot 100 \quad \text{ἢ} \quad \frac{Q}{Q_0} \cdot 100, \quad (15)$$

ὅπου B τὸ ποσὸν προϊόντος, πού παρήχθη εἰς τὴν πραγματικότητα, B' τὸ ποσὸν πού θὰ παρήγετο, ἂν ὅλο τὸ ρεῦμα πού κατεγράφη ἀπὸ τὸ ἀμπερόμετρον κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ηλεκτρολύσεως κατηναλίσκετο διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ἐν λόγω προϊόντος. Εἶναι δυνατόν ἐπίσης πρὸς εὐρεσιν τῆς ἡλεκτροχημικῆς ἀποδόσεως νὰ διαιρέσωμε τὸ ποσὸν ρεύματος (Q), πού ἀπαιτεῖται πραγματικῶς διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ προϊόντος μὲ τὸ ποσόν, πού ἀπαιτεῖται θεωρητικῶς. Τὸ προϊόν ἐκφράζεται ἐπὶ τοῖς ἑκατόν. Ἐὰν δὲ ὁ λόγος δὲν πολλαπλασιασθῇ ἐπὶ ἑκατόν, τότε καλεῖται *συντελεστὴς ἡλεκτροχημικῆς ἀποδόσεως*.

Ἡλεκτρικὴ ἀπόδοσις ρεύματος ἐξ ἄλλου καλεῖται ὁ λόγος:

$$\frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots}{Q}$$

όπου $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$ τὰ ποσὰ τοῦ ρεύματος, ποὺ ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ προϊόντος καὶ καθενὸς ἀπὸ τὰ παρα-
προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως ὡς πρὸς τὸ ὅλικόν ποσὸν ρεύμα-
τος (Q), ποὺ διῆλθε ἀπὸ τὸ δοχεῖον.

Παράδειγμα 1ον.

Κατὰ μίαν ἐπινικέλωσιν ἀπετέθησαν 1,05g Ni ἐπὶ ὀλικῆς ἐπιφανείας 300 cm². Ήλεκτρόλυσις ἔγινε μὲ ἔντασιν ρεύματος 3 A ἐπὶ 20 min. Ζητοῦνται: α) Ἡ πυκνότης ρεύματος, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἔγινεν ἡ ἠλεκτρόλυσις καὶ β) ἡ ἀπόδοσις ρεύματος.

$$\alpha) \text{ Πυκνότης ρεύματος } i = \frac{\text{Ἔντασις}}{\text{Ἐπιφάνεια}} = \frac{I}{S} = \frac{3A}{300\text{cm}^2} = \frac{3A}{3\text{dm}^2} =$$

1A/dm² (1 dm² = 100 cm²). Ἡ πυκνότης αὕτῃ εἶναι καὶ ἡ πλέον ἰδανικὴ διὰ τὴν καλὴν ἐπινικέλωσιν.

β) Διὰ νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ἀπόδοσις ρεύματος, ἀπαιτοῦνται αἱ τιμαὶ τῶν Q καὶ Q' πρὸς ἐφαρμογὴν τοῦ ἀνωτέρω τύπου (15):

$$\text{ἀπόδοσις} = \frac{Q}{Q'} \times 100,$$

όπου Q : εἶναι τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, ποὺ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰ 1,05g τοῦ ἀποτεθέντος Ni, καὶ Q' εἶναι τὸ πραγματικὸν ὅλικόν ποσὸν τοῦ διελθόντος ρεύματος.

Συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Faraday (τύπος 14), ἂν λύσωμεν ὡς πρὸς Q , λαμβάνομε:

$$Q = \frac{BnF}{M} = \frac{1,05 \times 2 \times 96.500}{58,69} = 3.156,6 \text{ Cb.}$$

Ἐπίσης τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, ποὺ διῆλθεν ἀπὸ τὸ δοχεῖον ἠλεκτρο-
λύσεως Q' , ἰσοῦται μὲ τὸ γινόμενον It , ἥτοι τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος ἐπὶ
τὸν χρόνον εἰς δευτερόλεπτα: $Q = It = 3A \times 20 \times 60 \text{ sec} = 3600 \text{ Cb}$ καὶ ἐπο-
μένως ἀπόδοσις = $\frac{Q}{Q'} \times 100 = \frac{3.156,6 \times 100}{3.600} = 95,9\%$ ἢ συντελεστὴς ἀ-

ποδόσεως $n = \frac{Q}{Q'} = 0,959$.

Παράδειγμα 2ον.

Ἀνοδος ἐκ νικελίου ἔχει βάρος 15 χιλιογράμμων καὶ εὐρίσκεται ἐντὸς
λουτροῦ ἐπινικέλωσεως. Τὸ λουτρόν λειτουργεῖ 8 ὥρας ἡμερησίως ὑπὸ ἔν-
τασιν ρεύματος 24 A καὶ ἀπόδοσιν 95%.

Ἐπὶ πόσον χρόνον θὰ χρησιμοποιῶται ἡ ἀνοδος μέχρι νὰ διαλυθῇ;
Ἡ ἀνοδος ἀφαιρεῖται, ὅταν χρησιμοποιηθοῦν τὰ 85% τοῦ βάρους τῆς.
Δίδεται ἐπίσης ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ νικελίου: 0,3041 mg/Cb.

Πρὸς εὕρεσιν τοῦ ζητουμένου χρόνου ἐφαρμόζεται ὁ νόμος τοῦ Faraday (τύπος 14), ὁ ὁποῖος ἰσχύει ὁμοίως καὶ διὰ τὴν διάλυσιν ἑνὸς σώματος ἀπὸ τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα (ἀνοδικὴ διάλυσις).

Ἐκ τοῦ τύπου 14 ἔχομε :

$$B = H \cdot I \cdot t \quad \eta \quad t = \frac{B}{H \cdot I}$$

ὅπου t ὁ ζητούμενος χρόνος εἰς sec, B τὸ βάρος τοῦ διαλυομένου νικελίου, τὸ ὁποῖον εἶναι $15 \times 0,85 = 12,74$ g, ἐπειδὴ ἡ ἀνοδος ἀφαιρεῖται, ὅταν καταναλωθῇ κατὰ 85 %.

Ἐπίσης ἡ ἀπόδοσις τοῦ ρεύματος, ὡς γνωστόν, δὲν εἶναι 100 % ἀλλὰ 95 %. Ἄρα ἐκ τῶν 24 Ἀμπέρ ἐπὶ τὸν χρόνον, μόνον ἓνα ποσοστὸν 95 % διαλύουν Ni (τὸ ὑπόλοιπον 5 % καταναλίσκεται εἰς θερμότητα Joule). Τελικῶς λοιπὸν ἔχομε :

$$B = \frac{12.750.000 \text{ mg}}{0,3041 \text{ mg/Cb} \times 24 \text{ A} \times 0,95}$$

Μετατρέπομε δηλαδὴ τὰ 12,75 κιλὰ εἰς γραμμάρια, πολλαπλασιάζοντες ἐπὶ 1000 καὶ ἔπειτα εἰς मिल्लिग्रामμάρια (πάλι ἐπὶ 1000). Οὕτως ἔχομε :

$$B = \frac{12.750.000}{6,933} \text{ sec} = 1.839.000 \text{ sec.}$$

Ἐδῶ ὁ χρόνος ἐκφράζεται εἰς δευτερόλεπτα. Διαιροῦμε διὰ 3600 (60×60) διὰ νὰ εὕρωμεν εἰς ὥρας καὶ ἔχομεν: 510,833 ὥρας καὶ διὰ 8, ὅσαι αἱ ἐργασίμοι ὥραι κάθε ἡμέραν, διὰ νὰ εὕρωμεν εἰς ἐργασίμους ἡμέρας, ὁπότε εἶναι 63 ἡμέραι 6 ὥραι 48'. Δηλαδὴ ὁ ζητούμενος χρόνος εἶναι περίπου 64 ἐργασίμοι ἡμέραι. Ἐδῶ πρέπει νὰ προσέχωμεν εἰς τὴν ἔκφρασιν τῶν μονάδων. Οὕτω τὸ βάρος ἐδόθη εἰς kg, μετετράπη ἔπειτα εἰς g καὶ τέλος εἰς mg (χιλιοστὰ τοῦ γραμμαρίου), διότι τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον ἐκφράζεται εἰς mg. Ἐπίσης τὸ Κουλόμπ εἶναι Ἀμπέρ $\times$ δευτερόλεπτα καὶ ὁ χρόνος προέκυψε τελικῶς εἰς δευτερόλεπτα μετὰ τὴν ἀπλοποίησιν τῶν μονάδων.

1.21 Ἐρωτήσεις

1. Ποῖα τὰ ἀπαραίτητα στοιχεῖα διὰ μίαν ἠλεκτρόλυσιν;
2. Ποῖα κριτήρια πρέπει νὰ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν κατὰ τὴν ἐπιλογὴν τῶν ὑλικῶν κατασκευῆς δοχείων ἠλεκτρολύσεως;
3. Βάσει ποίων κριτηρίων καθορίζεται τὸ σχῆμα τῶν δοχείων;
4. Ἀπὸ ποῖα ὑλικά κατασκευάζονται τὰ ἠλεκτρόδια;
5. Τί πρέπει νὰ προσέχωμε κατὰ τὴν συνδεσμολογίαν τῶν ἠλεκτροδίων καὶ διατί;
6. Τί γίνεται κατὰ τὴν διάλυσιν ἑνὸς ἁλατος εἰς ὕδωρ, καὶ τί κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν ἠλεκτρικῆς τάσεως εἰς τὸ διάλυμα;

7. Ποῖαι δράσεις προκαλοῦνται ἐπὶ τῶν ἡλεκτροδίων κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡλεκτρολύσεως; Νὰ δοθοῦν αἱ δράσεις διὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος.

8. Τί καλεῖται ἡμιστοιχεῖον;

9. Πῶς ἐπέρχεται φόρτισις μετάλλου, ὅταν τοῦτο ἐμβαπτίζεται εἰς διάλυμα;

10. Τί καλεῖται κανονικὸν δυναμικὸν ἡμιστοιχείου;

11. Πῶς ἐξαρτᾶται ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ ἐνὸς ἡμιστοιχείου ἐκ τῆς συγκεντρώσεως;

12. Ποίας πληροφορίας περὶ τῶν ιδιοτήτων τῶν μεταλλικῶν στοιχείων μᾶς δίδει ἡ ἡλεκτροχημικὴ σειρὰ των;

13. Τί καλοῦνται γαλβανικὰ στοιχεῖα;

14. Νὰ περιγραφῇ ἓνα κανονικὸν ἡμιστοιχεῖον.

15. Ποῖα συσκευαὶ καὶ διατάξεις χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν μέτρησιν τῶν ἡλεκτροδιακῶν δυναμικῶν;

16. Ποῖα ἡλεκτρόδια χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ pH;

17. Τί εἶναι τάσις λουτροῦ καὶ ποίας ἐπὶ μέρους τάσεις περιλαμβάνει;

18. Τί εἶναι τάσις διασπάσεως;

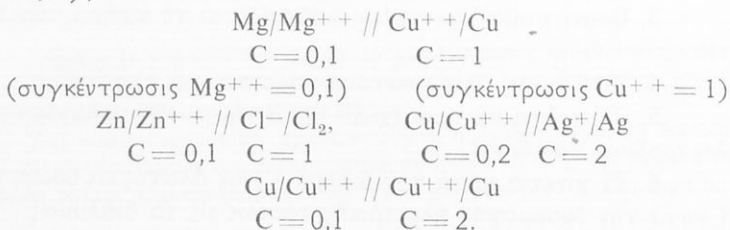
19. Τί καλεῖται ὑπέρτασις;

20. Τί καλεῖται πυκνότης ρεύματος;

21. Ποῖοι οἱ ποσοτικοὶ νόμοι τῆς ἡλεκτρολύσεως, ποῖος εἶναι ὁ τύπος, ποὺ περιέχει καὶ τοὺς δύο νόμους τῆς ἡλεκτρολύσεως ἢ τοῦ Faraday;

1.22 Ἀσκήσεις

1. Ποία ἡ τάσις τῶν κάτωθι στοιχείων (Τὰ E_0 ἐκ τοῦ Πίνακος 1);



2. Πόσα gr αργύρου θα αποτεθούν ἐπὶ καθόδου δι' ἔντασιν ἠλεκτρολύσεως 1 Amp καὶ χρόνον 96.500 sec.

3. Πόσα kWh (κιλοβαττώρια) ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν ἐπιχρωμίσιν πλακὸς ἐπιφανείας 2 m^2 μὲ πάχος στρώματος χρωμίου $50\text{ }\mu$ ($1\text{ }\mu = 0,001\text{ mm}$).

Τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ χρωμίου εἶναι 7,1 καὶ τὸ ἀτομικὸν βάρος του 52, τὸ σθένος του 3.

:

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ

Ἡ ἠλεκτρόλυσις καὶ τὰ σχετικὰ πρὸς αὐτὴν φαινόμενα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὸ ἐργαστήριον δι' ἐκτελέσεις μετρήσεων (κυρίως τῆς ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ) καὶ εἰς τὴν βιομηχανίαν πρὸς παρασκευὴν καθαρῶν μετάλλων καὶ χημικῶν προϊόντων. Αἱ ἐφαρμογαὶ τῆς ἠλεκτρολύσεως εἰς τὴν βιομηχανίαν ἐξετάζονται εἰς τὰ ἐπόμενα κεφάλαια.

2·1 Μέτρησις ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ - Κουλόμετρα. Ἄλλα ὄργανα μετρήσεως.

Ἡ ποσότης τοῦ ἠλεκτρισμοῦ, ποὺ διέρχεται ἀπὸ ἓνα κύκλωμα, εὐρίσκεται, ὡς γνωστόν, ἂν πολλαπλασιάσωμε τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος, ποὺ διέρχεται ἀπὸ τὸ κύκλωμα, ἐπὶ τὸν χρόνον λειτουργίας τοῦ κυκλώματος. Ἡ ἔντασις ὅμως σπανίως μένει σταθερὰ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς λειτουργίας τοῦ κυκλώματος. Ἄρα ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος τοῦ ἠλεκτρισμοῦ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δὲν εἶναι ἀκριβής.

Διὰ τοῦτο πρὸς μέτρησιν τῆς ποσότητος τοῦ ἠλεκτρισμοῦ χρησιμοποιοῦμεν εἰδικὰς συσκευάς, τὰ *κουλόμετρα*.

Μὲ αὐτὰ μετροῦμε τὸ ποσὸν τοῦ παραγομένου προϊόντος κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν (βάρος ἀποτιθεμένου μετάλλου, ὄγκος ἐκλυομένου αερίου) καὶ μετὰ, μὲ τὴν βοήθειαν τοῦ τύπου (14), εὐρίσκομε τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον διήλθεν ἀπὸ τὸ κύκλωμα κατὰ τὸν χρόνον τῆς λειτουργίας του.

Τὰ κουλόμετρα τίθενται ἐν σειρᾷ εἰς τὸ κύκλωμα, εἰς τὸ ὁποῖον θέλομε νὰ μετρήσωμε τὴν διερχομένην ποσότητα ἠλεκτρισμοῦ.

Αὐτὰ δεόν νὰ πληροῦν ἀπαραιτήτως τοὺς ἐξῆς δύο ὅρους :

α) Τὸ λουτρόν των νὰ ἔχῃ τὴν ἐλαχίστην δυνατὴν ἀντίστασιν, δηλαδὴ νὰ ἔχῃ μεγάλην ἀγωγιμότητα (παράγρ. 1·13), ὥστε τὸ φαινόμενον Joule νὰ εἶναι ἐλάχιστον.

β) Νὰ μὴ ὑπείσέρχωνται κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν παρασι-
τικά δράσεις, δηλαδὴ νὰ ἔχωμε κατὰ τὸ δυνατόν ἠλεκτροχημι-
κὴν καὶ ἠλεκτρικὴν ἀπόδοσιν ρεύματος 100 % (παράγρ. 1 · 20).

2 · 2 Κουλόμετρον χαλκοῦ.

Εἶναι ἀπὸ τὰ ἀπλούστερα καὶ χρησιμοποιεῖται πολὺ εἰς
τὴν πράξιν (σχ. 2 · 2 α).

Ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως ἐξ ὕδατος, ἐντὸς
τοῦ ὁποίου εὐρίσκεται τὸ λουτρόν ἠλεκτρολύσεως, καθὼς καὶ
τρία ἠλεκτρόδια χαλκοῦ (I, II, III). Ἀπὸ αὐ-
τὰ τὸ (I) καὶ τὸ (III) ἀποτελοῦν τὴν ἄνο-
δον (ὅπου γίνεται διάλυσις χαλκοῦ), ἐνῶ
τὸ μεσαῖον (II) ἀποτελεῖ τὴν κάθοδον (ὅ-
που γίνεται ἀπόθεσις χαλκοῦ).

Ἡ σύστασις τοῦ λουτροῦ εἶναι :

150 g θειικὸς χαλκὸς μὲ 5 κρυσταλλικὰ μό-
ρια ὕδατος ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) χημικῶς
καθαρός.

50 g θειικὸν ὀξύ χημικῶς καθαρὸν εἰδ. β.
1,84 (H_2SO_4).

50 g χημικῶς καθαρὸν οἰνόπνευμα.

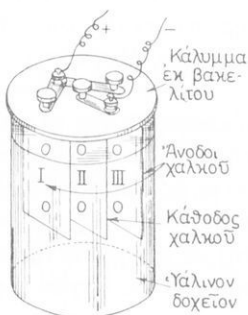
Ὅλα αὐτὰ διαλύονται εἰς ὕδωρ ἐντὸς

ὀγκομετρικῆς φιάλης μέχρι συνολικοῦ ὅγκου ἑνὸς λίτρου.

Μὲ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ λουτροῦ εἰς θειικὸν χαλκὸν καὶ
θειικὸν ὀξύ, ὅπως ἀνωτέρω καθωρίσθη, ἐπιτυγχάνεται ἡ μεγαλυ-
τέρα δυνατὴ τιμὴ τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ διαλύματος. Δηλαδὴ ἡ
μικροτέρα ἀντίστασις αὐτοῦ. Οὕτω τὰ κουλόμετρα χαλκοῦ ἐκ-
πληροῦν τὸν πρῶτον βασικὸν ὅρον τῶν κουλομέτρων.

Συγχρόνως μὲ τὴν σύστασιν αὐτὴν τοῦ διαλύματος ἀποφεύ-
γονται αἱ παρασιτικά δράσεις καὶ ἐκπληροῦνται καὶ ὁ δεῦτερος
ὅρος.

Τὸ οἰνόπνευμα ἐξ ἄλλου προστίθεται διὰ νὰ ἀποφευχθοῦν
ἀνεπιθύμητοι ὀξειδώσεις τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ ση-
μεῖον, ὅπου τοῦτο ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα.
Πράγματι τὸ οἰνόπνευμα ὀξειδοῦται εὐκολώτερον ἀπὸ τὸν χαλκὸν



Σχ. 2 · 2 α.

Κουλόμετρον χαλκοῦ.

καὶ ἔτσι τὸν προστατεύει. Κατὰ τὴν διοχέτευσιν τοῦ ρεύματος τελοῦνται αἱ δράσεις :

ἄνοδος (ἠλεκτρόδια I, III) $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$ (ὁ χαλκός, ἐνῶ ἦτο μέταλλον, διαλύεται εἰς τὸ διάλυμα ὡς ἰόν)

κάθοδος (ἠλεκτρόδιον II) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ (τὸ ἰόν τοῦ χαλκοῦ χάνει τὸ φορτίον του καὶ ἀποτίθεται ὡς μέταλλον εἰς τὴν κάθοδον).

Προκειμένου νὰ ὑπολογίσωμε τὴν ποσότητα τοῦ ἠλεκτρισμοῦ, δηλαδὴ νὰ θέσωμεν εἰς λειτουργίαν τὸ κουλόμετρον, πλύνομε τὸ καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον μὲ ὕδωρ καὶ οἰνόπνευμα καὶ τὸ ξηραίνομεν εἰς ρεῦμα ἀέρος. Δὲν τὸ ξηραίνομε διὰ θερμάνσεως, διότι ὁ χαλκός ὀξειδοῦται. Κατόπιν ζυγίζομε τὸ καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον καὶ τὸ τοποθετοῦμε ἐντὸς τοῦ λουτροῦ, ὅπου τὸ συνδέομε μὲ τὸ κύκλωμα, ὥστε νὰ ἀποτελῇ τὸν ἀρνητικὸν πόλον. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτρολύσεως τὸ καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον ἐξάγεται καὶ πλύνεται δι' ὕδατος καὶ οἰνοπνεύματος. Ἐπειτα ξηραίνεται διὰ ρεύματος ἀέρος καὶ ζυγίζεται ἐκ νέου. Ἡ διαφορὰ βάρους τῆς πρώτης ἀπὸ τὴν δευτέραν ζύγισιν μᾶς δίδει τὸ βάρος τοῦ ἀποτεθέντος χαλκοῦ λόγω τῆς διελεύσεως τοῦ ρεύματος.

Ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Faraday $\left[B = \frac{MQ}{nF} \right]$ τύπος (14) λύνοντες ὡς πρὸς Q ὑπολογίζομε τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος. Τὸ ὡς ἄνω κουλόμετρον λειτουργεῖ μὲ ἀκρίβειαν διὰ πυκνότητα ρεύματος μέχρις 28 A/dm^2 . Διὰ μεγαλυτέραν πυκνότητα ἡ ἀπόθεσις τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον γίνεται μὲ μεγάλην ταχύτητα καὶ δὲν εἶναι κανονικὴ. Ἐνα μέρος δηλαδὴ τοῦ χαλκοῦ ἀποκολλᾶται ἀπὸ τὸ ἠλεκτρόδιον, πίπτει εἰς τὸν πυθμένα καὶ δὲν μετρεῖται κατὰ τὴν δευτέραν ζύγισιν. Τὸ μέρος αὐτὸ δὲν ὑπολογίζεται εἰς τὸν τύπον τοῦ Faraday καὶ τὸ B θὰ εἶναι μικρότερον τοῦ πραγματικοῦ, ἄρα καὶ τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος ποῦ θὰ ὑπολογίσωμε θὰ εἶναι μικρότερον τοῦ πραγματικοῦ.

Κουλόμετρον ἀργύρου — Κουλόμετρον κροτοῦντος ἀερίου.

Ἐκτὸς ἀπὸ τὸ κουλόμετρον χαλκοῦ χρησιμοποιεῖται καὶ τὸ κουλόμετρον ἀργύρου, τὸ ὁποῖον θεωρεῖται πλέον ἀκριβές. Εἰς αὐτὸ γίνεται ἀπόθεσις ἀργύρου ἀπὸ ἄνοδον ἀργύρου, ἡ ὁποία

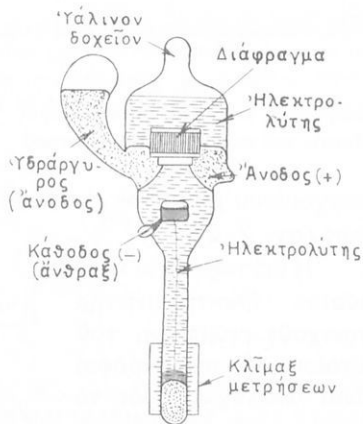
διαλύεται κατά την διάρκειαν τῆς λειτουργίας του. Τὸ διάλυμα τοῦ κουλομέτρου περιέχει νιτρικὸν ἄργυρον. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται τὸ κουλόμετρον κροτοῦντος αερίου. Εἰς αὐτὸ γίνεται ἠλεκτρόλυσις ὕδατος, ὅταν διέρχεται ρεῦμα καὶ μετρεῖται ὁ ὄγκος τοῦ ἐκλυομένου ὕδρογόνου ἢ ὀξυγόνου.

Κουλόμετρον ὑδραργύρου.

Ἀποτελεῖται ἀπὸ ὑάλινον δοχεῖον (σχ. 2·2 β), τὸ ὁποῖον περιέχει ὡς ἠλεκτρολύτην διάλυμα ἰωδιούχου καλίου (750g KJ ἀνὰ λίτρον) καὶ ἰωδιούχου ὑδραργύρου (225g HgJ_2 ἀνὰ λίτρον).

Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται ὑδράργυρος καὶ ὡς κάθοδος ἄνθραξ. Κατὰ τὴν χρῆσιν τοῦ κουλομέτρου ἀποβάλλεται εἰς τὴν κάθοδον ὑδράργυρος, ὁ ὁποῖος εἰσέρχεται εἰς τὸν ἠριθμημένον σωλῆνα εἰς τὸ κατώτερον τμήμα τοῦ κουλομέτρου. Ἐκεῖ μετρεῖται ὁ ὄγκος τοῦ ὑδραργύρου μὲ τὴν βοήθειαν τῆς κλίμακος μετρήσεων. Κατόπιν διὰ πολλαπλασιασμοῦ τοῦ ὄγκου ἐπὶ τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ ὑδραργύρου (13,6g/cm³) ὑπολογίζεται τὸ βάρος αὐτοῦ. Ἀπὸ τὸ βάρος τοῦ ὑδραργύρου εὐρίσκεται τὸ ποσὸν τοῦ διεληθόντος ρεύματος (τύπος τοῦ Faraday 14).

Μετὰ τὸ πέρασ τῆς μετρήσεως δι' ἀναστροφῆς τοῦ ὀργάνου ὁ ὑδράργυρος ἐπιστρέφει εἰς τὴν ἀποθήκην (ἄνοδον), καὶ τὸ ὄργανον εἶναι ἔτοιμον δι' ἐκ νέου χρησιμοποίησιν. Ἡ ἀποθήκη χωρίζεται ἀπὸ τὸ ὑπόλοιπον δοχεῖον μὲ διάφραγμα, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τὴν ροὴν τοῦ ὑδραργύρου ἀπὸ αὐτὴν, πρὸς τὸν ἠριθμημένον σωλῆνα. Εἶναι δηλαδὴ τὸ διάφραγμα μία βαλβίς. Μὲ αὐτὸν τὸν τρόπον εἰς τὸν σωλῆνα ἀποτίθεται ὑδράργυρος μόνον ἠλεκτρολυτικῶς, δηλαδὴ ἐκ τῆς διασπάσεως τοῦ ἰωδιούχου ὑδραργύρου, λόγῳ τοῦ διερχομένου ρεύματος.



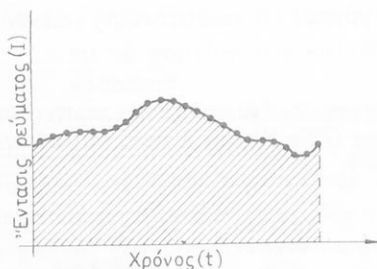
Σχ. 2·2 β.

Κουλόμετρον ὑδραργύρου.

Ἄλλα ὄργανα μετρήσεως.

Ἡ μέτρησις τῆς ποσότητος τοῦ ἠλεκτρισμοῦ δύναται ἐπίσης νὰ γίνῃ καὶ δι' ἄμπερομέτρου ἐφωδιασμένου μὲ καταγραφί-

κόν ὄργανον. Τὸ ὄργανον αὐτὸ καταγράφει συνεχῶς τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Οὕτω λαμβάνομε τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 2·2 γ.



Σχ. 2·2 γ.

Διάγραμμα ἐντάσεως - χρόνου πρὸς εὐρέσιν τοῦ ποσοῦ τοῦ ηλεκτρισμοῦ.

διερχομένου ρεύματος ἀπ' εὐθείας διὰ μηχανοηλεκτρικῆς διατάξεως (σχ. 2·2 δ).

Ἡ διάταξις εἶναι κατ' οὐσίαν ηλεκτροκινητὴρ συνεχοῦς ρεύματος, τοῦ ὁποίου αἱ περιστροφαὶ εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ διερχομένου ρεύματος. Αἱ περιστροφαὶ καταγράφονται μηχανικῶς ἀπὸ τὸν μετρητὴν στροφῶν (σχ. 2·2 δ).

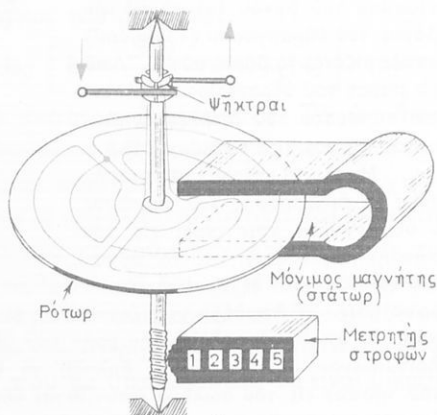
2·3 Ἡλεκτροχημικαὶ μέθοδοι ἀναλύσεως.

Ἡ ηλεκτρόλυσις ἔχει περὶ τὴν μέγιστην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἀναλυτικῆς χημείας. Οὕτω διὰ τῆς ηλεκτρολύσεως εἶναι δυνατόν νὰ διαχωρισθοῦν πλήρως μέταλλα ἐκ διαλυμάτων των καὶ νὰ προσδιορισθοῦν ποσοτικῶς. Πρὸς τοῦτο γίνεται ηλεκτρόλυσις τοῦ διαλύματος μέχρι πλήρους

Τὸ ἐμβαδὸν τοῦ διαγραμμισμένου σχήματος δίδει τὸ ποσὸν τοῦ ηλεκτρισμοῦ εἰς Cb ($A \times sec$).

Ἡ εὐρέσις τοῦ ποσοῦ εἶναι δυνατόν νὰ γίνῃ καὶ ἀπ' εὐθείας. Εἰδικαὶ συσκευαὶ καταγράφουν τὴν καμπύλην τῆς ἐντάσεως καὶ παρέχουν αὐτομάτως τὸ ἐμβαδὸν αὐτῆς.

Παραλλαγὴ τῶν συσκευῶν αὐτῶν εἶναι τὰ βαττόμετρα, τὰ ὁποῖα μετροῦν τὸ ποσὸν τοῦ

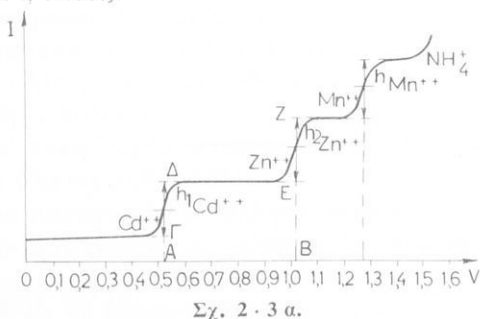


Σχ. 2·2 δ.
Βαττόμετρον.

έξαντλησέως του ως πρὸς τὸ μέταλλον, τοῦ ὁποῖου ζητεῖται ὁ ποσοτικός προσδιορισμός. Ζυγίζεται ἔπειτα ἡ κάθοδος τῆς ηλεκτρολύσεως, ἐπὶ τῆς ὁποίας ἔχει ἀποτεθῇ τὸ μέταλλον. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀπαιτεῖ πολὺν χρόνον, ὡς ἀντιλαμβανόμεθα ἀπὸ τὸ κατωτέρω πείραμα: Εἰς ἓνα διάλυμα περιέχονται συνολικῶς 0,2 g χαλκοῦ. Ἡ ηλεκτρόλυσις τελεῖται μὲ πυκνότητα ρεύματος 0,05 A/dm². Περιμένουμε, μέχρις ὅτου ὁ χαλκὸς ἀποτεθῇ εἰς τὴν κάθοδον. Ἡ ὥρα πού θὰ ἀπαιτηθῇ ὑπολογίζεται ἀπὸ τὸν τύπον τοῦ Faraday (τύπος 14): ὅταν $B = 0,2$, $n = 2$ (χαλκός), $F = 96.500$, $I = 0,05$ A (θεωρεῖται ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ηλεκτροδίου 1 dm²), $M = 63$ (μοριακὸν βάρος χαλκοῦ):

$$t = \frac{B \cdot n \cdot F}{I \cdot M} = \frac{0,2 \times 2 \times 96.500}{0,05 \times 63} = 1.225 \text{ sec} = 3,3 \text{ ὥραι.}$$

Ἄλλη πλέον ἀκριβὴς καὶ πλέον ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ εἶναι ἡ πολαρογραφία. Διὰ τὴν πολαρογραφίαν χρησιμοποιεῖται εἰδική συσκευή, ὁ πολαρογράφος. Ἐκ τοῦ αὐτογραφικοῦ μηχανήματος τῆς συσκευῆς αὐτῆς λαμβάνεται διάγραμμα (σχ. 2·3 α), εἰς τὸ ὁποῖον τετμημένοι εἶναι ἡ τάσις καὶ τεταγμένοι ἡ ἔντασις.



Σχ. 2·3 α. Πολαρογράφημα Cd^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} καὶ NH_4^+ .

Παρατηρεῖται ὅτι ἡ καμπύλη τοῦ ὡς ἄνω διαγράμματος εἶναι κυματοειδὴς καὶ ἀποτελεῖται ἀπὸ διαδοχικὰς βαθμίδας (σκαλοπάτια) διαφορετικοῦ ὕψους.

Τὸ ποῖον καὶ τὸ ποσὸν τοῦ μετάλλου χαρακτηρίζονται ἀντιστοίχως ἀπὸ τὴν θέσιν καὶ τὸ ὕψος κάθε βαθμίδας. Ἡ θέσις τῆς βαθμίδας, π.χ. Α, Β (σχ. 2·3 α), προσδιορίζει τὸ ποῖον (ποιοτικὴ ἀνάλυσις) τοῦ μετάλλου. Εἰς τὸ Α ἀντιστοιχεῖ τὸ κάδμιον, ἐνῶ εἰς τὸ Β ὁ ψευδάργυρος. Τὸ ὕψος τῆς βαθμίδας h_1 (ΓΔ), h_2 (ΕΖ) χαρακτηρίζει τὸ ποσὸν τοῦ μετάλλου (ποσοτικὴ ἀνάλυσις).

Τὸ διάλυμα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ περισσοτέρας φορὰς ἀπὸ μίαν, διότι κατὰ τὴν μέτρησιν δὲν ἐπέρχεται οὐσιώδης μεταβολὴ εἰς τὴν σύστασίν του. Ἡ μορφή τῆς καμπύλης, αἱ ἀποστάσεις ΟΑ, ΟΒ καὶ τὰ h_1 , h_2 ἐξαρ-

τῶνται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, καθὼς καὶ ἀπὸ τὴν σταθεράν τοῦ ὄργανου. Διὰ τοῦτο, πρὸς ρύθμισιν τοῦ ὄργανου, γίνεται μέτρησης μὲ διάλυμα γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς ἰόντα μετάλλων. Γνωστὰ ἐπίσης εἶναι καὶ τὰ μέταλλα τοῦ διαλύματος. Γενικῶς αἱ μετρήσεις μὲ τὸν πολαρογράφον διαρκοῦν 2-3 min, ἐνῶ βάσει τοῦ τύπου τοῦ Faraday (τύπος 14) διαρκοῦν ὥρας.

Ἄλλαι ἠλεκτροχημικαὶ μέθοδοι εἶναι ἡ δυναμομετρικὴ ὀγκομετρία καὶ ἡ ἀγωγιμομετρία, μὲ τὰς ὁποίας ὅμως δὲν θὰ ἀσχοληθῶμεν.

2.4 Ἑρωτήσεις

1. Πῶς μετρεῖται τὸ ποσὸν τοῦ ἠλεκτρισμοῦ;
2. Περιγράψατε τὸ κουλόμετρον χαλκοῦ.
3. Ποῖαι ἄλλαι συσκευαὶ ἐκτὸς ἀπὸ τὰ κουλόμετρα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ ποσοῦ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

ΤΕΧΝΙΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ

3·1 Γενικά.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις κατὰ τὰς τεχνικὰς ἐφαρμογὰς τῆς δύναται νὰ διακριθῇ :

1) Εἰς τὴν ἠλεκτρόλυσιν διαλυμάτων (ἢ τηγμάτων), τὰ ὁποῖα περιέχουν ἰόντα μετάλλων πρὸς παρασκευὴν μετάλλων. Ἡ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον παραγωγὴ μετάλλων λέγεται *ἠλεκτρομεταλλουργία*.

2) Εἰς τὴν ἠλεκτρόλυσιν διαλυμάτων πρὸς παραγωγὴν διαφόρων βιομηχανικῶν προϊόντων.

Ἡ ἠλεκτρομεταλλουργία ἔχει μεγίστην οἰκονομικὴν σημασίαν καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρέως. Ἀναλυτικώτερον δὲ περιλαμβάνει :

α) Τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν μετάλλων (ἠλεκτρόλυσιν μὲ διαλυομένην ἄνοδον).

β) Τὴν παραγωγὴν μετάλλου δι' ἠλεκτρολύσεως ὕδατικοῦ διαλύματος ἁλατος τοῦ μετάλλου.

γ) Τὴν παραγωγὴν μεταλλικῶν κόνεων.

δ) Τὴν παραγωγὴν μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως τήγματος.

Ἡ παραγωγὴ βιομηχανικῶν προϊόντων δι' ἠλεκτρολύσεως θὰ ἐξετασθῇ εἰς τὰ ἐπόμενα (Κεφ. 4).

3·2 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μετάλλων.

Πρώτη ὕλη κατὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν εἶναι μέταλλον περιέχον μικρὸν ποσοστὸν ἀκαθαρσιῶν (προσμίξεων). Τοῦτο τοποθετεῖται ὡς ἄνοδος (διαλυομένη ἄνοδος), ἐνῶ ἡ κάθοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ἴδιον μέταλλον καθαρὸν (τῆς αὐτῆς καθαρότητος μὲ τὴν ἐπιδιωκομένην). Ὁ ἠλεκτρολύτης περιέχει διαλυτὸν ἅλας τοῦ ὡς ἄνω μετάλλου. Διὰ τῆς ἀνοδικῆς διαλύσεως καὶ κατόπιν διὰ τῆς καθοδικῆς ἀποθέσεως τὸ μέταλλον ἀπαλλάσσεται ἐκ τῶν ἀκαθαρσιῶν του (προσμίξεων). Κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν κάθαρσιν τὰ εὐγενῆ μέταλλα (π.χ. χρυσός, ἄργυρος)

καὶ τὰ ἀδιάλυτα συστατικά (π.χ. πυριτικὸν ὀξύ, σελήνιον) παραμένουν ὡς κοκκῶδη ὑπολείμματα εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἀνόδου καὶ ἀποτελοῦν τὴν ἀνοδικὴν ἰλὺν (λάσπη). Ἐπίσης τὰ μὴ εὐγενῆ συστατικά τῆς ἀνόδου διαλύονται ἀπὸ αὐτὴν, ἀλλὰ παραμένουν εἰς τὸ διάλυμα. Τὰ συστατικά αὐτὰ δὲν ἀποτίθενται εἰς τὴν κάθοδον μαζὶ μὲ τὸ πρὸς κάθαρσιν μέταλλον, διότι ἡ τάσις ἀποθέσεως αὐτῶν εἶναι συνήθως μεγαλυτέρα ἀπὸ ὅ,τι ἡ τάσις ἀποθέσεως τοῦ μετάλλου. Τὸ ἀνώτατον ὄριον τῶν ἐπιτρεπομένων προσμίξεων εἰς τὴν πρώτην ὕλην ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ἐπιδιωκόμενον βαθμὸν καθαρότητος τοῦ μετάλλου καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτοῦ. Κατωτέρω θὰ ἐξετάσωμε τὰ κυριώτερα μέταλλα, εἰς τὰ ὁποῖα ἐφαρμόζεται ὁ ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμός.

3.3 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χαλκοῦ.

Ὁ καθαρώτερος χαλκὸς παρασκευάζεται δι' ἠλεκτρολύσεως. Ὁ ἠλεκτρολυτικὸς χαλκὸς χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἠλεκτροτεχνίαν, ὅπου ἀπαιτεῖται διὰ τὸ μέταλλον αὐτὸ καθαρότης μεγαλυτέρα ἀπὸ 99,5 % . Τὸ ποσοστὸν αὐτὸ ἐπιτυγχάνεται δύσκολα διὰ καθαρῶς μεταλλουργικῶν μεθόδων. Δι' ἠλεκτρολύσεως παρασκευάζεται εὐκόλως χαλκὸς καθαρὸς εἰς ποσοστὸν μεγαλύτερον ἀπὸ 99,9 % . Τὸ σύνολον τῶν προσμίξεων τῆς πρώτης ὕλης κατὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίῃ τὸ 2 % .

Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται ἀπὸ ὀξινον λουτρὸν θειικοῦ χαλκοῦ κατὰ τὸ σχῆμα:



Ἡ ὅλη πορεία τῆς ἠλεκτρολύσεως δύναται νὰ διαταραχθῇ ἀπὸ πολλοὺς παράγοντας, εἴτε εἰς τὴν ἀνοδον εἴτε εἰς τὴν κάθοδον. Οὕτω π.χ. ἐὰν δὲν ὑπάρχῃ ἐπαρκὴς ποσότης θειικοῦ ὀξέος εἰς τὸ διάλυμα, εἶναι δυνατόν ὁ χαλκὸς νὰ διαλυθῇ ὡς μονοσθενὴς καὶ νὰ κατακαθίσῃ. Ἐπίσης ὁ θειικὸς χαλκὸς δύναται νὰ ὑδρολυθῇ εὐκόλως καὶ νὰ καταπέσῃ ὡς ἰλὺς (λάσπη). Εἰς τὴν κάθοδον εἶναι δυνατόν νὰ ἀποτεθῇ ὁ χαλκὸς ὡς μονοσθενὲς ὀξειδίου καὶ ὄχι ὡς μέταλλον. Τοῦτο συμβαίνει συνήθως εἰς ὑψηλὴν

θερμοκρασίαν τοῦ λουτροῦ καὶ χαμηλὴν πυκνότητα ρεύματος.

Διὰ νὰ ἔχωμε λοιπὸν καλὴν ἀπόδοσιν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν, εἶναι σκόπιμον νὰ τηροῦνται αἱ κάτωθι συνθήκαι, περὶ τῶν ὁποίων θὰ γίνῃ ἀναλυτικώτερον λόγος εἰς τὰ στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως:

α) Χαμηλὴ θερμοκρασία.

β) Μεγάλῃ περιεκτικότης χαλκοῦ.

γ) Ὁρισμένη, σχετικὰ μεγάλη ποσότης H_2SO_4 .

δ) Μία ὠρισμένη πυκνότης ρεύματος.

Κατὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ ὑπάρχουν καὶ ἄλλα μέταλλα (προσμίξεις), τὰ ὁποῖα διαλύονται ὡς θειικὰ καὶ παραμένουν εἰς τὸ διάλυμα. Π.χ. ὁ σίδηρος, τὸ νικέλιον, ὁ ψευδάργυρος, τὸ κοβάλτιον, ὁ κασσίτερος. Ὁ χρυσοῦς, ὁ ἄργυρος, ὁ λευκόχρυσος (πλάτινα), τὸ σελήνιον καὶ τὸ τελλούριον παραμένουν ἀδιάλυτα εἰς τὴν ἀνοδικὴν ἰλύν. Ἀδιάλυτα παραμένουν ἐπίσης ὁ θειοῦχος χαλκός, τὸ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ καὶ ὁ μόλυβδος. Εἰς ὠρισμένην σύστασιν ἠλεκτρολύτου παραμένουν ἀδιάλυτα εἰς τὴν ἀνοδικὴν ἰλύν τὸ ἄρσενικόν, τὸ ἀντιμόνιον καὶ τὸ βισμούθιον. Μεγάλῃ περιεκτικότης τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς σίδηρον ἐλαττώνει τὴν ἀπόδοσιν ρεύματος.

Τὸ θειικὸν ὀξύ προστίθεται εἰς τὸ διάλυμα διὰ νὰ αὐξηθῇ ἡ ἀγωγιμότης τοῦ λουτροῦ καὶ νὰ ἐμποδισθῇ ἡ ὑδρόλυσις. Ὅσον προχωρεῖ ἡ ἠλεκτρόλυσις, ἐλαττοῦται ἀντιστοίχως καὶ ἡ περιεκτικότης εἰς θειικὸν ὀξύ. Τοῦτο καταναλίσκεται κατὰ τὴν διάλυσιν τῶν μὴ εὐγενῶν μετάλλων τῆς ἀνόδου. Δι' αὐτὸ πρέπει ἀνὰ ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα νὰ συμπληρώνεται τὸ ποσὸν τοῦ θειικοῦ ὀξέος ποὺ καταναλίσκεται. Τὸ ποσὸν αὐτὸ προσδιορίζεται βάσει ἀναλύσεων. Ἐπίσης εἶναι δυνατόν νὰ τοποθετῇται μία μὴ διαλυτὴ βοηθητικὴ ἀνοδος, ὥστε νὰ ἀναγεννᾶται τὸ θειικὸν ὀξύ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Τέλος διὰ νὰ ἀποφεύγεται ἡ κρυστάλλωσις τοῦ CuSO_4 ἐκ τοῦ διαλύματος, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως, ὁ ἠλεκτρολύτης ἀναδεύεται δι' ἀντλίας. Κατωτέρω δίδονται τὰ πλήρη στοιχεῖα τῆς ἠλεκτρολύσεως διὰ τὸν ἠλεκτροχημικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ	
Ὅρια διὰ καλὴν ἀπόδοσιν	Χρησιμοποιούμενα στοιχεῖα ὑπὸ ἀμερικαν. ἐταιρείας
Ἡλεκτρολύτης: 120 — 200g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ἀνὰ λίτρον H_2SO_4 : 150 — 250g ἀνὰ λίτρον Πυκνότης ρεύματος: 1,5 — 4 A/dm ² Τάσις: 0,2 — 0,4 V Κατανάλωσις ἐνεργείας: 0,2 — 0,36kWh/kg Cu Ἀπόδοσις ρεύματος: 89 — 96 %	175g ἀνὰ λίτρον 200g ἀνὰ λίτρον 2 A/dm ² 0,23 V 196 kWh/ton Cu Θερμοκρ. 60°C

Τὸ μέγεθος τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ δοχείου εἶναι συνήθως περὶ τὰ $4400 \times 1000 \times 1200 \text{ mm}^3$ μὲ 38 ἀνόδους καὶ καθόδους ἀνὰ λουτρόν.

Σύνδεσις ἠλεκτροδίων.

Τὰ ἠλεκτρόδια ἐδῶ συνδέονται εἴτε ἐν σειρᾷ, εἴτε ἐν παραλλήλῳ. Μία ἄλλη μορφή συνδέσεως εἶναι ἡ καλουμένη διπολική ἢ μετὰ βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων (παράγρ. 1·3). Κατὰ τὴν διπολικὴν συνδεσμολογίαν ἀναρτῶνται ἀρκεταὶ πλάκες, μέχρι 100 τεμ. (ἠλεκτρόδια) ἀπὸ τὸν χαλκόν, ποὺ πρέπει νὰ καθαρισθῇ, μεταξὺ ἀνόδου καὶ καθόδου. Αἱ πλάκες εἶναι μεταξύ των μονωμένοι. Ἡ ἀνοδος εἶναι ἀπὸ μόλυβδον (μὴ διαλυτή). Ἡ κάθοδος εἶναι ἀπὸ καθαρόν χαλκόν. Μὲ τὴν ἑναρξιν τῆς ἠλεκτρολύσεως κάθε πλάξ ἀπὸ τὰς βοηθητικὰς φορτίζεται ἀπὸ τὴν μίαν πλευράν της θετικῶς καὶ ἀπὸ τὴν ἄλλην ἀρνητικῶς, δι' αὐτὸ καὶ ἡ σύνδεσις λέγεται *διπολική*, ἐπειδὴ συνυπάρχουν καὶ οἱ δύο πόλοι ἐπὶ τῆς αὐτῆς πλακός. Εἰς κάθε πλάκα ἀπὸ τὴν πλευράν τῆς ἀνόδου (ὅπου δηλαδὴ ἡ πλάξ εἶναι φορτισμένη θετικῶς), διαλύεται ὁ χαλκὸς εἰς τὸ διάλυμα καὶ ἀποτίθεται εἰς τὴν ἑναντι εὐρισκομένην πλάκα καὶ εἰς τὴν ἀρνητικῶς φορτισμένην πλευράν της, δηλαδὴ τὴν κάθοδον, ὡς καθαρὸς χαλκὸς (σχ. 1·4γ). Κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ ἀκαθάρτου εἰς καθαρὸν χαλκόν δὲν παρατηρεῖται καμμία μεταβολὴ εἰς τὴν σύστασιν τοῦ λουτροῦ. Κατὰ τὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ δι' ἠλεκτρολύσεως ἡ διάταξις εἶναι ἡ ἰδίᾳ, ὅπως εἰς τὸ

κουλόμετρον χαλκοῦ. Αὐτὸ διαπιστοῦται εὐκόλως ἀπὸ τὴν ὡς ἄνω περιγραφὴν. Κατωτέρω παρέχεται συγκριτικὸς πίναξ τῶν ἀπαιτουμένων στοιχείων ἠλεκτρολύσεων κατὰ τὴν μονοπολικὴν καὶ διπολικὴν σύνδεσιν.

Συγκριτικὸς πίναξ στοιχείων διὰ τὰς δύο συνδέσεις

	Μονοπολική	Διπολική
Τάσις	0,2 — 0,3 V	0,11 — 0,12 V
Πυκνότης ρεύματος	2 A/dm ²	2 A/dm ²
Ἀπόδοσις ρεύματος	90 — 98 %	70 — 75 %
Συνολικὴ κατανάλωσις ἐνεργείας	0,25 kWh/kg	0,16 kWh/kg

3.4 Ήλεκτρολυτικός καθαρισμός αργύρου.

Κατὰ τὸν καθαρισμὸν αργύρου δι' ἠλεκτρολύσεως χρησιμοποιοῦμεν ὡς διάλυμα νιτρικὸν ἄργυρον (AgNO_3). Ὁ ἄργυρος, τὸν ὁποῖον θέλομε νὰ καθαρίσωμε, χρησιμεύει ὡς ἄνοδος. Ἡ κάθοδος εἶναι ἀπὸ καθαρὸν ἄργυρον. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως διαλύεται ἄργυρος ἀπὸ τὴν ἄνοδον καὶ ἀποτίθεται εἰς τὴν κάθοδον, ἐνῶ τὰ εὐγενέστερα μέταλλα καὶ αἱ ἀδιάλυτοι προσμίξεις παραμένουν εἰς τὴν ἀνοδικὴν ἰλὺν (χρυσὸς - μόλυβδος - τελλούριον).

Ὁ χρησιμοποιοῦμενος ἠλεκτρολύτης περιέχει ἀνὰ λίτρον:

Ag 15 — 30g

NaNO_3 100g

HNO_3 1 — 2g

Τάσις ἠλεκτρολύσεως 2 — 3,8 V

Πυκνότης ρεύματος 2 — 5 A/dm²

Ἀπόδοσις ρεύματος 88 — 96 %

Ἀπαιτήσεις εἰς ἐνέργειαν : 0,5 — 1,1 kWh/kg παραγομένου καθαροῦ αργύρου.

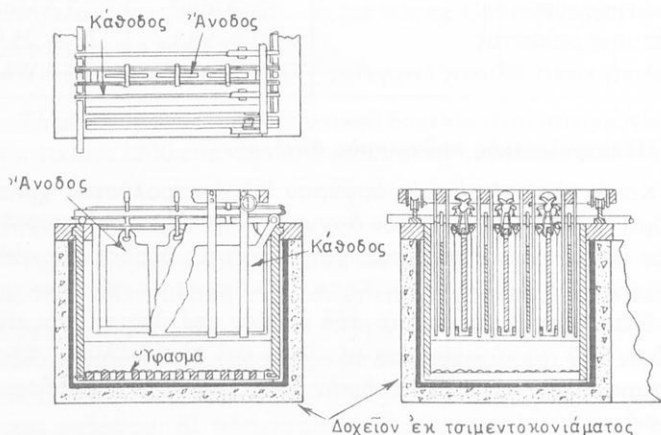
Βαθμὸς ἐπιτυγχανομένης καθαρότητος: 99,90 — 99,99 %.

Ὁ ἄργυρος ἀποτίθεται ὑπὸ μορφὴν κρυστάλλων, οἱ ὅποιοι περιοδικῶς ἀποκολλῶνται ἀπὸ τὴν κάθοδον καὶ καταπίπτουν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου. Αὐτὸ ἐπιδιώκεται, διότι δὲν συμφέ-

ρει νὰ ἐργαζώμεθα μὲ χαμηλὴν πυκνότητα ρεύματος, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ὁ ἄργυρος κρυσταλλοῦται ὁμοιομόρῳως ἐπὶ τῆς καθόδου καὶ δὲν ἀποκολλᾶται.

Ὑπάρχουν αἱ κάτωθι μέθοδοι διὰ νὰ μὴ ἀναμιγνύεται ὁ καθαρὸς πλέον ἄργυρος, ὁ ὁποῖος εἶναι εἰς τὸν πυθμένα μὲ τὴν ἀνοδικήν ἰλύν.

Ἡ πρώτη ὀνομάζεται μέθοδος Moebius. Ἐδῶ αἱ ἄνοδοι περιβάλλονται μὲ ὕφασμα, εἰς τὸ ὁποῖον συγκεντροῦται ἡ ἀνοδική ἰλὺς (σχ. 3·4 α). Κατὰ τὴν δευτέραν, ἡ ὁποία καλεῖται μέθοδος



Σχ. 3·4 α.

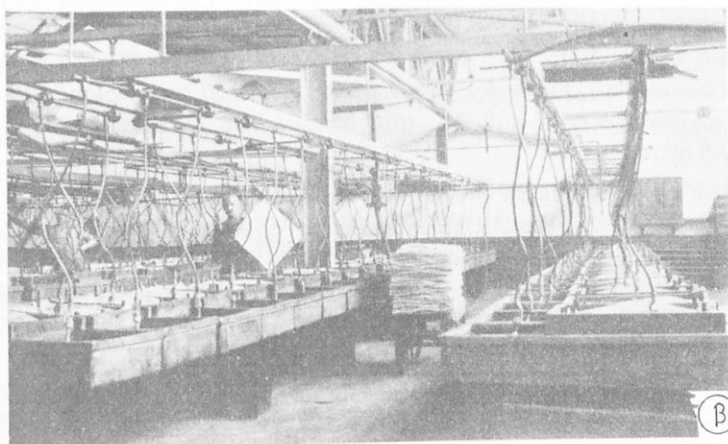
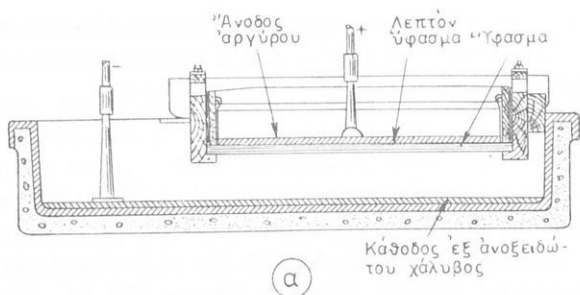
Κελλίον Moebius διὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ ἀργύρου.

Thum, κάθodos εἶναι ὁ πυθμὴν τοῦ δοχείου καὶ ἡ ἄνοδος φέρεται ἐντὸς καλάθου μὲ πυθμένα ἀπὸ λεπτὸν ὕφασμα, ὅπου πάλιν συγκεντροῦται ἡ ἀνοδική ἰλὺς (σχ. 3·4 β).

Τὸ κελλίον τῆς δευτέρας μεθόδου καταναλίσκει περισσότερον ρεῦμα καὶ ἀπαιτεῖ μεγαλυτέραν τάσιν ἠλεκτρολύσεως, παρουσιάζει ὅμως τὸ πλεονέκτημα ὅτι αἱ ἄνοδοι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν πλήρως.

3·5 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χρυσοῦ.

Ἐδῶ ἡ ἄνοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ κράμα χρυσοῦ — ἀργύρου,



Σχ. 3 · 4 β.

Μέθοδος καθαρισμοῦ ἁργύρου κατὰ Thum : α) Κελλίον καθαρισμοῦ. β) Ἐγκα-
τάστας κελίων καθαρισμοῦ.

τὸ ὁποῖον περιέχει ἐπίσης μόλυβδον, λευκόχρυσον καὶ χαλκόν. Τὸ κράμα αὐτὸ συνήθως προέρχεται ἀπὸ τὴν ἀνοδική ἰλὺν τοῦ καθαρισμοῦ τοῦ ἁργύρου. Ὁ ἠλεκτρολύτης ἀποτελεῖται ἀπὸ χλωριοῦχον χρυσὸν μὲ περιεκτικότητα 50 — 60g χρυσοῦ ἀνὰ λί-
τρον.

Τὸ διάλυμα δὲν πρέπει νὰ περιέχη ὕδροχλώριον (HCl), διὰ νὰ μὴ δημιουργηθῇ χλωριοῦχος ἄργυρος (AgCl), ὁ ὁποῖος σχη-
ματίζει ἀδιάλυτον ἐπίστρωμα ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων καὶ μειώνει
τὴν ἀπόδοσιν. Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται εἰς 65°C καὶ ἐφαρμόζεται

τάσις 0,5 — 3,5 V ὑπὸ πυκνότητα ρεύματος 10 — 12 A/dm². Ἡ ἀπόδοσις ρεύματος εἶναι 100 %, ἐνῶ ἡ κατανάλωσις ἐνεργείας εἶναι 0,3 kWh/kg παραγομένου καθαροῦ χρυσοῦ.

3·6 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς νικελίου.

Διὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν νικελίου ὑπάρχουν διάφοροι μέθοδοι. Περισσότερον χρησιμοποιεῖται ἡ μέθοδος τῆς International Nickel Company. Κατ' αὐτὴν αἱ ἄνοδοι ἀποτελοῦνται ἀπὸ τετηγμένον νικέλιον συνήθως βάρους 200 kg. Ὡς κάθοδοι χρησιμοποιοῦνται λεπτὰ φύλλα νικελίου. Ἡ παρασκευὴ αὐτῶν γίνεται ὡς ἑξῆς: Ἀποτίθεται ἠλεκτρολυτικῶς νικέλιον ἐπὶ φύλλων ἄλουμινίου. Ἀπὸ αὐτὰ ἀποκολλῶνται κατόπιν τὰ φύλλα τοῦ νικελίου, τὰ ὅποια ἔχουν βάρους περίπου 5 kg. Εἰς κάθε κελλίον ὑπάρχουν 30 κάθοδοι, τῶν ὁποίων ἡ δρῶσα ἐπιφάνεια εἶναι 37,5 m².

Ἡ κάθοδος χωρίζεται ἀπὸ τὴν ἄνοδον μὲ ὑφασμάτινον διάφραγμα (λινάτσα). Αἱ κάθοδοι, ὅταν ἀποσύρωνται, ἔχουν βάρους 52 kg. Ὁ καθαρὸς ἠλεκτρολύτης ἀποτελεῖται ἀπὸ NiSO₄ καὶ περιέχει 40g Ni/ltr καὶ 20g περίπου βορικοῦ ὀξέος (H₃BO₃). Ἡ περιεκτικότης εἰς χαλκὸν καὶ σίδηρον πρέπει νὰ εἶναι μικροτέρα ἀπὸ 0,005g/ltr καὶ τὸ pH μεταξὺ 4,8 — 5,2.

Ὁ ἀκάθαρτος ἠλεκτρολύτης ἀπομακρύνεται ἀπὸ τὸν ἀνοδικὸν ᾧ ὥρον καὶ ὀδεύει εἰς ἐγκατάστασιν καθαρισμοῦ, ὅπου ἀπομακρύνεται ὁ χαλκὸς δι' ἐκτοπίσεως μὲ σίδηρον (παράγρ. 1·6). Ἐπειτα διὰ νὰ ἀπομακρυνθῇ ὁ σίδηρος, διοχετεύεται ρεῦμα ἀέρος, ὁπότε γίνεται ὀξειδωσις τοῦ σιδήρου πρὸς ὕδροξείδιον τοῦ σιδήρου ἥτοι: [Fe(OH)₃], τὸ ὅποion ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως. Ἡ ὀξύτης, ἡ ὁποία προκύπτει, δηλαδὴ τὸ ὀξύ πρὸν παράγεται συγχρόνως, ἐξουδετεροῦται μὲ ἀνθρακικὸν νικέλιον (NiCO₃). Οὕτω τὸ διάλυμα ἔχει καθαρισθῇ καὶ ἀποθηκεύεται διὰ νὰ τροφοδοτήσῃ ἐκ νέου τὰ δοχεῖα ἠλεκτρολύσεως. Ἡ τάσις τροφοδοτήσεως εἶναι 2,4 V καὶ ἡ ἔντασις 4.800 A ἀνὰ δοχεῖον. Ἡ ἔντασις ἀντιστοιχεῖ εἰς πυκνότητα ρεύματος 1,3 A/dm².

Ἡ ἀνοδικὴ ἰλὺς συλλέγεται καὶ ὑφίσταται περαιτέρω ἐπεξεργασίαν, διότι περιέχει 2% περίπου μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου.

3.7 Ήλεκτρολυτικός καθαρισμός μολύβδου καὶ ἄλλων μετάλλων. Συναπόθεσις μετάλλων.

Μὲ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν ὁ μολύβδος διαχωρίζεται ἀπὸ τὸ βισμούθιον. Ἐπίσης μὲ αὐτὸν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐκ νέου τὰ ἀπορρίμματα μολύβδου. Ὁ διαχωρισμὸς μολύβδου — βισμούθιου εἶναι μεγάλης σημασίας, διότι τὸ βισμούθιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν φαρμάκων, ὁ δὲ μολύβδος δὲν ἐπιτρέπεται νὰ περιέχεται ἐντὸς αὐτῶν οὔτε εἰς ἴχνη, ἐπειδὴ εἶναι ἰσχυρὸν δηλητήριον.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις τελεῖται εἰς διάλυμα φθοριοπυριτικού ὀξέος. Ἀπαιτήσεις εἰς ἐνέργειαν 0,1 kWh ἀνὰ χιλιόγραμμα παραγομένου μολύβδου.

Ὁ ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἐφαρμόζεται καὶ εἰς ἄλλα μέταλλα, π.χ. τὸν σίδηρον, τὸ ἀντιμόνιον, τὸν κασσίτερον, τὸν ψευδάργυρον, τὸ βισμούθιον κ.λπ.

Ἀναλόγως μὲ τὸ μέταλλον, ποῦ θέλομε νὰ καθαρίσωμε, χρησιμοποιεῖται καὶ ἰδιαίτερα σύστασις διαλύματος καὶ εἶδος προσθέτων. Π.χ. ὀξύ διὰ τὴν αὔξησιν τῆς ἀγωγιμότητος. Οὕτω τὸ διάλυμα ἀποκτᾷ καλυτέρας ιδιότητος διὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν καὶ ἀποφεύγονται αἱ ἀπώλειαι ρεύματος.

Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἐπιδιώκομε συναπόθεσιν δύο μετάλλων εἰς τὴν κάθοδον, πρὸς παρασκευὴν κραμάτων, π.χ. διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ γνωστοῦ κράματος συγκολλήσεως, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ μολύβδον καὶ κασσίτερον. Ἐδῶ τὸ λουτρόν ἠλεκτρολύσεως περιέχει 30 g μολύβδον ἀνὰ λίτρον (Pb), 4 g κασσίτερον (Sn), 65 g ἐλεύθερον φθοριοπυριτικὸν ὀξύ, καὶ κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἔχει θερμοκρασίαν 40°C. Ἡ σύστασις αὐτῇ τοῦ λουτροῦ καὶ ἡ θέσις τῶν ἀνωτέρω μετάλλων εἰς τὴν ἠλεκτροχημικὴν σειρὰν (Πίναξ 1) ἐπιβάλλει τὴν συναπόθεσιν αὐτῶν. Τὰ μέταλλα ἀποτίθενται μὲ ὁμοίαν περίπτου ἀναλογίαν πρὸς τὴν ἀναλογίαν τοῦ κράματος συγκολλήσεως. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτρολύσεως, διαπιστοῦται ἡ διαφορὰ πρὸς τὴν ἀναλογίαν τοῦ κράματος συγκολλήσεως καὶ διορθοῦται διὰ προσθήκης εἰς τὸ ρευστὸν μῖγμα τετηγμένου μολύβδου ἢ τετηγμένου κασσιτέρου.

Ἐνταῦθα ἀναφέρεται ὅτι ἡ ἠλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις ἀλουμινίου ἀπὸ ὕδατικά διαλύματα δὲν εἶναι δυνατὴ, λόγω τῆς θέσεώς

του εἰς τὴν ἠλεκτροδιακὴν σειρὰν τῶν μετάλλων (βλ. Πίνακα 1). Δι' αὐτὸ ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἁλουμινίου γίνεται ἠλεκτρολυτικῶς ἐκ τήγματος (παράγρ. 3·16).

3·8 Παραγωγή μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως ὕδατικοῦ διαλύματος.

Ὡρισμένα μέταλλα εἶναι οἰκονομικῶς ἀσύμφορον καὶ ὄχι εὐκολον νὰ παρασκευασθοῦν ἀπὸ τὰ ὀρυκτά των μὲ τὰς γνωστὰς μεταλλουργικὰς μεθόδους (ὀξειδωτικὴ φρῦξις, ἀναγωγή κ.λπ.). Διὰ τὰ ἀνωτέρω μέταλλα ἐφαρμόζεται ἠλεκτρολυτικὴ μέθοδος παρασκευῆς.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν διαλυτοποιοῦμε πρῶτα τὸ ὀρυκτὸν τοῦ μετάλλου διὰ καταλλήλου κατεργασίας. Διὰ τῆς κατεργασίας αὐτῆς ἐπιζητεῖται ἐπίσης καὶ κάποιος διαχωρισμὸς τοῦ ὀρυκτοῦ ἀπὸ τὰς προσμείξεις του, δηλαδὴ ἐμπλουτισμὸς τοῦ ὀρυκτοῦ εἰς τὸ κύριον συστατικόν. Ἐν συνεχείᾳ δι' ἠλεκτρολύσεως ἀποχωρίζεται τὸ μέταλλον. Διὰ τὴν διαλυτοποίησιν χρησιμοποιοῦνται ἄραια ὀξέα, χλωριωτικὰ μέσα, κατάλληλα διαλύματα ἀλάτων κ.λπ.

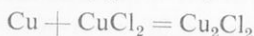
Συνήθως τὰ μέσα, ποὺ χρησιμοποιοῦνται πρὸς διαλυτοποίησιν, ἀναγεννῶνται εἰς τὴν ἄνοδον καὶ χρησιμοποιοῦνται ἐκ νέου.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν παράγονται τὰ μέταλλα, τὰ ὁποῖα ἀναφέρομεν ἐν συνεχείᾳ.

3·9 Χαλκός.

Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγή τοῦ χαλκοῦ ἐφαρμόζεται εἰς ὀρυκτὰ πτωχὰ, μὲ περιεκτικότητα, δηλαδὴ εἰς χαλκὸν 1 — 2%. Τὸ ὀρυκτὸν μετὰ τὴν ἐξόρυξιν θραύεται καὶ κοσκινίζεται (μέγεθος κόκκου 6 mm). Θραῦσις εἰς λεπτοτέραν κόκκιν δημιουργεῖ εἰς τὰ κελλία ἰλὺν. Ἐν συνεχείᾳ γίνεται ἡ διαλυτοποίησις τοῦ ὀρυκτοῦ μὲθεικὸν ὀξὺ 80 — 100 g/lι μέσα εἰς δοχεῖα ὀξύμαχα (λεκάναι ἀπὸ τσιμέντον ἐπενδεδυμέναι μὲ μόλυβδον ἢ π्लाστικόν).

Πρὶν ἀπὸ τὴν ἠλεκτρολύσιν ὁ ἠλεκτρολύτης πρέπει νὰ καθαρισθῇ ἀπαραιτήτως ἀπὸ τὸν σίδηρον καὶ τὸ χλώριον. Ὁ καθαρισμὸς τοῦ χλωρίου ἐπιτυγχάνεται μέσω τῆς ἀντιδράσεως:



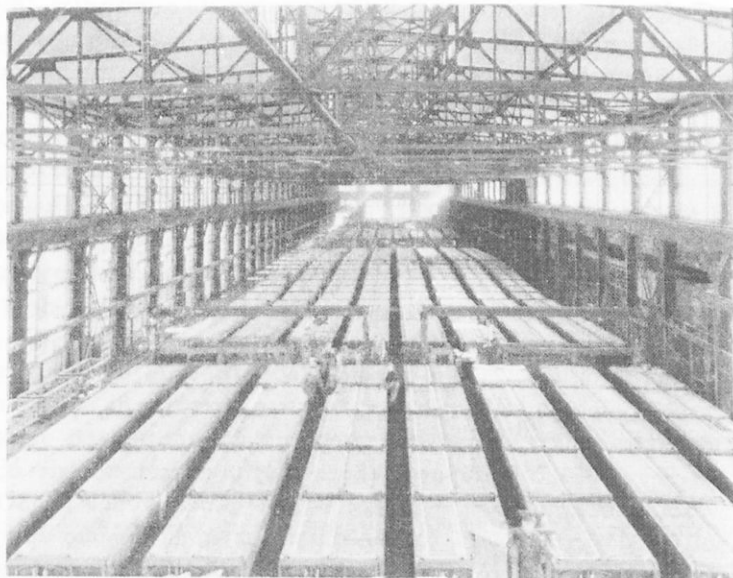
τοῦ δὲ σιδήρου :



Εἰς τὴν πρώτην ἀντίδρασιν τὸ σχηματιζόμενον ἄλας Cu_2Cl_2 εἶναι ἀδιάλυτον καὶ ἀπομακρύνεται, εἰς δὲ τὴν δευτέραν ὁ διδύναμος (δισθενής) FeSO_4 δὲν ἀποτίθεται ἠλεκτρολυτικῶς ὑπὸ τὰς συνθήκας ἠλεκτρολύσεως τοῦ χαλκοῦ (Cu). Οὕτω τὸ διάλυμα ἔχει καθαρισθῇ καὶ ὁδηγεῖται πρὸς ἠλεκτρόλυσιν. Αὕτῃ γίνεται ἀκριβῶς ὅπως εἰς τὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ μὲ τὴν διαφορὰν, ὅτι ἐδῶ χρησιμοποιεῖται ἀδιάλυτος ἄνοδος. Ἡ ἄνοδος αὕτῃ εἶναι ἢ ἀπὸ κρᾶμα μολύβδου - ἀντιμονίου ἢ ἀπὸ μαγνητίτην (Fe_3O_4) ἢ ἀπὸ εἰδικὰ κράματα, π.χ. 60 % Cu , 8 % Fe , 25 % Si , 1—2 % Pb καὶ τὸ ὑπόλοιπον Sn ἢ Mn .

Συνθῆκαι ἠλεκτρολύσεως.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν χρησιμοποιεῖται τάσις 1,8—2,5 V καὶ πυκνότης ρεύματος 1,3 A/dm² μὲ ἀπόδοσιν ρεύματος 90 %.



Σχ. 3 · 9 α.

Ἐσωτερικὸν ἐργοστασίου ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς χαλκοῦ.

Ἐφηρμοσμένη Ἡλεκτροχημεία

Δι' ἓνα χιλιόγραμμον χαλκοῦ ἀπαιτοῦνται 2 — 2,2 kWh, θερμοκρασία λουτροῦ 40° — 50°C.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται, ἕως ὅτου τὸ λουτρὸν περιέχη 1,5% εἰς χαλκόν.

Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ ὁ ἠλεκτρολύτης ὁδηγεῖται ἐκ νέου εἰς τὴν ἐγκατάστασιν διαλυτοποιήσεως καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν διαλυτοποίησιν νέας ποσότητος χαλκοῦ, ἐπειδὴ περιέχει θειικὸν ὀξύ.

Εἰς τὸ σχῆμα 3·9 α διακρίνεται αἴθουσα ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς χαλκοῦ.

3·10 Ψευδάργυρος.

Παλαιότερον ὁ ψευδάργυρὸς παρεσκευάζετο ἐξ ὀλοκλήρου διὰ τῆς πυρομεταλλουργικῆς μεθόδου μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἔχη μεγάλο ποσοστὸν προσμείξεων. Οὕτως ἀπὸ τὸν ψευδάργυρον παρήγετο ὀρείχαλκος κατώτερος εἰς ἐλατότητα ἀπὸ τὸν καθαρὸν ὀρείχαλκον. Τοῦτο ἦτο μειονέκτημα διὰ τὴν κατασκευὴν φυσιγγίων. Ἀνεπτύχθη λοιπὸν ἠλεκτροχημικὴ μέθοδος, ἡ ὁποία παρέχει καθαρὸν ψευδάργυρον καὶ εἶναι πλέον εὐθηνὴ ἀπὸ ὅ,τι ἡ πυρομεταλλουργική. Σήμερον ἄνω τῶν 40% τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς ψευδαργύρου παρασκευάζονται διὰ τῆς ἠλεκτροχημικῆς μεθόδου.

Τὰ κυριώτερα ὀρυκτὰ τοῦ ψευδαργύρου εἶναι ὁ σφαλερίτης ZnS (θειοῦχος ψευδάργυρος), ἡ καλαμίνα $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_3$ (ἐνδρος πυριτικός ψευδάργυρος), ὁ σμιθσονίτης ZnCO_3 (ἀνθρακικός ψευδάργυρος). Αὐτὰ περιέχουν συνήθως μέχρι 5% ψευδάργυρον. Πολλὰ ὀρυκτὰ εἶναι σύνθετα καὶ προκαλοῦν δυσκολίας εἰς τὴν μεταλλουργικὴν κατεργασίαν.

Κατὰ τὴν ἐξόρυξιν τὸ ὀρυκτὸν θραύεται καὶ ἐμπλουτίζεται εἰς ψευδάργυρον συνήθως δι' ἐπιπλεύσεως. Κατόπιν δὲ ὑφίσταται ὀξειδωτικὴν φρῦξιν (θέρμανσις παρουσία ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος). Κατὰ τὴν φρῦξιν ὁ θειοῦχος ψευδάργυρος μετατρέπεται εἰς ὀξείδιον τοῦ ψευδαργύρου (ZnO) καὶ θειικὸν ψευδαργύρον (ZnSO_4). Ἀφοῦ ὑποστῇ τὴν φρῦξιν, τὸ ὀρυκτὸν πλύνεται μὲ διάλυμα ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος, ὅποτε τὸ ὀξείδιον μετατρέπεται καὶ αὐτὸ εἰς θειικὸν ψευδάργυρον (ZnSO_4) καὶ διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ.

Τὸ διάλυμα αὐτὸ καθαρίζεται κυρίως ἀπὸ τὰ βαρέα μέταλ-

λα καὶ ἀποτελεῖ τὸν ἠλεκτρολύτην. Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται μὲ ἀδιάλυτον ἄνοδον, ἀπὸ μόλυβδον ἢ κρᾶμα τούτου καὶ μὲ κάθοδον ἀπὸ ἁλουμίνιον. Ἀπὸ τὴν κάθοδον, ὅπου ἀποτίθεται ὁ ψευδάργυρος, ἀποκολλᾶται καὶ κατόπιν συλλέγεται.

Συνθῆκαι ἠλεκτρολύσεως.

Ἡ ἐφαρμοζομένη τάσις ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι 3—4 V, ἡ ἀπαιτούμενη ἐνέργεια 3,4—4 kWh/kg παραγομένου ψευδαργύρου. Πυκνότης ρεύματος 3—10 A/dm². Ἀπόδοσις ρεύματος περίπου 90 %.

Εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην προστίθεται συνήθως ἀραβικὸν κόμμι. Ἡ προσθήκη αὕτῃ εἶναι ἀναγκαία, διὰ νὰ ληφθοῦν λεῖα ἐπιθέματα ψευδαργύρου μὲ μεγάλην πυκνότητα ρεύματος. Ἐπὶ πλεόν ἡ προσθήκη τοῦ κόμμεως ἀνυψώνει τὴν ὑπέρτασιν ὕδρογόνου εἰς τὴν κάθοδον καὶ ἐμποδίζει τὴν ἀπόθεσιν αὐτοῦ. Οὕτως ἀποφεύγεται ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ ὕδατος λόγῳ τῆς θέσεως τοῦ ψευδαργύρου εἰς τὴν ἠλεκτροδιακὴν σειρὰν τῶν μετάλλων εἰς βάρος τῆς ἀποδόσεως τοῦ ρεύματος (Πίναξ 1). Ὁ ἠλεκτρολύτης πρέπει νὰ εὑρίσκεται ἐν κυκλοφορίᾳ. Ἡ συγκέντρωσις εἰς ψευδάργυρον εἶναι μεγαλυτέρα ἀπὸ 30 g/ltr.

Καὶ ἐνταῦθα δὲν εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρον νὰ λαμβάνεται ὁ ψευδάργυρος πλήρως ἐκ τοῦ διαλύματος [μεγάλη διάρκεια ἠλεκτρολύσεως, διὰ μικρὸν ποσὸν ψευδαργύρου, ἀπώλεια Joule λόγῳ αὐξήσεως τῆς ἀντιστάσεως τοῦ λουτροῦ (παράγρ. 1·13)]. Δι' αὐτὸ καὶ ὁ χρησιμοποιηθεὶς ἠλεκτρολύτης ἐπανέρχεται εἰς τὸ κύκλωμα καὶ προσμίγνυται μὲ τὸ ἀρχικὸν διάλυμα, τὸ ὅποῖον προκύπτει ἀπὸ τὴν κατεργασίαν τοῦ ὀρυκτοῦ τοῦ ψευδαργύρου μὲ τὸ θειικὸν ὀξύ (H_2SO_4).

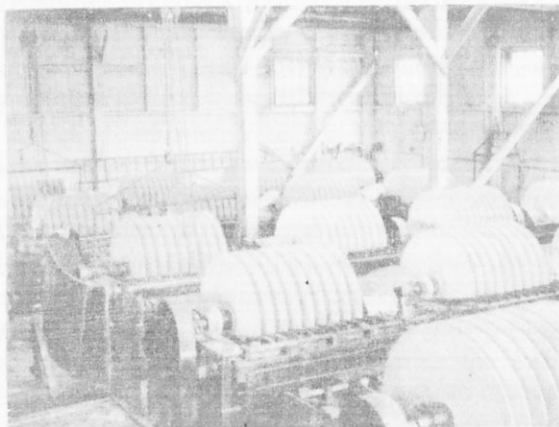
3·11 Κάδμιον.

Τὸ κάδμιον εὑρίσκεται εἰς μικρὰν ποσότητα εἰς τὰ περισσότερα ὀρυκτά, ἀλλὰ εἶναι πρακτικῶς ἀδύνατον νὰ ληφθῇ ἀπὸ αὐτά. Παράγεται ὡς ὑποπροϊὸν τῆς μεταλλουργίας ἄλλων μετάλλων, κυρίως τοῦ ψευδαργύρου. Τὸ διάλυμα, ποὺ προέρχεται ἀπὸ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παραγωγὴν τοῦ ψευδαργύρου, περιέχει, ἐκτὸς τοῦ

ψευδαργύρου, κάδμιον καὶ χαλκόν. Τὸ διάλυμα κατεργάζεται μὲ κόνιν ψευδαργύρου καὶ γίνεται ἀναγωγή, ἐπειδὴ ἐκλύεται ὕδρογόνον. Ἡ ἔκλυσις τοῦ ὕδρογόνου ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ψευδαργύρου ἐπὶ τοῦ διαλύματος θειικοῦ ὀξέος. Τὸ κάδμιον ἀποβάλλεται μεταλλικόν ὑπὸ μορφήν ἰλύος (λάσπης) καὶ ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως. Ἐν συνεχείᾳ τοῦτο διαλύεται εἰς θειικόν ὀξύ καὶ ἀπομακρύνονται τὰ τελευταῖα ἴχνη χαλκοῦ διὰ προσθήκης καδμίου. Διὰ νέας διηθήσεως τὸ ὑγρὸν εἶναι ἕτοιμον νὰ τροφοδοτήσῃ τὰ δοχεῖα τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Συνθῆκαι ἠλεκτρολύσεως.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν πρέπει νὰ ἐπικρατοῦν αἱ κάτωθι συνθῆκαι: Περιεκτικότης καδμίου μεγαλυτέρα τῶν 30 g. Τάσις 2,5 V. Πυκνότης ρεύματος 0,5—2,7 A/dm². Ἀπόδοσις ρεύματος 85 %₀. Θερμοκρασία 30—35°C.



Σχ. 3 · 11 α.

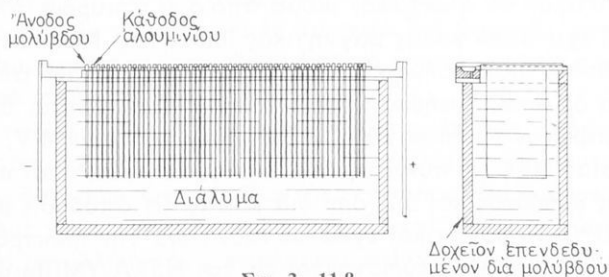
Ἡλεκτρολυτικὰ δοχεῖα παραγωγῆς καδμίου μὲ περιστρεφόμενας καθόδους.

Τὸ κάδμιον κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀποτίθεται ὑπὸ μορφήν σπόγγων ἢ σχηματίζει δενδρίτας. Οἱ σπόγγοι αὐτοὶ εἶναι δύσκολον νὰ τακοῦν καὶ νὰ λάβουν τὴν μορφήν ποὺ θέλμεν. Ἐπίσης μὲ τοὺς δενδρίτας ὑπάρχει κίνδυνος βραχυκυκλώματος. Διὰ

νὰ ἀποφύγουμε τὸν σχηματισμὸν σπόγγων ἢ δένδριτῶν χρησιμοποιοῦμε περιστρεφόμενα ἠλεκτρόδια (καθόδους) μὲ ταχύτητα 1,5 στροφῶν ἀνὰ λεπτὸν (σχ. 3·11 α).

Κατ' ἄλλην μέθοδον τὰ ἠλεκτρολυτικὰ δοχεῖα ἔχουν σχῆμα ὀρθογωνίου παραλληλεπιπέδου (σχ. 3·11 β) καὶ φέρουν 27 ἀνόδους ἀπὸ μόλυβδον καὶ 26 καθόδους ἀπὸ ἀλουμίνιον. Τὰ κελλία αὐτὰ τροφοδοτοῦμε μὲ διάλυμα, τὸ ὁποῖον περιέχει 100 — 140 g/lt καδμίου. Κάθε 24 ὥρας αἱ κάθοδοι ἀποσύρονται καὶ ἀποξέονται. Τὸ κάδμιον ὀδηγεῖται πρὸς ξήρανσιν καὶ ἐν συνεχείᾳ τήξιν.

Πρὸς προστασίαν τοῦ καδμίου ἀπὸ τὴν ὀξειδωσιν, καλύπτεται ἡ ἐπιφάνεια αὐτοῦ διὰ στρώματος καυστικοῦ νατρίου.



Σχ. 3·11 β.

Δοχεῖον παραγωγῆς καδμίου (σχηματικῶς).

3·12 "Άλλα μέταλλα (Ἀντιμόνιον, χρώμιον, μαγγάνιον, νικέλιον, κοβάλτιον, σίδηρος).

Ἐκτὸς ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω, ὑπάρχουν καὶ ἄλλα μέταλλα, τὰ ὅποια παράγονται δι' ἠλεκτρολύσεως ὑδατικῶν διαλυμάτων. Οὕτω π.χ. τὸ ἀντιμόνιον (Sb) λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως ἀπὸ θειοῦχον διάλυμα. Τὸ χρώμιον (Cr) παράγεται ἠλεκτρολυτικῶς μόνον εἰς πειραματικὰς ἐγκαταστάσεις ἀπὸ διάλυμα θειικοῦ χρωμίου. Τὸ μαγγάνιον (Mn) ἀπὸ διάλυμα θειικοῦ μαγγανίου (MnSO_4) μὲ πυκνότητα ρεύματος 4 A/dm^2 ὑπὸ τάσιν 5 V. Τὸ μεταλλικὸν μαγγάνιον ἀποτίθεται ἐπὶ καθόδων ἀπὸ ἀνοξειδωτον χάλυβα, ἀπὸ ὅπου ἀποχωρίζεται μετὰ πλύσιν καὶ ξήρανσιν. Αἱ κάθοδοι παραμένουν μέσα εἰς τὸ λουτρὸν περίπου 40 ὥρας καὶ εἰς τὸ τέλος τῆς ἠλεκτρολύσεως φέρουν περὶ τὰ 5,5 — 6,5 kg Mn.

Τὸ Νικέλιον (Ni) κατὰ μίαν μέθοδον ἠλεκτρολυτικοῦ καθα-

ρισμοῦ καὶ συγχρόνως ἠλεκτρολυτικῆς παρασκευῆς παράγεται διὰ χρησιμοποίησεως ἀνόδων μὲ 7% Ni μόνον. Αἱ ἄνοδοι περιέχουν καὶ νικέλιον ὡς θειοῦχον (NiS), ὅπως τοῦτο λαμβάνεται ἀπὸ πυροχημικὴν μέθοδον παραγωγῆς Ni. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τὸ νικέλιον ἀποτίθεται εἰς τὴν κάθοδον, ἐνῶ τὸ θεῖον παραμένει εἰς τὴν ἀνοδικὴν ἰλύν.

Ἡ παραγωγή κοβαλτίου δι' ἠλεκτρολύσεως εὐρίσκεται εἰς τὸ πειραματικὸν στάδιον. Ὡς ἠλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται θερμὸν διάλυμα θειικοῦ κοβαλτίου (CoSO_4).

Ἐπίσης καὶ ἡ παραγωγή σιδήρου εἶναι εἰς τὸ πειραματικὸν στάδιον. Ὁ σίδηρος, ποὺ λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως, ἄγει πολὺ καλὺτερον τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ἀπὸ ὅ,τι ὁ πυρομεταλλουργικὸς καὶ ἔχει πολὺ καλὰς μαγνητικὰς ιδιότητες. Μελετᾶται τέλος μία μέθοδος ἠλεκτρολυτικῆς παρασκευῆς τοῦ σιδήρου ἀπ' εὐθείας ἀπὸ τὰ ὀρυκτά. Συνήθως ἡ ἠλεκτρόλυσις ἐδῶ γίνεται ἀπὸ διάλυμα περιέχον περίπου 200 g/lι σίδηρον ὑπὸ τάσιν 4 V, εἰς θερμοκρασίαν 80°C μὲ πυκνότητα ρεύματος 11 A/dm^2 διὰ περιστρεφόμενας καθόδους καὶ 3 A/dm^2 διὰ κοινάς. Ἡ ἀπόδοσις ρεύματος εἶναι 90%. Πειραματικαὶ ἐγκαταστάσεις διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παραγωγὴν σιδήρου εὐρίσκονται εἰς τὰς Η.Π.Α. (Milford Connecticut) καὶ εἰς Καναδὰν (Ottawa).

Περαιτέρω δι' ἠλεκτρολύσεως παράγονται ἐπίσης τὸ γάλλιον (Ga) καὶ ὁ ἄργυρος (Ag), καθὼς καὶ ἄλλα μέταλλα μικρῆς σημασίας.

3.13 Ἡλεκτρολυτικὴ παραγωγή μεταλλικῶν κόνεων.

Ἐδῶ ἐφαρμόζονται ἀντίθετοι συνθήκαι ἠλεκτρολύσεως ἀπὸ ὅ,τι κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν κάθαρσιν ἢ παρασκευὴν μετάλλου, διότι ἀπαιτεῖται ἀντίθετος μορφή ἀποθέσεως. Δηλαδή κατὰ τὴν παρασκευὴν μετάλλων ἐπιβάλλεται τὸ ἀποτιθέμενον ἠλεκτρολυτικῶς μέταλλον νὰ εἶναι συνεκτικόν, ἐνῶ κατὰ τὴν παραγωγὴν μεταλλικῶν κόνεων ἢ ἀπόθεσις τοῦ μετάλλου πρέπει νὰ εἶναι μικροκρυσταλλικῆς καὶ χαλαρᾶς δομῆς. Νὰ μὴ ὑπάρχη δηλαδή συνάφεια μεταξὺ ἀποτιθεμένων κόκκων καὶ καθοδικοῦ ἠλεκτροδίου ὥστε, ἡ αὐτομάτως διὰ τῆς βαρύτητος ἢ διὰ μηχανικῆς ἀποξέσεως τοῦ ἠλεκτροδίου νὰ παραλαμβάνεται μεταλλικὴ κό-

νις. Ὑπάρχουν περιπτώσεις ὅμως, ὅπου τὸ ἐπίθεμα (ἢ ἀπόθεσις) εἶναι πορῶδες. Τοῦτο συγκρατεῖται ἰσχυρῶς καὶ ἀπαιτεῖται ἔντονος μηχανικὴ κατεργασία πρὸς παραλαβὴν τῆς κόνεως.

Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν μὲ ἀπόθεσιν, δηλαδὴ μικροκρυσταλλικὴν καὶ χαλαράν, ἀνήκουν ὁ χαλκὸς (Cu), ὁ ψευδάργυρος (Zn), τὸ νικέλιον (Ni), ὁ ἄργυρος (Ag) καὶ ὁ μόλυβδος (Pb). Εἰς τὴν δευτέραν κατηγορίαν μὲ πορῶδες ἐπίθεμα ὁ σίδηρος (Fe) καὶ τὸ μαγγάνιον (Mn).

Αἱ μεταλλικαὶ κόνεις χρησιμοποιοῦνται εὐρέως πρὸς παρασκευὴν σχηματουργημένων ἀντικειμένων, ὡς π.χ. τμήματα μηχανῶν, ἄξονες κ.λπ. Οὕτως αἱ μεταλλικαὶ κόνεις ἢ μίγματα τούτων συμπίεζονται εἰς τύπους καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ θερμικῆς κατεργασίας εἰς θερμοκρασίαν κατωτέραν ἀπὸ τὸ σημεῖον τήξεώς των λαμβάνουν τὸ ἐπιθυμητὸν σχῆμα.

Μεταλλικαὶ κόνεις χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης πρὸς κατασκευὴν πορωδῶν ἐργαλείων, τὰ ὅποια πρέπει νὰ βρέχωνται κατὰ τὴν χρῆσιν των, ὡς π.χ. ἐξαρτήματα συσκευῶν λειάνσεως.

Τέλος χρησιμοποιοῦνται αἱ μεταλλικαὶ κόνεις καὶ ὡς κατὰλύται. Ἡ μεταλλικὴ κόνις παράγεται καὶ χημικῶς δι' ἀναγωγῆς ὀξειδίων, δι' ἐκνεφώσεως τηγμάτων κ.λπ. Προτιμᾶται ὅμως ἡ ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγή, διότι οὕτω λαμβάνομε μεγαλύτερον ποσοστὸν καθαρότητος.

Αἱ συνθῆκαι ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς μεταλλικῶν κόνεων εἶναι γενικῶς αἱ ἑξῆς:

- α) Χαμηλὴ συγκέντρωσις ἰόντων μετάλλου.
- β) Μὴ ἀναδευόμενον διάλυμα.
- γ) Χαμηλαὶ θερμοκρασίαι.
- δ) Διαλύματα μικρᾶς ἀγωγιμότητος.
- ε) Προσθήκη κολλοειδῶν.
- στ) Αὐξήσις τοῦ ἰσώδους τοῦ διαλύματος.
- ζ) Πολὺ μεγάλη πυκνότης ρεύματος.

Ὅλαι αὗται αἱ συνθῆκαι δὲν ἐπιδροῦν ἐξ ἴσου κατὰ τὴν παραγωγὴν τῶν μεταλλικῶν κόνεων. Γενικῶς μεταβολαὶ συγκεντρώσεως ἐπιδροῦν περισσότερον ἀπὸ ὅ,τι μεταβολαὶ θερμοκρασίας· ἐπίσης ἰσχυρὰ ἀνάδευσις ἐξουδετερώνει τὴν ἐπίδρασιν αὐξήσεως τῆς πυκνότητος τοῦ ρεύματος.

3·14 Ἡλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ κόνεως χαλκοῦ.

Ὡς παράδειγμα δίδεται ἡ ἠλεκτρολυτικὴ παρασκευὴ κόνεως χαλκοῦ.

Συγκέντρωσις ἠλεκτρολύτου	10 — 15 g/l	Χαλκός (Cu)
	50 — 150 g/l	Θεικὸν ὀξύ (H ₂ SO ₄)
	0 — 80 g/l	Θεικὸν νάτρ. (Na ₂ SO ₄)

Θερμοκρασία 54°C

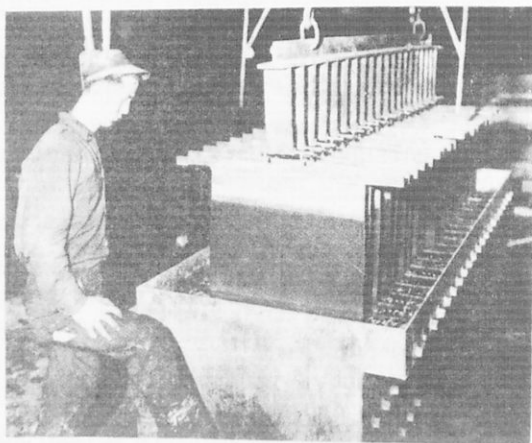
Τάσις 0,77 V

Πυκνότης ρεύματος εἰς τὴν κάθοδον: 15 ἕως 30 A/dm²

Ἀπόδοσις ρεύματος: 90 %.

Ἐνταῦθα, ἐὰν συγκρίνωμε τὰς τιμὰς τῶν ἄνωτέρω μεγεθῶν μὲ τὰς ἀντιστοίχους τιμὰς κατὰ τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ (παραγρ. 3·3), διαπιστώνομε τὰς διαφορὰς τῶν συνθηκῶν ἠλεκτρολύσεως.

Εἰς τὸν Πίνακα 5 παρέχονται τὰ στοιχεῖα διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν ἄλλων μεταλλικῶν κόνεων (σιδήρου, νικελίου, ψευδαργύρου).



Σχ. 3·14 α.

Κελλίον ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς κόνεως σιδήρου (πλῆσις καθόδων)

Εἰς τὴν φωτογραφίαν τοῦ σχήματος 3·14 α φαίνεται ἡ

Π Ι Ν Α Ξ 5

Στοιχεία παραγωγής μεταλλικών κόνεων

	Σίδηρος	Νικέλιοι	Ψευδάργυρος
Συγκέντρωση ηλεκτρ.	50g/lit Fe	—	10g/lit
Θερμοκρασία	50°C	23-26°C	30°C
Πυκνότης ρεύματος καθόδου	2,5-3A/dm ²	2-3A/dm ²	13-16A/dm ²
pH	4,5	11	—

πλύσις τών καθόδων κατά την ηλεκτρολυτικήν παρασκευήν κό-
νεως σιδήρου.

3.15 Παραγωγή μετάλλων δι' ηλεκτρολύσεως τήγματος.

Υπάρχουν μέταλλα, τὰ ὁποῖα δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παρα-
χθοῦν δι' ηλεκτρολύσεως τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων των. Αὐτὸ γί-
νεται, διότι τὸ ὕδωρ διασπᾶται εἰς χαμηλοτέραν τάσιν, προτοῦ
δηλαδὴ ἀρχίζου νὰ διασπῶνται τὰ ἐν διαλύσει ἄλατα τῶν με-
τάλλων, λόγῳ τῆς θέσεως τῶν ἀνωτέρω μετάλλων εἰς τὴν ἡλε-
κτροδιακὴν σειράν. Τὰ μέταλλα αὐτὰ παράγονται δι' ηλεκτρολύ-
σεως τῶν τηγμάτων των. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν λαμβάνονται
τὰ μέταλλα ἄλουμίνιον, βηρύλλιον, ἀσβέστιον, μαγνήσιον, νά-
τριον, κάλιον κ.λπ. μέταλλα ἀλκαλικῶν γαιῶν καὶ ἀλκαλίων. Βα-
σικῶς ἡ ηλεκτρόλυσις τετηγμένων ἀλάτων ἔχει πολλὰ κοινὰ ση-
μεῖα μὲ τὴν ηλεκτρόλυσιν ὕδατικῶν διαλυμάτων, διαφέρει ὅμως ὡς
πρὸς τὴν θερμοκρασίαν, ἡ ὁποία εἶναι ὑψηλὴ καὶ δι' αὐτὸ ὑπάρ-
χουν εἰδικαὶ ἀπαιτήσεις ἀντοχῆς διὰ τὰ δοχεῖα ηλεκτρολύσεως.
Αἱ προκαταρκτικαὶ ἐργασίαι διὰ τὴν ἔναρξιν τῆς ηλεκτρολύσεως
εἶναι ἐδῶ περισσότεραι καὶ συνθετώτεραι, διακοῦν δὲ περισσότε-
ρον χρόνον.

Ὁ ηλεκτρολύτης πρέπει νὰ εἶναι ξηρὸς καὶ κατὰ τὸ δυνατὸν
καθαρός, νὰ ἔχη χαμηλὸν σημεῖον τήξεως καὶ νὰ μὴ προσβάλλη
τὰ ηλεκτρόδια. Ἐπίσης νὰ μὴ ἀντιδρᾷ μὲ τὰ προϊόντα τῆς ἡλε-
κτρολύσεως. Τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ ηλεκτρολύτου πρέπει νὰ διαφέ-
ρη σημαντικὰ ἀπὸ τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ παραγομένου τετηγμέ-
νου μετάλλου, ὥστε νὰ ἐπέρχεται αὐτομάτως ὁ διαχωρισμὸς εἰς
δύο στοιβάδας.

Τὸ παραγόμενον μέταλλον, ἐπειδὴ εὐρίσκεται εἰς ρευστὴν κατάσταση (τῆγμα), ἀντιδρᾷ εὐκολώτερον μὲ τὸ περιβάλλον. Διὰ τοῦτο πρέπει νὰ λαμβάνωμεν εἰδικὰ μέτρα προστασίας τοῦ μετάλλου.

Εἶναι δυνατόν ὁ ἠλεκτρολύτης νὰ ἐπιδράσῃ εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ἐπὶ τοῦ παραγομένου μετάλλου. Εἰς αὐτὰς ἀπομακρύνεται τὸ μέταλλον, εὐθύς ὡς παραχθῇ (περίπτωσης μαγνησίου, νατρίου, ἄσβεστιου). Μία μέθοδος ταχείας ἀπομακρύνσεως εἶναι ἡ ἐξῆς: Ἐμβαπτίζομε τὰ ἠλεκτρόδια ὀλίγον κάτω ἀπὸ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως τὰ μετακινούμε πρὸς τὰ ἄνω. Τὸ παραγόμενον μέταλλον ἐξέρχεται ταχέως ἀπὸ τὸν ἠλεκτρολύτην ὑπὸ μορφήν ράβδου καλυμμένης μὲ ἐλαφρὸν στρώμα στερεοποιημένου ἠλεκτρολύτου. Τὸ στρώμα αὐτὸ προφυλάσσει τὸ μέταλλον ἀπὸ τὸν ἠλεκτρολύτην καὶ ἀπὸ τὴν ὀξειδωσιν ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος.

Οἱ τετηγμένοι ἠλεκτρολύται παρουσιάζουν ἰοντικὴν ἀγωγιμότητα, ὅπως τὰ ὕδατικά διαλύματα, δηλαδὴ τοὺς ἰδίους φορεῖς ρεύματος. Οἱ φορεῖς αὐτοὶ εἶναι, ὡς γνωστόν, τὰ δύο ἰόντα συστατικά τοῦ ἁλατος. Ἡ ἀγωγιμότης αὐτῶν εἶναι σημαντικῶς μεγαλυτέρα, ἀπὸ ὅ,τι ἡ ἀντίστοιχος ἀγωγιμότης τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων καὶ αὐξάνει μὲ τὴν θερμοκρασίαν.

Ὅσα εἶπαμε διὰ τὴν τάσιν διασπάσεως ἀλάτων εἰς ὕδατικά διαλύματα (παράγρ. 1·18) ἰσχύουν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν τετηγμένων ἀλάτων. Ἐκτὸς τοῦ ὅτι ἡ τιμὴ τῆς τάσεως διασπάσεως εἶναι ἐδῶ διαφορετικὴ καὶ ἐλαττοῦται σημαντικῶς δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς αὐτοῦ τοῦ εἶδους τὰς ἠλεκτρολύσεις τῶν τετηγμένων ἀλάτων παρατηρεῖται, ἰδίως κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ρεύματος μεγάλης πυκνότητος, τὸ « φαινόμενον ἀνόδου ». Κατ' αὐτὸ ἡ τάσις αὐξάνει σημαντικὰ μὲ ἓνα χαρακτηριστικὸν ἦχον καὶ ἡ ἄνοδος καλύπτεται ἀπὸ πλῆθος μικρῶν σπινθήρων. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν δημιουργίαν στρώματος ἀερίου περὶ τὴν ἄνοδον, τὸ ὅποῖον χωρίζει αὐτὴν ἀπὸ τὸν ἠλεκτρολύτην. Τὸ φαινόμενον ἀντιμετωπίζεται κατὰ τοὺς ἐξῆς τρόπους:

- α) Ἀπομακρύνομε τὸ στρώμα τῶν σχηματισθέντων ἀερίων.
- β) Ἀναδεύομε τὸ λουτρόν.

γ) Ἀπομακρύνουμε στιγμιαῖα τὰς ἀνόδους ἐκ τοῦ λουτροῦ.

δ) Ἀναστρέφουμε στιγμιαῖα τὸ ρεῦμα.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν τῆς ἠλεκτρολύσεως τετηγμένων ἀλάτων παράγονται τὰ μέταλλα, περὶ τῶν ὁποίων γίνεται λόγος κατωτέρω.

3·16 Ἀργίλιον (άλουμίνιον).

Τὸ ἀργίλιον εἶναι τὸ πλέον διαδεδομένον μέταλλον εἰς τὸν φλοιὸν τῆς γῆς. Ἀπεμονώθη τὸ πρῶτον ἀπὸ τὸν Oersted τὸ 1825. Ἐν συνεχείᾳ διάφοροι ἐρευνηταὶ (Woehler, Saint-Claire, Deville κ.λπ.) προσεπάθησαν νὰ τὸ παρασκευάσουν χημικῶς, δι' ἀναγωγῆς, δηλαδὴ ἀλάτων τοῦ ὑπὸ μεταλλικοῦ νατρίου ἢ καλίου. Τὸ 1856 ἰδρύθη τὸ πρῶτον ἐργοστάσιον χημικῆς παραγωγῆς ἀργιλίου εἰς Παρισίους.

Τὸ 1866 εὐρέθη ὑπὸ τῶν Hall (ΗΠΑ) καὶ Heroult (Γαλλία) ὅτι, ἐὰν τὸ ὀξειδίου τοῦ ἀλουμινίου (Al_2O_3), (ἢ κοινῶς ὀνομαζομένη ἀλούμινα) διαλυθῇ εἰς τετηγμένον κρυόλιθον, δύναται νὰ διασπασθῇ ἠλεκτρολυτικῶς, χωρὶς ταυτόχρονον διάσπασιν τοῦ κρυολίθου. Ἡ μέθοδος Hall - Heroult ἀπετέλεσε σταθμὸν εἰς τὴν παραγωγὴν τοῦ ἀργιλίου καὶ χρησιμοποιεῖται μὲ ὠρισμένας τροποποιήσεις μέχρι σήμερον.

Τὸ 1888 ὁ Bayer παρουσίασε τὴν μέθοδον καθαρισμοῦ τοῦ βωξίτου πρὸς παραγωγὴν καθαρᾶς ἀλούμινας, ἡ ὁποία εἶναι ἡ πρώτη ὕλη διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν ἀργιλίου (άλουμινίου) κατὰ Hall καὶ Heroult.

Ὁ βωξίτης εἶναι τὸ κυριώτερον ὀρυκτὸν τοῦ ἀλουμινίου καὶ εὐρίσκεται πολὺ διαδεδομένος εἰς τὴν φύσιν μὲ διαφόρους βαθμοὺς καθαρότητος. Ὀρυκτολογικῶς οἱ βωξίται εἶναι μονοϋδρίται καὶ τριϋδρίται τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἢ συνδυασμὸς τῶν ὕδριτῶν τούτων καὶ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου.

Μονοϋδρίτης, ὡς γνωστόν, εἶναι μία ἔνωσις, ἡ ὁποία ἀνὰ μόριον συγκρατεῖ εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα τῆς καὶ ἓνα μόριον ὕδατος, π.χ. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Τριϋδρίτης, ὅταν συγκρατῇ ἀνὰ μόριον 3 μόρια ὕδατος, π.χ. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. κ.ο.κ. Ἐπίσης οἱ βωξίται συν-οδεύονται ἀπὸ προσμείξεις ὀξειδίων σιδήρου καὶ πυριτίου, καθὼς καὶ ἀπὸ ἄλλα μέταλλα εἰς μικρὰν ποσότητα.

Κατὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τοῦ ἀλουμινίου διακρίνομε τρία βασικὰ στάδια :

α) Παραγωγή καθαρᾶς ἀλούμινας (Al_2O_3) ἀπὸ τὰ ὀρυκτὰ τοῦ ἀλουμινίου.

β) Ἑλεκτρόλυσις ἀλούμινας πρὸς παραγωγὴν ἀργιλίου, τὸ ὁποῖον εἶναι καθαρότητος 99,6 % κατὰ μέσον ὄρον.

γ) Ἑλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς τοῦ ἀργιλίου πρὸς παραγωγὴν προϊόντος 99,99 % καθαροῦ.

Ἐνα σημαντικὸν τμῆμα τοῦ ἐργοστασίου παραγωγῆς ἀλουμινίου ἀσχολεῖται μὲ τὴν παραγωγὴν ἡλεκτροδίων, τὰ ὁποῖα καταναλίσκονται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡλεκτρολύσεως.

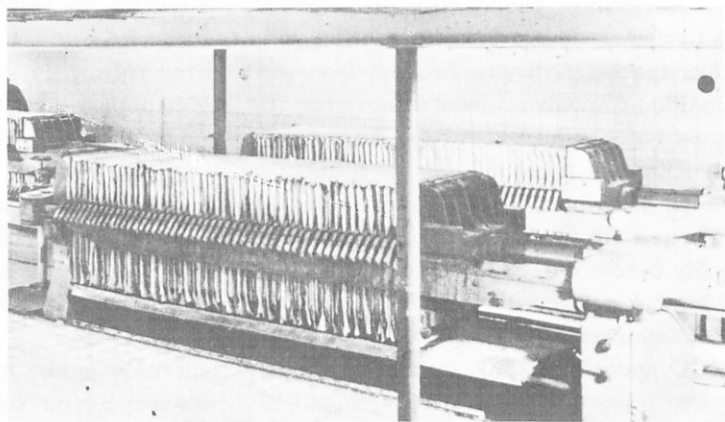
α) Παρασκευὴ καθαρᾶς ἀλούμινας.

Βασικῶς ἔχουν διαμορφωθῇ τέσσαρες μέθοδοι καθαρισμοῦ τοῦ βωξίτου καὶ παραγωγῆς ἀλούμινας: 1) Ἡ μέθοδος Bayer. 2) Ἡ τροποποιημένη μέθοδος Bayer, ἡ ὁποία καλεῖται Alcoa. 3) Ἡ μέθοδος Hall καὶ 4) ἡ μέθοδος Pedersen.

Κατωτέρω ἀναπτύσσεται ἡ μέθοδος Bayer ὡς κυριωτέρα. Κατ' αὐτὴν ὁ βωξίτης θραύεται, κονιοποιεῖται καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀναμιγνύεται μὲ πυκνὸν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου. Τὸ σύνολον φέρεται ἐντὸς αὐτοκλείστων (autoclaves), ὅπου ἐπὶ χρονικὸν διάστημα 8 ὥρων θερμαίνεται εἰς 150°C ὑπὸ πίεσιν 5 atm περίπου. Αὐτόκλειστον, ὡς γνωστόν, εἶναι ἓνα δοχεῖον (ἢ λέβης), τὸ ὁποῖον κλείει ἀεροστεγῶς καὶ ἀντέχει εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ πιέσεις. Ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας διαλύεται τὸ ἀργίλιον ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἀργιλικοῦ νατρίου ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$), ἐνῶ ὁ σίδηρος παραμένει ὡς ἀδιάλυτον ὕδροξείδιον τοῦ σιδήρου $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ καὶ τὸ τιτάνιον ὡς ὀξείδιον τιτανίου (TiO_2). Τὸ διάλυμα μὲ τὰ ἱζήματα τῶν προσμείξεων ἀραιοῦται ὀλίγον καὶ διηθεῖται. Ἡ διήθησις γίνεται δι' εἰδικῶν διηθητικῶν πιεστηρίων (Filter Press) (σχ. 3·16 α).

Τὸ διαυγὲς πλέον διάλυμα, ποὺ περιέχει τὸ $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, ὀδηγεῖται εἰς μεγάλας δεξαμενάς, ὅπου ἀραιοῦται καὶ διὰ συγχρόνου ἐλαφρᾶς ἀναδέυσεως καὶ μικρᾶς προσθήκης ὕδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου $\text{Al}(\text{OH})_3$ ὑδρολύεται πρὸς $\text{Al}(\text{OH})_3$. Τὸ ὑπόστημα τοῦτο ἐξ $\text{Al}(\text{OH})_3$ διηθεῖται πάλιν ἀπὸ διηθητικὰ πιεστήρια, πλύνεται, ξηραίνεται καὶ ἐν συνεχείᾳ θερμαίνεται εἰς περιστροφικὰς καμίνους

εἰς 1100°C , ὅπου μετατρέπεται εἰς ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3).
Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος εἶναι ἡ ὑγρὰ μέθοδος Bayer.



Σχ. 3·16 α.
Διεθητικὸν πιεστήριον.

Κατὰ τὴν τροποποιημένην ξηρὰν μέθοδον Bayer ἡ διαλυτοποίηση γίνεται διὰ θερμάνσεως τοῦ ὀρυκτοῦ μαζί με ἀνθρακικὸν νάτριον εἰς 1000°C , ὅποτε σχηματίζεται καὶ πάλιν τὸ διαλυτὸν εἰς ὕδωρ $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$.

Ἡ μέθοδος Bayer ἐν γένει παρουσιάζει δυσχερείας εἰς τὸν ἔλεγχον καὶ ἰδίως εἰς τὴν διήθησιν, ὅπου ἀπαιτεῖται χαμηλὴ περιεκτικότης τοῦ βωξίτου εἰς πυριτικὸν ὀξύ. Αἱ ἄλλαι μέθοδοι εἶναι παραλλαγαὶ τῆς μεθόδου Bayer καὶ ἀνεπτύχθησαν, ἐπεὶ δὲ ἔπρεπε νὰ χρησιμοποιηθῇ βωξίτης με ὑψηλότερον ποσοστὸν προσμείξεων πυριτικοῦ ὀξέος.

β) Ἡλεκτρολύσεις τῆς ἀλούμινας.

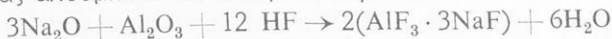
Βασικῶς τὸ ἀργίλιον παράγεται δι' ἠλεκτρολύσεως μείγματος τετηγμένης ἀλούμινας καὶ κρυολίθου ($\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$). Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ κρυολίθου ἐπιβάλλεται, διότι τὸ ὀξειδίου τοῦ ἀλουμινίου ἔχει πολὺ ὑψηλὸν σημεῖον τήξεως (2050°C) καὶ δὲν εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ἠλεκτρολύτης. Ἀντιθέτως τὸ μίγμα κρυολίθου (σημεῖον τήξεως 997°C) με ἀλούμινα ἔχει σημεῖον

τήξεως χαμηλότερον καὶ ἀπὸ τὸν κρυόλιθον, σχηματίζει δηλαδὴ εὐτήκτικὴν.

Εὐτήκτικὴν ὀνομάζομεν, ὡς γνωστόν, τὴν ἀναλογίαν ἐκείνην δύο μετάλλων ἢ δύο ἐνώσεων εἰς ἓνα κράμα, ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὸ κράμα ἐμφανίζει τὸ χαμηλότερον δυνατόν σημεῖον τήξεως. Μίγμα κρυολίθου-ἀλούμινας, περιεκτικότητος 16 % εἰς ἀλούμινα, ἔχει τὸ χαμηλότερον σημεῖον τήξεως ἀπὸ ὅλας τὰς ἄλλας ἀναλογίας, ἥτοι 935°C.

Πρακτικῶς ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ μίγματος γίνεται μὲ περιεκτικότητα εἰς ἀλούμινα 20 %. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὁ κρυόλιθος δὲν διασπᾶται, μόνον δὲ τὸ ἀργίλιον ἀποτίθεται εἰς τὴν κάθοδον. Διὰ τοῦτο τὸ λουτρὸν ἔχει ἀνάγκην τροφοδοτήσεως μόνον ἀπὸ ἀλούμινα.

Ὁ κρυόλιθος ὡς ὀρυκτὸν εὐρίσκεται εἰς ἐκμεταλλεύσιμον ποσότητα μόνον εἰς Γροιλλανδίαν. Ἐπειδὴ δὲ ἡ μεταφορὰ του εἶναι δαπανηρά, παρασκευάζεται συνθετικῶς διὰ τὰς ἀνάγκας τῆς βιομηχανίας ἀλουμινίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



ἢ λαμβάνεται ὡς παραπροϊὸν εἰς τὰ ἐργοστάσια παραγωγῆς ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

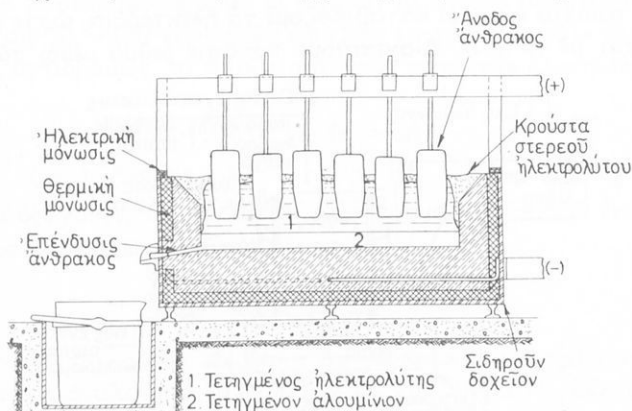


Δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως.

Τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως ἀποτελεῖται ἀπὸ χαλύβδινον δοχεῖον πάχους 50 mm, συνήθως σχήματος ὀρθογωνίου παραλληλεπιπέδου (σχ. 3·16 β). Τὸ δοχεῖον φέρει ἐπένδυσιν ἀπὸ γραφίτην πάχους 150 mm ἢ καὶ περισσότερον.

Ἡ ἐπένδυσις γίνεται κατὰ δύο διαφορετικοὺς τρόπους: Κατὰ τὸν πρῶτον, κτίζεται τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ δοχείου μὲ τοῦβλα ἐκ κώκ. Τὰ τοῦβλα συνδέονται μεταξύ των μὲ μίγμα πίσης καὶ κόνεως κώκ. Κατὰ τὸν δεύτερον τρόπον χρησιμοποιεῖται ἓνας τύπος (καλούπι) ἐκ σιδήρου, ὁ ὁποῖος ἔχει ἐξωτερικὰς διαστάσεις, τὰς ἐπιδιωκομένας ἐσωτερικὰς διαστάσεις τοῦ δοχείου ἠλεκτρολύσεως. Ὁ τύπος τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ χαλυβδίνου δοχείου ἠλεκτρολύσεως καὶ εἰς τὸ κενὸν μεταξύ τῶν δύο ἱπίζεται θερμὸν μίγμα κονιοποιημένου κώκ καὶ λιθάνθρακος. Τὸ ὅλον ψήνεται εἰς

φοῦρνον εἰς 700°C καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀφαιρεῖται τὸ ἐσωτερικὸν σιδηροῦν δοχεῖον (καλούπι). Τὸ ἀρχικὸν χαλύβδινον δοχεῖον μὲ τὴν



Σχ. 3 · 16 β.

Δοχεῖον ἡλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἄλουμινίου.

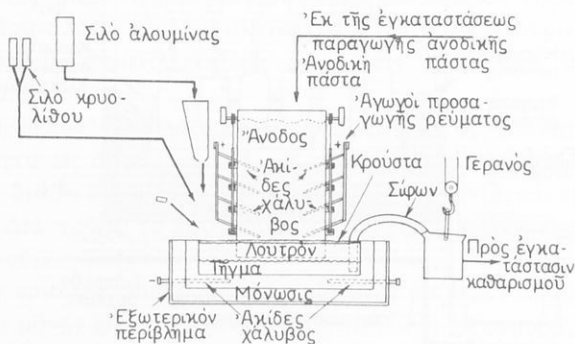
ἐπένδυσιν ἀπὸ γραφίτην ἀποτελεῖ τὴν κάθodon τοῦ ἡλεκτρολυτικοῦ δοχείου. Τοῦτο ἔχει καλὴν θερμικὴν καὶ ἡλεκτρικὴν μόνωσιν. Ὡς ἀνοδοὶ χρησιμοποιοῦνται ράβδοι ἀπὸ ἄνθρακα, πού εἶναι δυνατὸν διὰ καταλλήλου διατάξεως νὰ κατέρχωνται πρὸς τὸν πυθμένα.

Αἱ ἀνοδοὶ κατασκευάζονται ἀπὸ μίγμα ἄνθρακος καὶ πίσσης, τὸ ὁποῖον σχηματοποιεῖται ἐντὸς τύπων (καλούπια) διὰ πίεσεως καὶ ψήνεται εἰς θερμοκρασίαν τουλάχιστον 1000°C . Διὰ τὰς ἀνόδους χρησιμοποιεῖται κώκ πετρελαίου ἢ εἰδικὸν κώκ ἄνθρακίτου μὲ χαμηλὴν περιεκτικότητά εἰς τέφραν. Τὸ κοινὸν κώκ περιέχει τέφραν πλουσίαν εἰς ὀξείδια σιδήρου καὶ πυριτίου, τὰ ὁποῖα μειώνουν τὴν καθαρότητα τοῦ λαμβανομένου ἄλουμινίου. Ἰδιαιτέρα προσοχὴ καταβάλλεται διὰ νὰ ἐξασφαλισθῇ ἡ καλὴ ἐπαφὴ τῶν ἀνόδων μὲ τὰς ράβδους προσαγωγῆς ρεύματος (αἱ ὁποῖαι εἶναι συνήθως ἢ ἀπὸ χαλκὸν ἢ ἀπὸ ἄλουμίνιον ἢ ἀκόμη καὶ ἀπὸ σίδηρον). Ἡ ἐπαφὴ γίνεται τελικῶς μέσω ἀκίδων, αἱ ὁποῖαι ἐνσωματοῦνται εἰς τὰς ἀνόδους.

Εἰς τὸ σχῆμα 3 · 16 γ παρίσταται σύγχρονος τύπος δοχείου ἡλεκτρολύσεως.

Ἡ λειτουργία τοῦ κελλίου.

Διὰ νὰ ἀρχίσῃ νὰ λειτουργῇ τὸ κελλίον, θέτομεν εἰς τὸν πυθμένα τεμάχια κώκ καὶ καταβιβάζομε τὰ ἠλεκτρόδια, ὥστε νὰ ἐφάπτονται μὲ τὸ κώκ. Διοχετεύομε κατόπιν ρεῦμα μέσω τῶν ἡλε-



Σχ. 3 · 16 γ.

Σύγχρονος τύπος κελλίου ηλεκτρολύσεως αλουμίνης.

κτροδίων, ὅποτε τὸ κώκ θερμαίνεται καὶ διαπυροῦται (φαινόμενον Joule). Συγχρόνως τροφοδοτεῖται τὸ κελλίον μὲ μίγμα αλούμινας καὶ κρυσταλλίου, τοῦ ὁποῖου πρέπει νὰ γίνῃ ἠλεκτρόλυσις. Τὸ μίγμα θερμαίνεται καὶ ἐν συνεχείᾳ θερμαινόμενον ἀρχίζει νὰ τήκεται. Πρῶτα τήκεται ὁ κρυσταλλίθος, εἰς τὸν ὁποῖον διαλύεται ἡ στερεὰ αλούμινα καὶ τὸ σημεῖον τήξεως χαμηλώνει μέχρι τῶν 935°C [παράγρ. 3 · 16]. Τότε ἀπομακρύνονται τὰ ἠλεκτρόδια ἀπὸ τὸ κώκ καὶ τελεῖται κανονικῶς ἡ ἠλεκτρόλυσις.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ηλεκτρολύσεως ἡ θέρμανσις τοῦ τήγματος ἐπιτυγχάνεται: 1) Μὲ τὸ φαινόμενον Joule, λόγω τοῦ διερχομένου ρεύματος καὶ 2) μὲ τὴν θερμότητα, ἡ ὁποία ἐκλύεται ἀπὸ τὴν καύσιν ἠλεκτροδίων τῆς ἀνόδου, τὰ ὁποῖα εἶναι ἀπὸ ἄνθρακα, μὲ τὸ ἐκλυόμενον ὀξυγόνο.

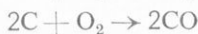
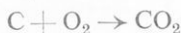
Τὸ αλουμίνιον λαμβάνεται εἰς κατάστασιν τήξεως λόγω τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ (σ. τήξεως 660°C) καὶ συσσωρεύεται εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου ηλεκτρολύσεως λόγω διαφορᾶς εἰδικοῦ βάρους. Ἀπὸ τὸν πυθμένα ἐξάγεται περιοδικῶς (σχ. 3 · 16 γ).

Ὁ τετηγμένος ἠλεκτρολύτης, δηλαδή τὸ μίγμα Al_2O_3 καὶ $\text{AlF}_3\text{3NaF}$, καλύπτεται ἀπὸ μίαν «κρούστα» στερεοῦ ἠλεκτρολύτου, τὴν ὁποίαν διαπερνοῦν αἱ ἄνοδοι. Αἱ ἄνοδοι εὐρίσκονται εἰς ἀπόστασιν 50 — 100 χιλιοστῶν ἀπὸ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ μετάλλου.

Αἱ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι γίνονται κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν, εἶναι :



Τὸ ὀξυγόνον, ποὺ ἐκλύεται εἰς τὴν ἄνοδον, ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ἄνθρακος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



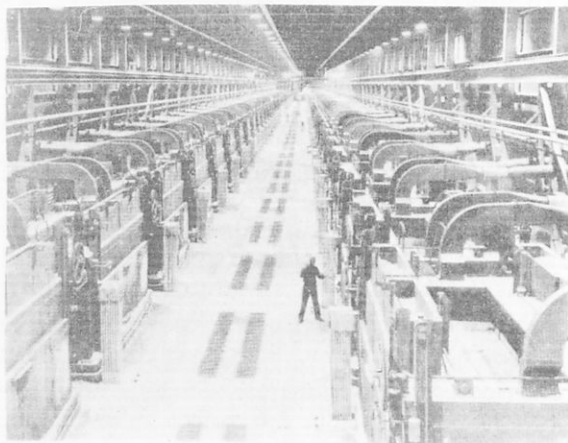
καὶ παράγονται οὕτω τὰ ἀέρια διοξείδιον καὶ μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος εἰς ἀναλογίαν 70 — 90 % CO_2 καὶ 30 — 10 % CO . Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἐπομένως αἱ ἄνοδοι καταναλίσκονται λόγω τῆς παραγωγῆς τῶν ἀνωτέρω ἀερίων. Δι' αὐτὸ πρέπει νὰ ἀντικαθίστανται.

Πρὸς τοῦτο αἱ ἄνοδοι κατέρχονται μὲ τὴν βοήθειαν μηχανικῆς διατάξεως μὲ ταχύτητα ἴσην πρὸς τὴν ταχύτητα καταναλώσεώς των ἐκ τῆς καύσεως. Ἐτσι ἡ ἀπόστασις μεταξύ ἀνόδου — μετάλλου παραμένει σταθερά. Μὲ τὴν ἔκλυσιν τῶν ἀνωτέρω ἀερίων προκαλεῖται συνεχὴς ἀνάδευσις τοῦ τήγματος τοῦ ἠλεκτρολύτου. Οὕτως ἡ ἄλουμινα, μὲ τὴν ὁποίαν τροφοδοτοῦμε κατὰ καιροὺς τὸ λουτρόν, κατανέμεται καὶ διαλύεται ταχέως μέσα εἰς τὸν τετηγμένον ἠλεκτρολύτην. Τὸ εἰδικὸν βάρος τῆς ἄλουμινας εἶναι μεγαλύτερον ἀπὸ τὸ εἰδικὸν βάρος καὶ τοῦ τήγματος καὶ τοῦ παραγομένου ἄλουμινίου. Διὰ τοῦτο ἡ ἄλουμινα θὰ κατεκάθιζε εἰς τὸν πυθμένα, ἐὰν δὲν ἐγίνετο ἡ ὥς ἄνω ἀνάδευσις καὶ ταχεῖα διάλυσίς της εἰς τὸ τήγμα. Τοῦτο θὰ ἐπέφερε γενικὴν ἀνωμαλίαν εἰς τὴν λειτουργίαν τοῦ κελλίου.

Ἡ προσθήκη τῆς ἄλουμινας γίνεται κατὰ ὠρισμένα διαστήματα. Μεταξὺ δύο προσθηκῶν ἡ περιεκτικότης εἰς Al_2O_3 ἐλαττοῦται μέχρι 2 % . Ὄταν ἡ περιεκτικότης τοῦ ἠλεκτρολύτου (τήγματος) εἰς ἄλουμινα φθάσῃ εἰς τὸ 2 % , τότε παρουσιάζεται τὸ φαινόμενον τῆς ἀνόδου, κατὰ τὸ ὁποῖον ἡ τάσις εἰς τὰ ἄκρα

τοῦ κελλίου αὐξάνει ἀποτόμως ἀπὸ 6 — 7 V εἰς τὰ 40 — 60 V. Τὴν ἀπότομον αὐτὴν ἄνοδον τῆς τάσεως ἐκμεταλλευνόμεθα διὰ μιᾶς προειδοποιητικῆς λυχνίας, ἡ ὁποία ἐνῶ κατὰ τὴν κανονικὴν λειτουργίαν φωτίζει ἀσθενῶς, κατὰ τὴν ἄνοδον τῆς τάσεως ἀνάπτει ζωηρῶς. Οὕτω γίνεται ἀντιληπτόν, ὅτι πρέπει νὰ προστεθῇ ἀλούμινα εἰς τὸ τῆγμα. Τότε ὑπάρχει ἐκ τῶν προτέρων ἐπὶ τῆς κρούστας τοῦ κελλίου τὸ ἀνάλογον ποσὸν ἀλούμινας. Θραύομε τὴν κρούσταν καὶ προσθέτομε τὸ σύνολον ἐντὸς τοῦ κελλίου, ὅπου τήκεται, καὶ οὕτω διορθοῦται ἡ περιεκτικότης τοῦ μίγματος.

Εἰς τὸ σχῆμα 3·16 δ διακρίνεται ἐγκατάστασις κελλίων ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἀλουμινίου, εἰς δὲ τὸ σχῆμα 3·16 ε διακρίνεται ἐγκατάστασις βιομηχανίας παραγωγῆς ἀλουμινίου ἐν Ἑλλάδι.



Σχ. 3·16 δ.

Κελλία ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἀλουμινίου.

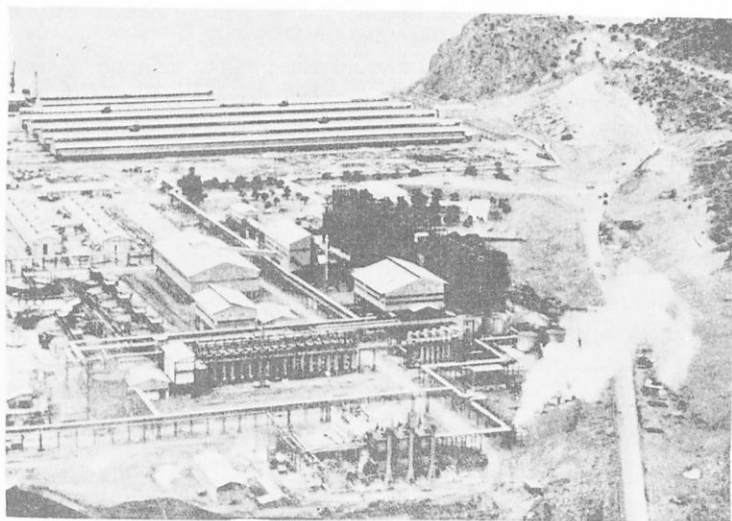
Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Ἐφαρμόζεται τάσις: 5,5 — 7 V

Θεωρητικὴ τάσις διασπάσεως: 2 V.

Τμῆμα τῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας $\left(\frac{V^2}{R} \right)$ μετ' ἀτρέπεται εἰς

θερμότητα καὶ συντελεῖ εἰς τὴν διατήρησιν τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς κατάστασιν τήξεως.



Σχ. 3 · 16 ε.

Ἐγκαταστάσεις ἑλληνικῆς βιομηχανίας παραγωγῆς ἄλουμινίου.

Πυκνότης ρεύματος καθόδου : 250 A/dm^2

Πυκνότης ρεύματος ἀνόδου : 100 A/dm^2

Ἀπόδοσις ρεύματος : $75 - 90 \%$

Ἀπαίτησις εἰς ἐνέργειαν : $19 - 20 \text{ kWh/kg}$.

Κατανάλωσις πρώτων ὑλῶν ἀνὰ χιλιόγραμμα ἄλουμινίου :

$0,1 \text{ kg}$ κρυόλιθος

$2 \text{ kg Al}_2\text{O}_3$

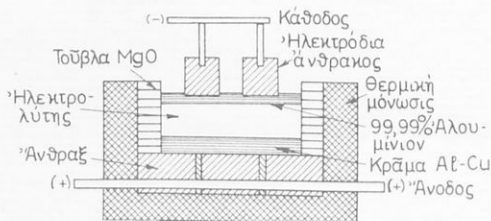
$0,6 \text{ kg}$ ὑλικὸν ἠλεκτροδίων (λόγῳ τῆς τελουμένης καύσεως).

Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς τοῦ ἄλουμινίου.

Κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον δι' ἠλεκτρολύσεως λαμβάνεται ἀργίλιον, τὸ ὁποῖον σπανίως ὑπερβαίνει εἰς καθαρότητα τὸ $99,7 \%$. Δι' αὐτὸ τὸ ἄλουμινιον καθαρίζεται ἠλεκτρολυτικῶς καὶ οὕτω λαμβάνεται καθαρὸν $99,99 \%$. Λόγῳ τοῦ ὑψηλοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ἄλουμινίου, καθὼς καὶ τῆς τάσεώς του νὰ ἀντιδρᾷ εὐ-

κόλως, δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐφαρμοσθῇ μέθοδος καθαρισμοῦ τοῦ ὡς εἰς ἄλλα μέταλλα, π.χ. ἡ ἐκλεκτικὴ ὀξειδωσις τῶν προσμείξεων. Ἐπίσης, ὡς ἤδη ἐλέχθη, δὲν εἶναι δυνατός ὁ διαχωρισμός τοῦ ἁλουμινίου ἀπὸ ὕδατικὸν διάλυμα ἁλατός του δι' ἠλεκτρολύσεως. Ἐπομένως ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἁλουμινίου γίνεται πάλιν δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου ἁλατος. Τὸ κελλίον, ὅπου γίνεται ὁ διαχωρισμὸς τοῦ ἁλουμινίου ἀπὸ τὰς προσμείξεις, εἶναι ἐν γένει τὸ ἴδιον μὲ τὰ κελλία τῆς παραγωγῆς του, ἐκτὸς ὅτι κάθοδοι εἶναι τὸ καθαρὸν ἁλουμίνιον καὶ ἄνοδοι κρᾶμα ἀκαθάρτου ἁλουμινίου-χαλκοῦ.

Ὑπάρχουν τρεῖς κυρίως μέθοδοι ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ τοῦ ἁλουμινίου, αἱ ὁποῖαι διαφέρουν κατὰ τὴν σύστασιν τοῦ λουτροῦ καὶ τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἠλεκτρολύσεως. Εἰς τὸ σχῆμα 3·16 στ. παρίσταται σχηματικῶς διάταξις ἑνὸς κελλίου καθαρισμοῦ (ραφιναρίσματος).



Σχ. 3·16 στ.

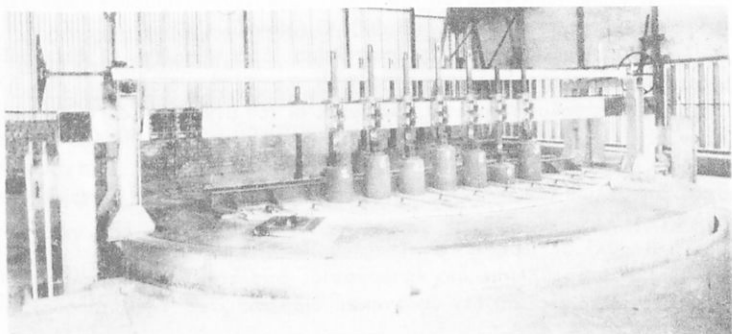
Σχηματικὴ διάταξις κελλίου ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ ἁλουμινίου.

Ἐδῶ διακρίνομε τὸ δοχεῖον ἀπὸ γραφίτην, τὸ ὁποῖον ἐξωτερικῶς μονοῦται μὲ τούβλα (μπρικέτες) μαγνησίου.

Εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου εὐρίσκεται τετηγμένον κρᾶμα ἀργιλίου-χαλκοῦ μὲ περιεκτικότητα 33% εἰς χαλκὸν (ἄνοδος, θετικὸς πόλος). Ἐπάνω ἀπὸ αὐτὸ εἶναι ὁ ἠλεκτρολύτης εἰς κατάστασιν τήξεως καὶ ἀποτελεῖται ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως ἀπὸ AlF_3 , NaF , BaF_2 , BaCl_2 , CaF_2 .

Ἐπὶ τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐπιπλέει στρῶμα τετηγμένου ἁλουμινίου (καθαρότητος 99,99%), τὸ ὁποῖον ἀπατελεῖ τὴν κάθοδον. Ἡ ἠλεκτρικὴ ἐπαφὴ ἐπιτυγχάνεται μέσω τεμαχίων γραφίτου, τὰ ὁποῖα εἶναι ἐμβαπτισμένα μέσα εἰς τὸ τετηγμένον ἁλουμίνιον. Ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἀπομακρύνεται τὸ παραχθὲν καθαρὸν ἀργίλιον καὶ ἀντικαθίσταται μὲ τὸ πρὸς καθαρισμὸν τῆγμα.

Ἡ διάταξις τῶν τριῶν τετηγμένων στρωμάτων (τὸ ἓνα ἐπὶ τοῦ ἄλλου) ὀφείλεται εἰς τὴν διαφορὰν εἰδικοῦ βάρους μεταξὺ των. Διὰ τοῦτο χρησιμοποιεῖται καὶ ὡς ἄνοδος κράμα χαλκοῦ - ἁλουμινίου. Εἰς τὸ σχῆμα 3·16 ζ διακρίνεται ἐγκατάστασις ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ ἁλουμινίου 40.000 Amp.



Σχ. 3·16 ζ.

Ἐγκατάστασις ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ ἁλουμινίου 40.000 Amp.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Ὑπάρχουν πολλαὶ μέθοδοι. Δίδονται κατωτέρω στοιχεῖα διὰ τὴν μέθοδον Gadeau.

Θερμοκρασία λειτουργίας: 740°C

Τάσις: 6 — 7,5 V

Ἐντασις ρεύματος: 25.000 Amp ἀνὰ κελλίον

Πυκνότης ρεύματος: 40 Amp/dm²

Ἀπόδοσις ρεύματος: 96 — 98 %

Ἀπαιτήσεις εἰς ἐνέργειαν: 21 kWh/kg

Κατανάλωσις εἰς ἠλεκτρολύτην: 0,1 kg/kg καθαροῦ ἁλουμινίου

Κατανάλωσις ἠλεκτροδίων: 0,035 kg/kg

Καθαρότης παραγομένου Al: 99,99 % τουλάχιστον.

3·17 Βηρύλλιον.

Τὸ βηρύλλιον παλαιότερον παρήγετο δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένων χλωριούχων ἢ φθοριούχων ἀλάτων του. Σήμερον ἡ μέθοδος ἐγκαταλείπεται

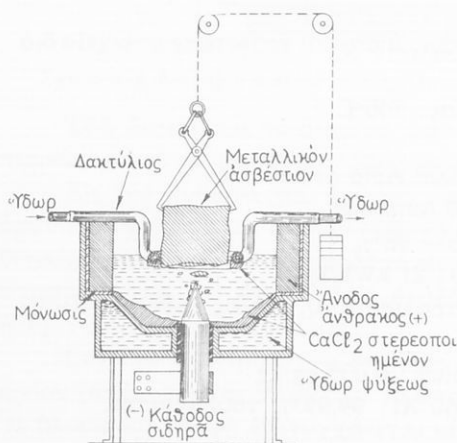
λόγω τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας ἠλεκτρολύσεως καὶ τῶν ἐκλυομένων ἀερίων. Ἄντ' αὐτῆς χρησιμοποιεῖται πυροχημικὴ μέθοδος παραγωγῆς. Κατ' αὐτὴν ἀνάγομε τὸ φθοριούχον ἄλας τοῦ βηρυλλίου μετὰ μαγνήσιον μέσα εἰς φοῦρνον ἐπενδεδυμένον μετὰ γραφίτην εἰς 800° C. Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ μέθοδος χρῆσις μποιεῖ τετηγμένον ἠλεκτρολύτην, ὃ ὅποιος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἴσα μέρη φθοριούχου βηρυλλίου (BeF_2) καὶ ὀξυφθοριούχου βηρυλλίου [$\text{Be}(\text{OH})\text{F}$]. Εἰς τὸ μίγμα αὐτὸ προστίθεται καὶ μικρὸν ποσὸν φθοριούχου βαρίου (BaF_2). Ἡ θερμοκρασία ἠλεκτρολύσεως εἶναι 1.400° C (λίαν ὑψηλή).

Τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως ἀποτελεῖται ἀπὸ γραφίτην μετὰ ἠλεκτροδία βολφραμίου, τὰ ὅποια ψύχονται μετὰ ὕδωρ. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως ἡ κάθοδος ἐξέρχεται βαθμιαίως ἐκ τοῦ μίγματος, ὥστε τὸ παραγόμενον μέταλλον νὰ ἐπικάθηται εἰς αὐτὴν καὶ νὰ στερεοποιηθῇ (παραγ. 3·18). Τὸ παραγόμενα ἀέρια κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἐπειδὴ περιέχουν φθοριούχον βηρυλλίον (BeF_2) καὶ φθόριον (F_2) συλλέγονται καὶ κατεργάζονται ἰδιαιτέρως.

Τὰ βηρύλλιον χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς κράμα μετὰ χαλκόν. Κράμα χαλκοῦ καὶ 2% βηρυλλίου διὰ κατεργασίας ἀποκτᾷ μεγάλην σκληρότητα, δὲν θραύεται εὐκόλως καὶ δὲν ὑφίσταται διάβρωσιν μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου.

3·18 Ἀσβέστιον.

Σήμερον τὸ ἀσβέστιον παράγεται δι' ἀναγωγῆς ὀξειδίου



Σχ. 3·18 α.

Κελλίον ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἀσβεστίου.

τοῦ ἀσβεστίου μετὰ ἄλουμί-νιον εἰς χαμηλὰς πιέσεις καὶ ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Ἐφαρμόζεται ἀκόμη καὶ ἡ παραγωγὴ ἀσβεστίου δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου χλωριούχου ἀσβεστίου (CaCl_2) εἰς 850°.

Ἐδῶ τὸ κελλίον ἠλεκτρολύσεως (σχ. 3·18 α) ἀποτελεῖται ἀπὸ σιδηροῦν δοχεῖον ὑδρόψυκτον, τοῦ ὁποῦ ἡ κάθοδος εἶναι σιδηρᾶ καὶ ἡ ἀνοδος ἀπὸ ἀνθρακᾶ. Ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ δοχείου ὑπάρχει ἓνας δακτύλιος ψυχόμενος δι' ὕ-

δατος. Τὸ παραγόμενον ἀσβέστιον ἀποτίθεται ἐπὶ τῆς καθόδου καὶ ἐπειδὴ τὸ εἰδικόν του βάρος εἶναι μικρότερον ἀπὸ τὸ εἰδικόν βάρος τοῦ ἠλεκτρολύτου ἀνέρχεται εἰς τὸ μεταξύ τοῦ δακτυλίου διάστημα. Ἐκεῖ ψύχεται καὶ στερεοποιεῖται. Ἐπειτα ἀποσύρεται δι' ἀρπάγης (γάντζου) πρὸς τὰ ἔξω. Οὕτως ἀποφεύγεται ἡ ἐπαφή τοῦ ἀσβεστίου μὲ τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον ἐκλύεται εἰς τὴν ἀνοδον. Τὸ ἀποσυρόμενον ἀπὸ τὸ λουτρὸν στερεὸν ἀσβέστιον συμπαρασύρει μίαν στοιβάδα (κρούσταν) στερεοποιηθέντος ἠλεκτρολύτου. Ἡ στοιβάς αὕτη καλύπτει τὸ ἀσβέστιον καὶ τὸ προστατεύει ἀπὸ τὴν ὀξειδωσιν ἐκ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Διαφορετικά, τὸ ἀσβέστιον ἀναφλέγεται παρουσία ὀξυγόνου καὶ καίεται. Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται μὲ πυκνότητα ρεύματος 80 A/dm^2 εἰς τὴν κάθοδον καὶ τάσιν $25 - 30 \text{ V}$. Ἡ κατανάλωσις ἠλεκτρολύτου εἶναι ηὔξη-μένη (4 kg/kg), διότι συμπαρασύρεται καὶ ἡ κρούστα τοῦ παραγομένου ἀσβεστίου.

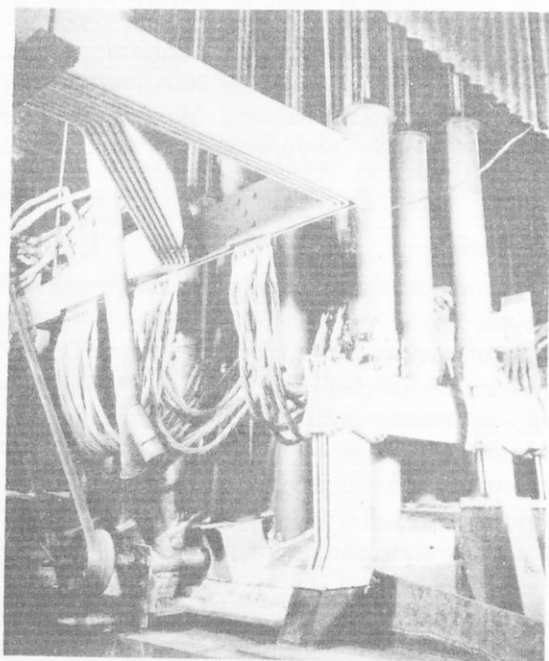
3.19 Μαγνήσιον.

Τὸ μέταλλον μαγνήσιον εἶναι γνωστὸν περισσότερον ἀπὸ 120 ἔτη. Εἰς τὰς ἀρχὰς τοῦ αἰῶνος μᾶς ἐχρησιμοποιήθη τὸ πρῶτον εἰς τὴν βιομηχανίαν. Εἰς τὴν φύσιν εἶναι πολὺ διαδεδομένον ὑπὸ μορφήν ἐνώσεων καὶ δὲν εὐρίσκεται ὡς ἐλεύθερον μέταλλον. Τὸ μαγνήσιον ἀποτελεῖ τὰ $2,1\%$ τοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς καὶ εἶναι περίπου 70 φορές ἀφθονώτερον ἐπ' αὐτοῦ ἀπὸ τὸ νικέλιον καὶ 200 φορές ἀπὸ τὸν χαλκόν. Εἰς μέγαλο ποσοστὸν εὐρίσκεται ἐντὸς τοῦ θαλασσίου ὕδατος. Τὸ μαγνήσιον εἶναι τὸ πλέον χρησιμοποιούμενον μέταλλον εἰς τὴν βιομηχανίαν μετὰ τὸ ἀλουμίνιον καὶ τὸν σίδηρον.

Εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν λαμβάνεται δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένων ἀλάτων του, κυρίως χλωριούχου μαγνησίου (MgCl_2) ἢ ἀφυδατωμένου καρναλλίτου ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$). Τὸ χλωριούχον μαγνήσιον, ἀπὸ ὅπου καὶ κυρίως λαμβάνεται, παράγεται ἀπὸ τὸ θαλάσσιον ὕδωρ (Ἀμερική) ἢ ἀπὸ ἀλατωρυχεῖα (Γερμανία).

Ἡ μέθοδος ἐκ τοῦ θαλασσίου ὕδατος χρησιμοποιεῖται ἀπὸ τὴν ἀμερικανικὴν ἐταιρείαν Dow Chemical Co. Κατ' αὐτὴν τὸ θαλάσσιον ὕδωρ συγκεντροῦται εἰς δεξαμενάς, ὅπου κατ' ἀρχὰς ἐξάγεται τὸ περιεχόμενον βρώμιον. Κατόπιν τὸ ὕδωρ ἀναμιγνύεται

μὲ ἄσβεστον καὶ ὀδηγεῖται εἰς δεξαμενάς, εἰς τὰς ὁποίας καθιζάνει τὸ μαγνήσιον ὑπὸ μορφήν ὕδροξειδίου $[Mg(OH)_2]$. Ἐν συνεχείᾳ διὰ διηθήσεως διαχωρίζεται καὶ ὀδηγεῖται εἰς δοχεῖα, ὅπου διὰ 10% διαλύματος ὕδροχλωρίου, διαλύεται πρὸς χλωριοῦχον μαγνήσιον. Τὸ ἀραιὸν αὐτὸ διάλυμα συμπυκνοῦται εἰς τρία στάδια. Πρῶτον εἰς συμπυκνωτάς, ἐν συνεχείᾳ εἰς ξηραντήρια καὶ τέλος ὡς ἄνυδρον σχεδὸν χλωριεῦχον μαγνήσιον διοχετεύεται εἰς τὰ κελλία ἠλεκτρολύσεως, ἀπὸ ὅπου καὶ λαμβάνομε μεταλλικόν



Σχ. 3 · 19 α.

Ἡλεκτρολυτικὸν κελλίον χρησιμοποιούμενον ὑπὸ τῆς Dow Chemical Co. Διακρίνονται τὰ σημεῖα ἐπαφῆς τῶν ἠλεκτροδίων μετὰ τῶν ἀγωγῶν προσαγωγῆς ρεύματος.

μαγνήσιον καθαρότητος 99,9 — 99,95%. Ὡς παραπροϊὸν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν λαμβάνεται ἀέριον χλώριον (Cl_2), τὸ ὁποῖον ἐκ-

λύεται εις τὴν ἄνοδον. Τὸ Cl_2 χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὑδροχλωρίου.

Τὸ κελλίον ἀποτελεῖται ἀπὸ χυτοσιδηρῶν δοχείων (κάθοδος) καὶ διατηρεῖται εἰς θερμοκρασίαν 700°C κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως. Ὡς ἄνοδοι χρησιμοποιοῦνται ράβδοι γραφίτου. Τὰ κελλία αὐτὰ εἶναι δυνατόν νὰ εἶναι συνεχοῦς ἢ διακοπτομένης λειτουργίας.

Εἰς τὸ σχῆμα 3.19 α φαίνεται τὸ ἄνω τμήμα κελλίου διὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν μαγνησίου.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Πυκνότης ρεύματος εἰς τὴν κάθοδον: 50 — 100 A/dm²

Πυκνότης ρεύματος εἰς τὴν ἄνοδον: 500 — 1000 A/dm²

Τάσις ἀνὰ κελλίον: 6 — 9 Volts

Κατανάλωσις ρεύματος: 17 — 20 kWh/kg καθαροῦ Mg

Ἀπόδοσις ρεύματος: 75 — 80 %.

3.20 Νάτριον.

Τὸ μεταλλικὸν νάτριον ἀπεμονώθη τὸ 1807 δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένης καυστικῆς σόδας (NaOH). Κατ' ἀρχὰς παρεσκευάζετο μὲ τὸν ἴδιον τρόπον καὶ βιομηχανικῶς. Σήμερον ὅμως παρασκευάζεται δι' ἠλεκτρολύσεως τετηγμένου χλωριούχου νατρίου, διότι ἡ προηγουμένη μέθοδος ἦτο δαπανηρά. Τὸ νάτριον ἐχρησιμοποιεῖτο εἰς τὴν βιομηχανίαν ὡς ἀναγωγικὸν διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ἁλουμινίου. Ἀφ' οὗτος ὅμως τὸ ἁλουμίνιον ἤρchiσε νὰ παρασκευάζεται ἀπ' εὐθείας δι' ἠλεκτρολύσεως, περιωρίσθη καὶ ἡ παραγωγή τοῦ νατρίου. Τώρα χρησιμοποιεῖται ὡς πρόσμειξις εἰς ἐλαφρὰ κράματα, εἰς τὴν παραγωγὴν τοῦ κυανιούχου νατρίου (NaCN), τοῦ ὀξειδίου τοῦ νατρίου, τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ νατρίου. ἔχει δὲ καὶ διαφόρους ἄλλας χρήσεις εἰς τὴν ὀργανικὴν σύνθεσιν. Ἐπίσης λόγω τῆς μεγάλης του θερμικῆς ἀγωγιμότητος χρησιμοποιεῖται τὸ νάτριον ὡς ὑγρὸν ψύξεως κυρίως εἰς τοὺς πυρηνικοὺς ἀντιδραστήρας.

Ὡς ἐλέχθη, κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν πρὸς παρασκευὴν τοῦ μεταλλικοῦ νατρίου πρέπει ὁ ἠλεκτρολύτης (NaCl) νὰ εἶναι τετηγμένος. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν ὅμως τήξεως τοῦ ἠλεκτρολύτου

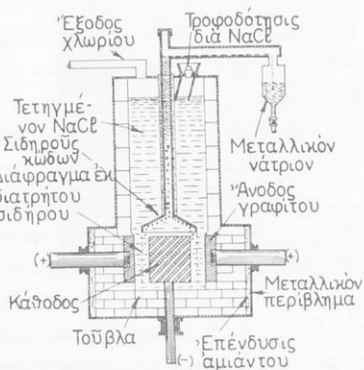
τὸ μεταλλικὸν νάτριον παρουσιάζει μεγάλην διαλυτότητα. Πρὸς ἐλάττωσιν τῆς διαλυτότητος τοῦ νατρίου ἐπεδιώχθη ταπείνωσις τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἠλεκτρολύτου, χωρὶς νὰ παύσῃ νὰ εἶναι τῆ-γμα. Πρὸς τοῦτο προστίθενται εἰς αὐτὸν καὶ ἄλλοι ἠλεκτρολύ-ται. Οὕτως ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται εἰς θερμοκρασίαν $585 - 595^{\circ}\text{C}$.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ NaCl γίνονται αἱ κάτωθι δράσεις:



Τὸ παραγόμενον κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἄεριον χλώριον πρέπει νὰ μὴ ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ μεταλλικὸν νάτριον, μὲ τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ ζωηρῶς. Δι' αὐτὸ τὰ δοχεῖα ἠλεκτρολύσεως εἶναι διαρρυθμισμένα, ὥστε νὰ διαχωρίζεται πλήρως τὸ χλώριον ἀπὸ τὸ νάτριον. Οὕτω τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εὐρέως διὰ τὴν ὀργανικὴν σύνθεσιν, εἶναι τὸ δεύτερον προϊόν τῆς ἠλε-κτρολύσεως τοῦ тетηγμένου χλωριούχου νατρίου.

Εἰς τὴν πράξιν ἔχουν διαμορφωθῇ διάφοροι τύποι κελλίων πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ διαχωρισμοῦ τοῦ χλωρίου ἀπὸ τὸ νάτριον. Εἰς τὸ σχῆμα 3·20 α διακρίνεται σύγχρονος τύπος κελλίου ἠλεκτρο-λυτικῆς παραγωγῆς νατρίου.



Σχ. 3·20 α.

Σύγχρονος τύπος κελλίου ἠλεκτρολυ-
τικῆς παραγωγῆς νατρίου.

Ἡ κάθοδος ἐδῶ (σχ. 3·20 α) εἶναι σιδηρᾷ καὶ πε-ριβάλλεται ἀπὸ σιδηροῦν διά-φραγμα, ἄνωθεν δὲ αὐτῆς εὐ-ρίσκεται κώδων σιδηροῦς. Ὁ κώδων καταλήγει εἰς σωλῆνα ἀπαγωγῆς τοῦ νατρίου, τὸ ὁποῖον παράγεται τετηγμένον λόγω τῆς ὑψηλῆς θερμοκρα-σίας καί, ὡς εἰδικῶς ἐλαφρύ-τερον τοῦ ἠλεκτρολύτου, ἀνέρ-χεται καὶ λαμβάνεται ἐκ τοῦ σωλῆνος.

Ἡ ἄνοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ γραφίτην καὶ περιβάλλει τὴν κάθοδον. Τὸ κελλίον εἶναι ἀεροστε-

Ηλεκτρολύτα %	Λίθιο	Μολυβδένιο **	Θόριο	Τιτάνιο	Ούρανιο	Ζιρκόνιο**
K_2ZrF_6	—	—	—	—	—	30 - 35
LiCl	52	—	—	—	—	—
KCl	48	37,5	75	83 - 85	20	67 - 70
NaCl	—	25	25	17 - 15	80	—
K_3MoCl_6	—	—	—	—	3 - 10*	800 - 850
$ThCl_4$	—	—	—	—	900	Χάλυψ
K_2TiF_6	—	—	—	—	—	—
$CaCl_2$	—	—	—	—	—	—
UF_4	400 - 420	600 - 900	790 - 800	730 - 750	—	—
Θερμοκρασία °C	Δοχείον εκ πυρρο- τούβλων	—	Νικέλιο,ν δοχείον ἐπενδεδυμένον διά γραφίτου	—	—	—
Ρεύμα	—	—	—	—	—	—
Ανά κελλίον (Amp)	850 - 900	—	—	—	1800	—
Τάσις εις ἀκροδέκτας (V)	8 - 9	0,045 - 1,5	4 - 5	5,6 - 8	12	2,0 - 2,5
Απόδοσις ρεύματος	85 - 90	100	75	35 - 50	75	—
Ανοδος	—	—	—	—	—	—
Υλικόν κατασκευής Πικνότης ρεύματος	Γραφίτης 1,4 A/cm ²	μολυβδένιο	—	—	γραφίτης	γραφίτης
Κάθοδος	—	περιστρε- φομένη	μὲ προστάσιον διά γραφίτου	—	—	—
Υλικόν κατασκευής Πικνότης ρεύματος	Χάλυψ 2,1 A/cm ²	Βολφράμιον 3 - 100A/dm ²	Χάλυψ ἐπιπικελ. 250 - 350 A/dm ²	350-550A/dm ²	μολυβδένιο	Χάλυψ 500A/cm ²
Απαιτούμενη ἐνέργεια kWh/kg	40	—	—	—	99,9	98,8 - 99,9
Καθαρότης %	97	>99,9	—	—	—	—

* Εἰς πῆγμα 20 % NaCl καὶ 80 % $CaCl_2$ διαλύεται 3 - 10 % UF_4

** Ἡ ηλεκτρόλυσις γίνεται εἰς ἀτμόσφαιραν ἀργοῦ.

γῶς κλειστὸν ἄνωθεν καὶ ὑπάρχει ἀπαγωγὸς σωλὴν τοῦ χλωρίου (σχ. 3·19 α).

Πρὸς ταπείνωσιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ NaCl χρησιμοποιεῖται χλωριοῦχον ἀσβέστιον (CaCl_2) εἰς ἀνολογίαν 58 — 59 %.

Μὲ τὴν προσθήκην τοῦ χλωριούχου ἀσβεστίου παράγεται καὶ ἀσβέστιον. Τοῦτο ἀποχωρίζεται ἀπὸ τὸ νάτριον διὰ διηθήσεως, ἐπειδὴ κρυσταλλοῦται εἰς θερμοκρασίαν 310 — 350°C, ὅπου τὸ νάτριον εὐρίσκεται εἰς κατάστασιν τήξεως.

Τὸ ἀσβέστιον διὰ τῆς ἀντιδράσεως:



μετατρέπεται εἰς χλωριοῦχον ἀσβέστιον καὶ χρησιμοποιεῖται πάλιν.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Τάσις 6 V

Κατανάλωσις ρεύματος: 10 kWh/kg παραγομένου νατρίου

Ἀπόδοσις ρεύματος: 78 %.

Εἰς ἓνα τύπον κελλίου μὲ διερχόμενον ρεῖμα 24.000 A παράγονται ἡμερησίως: 385 kg Na καὶ 590 kg Cl_2 .

3·21 Ἄλλα μέταλλα.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω παρασκευάζονται δι' ἠλεκτρολύσεως τήγματος καὶ τὰ κάτωθι μέταλλα:

Λίθιον, Μολυβδένιον, Θόριον, Τιτάνιον, Οὐράνιον, Ζιρκόνιον, Ταντάλιον καὶ Βόριον. Στοιχεῖα τῆς ἠλεκτρολυτικῆς μεθόδου παραγωγῆς των δίδονται εἰς τὸν Πίνακα 6.

Τὰ ἀνωτέρω μέταλλα λόγω τῆς καθαρότητός των χρησιμοποιοῦνται εἰς εὐρεῖαν κλίμακα εἰς τὴν βιομηχανίαν (ὅσα ἀνεφέρουμε λεπτομερῶς) ἢ εἰς μικρότερα ποσὰ (ὅσα ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα 6).

3·22 Ἑρωτήσεις.

1. Ποῖαι αἱ τεχνικαὶ ἐφαρμογαὶ τῆς ἠλεκτρολύσεως;
2. Πῶς γίνεται γενικῶς ὁ ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἑνὸς μετάλλου (ἀρχή);
3. Ποῖαι συνθήκαι πρέπει νὰ τηρῶνται, διὰ νὰ ἔχωμε καλὴν ἀπόδοσιν εἰς τὸν ἠλεκτρολυτικὸν καθαρισμὸν τοῦ χαλκοῦ;

4. Πῶς γίνεται ἡ παραγωγή μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως ;
5. Πῶς λαμβάνονται ἠλεκτρολυτικῶς μεταλλικαὶ κόνεις ;
6. Διὰ ποῖον λόγον καταφεύγομεν εἰς τὴν ἠλεκτρόλυσιν τετηγμένων ἀλάτων πρὸς παραγωγήν ὠρισμένων μετάλλων ;
7. Ποῖα στάδια περιλαμβάνει ἡ παραγωγή καθαροῦ ἀλουμινίου ;
8. Περιγράψατε ἓνα κελλίον ἠλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς ἀλουμινίου.
9. Πῶς γίνεται ἡ ἔναρξις τῆς ἠλεκτρολύσεως ἀλουμινίου καὶ τί προσέχομε κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῆς.
10. Πῶς γίνεται ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἀλουμινίου πρὸς ἀλουμίνιον 99,99% ;
11. Πῶς παράγεται βιομηχανικῶς νάτριον καὶ χλώριον ;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4

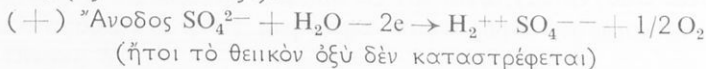
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Ἐκτὸς ἀπὸ μέταλλα (Κεφ. 2 καὶ 3) παρασκευάζονται βιομηχανικῶς δι' ἠλεκτρολύσεως καὶ ἄλλα στοιχεῖα, ὡς π.χ. ἀέρια (ὀξυγόνον, ὑδρογόνον, χλώριον) ἢ ἀκόμη καὶ χημικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν βιομηχανικὰ προϊόντα (π.χ. ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, ὑποχλωριώδη, χλωρικά, ὑπερχλωρικά ἅλατα, ὑπερμαγγανικὸν κάλιον κ.λπ.).

4·1 Παραγωγή ὀξυγόνου, ὑδρογόνου.

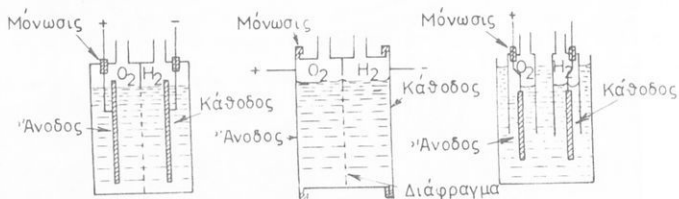
Διὰ τὴν παρασκευὴν αὐτῶν χρησιμοποιεῖται ἡ ἠλεκτρολυτικὴ μέθοδος ἰδίως, ὅταν ὑπάρχῃ εὐθηνὴ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ἢ ὅταν ἀπαιτῆται μεγάλη καθαρότης τῶν παραγομένων αερίων, ὅπως π.χ. κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ἀκορέστων λιπῶν καὶ ἐλαίων πρὸς παραγωγὴν εὐγενῶν βρωσίμων λιπῶν (μαργαρίνες).

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν δὲν χρησιμοποιοῦμε καθαρὸν ὕδωρ ἀλλὰ ὄξινον ἢ ἀλκαλικὸν ὕδωρ. Τὸ καθαρὸν ὕδωρ ἔχει μικρὰν εἰδικὴν ἀγωγιμότητα καὶ δι' αὐτὸ κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ θα κατηναλίσκετο μεγάλο ποσὸν ἐνεργείας (θερμότης Joule). Μὲ τὸ ἀλκαλικὸν ὕδωρ ἀποφεύγομε τὴν ὀξείδωσιν τῶν κελλίων, εἶναι δὲ δυνατόν νὰ χρησιμοποιήσωμε καὶ σιδηρᾷ ἀκόμῃ δοχεῖα. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν π.χ. ὀξίνου διαλύματος γίνονται αἱ κάτωθι δράσεις (ὀξύ: θεικὸν ὀξύ).



Τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα δηλαδὴ μεταφέρεται μέσῳ τοῦ H_2SO_4 . Διάφοροι τύποι κελλίων χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν πρᾶξιν μὲ ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὸν καλλίτερον διαχωρισμὸν τοῦ ὀξυγόνου ἀπὸ τὸ ὑδρογόνον, διότι τὰ ἀέρια αὐτὰ ἀποτελοῦν λίαν ἐπικίνδυνον ἐκρηκτικὸν μῖγμα.

Εἰς τὸ σχῆμα 4.1 α παρίστανται διάφοροι τύποι κελλίων.



Σχ. 4.1 α.

Τύποι κελλίων διὰ τὴν ηλεκτρολυτικὴν παραγωγὴν υδρογόνου καὶ οξυγόνου.

Εἰς τὸ σχῆμα 4.1 β φαίνεται τομὴ ἑνὸς κελλίου παρασκευῆς υδρογόνου - οξυγόνου καὶ εἰς τὸ σχῆμα 4.1 γ ἐγκατάστασις κελλίων παραγωγῆς υδρογόνου - οξυγόνου.

Στοιχεῖα ηλεκτρολύσεως.

Τάσις: 2,2 — 2,5 V

Ἀπόδοσις ρεύματος: 98 — 99 %

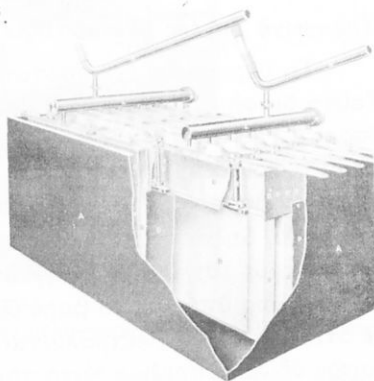
Θερμοκρασία: 70°C

Κατανάλωσις ἐνεργείας: 4 — 5 kWh/m³H₂

Πυκνότης ρεύματος: 4 — 6 A/dm².

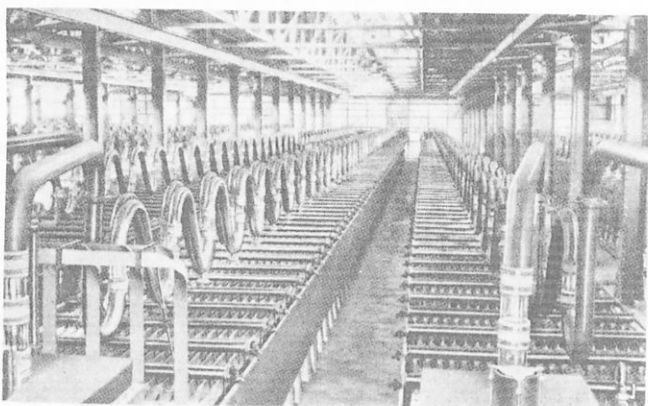
Ἐκτὸς τῶν ὡς ἄνω τρόπων ηλεκτρολύσεως, ἀνεπτύχθησαν καὶ μέθοδοι ηλεκτρολύσεως ὑπὸ πίεσιν. Οὕτω τὸ ἀέριον παράγεται ἀπ' εὐθείας πλέον ὑπὸ πίεσιν, χωρὶς νὰ μεσολαβῇ ἐνδιάμεσος ἐγκατάστασις συμπιεστοῦ. Τὰ ἀέρια, ὡς γνωστόν, φυλάσσονται ὑπὸ πίεσιν εἰς εἰδικὰς δεξαμενὰς ἢ φιάλας λόγω τοῦ μεγάλου ὄγκου των. Ἐπίσης ὑπὸ ἡύξημένην πίεσιν ὁ ηλεκτρολύτης ἔχει μεγαλυτέραν ἀγωγιμότητα καὶ εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῇ ὑψηλότερα θερμοκρασία.

Γενικῶς μὲ τὴν ηλεκτρόλυσιν ὑπὸ πίεσιν ὑπάρχει καλλιτέρα ἀπόδοσις, ἀλλὰ τὸ ἀρχικὸν κόστος τῆς ἐγκαταστάσεως εἶναι μεγαλύτερον.



Σχ. 4.1 β.

Τομὴ κελλίου παρασκευῆς υδρογόνου - οξυγόνου.



Σχ. 4·1 γ.

Ἐγκατάστασις κελλίων παραγωγῆς ὑδρογόνου - ὀξυγόνου.

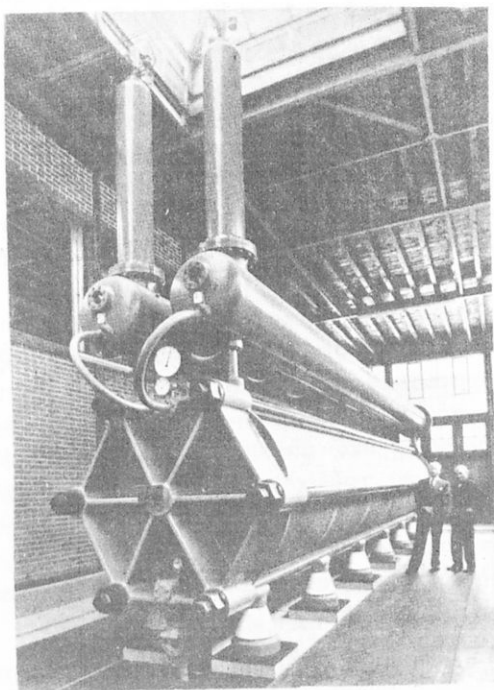
Εἰς τὸ σχῆμα 4·1 δ φαίνεται ἓνα δοχεῖον ἡλεκτρολύσεως ὑπὸ πίεσιν.

Παραγωγή βαρέος ὕδατος (D_2O).

Τὸ ὑδρογόνον ἔχει ἰσότοπον στοιχεῖον τὸ δευτέριον (D_2). Τοῦτο διαφέρει ἀπὸ τὸ ὑδρογόνον κατὰ τὸ ὅτι ἔχει ἀτομικὸν βάρος 2. Τὸ δευτέριον ἐνοῦται μὲ τὸ ὀξυγόνον καὶ σχηματίζει τὸ ὀξείδιον τοῦ δευτερίου (D_2O) ἢ βαρὺ ὕδωρ. Τὸ βαρὺ ὕδωρ ἔχει ἀτομικὸν βάρος 20 ἔναντι 18 τοῦ κοινοῦ ὕδατος καὶ εἰδικὸν βάρος 1,106, δηλαδὴ βαρύτερον τοῦ ὕδατος. Ἐπίσης τὸ βαρὺ ὕδωρ ζέει εἰς τοὺς $101,4^{\circ}C$ καὶ πῆγνυται εἰς τοὺς $3,8^{\circ}C$. Εἰς τὸ σῦνηθες κοινὸν ὕδωρ ὑπάρχει τὸ βαρὺ ὕδωρ εἰς ἀναλογίαν $0,02\%$, εὐρέθη δὲ ὅτι τοῦτο δὲν ἡλεκτρολύεται μὲ τὴν αὐτὴν ταχύτητα ὡς τὸ κοινὸν ὕδωρ. Ἐπομένως κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν τοῦ ὕδατος τοῦτο ἐμπλουτίζεται διαρκῶς εἰς βαρὺ ὕδωρ. Ὅταν τὸ ποσοστὸν βαρέος ὕδατος γίνῃ $2 - 3\%$, διαχωρίζονται τὰ δύο ὑγρὰ καὶ ὑπάρχει ἐπόμενον στάδιον περαιτέρω συμπυκνώσεως δι' ἡλεκτρολύσεως.

Ὡς ἀρχικὸν ὕδωρ (πρώτη ὕλη) χρησιμοποιοῦνται συνήθως ἀπόνερα ἡλεκτρολύσεων ὕδατος, καθὼς καὶ ὑγρὰ ἡλεκτρικῶν συσσωρευτῶν, τὰ ὅποια, λόγω μακροχρονίων ἡλεκτρολύσεων, εἶναι ἐμπλουτισμένα εἰς βαρὺ ὕδωρ (D_2O).

Τὸ βαρὺ ὕδωρ χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τοὺς πυρηνικοὺς ἀντιδραστῆρας. Ἐκεῖ τὰ παραγόμενα ταχέα νετρόνια κατὰ τὴν σχάσιν τοῦ οὐρανίου 235 διέρχονται διὰ στρώματος βαρέος ὕδατος, ὅπου ὑφίστανται ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητός των, ὥστε νὰ



Σχ. 4·1 δ.

Κελλίον ἡλεκτρολύσεως πρὸς παραγωγὴν ὑδρογόνου, ὀξυγόνου ὑπὸ πίεσιν.

δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν περαιτέρω σχάσιν, δεδομένου ὅτι τὰ ταχέα νετρόνια δὲν προκαλοῦν σχάσιν τοῦ οὐρανίου.

4·2 Ήλεκτρολύσεις ύδατικῶν διαλυμάτων χλωριούχων ἀλκαλίων.

Διὰ τῆς ἡλεκτρολύσεως ύδατικῶν διαλυμάτων χλωριούχων ἀλκαλίων, καὶ κυρίως χλωριούχου νατρίου, παράγονται χλώριον (Cl_2) καὶ καυστικὸν νάτριον (NaOH). Ἐπίσης παράγεται ὕδρο-

γόνον (παράγ. 4·1), ὑποχλωριῶδες νάτριον (NaOCl), χλωρικόν νάτριον (NaClO_3), ὑπερχλωρικόν νάτριον (NaClO_4), καθὼς καὶ διοξειδίου τοῦ χλωρίου (ClO_2). Κατωτέρω ἐξετάζεται ἡ παραγωγή τῶν προϊόντων αὐτῶν.

α. *Παραγωγή καυστικοῦ νατρίου (καυστικῆς σόδας).*

Τὸ καυστικόν νάτριον παράγεται, ὡς γνωστόν, δι' ἤλεκτρολύσεως χλωριούχου νατρίου. Πρώτη ὕλη διὰ τὴν βιομηχανίαν ἤλεκτρολύσεως χλωριούχου νατρίου εἶναι χλωριούχον νάτριον ἀπὸ ἀλυκάς. Τοῦτο διαλύεται εἰς ὕδωρ, ἔπειτα δὲ διὰ προσθήκης ἀνθρακικοῦ νατρίου, καταβυθίζονται αἱ προσμείξεις ἀπὸ βαρέα μέταλλα καὶ διαχωρίζονται διὰ διηθήσεως. Τὸ διάλυμα τροφοδοτεῖ τὰ κελλία ἤλεκτρολύσεως. Ἐδῶ πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ βιομηχανία χλωριούχου νατρίου εἶχε μεγάλην ἐξέλιξιν. Κατ' ἀρχὰς ἦτο βιομηχανία παραγωγῆς καυστικοῦ νατρίου μὲ ὑποπροϊὸν τὸ χλώριον, τὸ ὅποιον μάλιστα, ὡς μὴ χρήσιμον καὶ δηλητηριῶδες, ἐδημιούργει σημαντικὰ προβλήματα διὰ τὴν διάθεσιν ἢ ἀπορριψίν του. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ καυστικὴ σόδα παρήγετο κατὰ προτίμησιν διὰ χημικῶν μεθόδων. Ἀργότερα εὑρέθησαν πολυάριθμοι ἐφαρμογαὶ τοῦ χλωρίου μὲ ἀποτέλεσμα σήμερον νὰ ἀποτελῇ τὸ κύριον προϊόν τῆς βιομηχανίας ἤλεκτρολύσεως, τὸ δὲ καυστικόν νάτριον νὰ πωλῇται ὡς ὑποπροϊόν.

Κατὰ τὴν ἤλεκτρολυσιν γίνονται αἱ ἀντιδράσεις:

(—) Κάθοδος



μὲ ἀποτέλεσμα τὸ διάλυμα νὰ καθίσταται ἀλκαλικόν λόγω τοῦ παραγομένου καυστικοῦ νατρίου. Τὸ Na^+ δηλαδὴ παραμένει συνολικῶς εἰς τὸ διάλυμα καὶ δὲν ἀποτίθεται. Ὅπως διαπιστώνομε ἀπὸ τὴν ἀντίδρασιν, εἰς τὴν κάθοδον ἐκλύεται ὑδρογόνον. Ἐξ ἄλλου εἰς τὴν ἀνοδον:



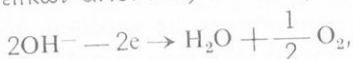
ἐπομένως ὡς συνολικὴν ἀντίδρασιν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:



Δηλαδὴ τὸ χλωριούχον νάτριον μετατρέπεται εἰς καυστικόν νάτριον, ἐνῶ συγχρόνως παράγονται ἀέρια: ὑδρογόνον (κά-

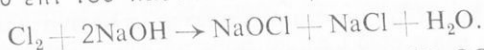
θοδος) καὶ χλώριον (ἄνοδος). Ἡ ἀνωτέρω ἠλεκτρόλυσις τοῦ χλωριούχου νατρίου χρησιμεύει διὰ νὰ προσδιορίσωμε ποῖος εἶναι ὁ θετικὸς καὶ ποῖος ὁ ἀρνητικὸς πόλος εἰς μίαν πηγὴν. Ὁ προσδιορισμὸς γίνεται ὡς ἑξῆς :

Χρησιμοποιοῦμε χάρτην ἐμποτισμένον εἰς χλωριούχον νάτριον καὶ φαινολοφθαλεῖνην. Ὁ χάρτης ὑγραίνεται δι' ὕδατος καὶ τίθεται μεταξὺ τῶν πόλων τῆς πηγῆς. Διὰ τοῦ ρεύματος γίνεται ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ χλωριούχου νατρίου. Εἰς τὴν κάθοδον παράγεται καυστικὸν νάτριον, τὸ ὁποῖον χρωματίζει τὴν φαινολοφθαλεῖνην ἐρυθράν, ὁπότε ἀναγνωρίζεται ὁ ἀρνητικὸς πόλος. Ἐκτὸς τῆς ἀνωτέρω κυρίας δράσεως, διὰ σχετικῶς ἀραιὰ διαλύματα εἶναι δυνατόν εἰς τὴν ἄνοδον νὰ ἔχωμεν ἀποφόρτισιν ὕδροξυλίων (ιδίως παρουσία θεϊκῶν ἀνιόντων) κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

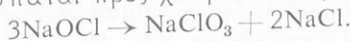


ὁπότε μαζὶ μὲ τὸ χλώριον ἐκλύεται εἰς τὴν ἄνοδον καὶ ὀξυγόνον. Τοῦτο ἂφ' ἑνὸς μὲν εἶναι εἰς βάρος τῆς καθαρότητος τοῦ χλωρίου, ἂφ' ἑτέρου δὲ καταστρέφει τὴν ἄνοδον διότι τὴν ὀξειδώνει πρὸς διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος. Ἄρα πρέπει ὁ ἠλεκτρολύτης νὰ εἶναι ἀπηλλαγμένος ἀπὸ θεϊκὰ ἀνιόντα.

Ἄλλη παράπλευρος ἀντίδρασις ὀφείλεται εἰς τὴν διάλυσιν τοῦ ἐκλυομένου χλωρίου εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην καὶ εἰς τὴν ἐπίδρασιν αὐτοῦ ἐπὶ τοῦ καυστικοῦ νατρίου :



Τὸ παραγόμενον ὑποχλωριῶδες νάτριον (NaOCl) εἶναι χρήσιμον βιομηχανικὸν προϊόν. Τοῦτο περαιτέρω καὶ ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας διασπᾶται πρὸς χλωρικὸν νάτριον :



Καὶ τὸ χλωρικὸν νάτριον ἀποτελεῖ ἐπίσης χρήσιμον βιομηχανικὸν προϊόν.

Ἐν τούτοις εἰς μίαν βιομηχανίαν χλωρίου - καυστικοῦ νατρίου, ἡ ὁποία ἔχει καὶ ὡς προϊόντα τὰ ὑποχλωριώδη καὶ χλωρικά, ἡ ἐπίδρασις χλωρίου ἐπὶ καυστικοῦ νατρίου γίνεται ὑπὸ ἑλεγχον, διὰ νὰ περιορίζεται ἡ ἀπώλεια ρεύματος. Ἡ μὴ ἐλεγχόμενὴ ἐπίδρασις τοῦ Cl_2 ἐπὶ τοῦ NaOH ἐμποδίζεται διὰ χρησιμοποίησεως διαφόρων μεθόδων καὶ κελλίων.

Γενικῶς πρέπει νὰ τηροῦνται αἱ κάτωθι συνθήκαι :

1) Ὑψηλὴ συγκέντρωσις χλωριούχου νατρίου. Ἡ μεγάλη συγκέντρωσις εὐνοεῖ τὴν ἀπόθεσιν τοῦ χλωρίου καὶ ταυτοχρόνως ἐμποδίζει τὴν διάλυσιν αὐτοῦ εἰς τὸν ἠλεκτρολύτην.

2) Ὑψηλὴ θερμοκρασία, ἡ ὁποία αὐξάνει τὴν ἀγωγιμότητα, καὶ ἐλαττώνει τὴν διαλυτότητα τοῦ χλωρίου.

3) Νὰ χρησιμοποιοῦνται καθαρὰ διαλύματα.

4) Νὰ ἐμποδίζεται ἡ ὁδευσις τῶν ὑδροξυλίωντων πρὸς τὴν ἄνοδον καὶ ἡ ἀνάμιξις τῶν προϊόντων τῆς ἠλεκτρολύσεως μεταξὺ των.

Ἡ συνθήκη αὕτη εἶναι ἡ σπουδαιότερα καὶ ἐπιτυγχάνεται :

— Διὰ τῆς τοποθετήσεως ἑνὸς διαφράγματος μεταξὺ ἀνοδικοῦ καὶ καθοδικοῦ χώρου.

— Διὰ χρησιμοποίησεως ὡς καθόδου ὑδραργύρου (κελλίου ὑδραργύρου). Μὲ τὸν ὑδράργυρον ἐμποδίζεται ἐντελῶς ἡ δημιουργία ὑδροξυλίων.

Ὑπάρχουν ἀκόμη καὶ ἄλλαι δύο μέθοδοι : ἡ μία βασίζεται εἰς τὴν διαρκῆ κίνησιν τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐκ τῆς ἀνόδου πρὸς τὴν κάθodon, ἡ ἄλλη εἰς τὴν διαφορὰν εἰδικῶν βαρῶν τῶν ὑγρῶν τοῦ καθοδικοῦ καὶ ἀνοδικοῦ χώρου. Καμμία ἀπὸ τὰς δύο δὲν χρησιμοποιεῖται σήμερον. Χρησιμοποιεῖται συνδυασμὸς τῆς μεθόδου διαφράγματος μὲ τὴν μέθοδον τοῦ κινουμένου ἠλεκτρολύτου.

Ὡς ἄνοδοι ἐδῶ χρησιμοποιοῦνται πλάτινα (παλαιότερον), μαγνητίτης, ἄνθραξ, τιτάνιον καὶ κυρίως γραφίτης.

Ὁ γραφίτης πρέπει νὰ εἶναι συμπαγὴς καὶ διὰ τοῦτο συχνὰ ἐμποτίζεται μὲ διάφορα ὀρυκτέλαια.

Εἰς τὰ κελλία, ὅπου δὲν χρησιμοποιεῖται ὑδράργυρος, ἡ κάθodos ἀποτελεῖται ἀπὸ σίδηρον. Ὡς ἠλεκτρολυτικὰ δοχεῖα χρησιμοποιοῦνται σιδηρᾶ δοχεῖα ἐπενδεδυμένα διὰ τσιμέντου, εἰς τὰ ὁποία πρέπει νὰ λαμβάνεται ἰδιαιτέρα πρόνοια διὰ τὴν στεγανότητα.

Τύποι κελλίων.

Κελλία μετὰ διαφράγματος.

Τὰ κελλία αὐτὰ ἐχρησιμοποιήθησαν παλαιότερον μὲ δια-

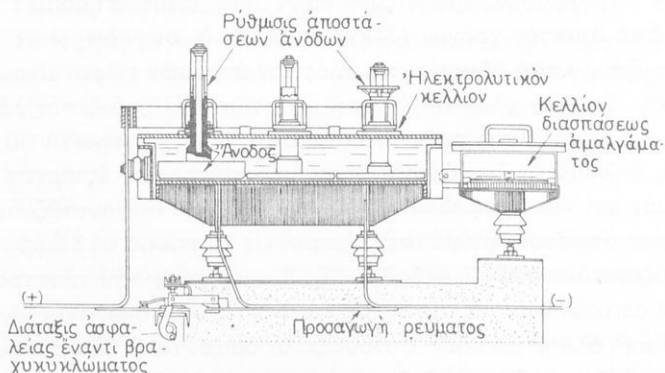
φόρους παραλλαγάς, εμφανίζουν όμως δύο μειονεκτήματα: 1ον. Μετά από αρκετόν χρόνον ήλεκτρολύσεως ή συγκέντρωσις τῶν OH^- αὐξάνει καί ή ὀδευσίς των πρὸς τὸν ἀνοδικὸν χῶρον εἶναι σημαντική. Ἐκεῖ τὸ χλῶριον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν OH^- . Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ή ήλεκτρόλυσις πρέπει νὰ διακοπῇ εἰς συγκέντρωσιν 50 g/lit NaOH , δηλαδή εἰς ἕνα ἀραιὸν διάλυμα καί νὰ γίνη ἐξ ἀρχῆς καθαρισμὸς καί νέα τροφοδοσία τοῦ κελλίου. 2ον. Παρουσιάζουν μικροτέραν ἀπόδοσιν ρεύματος. Σήμερον εἰς τὰ κελλία με διάφραγμα ἐφαρμόζεται συνήθως ή μέθοδος τῆς διακινήσεως τοῦ ήλεκτρολύτου με ἀποτέλεσμα νὰ αἴρωνται τὰ ἀνωτέρω μειονεκτήματα.

Κατ' ἄλλην μέθοδον συνδυάζεται ὀριζόντιον διάφραγμα με ἀκίνητον ήλεκτρολύτην, ἐνῶ τὰ στρώματα ἀνοδικοῦ καί καθοδικοῦ ὑγροῦ λόγω διαφορετικῶν εἰδικῶν βαρῶν εἶναι τὸ ἕνα ἐπὶ τοῦ ἄλλου.

Κελλία ὑδραργύρου.

Με τὴν χρησιμοποίησιν κελλίων ὑδραργύρου (σχ. 4·2 α) ἀποφεύγεται πλήρως ή δημιουργία ὑδροξυλίων εἰς τὸν χῶρον τῆς ἀνόδου, δηλαδή δὲν παράγεται καθόλου καυστικὸν νάτριον (NaOH). Τὰ κελλία αὐτὰ ἔχουν ὡς κάθοδον ὑδράργυρον, ὅπου τὸ νάτριον ἀποτίθεται εὐκολώτερον ἀπὸ τὸ ὑδρογόνον λόγω τῆς μεγάλης ὑπερτάσεως τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸν ὑδράργυρον. Τὸ ἀποτιθέμενον εἰς τὴν κάθοδον (ὑδράργυρος) νάτριον σχηματίζει ἀμέσως ἀμάλγαμα, τὸ ὁποῖον δὲν ἀντιδρᾷ με τὸ ὕδωρ πρὸς παραγωγήν καυστικοῦ νατρίου. Ἀμάλγαμα ὡς γνωστὸν, ὀνομάζεται τὸ κράμα ἑνὸς μετάλλου με τὸν ὑδράργυρον.

Κατόπιν τὸ ἀμάλγαμα, τὸ ὁποῖον ἐσχηματίσθη, ὀδηγεῖται διὰ φυσικῆς ροῆς εἰς ἄλλον χῶρον (σχ. 4·2 α, 4·2 γ), ἐντελῶς ἰδιαιτέρον ἀπὸ τὸ κελλίον. Ἐκεῖ ἔρχεται εἰς ἐπαφήν με θερμὸν ὕδωρ καί παρουσία ἑνὸς καταλύτου (σίδηρος, πλάτινα, ἐνεργὸς ἀνθραξ) διασπᾶται πρὸς καυστικὸν νάτριον καί ὑδρογόνον καί φυσικὰ ἀνακερδίζεται ὁ ὑδράργυρος, ὁ ὁποῖος διὰ συνεχοῦς ἀντλήσεως ἐπανέρχεται εἰς τὸ κελλίον, διὰ νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐκ νέου.

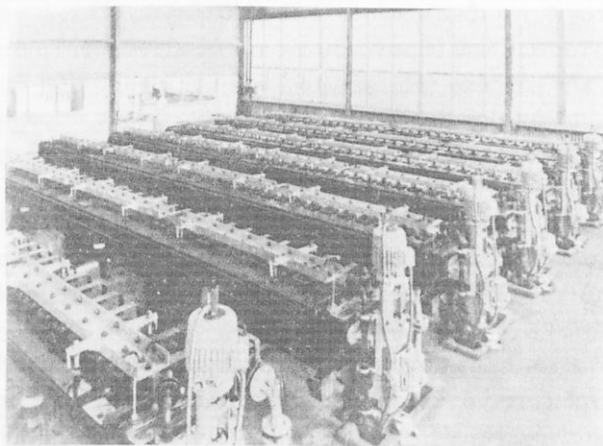


Σχ. 4 · 2 α.

Κελλίον ύδραργύρου.

Αί χημικαί ἀντιδράσεις εἶναι :

Κελλίον ἡλεκτρολύσεως :



Σχ. 4 · 2 β.

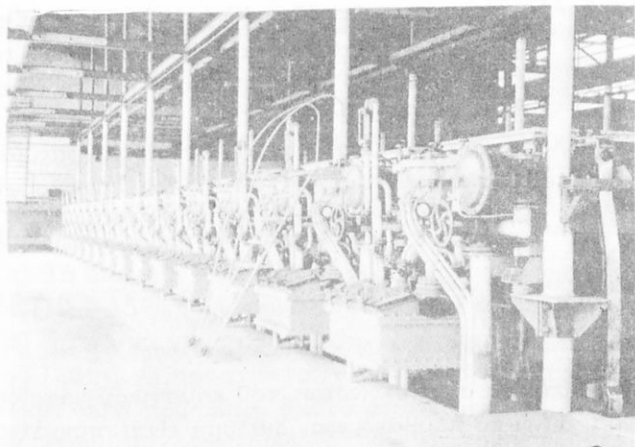
Ἐγκατάστασις κελίων ύδραργύρου.

Κελλίον διασπάσεως άμαλγάματος.



Το άμαλγαμα νατρίου, όταν περιέχει περισσότερον από 1,7% νάτριον, στερεοποιείται. Μὲ τὴν στερεοποίησιν δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ κυκλοφορία τοῦ άμαλγάματος πρὸς τὸν χώρον πού γίνεται ἡ διάσπασίς του. Διὰ τοῦτο ἡ ἀνάλογία εἰς νάτριον κρατεῖται εἰς τὸ 0,4%, ὁπότε καὶ ὁδηγεῖται εἰς τὸ δοχεῖον διασπάσεως τοῦ άμαλγάματος. Ἐνα συγκρότημα κελλίων ύδραργύρου φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 4·2β.

Εἰς τὸ σχῆμα 4·2γ διακρίνεται ἐγκατάστασις κελλίων διασπάσεως τοῦ άμαλγάματος, ἡ ὁποία εὑρίσκεται ἀκριβῶς κάτω



Σχ. 4·2γ.

Ἐγκατάστασις κελλίων διασπάσεως άμαλγάματος. Εὑρίσκονται ἀκριβῶς κάτω ἀπὸ τὰ κελλία ἠλεκτρολύσεως.

ἀπὸ τὴν ἐγκατάστασιν ἠλεκτρολύσεως. Οὕτως ἡ κυκλοφορία τοῦ άμαλγάματος γίνεται διὰ φυσικῆς ροῆς λόγω τῆς βαρύτητος.

Παρασκευὴ στερεοῦ NaOH.

Τὸ διάλυμα τοῦ καυστικοῦ νατρίου ἐξατμίζεται ὑπὸ κενὸν καί, ἐὰν προέρχεται ἀπὸ κελλία μετὰ διαφράγματος, ἀπαλλάσσεται διὰ διηθήσεως ἀπὸ τὸ διαλυμένον χλωριούχον νάτριον, τὸ ὁ-

ποϊον αποβάλλεται κρυσταλλικόν εις μίαν περιεκτικότητα περιπτώου 480g/lit. Ἡ φάσις παραλείπεται, ἐὰν τὸ NaOH προέρχεται ἀπὸ κελλία ὑδραργύρου.

Ἡ συμπύκνωσις συνεχίζεται εἰς χυτοσιδηρὰ δοχεῖα, μέχρις ὅτου λαμβάνεται ἔνυδρον τετηγμένον καυστικὸν νάτριον. Τὸ τήγμα αὐτὸ μετὰ τὴν ψύξιν θραύεται καὶ



Σχ. 4·2δ.

Σχηματική διάταξις παραγωγῆς στερεοῦ NaOH ὑπὸ μορφὴν φυλλιδίων.

φυλάσσεται εἰς ὕδατοστεγῇ δοχεῖα. Τὸ καυστικὸν νάτριον λαμβάνεται ἐπίσης ὑπὸ μορφὴν φυλλιδίων διὰ χρησιμοποίησεως ψυχόμενου τυμπάνου, τὸ ὁποῖον περιστρέφόμενον ἐντὸς τοῦ τήγματος παρὰσύρει λεπτὸν τετηγμένον ὕμεινα καυστικῆς σόδας. Ὁ ὕμειν ἐν συνεχείᾳ στερεοποιεῖται καὶ ἀποκολλᾶται ἀπὸ τὸ τύμπανον μὲ τὴν βοήθειαν ἑνὸς ξέστρου (σχ. 4·2δ).

Ἐπίσης δι' ἐπιστάξεως τοῦ τήγματος ἐπὶ ψυχρᾷ μεταλλικῆς πλακὸς τοῦτο λαμβάνεται εἰς κόκκους. Ὑπὸ τὴν μορφὴν αὐτὴν συνήθως φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον.

Σύγκρισις τῶν δύο μεθόδων.

Πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου μὲ κελλία ὑδραργύρου.

α) Τὰ στάδια συμπυκνώσεως τοῦ καυστικοῦ νατρίου εἶναι ὀλιγώτερα, διότι τὸ λαμβανόμενον διάλυμα εἶναι πυκνότερον.

β) Ἀποφεύγεται ὁ διαχωρισμὸς ἀπὸ τὸ χλωριοῦχον νάτριον.

γ) Ἡ ποιότης τοῦ λαμβανομένου ἀλκάλειος εἶναι καλλιτέρα καὶ κυρίως ἑλευθέρα χλωρίου (ἐν ἀντιθέσει μὲ τὴν μέθοδον διὰ διαφράγματος).

δ) Δὲν ὑφίστανται δαπάναι λειτουργίας καὶ συντηρήσεως διαφράγματος.

Μειονεκτήματα.

α) Ὑψηλὸν κόστος ἐγκαταστάσεως, λόγῳ τῶν μεγάλων ποσοτήτων ὑδραργύρου.

β) Ξεοδα διὰ τὸν καθαρισμὸν καὶ τὴν συμπλήρωσιν τῶν ἀπωλειῶν ὑδραργύρου.

γ) Μεγάλη κατανάλωσις ἐνεργείας (20 % ἐπὶ πλέον).

δ) Ἀνάγκη ἐπισταμένης καὶ συνεχοῦς παρακολουθήσεως τῆς λειτουργίας τῆς ἐγκαταστάσεως.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

<i>Κελλία διαφράγματος</i>	<i>Κελλία ὑδραργύρου</i>
Τάσις 3,5 — 4,5 V	4 — 5 V
Ἀπόδοσις ρεύματος 90 — 96 %	95 — 96 %
Κατανάλωσις ἐνεργείας 2,8 — 3,5 kWh/kg	3 — 4 kWh/kg

β. Παραγωγή ὑποχλωριῶδων καὶ χλωρικών ἀλάτων.

Ἐὰν ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ χλωριούχου νατρίου γίνη χωρὶς διάφραγμα, τότε, ὡς ἐλέχθη [παράγρ. 4 · 2 (α)], παράγεται δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ καυστικοῦ νατρίου τὸ ὑποχλωριῶδες νάτριον. Ἐδῶ χρησιμοποιοῦνται κελλία, χωρὶς σημαντικὰς διαφορὰς ἀπὸ τὰ κελλία μετὰ διαφράγματος. Πρέπει ὅμως νὰ τηροῦνται αἱ κάτωθι συνθήκαι διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀπόδοσιν:

α) Τὸ διάλυμα τοῦ χλωριούχου νατρίου πρέπει νὰ εἶναι πυκνὸν (10 — 15 %), ψυχρὸν καὶ οὐδετέρας ἀντιδράσεως (pH : 7).

β) Πρέπει νὰ χρησιμοποιῆται ὑψηλὴ πυκνότης ρεύματος.

γ) Πρέπει νὰ προστίθεται χλωριούχον ἀσβέστιον, χρωμικὸν κάλιο καὶ ἄλλα πρόσθετα, διὰ νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἀναγωγή τοῦ παραγομένου ὑποχλωριώδους νατρίου εἰς τὴν κάθοδον.

Εἰς μεγάλας ἐγκαταστάσεις προτιμᾶται ἡ παραγωγή ὑποχλωριῶδων διὰ χημικῆς μεθόδου. Κατ' αὐτὴν ἐπιδρᾷ ἀέριον χλώριον ἐπὶ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου. Καὶ τὰ δύο, ὡς γνωστόν, λαμβάνονται ἠλεκτρολυτικῶς [παράγρ. 4 · 2 (α)]. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς λαμβάνεται καθαρώτερον καὶ πυκνότερον διάλυμα ὑποχλωριώδους νατρίου. Γενικῶς ἡ χημικὴ μέθοδος, προκειμένου περὶ μεγάλης ποσότητος, εἶναι πλέον οἰκονομικὴ ἀπὸ ὅ,τι ἡ παραγωγή δι' ἀπ' εὐθείας ἠλεκτρολύσεως.

Τὸ παραγόμενον ὑποχλωριῶδες νάτριον (Eau de Labaraque) χρησιμοποιεῖται ὡς λευκαντικὸν εἰς τὰς βιομηχανίας (π.χ. χάρ-

του) καὶ εἰς τὴν οἰκιακὴν οἰκονομίαν («χλώριον», «χλωρίνη»). Ἡ λευκαντικὴ ιδιότης τοῦ ὑποχλωριώδους νατρίου ὀφείλεται εἰς τὴν ὀξειδωτικὴν ἰκανότητα τοῦ ἐλευθερουμένου ἀτομικοῦ ὀξυγόνου καὶ χλωρίου (ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας).

Ἀντιστοιχῶς παρασκευάζεται καὶ τὸ ὑποχλωριῶδες κάλιον (Eau de Javele) δι' ἡλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου καλίου.

γ. Παραγωγή χλωρικῶν καὶ ὑπερχλωρικῶν ἀλάτων.

Διὰ τὴν παρασκευὴν χλωρικοῦ νατρίου ἢ ἡλεκτρόλυσις τοῦ χλωριούχου νατρίου γίνεται ὑπὸ διαφορετικὰς συνθήκας ἀπὸ ὅ,τι διὰ τὴν παρασκευὴν ὑποχλωριώδους νατρίου. Δηλαδὴ χρησιμοποιεῖται θερμὸν καὶ πυκνὸν διάλυμα χλωριούχου νατρίου ἐλαφρῶς ὀξινον.

Τὰ κελλία δὲν παρουσιάζουν οὐσιώδεις διαφοράς. Τὰ ἡλεκτρόδια εὐρίσκονται εἰς μικρὰν ἀπόστασιν μετὰξὺ των (1 - 3 ἐκ.). Ὡς κάθοδος χρησιμοποιεῖται σίδηρος, ὡς ἀνοδος δὲ γραφίτης ἢ μαγνητίτης.

Εἰς τὰς βιομηχανίας παρασκευῆς τοῦ ὑποχλωριώδους διὰ τῆς χημικῆς ὁδοῦ, δηλαδὴ δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ καυστικοῦ νατρίου, ἢ παρασκευῆ τοῦ χλωρικοῦ γίνεται διὰ τῆς ἰδίας μεθόδου ὡς εἰς τὸ ὑποχλωριῶδες. Ἀπλῶς εἰς ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν λαμβάνεται τὸ χλωρικὸν νάτριον [παράγρ. 4 · 2 (α)]. Τὰ χλωρικά ἅλατα γενικῶς χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν γεωργίαν ὡς ζιζανιοκτόνα, εἰς τὴν κατασκευὴν πυρείων (σπίρτα) καὶ εἰς τὰ ἐκρηκτικὰ μίγματα.

Ἡ παραγωγή τῶν ὑπερχλωρικῶν δύναται νὰ γίνῃ διὰ θερμάνσεως χλωρικῶν ἀλάτων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν π.χ. διὰ τὸ ὑπερχλωρικὸν νάτριον: $2\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaClO}_4 + \text{NaCl} + \text{O}_2$. Ἡ παραγωγή κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν δὲν συμφέρει οἰκονομικῶς. Δι' αὐτὸ τὰ ὑπερχλωρικά παράγονται ἡλεκτρολυτικῶς δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως χλωρικῶν ἀλάτων εἰς πυκνότητα ἄνω τῶν 50%. Ἡ παραγωγή ἀπ' εὐθείας ὑπερχλωρικῶν εἰς μίαν φάσιν δὲν εἶναι δυνατή, διὰ τοῦτο πρέπει πρῶτα νὰ γίνῃ ἡ παραγωγή τῶν χλωρικῶν.

Κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν, πρὸς καλυτέραν ἀπόδοσιν τοῦ ρεύματος, πρέπει νὰ τηροῦνται αἱ ἑξῆς συνθήκαι :

α) Ύψηλή τάσις 5 — 7 V.

β) Μεγάλη συγκέντρωσις χλωρικών: 650 — 750 g/lit. Τὰ χλωρικά δὲν πρέπει νὰ περιέχουν χλωρίοντα.

γ) Ύψηλή πυκνότης ρεύματος: 20 — 60 A/dm².

δ) Θερμοκρασία: 30 — 40°C.

Τὰ κελλία πρέπει νὰ ἔχουν ἄνοδον ἀπὸ πλάτιναν, λόγῳ τῶν μεγάλων ὀξειδώσεων αἱ ὁποῖαι τελοῦνται εἰς τὴν ἄνοδον, ἐπειδὴ ἐκλύεται καὶ ὄζον. Ἡ ἐκλυσίς τοῦ ὄζοντος ὀφείλεται εἰς τὴν μεγάλην πυκνότητα ρεύματος. Ὡς κάθοδος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ σίδηρος. Ἡ κατανάλωσις ἐνεργείας εἶναι 2,6 — 4 kWh/kg ὑπερχλωρικοῦ.

δ. *Παραγωγή χλωρίου καὶ προϊόντων αὐτοῦ (ὕδροχλώριον, χλωράσβεστος).*

Χλώριον.

Τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον παράγεται κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ χλωριούχου νατρίου [παράγρ. 4·2 (α)], δύναται διὰ συμπίεσεως καὶ ἐλαφρᾶς ψύξεως νὰ ὑγροποιηθῇ. Τεῦτο ἐπιτρέπεται, ἐφ' ὅσον ἡ περιεκτικότης τοῦ χλωρίου εἰς ὑδρογόνον εἶναι μικροτέρα ἀπὸ 2%. Ἄλλως, ὑπάρχει κίνδυνος ἐκρήξεως, ὃ ὁποῖος ἀποφεύγεται μὲ τὸν σχολαστικὸν ἔλεγχον τῶν συνθηκῶν ἠλεκτρολύσεως.

Τὸ ξηρὸν χλώριον δύναται νὰ φυλαχθῇ ἐντὸς σιδηρῶν φιαλῶν ὑπὸ πίεσιν. Τὸ χρησιμοποιοῦν κυρίως εἰς τὴν βιομηχανίαν πλαστικῶν, παρασκευὴν χλωραμινῶν καὶ χλωρίωσιν τοῦ ὕδατος.

Υδροχλώριον.

Τὸ ὑδρογόνον τὸ παραγόμενον καὶ κατὰ τὰς δύο μεθόδους, δηλαδὴ διαφράγματος καὶ ὑδραργύρου κατὰ τὴν ἐπίδρασιν Na ἐπὶ ὕδατος, ὀδηγεῖται εἰς εἰδικούς « καυστήρας »* ἀπὸ χαλαζίαν ὅπου « καίεται » μὲ ἀέριον χλώριον (Cl₂) πρὸς σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου κατὰ τὴν ἐξῆς ἀντίδρασιν:

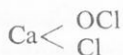
* Ἡ ἔνωσις τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὸ χλώριον εἶναι ἰσχυρῶς ἐξώθετος ἀντίδρασις, καλεῖται δὲ καὶ αὕτη καῦσις, ὅπως ἀκριβῶς καὶ ἡ ἔνωσις τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὸ ὀξυγόνον πρὸς ὕδωρ. Ὁ καυστὴρ εἶναι ὁμοῖος μὲ τὸν καυστήρα ὀξυϋδρικοῦ φλογός, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι εἶναι κατεσκευασμένος ἀπὸ χαλαζίαν, διὰ νὰ μὴ προσβάλλεται ἐκ τοῦ Cl₂ καὶ τοῦ HCl.



Ἐν συνεχείᾳ τὸ ὑδροχλώριον εἴτε διαλύεται εἰς ὕδωρ καὶ πωλεῖται ὡς ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, εἴτε ὡς ἀέριον συμπιέζεται ἐντὸς φιαλῶν καὶ πωλεῖται ὡς ἀέριον.

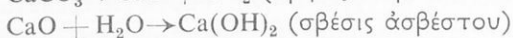
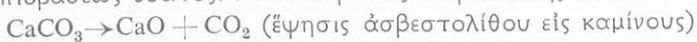
Χλωράσβεστος.

Ἡ χλωράσβεστος εἶναι μῖγμα χλωριούχου ἀσβεστίου καὶ ὑποχλωριώδους ἀσβεστίου καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν τύπον :

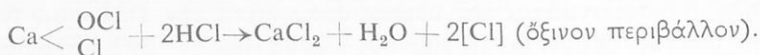
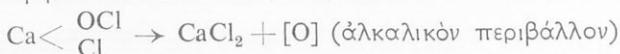


Περιέχει ἐπίσης καὶ ὑδροξείδιον τοῦ ἀσβεστίου. Ἡ παραγωγή τῆς χλωρασβέστου γίνεται κατὰ χημικὸν τρόπον δι' ἐπιδράσεως ἀερίου χλωρίου ἐπὶ ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου (ἐσβεσμένη ἄσβεστος).

Ἡ ἐσβεσμένη ἄσβεστος λαμβάνεται δι' ἐψήσεως εἰς ἀσβεστοκαμίνοὺς ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου (ἀσβεστόπετρα) καὶ ἐν συνεχείᾳ δι' ἐπιδράσεως ὕδατος. Αἱ ἀντιδράσεις παρασκευῆς εἶναι :



Ἡ λευκαντικὴ ιδιότης τῆς χλωρασβέστου (ὀξειδωτικοῦ μέσου) ὀφείλεται : α) εἰς τὸ χαλαρῶς συγκρατούμενον χλώριον, τὸ ὁποῖον ἐκλύεται εἰς ἀτομικὴν μορφήν εἰς ὄξινον περιβάλλον καὶ β) εἰς τὴν δυνατότητα ἐκλύσεως ἀτομικοῦ ὀξυγόνου εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον κατὰ τὰς ἀντιδράσεις :



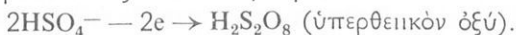
4.3 Παραγωγή ὑπεροξειδίων.

Ὑπεροξείδια καλοῦνται αἱ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνουν τὴν ὁμάδα — O — O —, δηλαδή δύο ἄτομα ὀξυγόνου ἐνὸς μεταξὺ των δι' ἁπλοῦ δεσμοῦ. Ἡ ὁμάς αὕτὴ εἶναι ἀσταθὴς καὶ διασπᾶται εὐκόλως ἀποδίδουσα ἀτομικὸν ὀξυγόνον, εἰς τὸ ὁποῖον

οφείλεται ή λευκαντική, οξειδωτική και άπολυμαντική ιδιότης τών υπεροξειδίων. Κατωτέρω εξετάζεται μόνον τὸ υπεροξείδιον τοῦ ὕδρογόνου ὡς σπουδαιότερον.

Ὑπεροξείδιον τοῦ ὕδρογόνου.

Τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ ὕδρογόνου (H_2O_2) παρασκευάζεται κυρίως δι' ἠλεκτρολύσεως τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἢ ὀξίνων ἀλάτων του. Ἐὰν ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ θειικοῦ ὀξέος γίνη με ὑψηλὴν πυκνότητα ρεύματος εἰς μετρίως πυκνὰ διαλύματα, τότε εἰς τὴν ἄνοδον παράγεται ὑπερθεικὸν ὀξύ κατὰ τὴν δρᾶσιν:



Τὸ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ εἰς ὄξινον περιβάλλον, τῇ ἐπιδράσει ὕδατος ἐν θερμῷ, ὑδρολύεται πρὸς ὑπεροξείδιον τοῦ ὕδρογόνου:



Ἡ ἀπόδοσις ὅμως ἐδῶ εἰς ὑπεροξείδιον τοῦ ὕδρογόνου εἶναι μικρὰ καὶ δι' αὐτὸ προτιμᾶται ἡ ἠλεκτρόλυσις ὀξίνων θειικῶν ἀλάτων καὶ κυρίως ὀξίνου θειικοῦ ἀμμωνίου.

Ἡ πυκνότης ρεύματος ἠλεκτρολύσεως εἶναι 100-200Amp/dm² με ἠλεκτρόδια πλατίνης.

Τὸ οὕτω παραγόμενον ὑπεροξείδιον τοῦ ὕδρογόνου ἔχει περιεκτικότητα 30% καὶ φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον με τὸ ὄνομα Perydrol. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἔντονον οξειδωτικὸν μέσον.

Ὑδατικὸν διάλυμα περιεκτικότητος 20% εἰς ὑπεροξείδιον τοῦ ὕδρογόνου ἀποτελεῖ τὸ « ὀξυγονοῦχον ὕδωρ » (ὀξυζενέ) καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς ἀπολυμαντικὸν εἰς τὴν ἱατρικὴν.

Κατ' ἄλλην μέθοδον παραγωγῆς χρησιμοποιεῖται κάθοδος ἐκ χρυσοῦ καί, ἐνῷ τελεῖται ἡ ἠλεκτρόλυσις, διοχετεύεται καὶ ὀξυγόνον. Εἰς τὸ σχηματιζόμενον ὑπεροξείδιον προστίθεται βόραξ καὶ γίνεται ἀντίδρασις με σχηματισμὸν ὑπερβορικῶν ἀλάτων (Perborat), τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὡς λευκαντικὰ ὑφασμάτων καὶ ὑφανσίμων ὑλῶν (Persil).

4.4 Παραγωγή υπερμαγνητικού καλίου.

Τὸ ὑπερμαγνητικὸν κάλιον παράγεται δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως τοῦ μαγνητικοῦ καλίου (K_2MnO_4). Μαγνητικὸν κάλιον λαμβάνομε διὰ χημικῆς ὁδοῦ ὡς ἐξῆς: Τὸ ὀρυκτὸν τοῦ μαγνηίου

MnO_2 (Πυρολουσίτης) τήκεται με καυστικόν κάλιον, ἐνῶ συγχρόνως διαβιβάζομεν ἀέρα καὶ γίνεται ἡ κάτωθι ἀντίδρασις:



Παλαιότερον ἡ περαιτέρω ὀξειδωσις πρὸς ὑπερμαγγανικόν κάλιον ἐγένετο διὰ διαβιβάσεως εἴτε χλωρίου εἴτε διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος με ἀποτέλεσμα μεγάλην ἀπώλειαν καυστικοῦ καλίου. Σήμερον ἀποφεύγεται τοῦτο πλήρως με τὴν ἠλεκτροχημικὴν μέθοδον ὀξειδώσεως κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ἡ ἀνοδος δύναται νὰ εἶναι σιδηρᾶ. Ὁ ἠλεκτρολύτης εἶναι ἐλαφρῶς ἀλκαλικόν διάλυμα μαγγανικοῦ καλίου κεκορεσμένον. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτρολύσεως ψύχεται ὁ ἠλεκτρολύτης καὶ τὸ ὑπερμαγγανικόν κάλιον λαμβάνεται διὰ κρυσταλλώσεως.

Τὸ καυστικόν κάλιον, τὸ ὁποῖον παράγεται κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν εἰς τὴν κάθοδον ($2\text{K}^+ + 2e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$) δὲν χάνεται, ὥς εἰς τὴν χημικὴν μέθοδον, ἀλλὰ συμπυκνοῦται καὶ χρησιμοποιεῖται ἐκ νέου.

Στοιχεῖα ἠλεκτρολύσεως.

Τάσις ἠλεκτρολύσεως: 3 V

Πυκνότης ρεύματος ἀνόδου: 9 A/dm²

Πυκνότης ρεύματος καθόδου: 90 A/dm²

Ἀπόδοσις ρεύματος: 70 %

Κατανάλωσις ἐνεργείας: 0,7 kWh/kg ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

Τὸ ὑπερμαγγανικόν κάλιον χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντισηπτικόν εἰς τὴν ἱατρικὴν.

4.5 Ἑρωτήσεις.

1. Ἀναφέρατε παραδείγματα βιομηχανικῶν προϊόντων παραγομένων ἠλεκτρολυτικῶς.
2. Τί εἶναι τὸ βαρὺ ὕδωρ καὶ πῶς παρασκευάζεται;
3. Ποῖα προϊόντα δύνανται νὰ ληφθοῦν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὕδατικοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου;
4. Πῶς παρασκευάζεται ἡ καυστικὴ σόδα δι' ἠλεκτρολύσεως;
5. Σύγκρισις τῶν δύο ἠλεκτρολυτικῶν μεθόδων παραγωγῆς καυστικοῦ νατρίου (καυστικῆς σόδας).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5

ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Διὰ τὴν κατεργασίαν τῶν μετάλλων ἡ ἠλεκτρόλυσις ἔχει μεγάλην σημασίαν. Οὕτω χρησιμοποιεῖται :

α) Εἰς τὴν ἐπικάλυσιν ἀντικειμένων διὰ μεταλλικοῦ ἐπιθέματος (γαλβανισμός — γαλβανοστεγία — ἐπιμετάλλωσις) πρὸς προστασίαν ἐκ τῆς ὀξειδώσεως ἢ διὰ διακοσμητικούς λόγους.

β) Εἰς τὴν ἐπικάλυσιν ἀντικειμένων διὰ μὴ μεταλλικοῦ ἐπιθέματος (ὀξειδίου) πρὸς προστασίαν ἐκ τῆς διαβρώσεως (π.χ. προστασία τοῦ ἀλουμινίου δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως).

γ) Εἰς τὴν βιομηχανίαν δίσκων γραμμοφώνου, διὰ τὴν παραγωγὴν μεταλλικῶν ἀντικειμένων εἰδικῆς χρήσεως, π.χ. ὀφιοειδεῖς σωλῆνες, μῆτραι (καλούπια). Ἡ μέθοδος αὕτῃ κατεργασίας τῶν μετάλλων καλεῖται *Γαλβανοπλαστική*.

δ) Εἰς τὴν ἀπολίπανσιν, καθαρισμὸν καὶ λείανσιν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν.

5.1 Ἐπιμεταλλώσεις (γαλβανοστεγία).

Ἡ γαλβανοστεγία χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐπικάλυσιν μεταλλικοῦ ἢ μὴ ἀντικειμένου δι' ἐνὸς μεταλλικοῦ ἐπιθέματος. Οὕτω τὸ ἀντικείμενον προστατεύεται ἀπὸ τὴν διάβρωσιν ἢ λαμβάνει τὴν ἐπιθυμητὴν ἐμφάνισιν (διακοσμητικοὶ λόγοι) ἢ ἀποκτᾷ μίαν ὠρισμένην ιδιότητα εἰς τὴν ἐπιφάνειάν του.

Καθαρισμὸς καθόδου.

Τὸ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικείμενον τίθεται ὡς κάθοδος. Ἐὰν εἶναι μεταλλικὸν ἀντικείμενον, ἡ ἐπιφάνειά του πρέπει νὰ εἶναι τελείως καθαρὰ. Νὰ μὴ ὑπάρχουν δηλαδή ἐπ' αὐτῆς λίπη, σκωρίαι κ.λπ. Δι' αὐτό, πρὶν γίνῃ ἡ ἠλεκτρόλυσις, καθαρίζομεν ἐπιμελῶς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου. Ἡ φάσις αὕτῃ τοῦ καθαρισμοῦ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀντικειμένου

εἶναι ἐξ ἴσου σημαντικὴ μὲ τὴν ἐπομένην φάσιν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἐπιμεταλλώσεως, ἥτοι τὴν κυρίαν φάσιν. Ὁ καθαρισμὸς δύναται νὰ γίνῃ εἴτε: α) διὰ φυσικῶν, χημικῶν καὶ μηχανικῶν μέσων, καὶ εἴτε β) ἠλεκτρολυτικῶς (παράγρ. 5·16).

Εἰς τὴν 1ην περίπτωσιν ὁ καθαρισμὸς συνίσταται εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν μὲ διαλυτικὰ μέσα (ἀσετόνη, τετραχλωράνθραξ) τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων. Ἐὰν τὸ μέταλλον ἔχῃ ὑποστῇ ὀξειδωσιν, τότε χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν χημικὴν διάλυσιν τῶν ὀξειδίων τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀλκαλικά διαλυτικὰ μέσα ἢ ὀξέα (συνήθως θεικὸν ὀξύ ἢ ὑδροχλώριον). Τὰ ὀξέα καὶ τὰ ἀλκαλικά διαλυτικὰ μέσα προκαλοῦν περαιτέρω διάλυσιν τοῦ μετάλλου, δι' αὐτὸ δὲ χρησιμοποιοῦνται ἐν μίγματι μὲ προσθέτους ὀργανικὰς οὐσίας. Οὕτως ἐπιτυγχάνεται ἡ διάλυσις τῶν ὀξειδίων, ἀλλὰ τὸ μέταλλον προστατεύεται.

Ἐπειδὴ ὁ ἀνωτέρω καθαρισμὸς περιλαμβάνει πολλὰ στάδια μὲ διάφορα ἀντιδραστήρια, μεσολοβοῦν πρὶν ἀπὸ κάθε στάδιον πλύσεις τῶν ἀντικειμένων μὲ ὕδωρ. Οὕτως ἀποφεύγεται ἡ ρύπανσις τοῦ ἐνὸς ἀντιδραστηρίου μὲ τὸ ἄλλον.

Προετοιμασία μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων.

Ἡ ἐπιμετάλλωσις μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων (π.χ. ἀντικείμενα ἐκ γύψου, ξύλου, πλαστικῶν, ὑάλου κ.λπ.) γίνεται ὡς ἑξῆς: Κατ' ἀρχὰς στεγανοποιοῦνται τὰ ἀντικείμενα δι' ἐμβαπτίσεως εἰς κηρὸν ἢ ἐπικαλύψεως μὲ χρῶμα. Ἐπειτα γίνεται ἄγωγος ἡ ἐπιφάνειά των. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται μὲ τοὺς ἑξῆς τρόπους: Κατανέμομεν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας κόκκιν γυαφίτου ἢ ἀποθέτομεν ἐπ' αὐτῆς χημικὸν στρώμα ἀργύρου (ὡς ἀκριβῶς γίνεται εἰς τὴν κατασκευὴν καθρεπτῶν δι' ἀναγωγῆς). Εἶναι δυνατόν ἀκόμη νὰ ἐπικαλύψωμε τὴν ἐπιφάνειαν διὰ μεταλλικῆς κόνεως ἢ νὰ θέσωμεν ἐπ' αὐτῆς μέταλλον δι' ἐξαχνώσεως ὑπὸ κενόν. Ἐπίσης ἡ ἐπιφάνεια γίνεται ἄγωγος καὶ διὰ κοινῆς βαφῆς μὲ χρῶμα, τὸ ὁποῖον περιέχει μεγάλην ἀναλογίαν μεταλλικῆς κόνεως (ἀγώγιμον χρῶμα).

Ἄνοδοι.

Ὡς ἄνοδοι κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν χρησιμοποιοῦνται συνήθως τὰ ἴδια μέταλλα, τὰ ὁποῖα θέλομε νὰ ἀποθέσωμεν ἐπὶ τοῦ

πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου. Σύμφωνα μὲ τὸν νόμον τοῦ Faraday (τύπος 14) ἀποτίθεται τόσον ποσὸν ἐκ τοῦ μετάλλου εἰς τὴν κάθοδον, ὅσον διαλύεται ἐκ τῆς ἀνόδου· ἐπομένως θεωρητικῶς ἡ περιεκτικότης τοῦ λουτροῦ εἰς ἰόντα τοῦ πρὸς ἀπόθεσιν μετάλλου δὲν μεταβάλλεται.

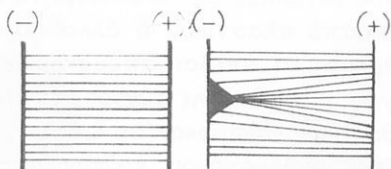
Ἡ ἀνόδος πρέπει νὰ εἶναι, κατὰ τὸ δυνατόν, ἀπηλλαγμένη ἀπὸ προσμείξεις. Ἐπίσης ἔχει σημασίαν ὁ τρόπος κατεργασίας τῆς ἀνόδου, δηλαδή ἐὰν εἶναι χυτή, ἐξηλασμένη ἢ σφυρηλατημένη.

Ἡ ἡλεκτρικὴ ἀντίστασις τοῦ κελλίου πρέπει νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατόν μικρά. Δι' αὐτὸ τὰ ἡλεκτρόδια τοποθετοῦνται ὅσον τὸ δυνατόν πλησιέστερα μεταξύ των· ἐπὶ πλεόν δὲ προστίθενται εἰς τὸ λουτρόν, πλὴν τοῦ διαλυομένου ἁλατος μὲ ἰόντα τοῦ πρὸς ἀπόθεσιν μετάλλου, καὶ ἄλλαι οὐσίαι διὰ τὴν αὐξήσιν τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ διαλύματος.

Ἀπόθεσις μετάλλου.

Ἐδῶ ἔχει σημασίαν ἡ ἀπόθεσις τοῦ μετάλλου ἐπὶ τοῦ ἀντικειμένου νὰ εἶναι ὁμοιόμορφος καὶ ὁμαλὴ. Ἐὰν τὸ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικείμενον ἔχῃ ὁμαλὴν ἐπιφάνειαν, τότε τὸ ἐπίθεμα εἶναι ὁμαλὸν καὶ κανονικόν.

Πράγματι ἐὰν εἰς μίαν ἡλεκτρολυσιν ἡ ἀνόδος καὶ ἡ κάθοδος μὲ τὰς ἰδίας διαστάσεις εὐρίσκωνται ἡ μία ἀπέναντι τῆς ἄλλης, τότε αἱ δυναμικαὶ γραμμαὶ διασχίζουν τὸν ἡλεκτρολύτην εὐθυγράμμως (σχ. 5.1 α) (παράγ. 1.12) καὶ ἡ ἀπόθεσις εἶναι κανονικὴ.



Σχ. 5.1 α.

Πορεία δυναμικῶν γραμμῶν, ὅταν αἱ ἐπιφάνειαι εἶναι ὁμαλαί.

Σχ. 5.1 β.

Πορεία δυναμικῶν γραμμῶν, ὅταν ὑπάρχῃ ἀκμὴ ἐπὶ τῆς ἀνόδου.

Ἐστὼ ὅμως ὅτι ἐπὶ τῆς ἀνόδου, δηλαδή τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου, ὑπάρχει μία ἀκμὴ (σχ. 5.1 β). Τότε ἡ ἀκμὴ ἔλκει ἐπάνω της τὰς πλησίον διερχομένας δυναμικὰς γραμμάς, διότι εὐρίσκεται ἐγγύτερον πρὸς τὴν κάθοδον ἀπὸ ὅ,τι ἡ υπόλοιπος ἀνόδος.

Οὕτως ἔχομε μεγαλυτέραν πυκνότητα ρεύματος εἰς τὸ ση-

μεῖον αὐτὸ καὶ περισσοτέραν, δηλαδή μὴ κανονικὴν, ἀπόθεσιν ἐκ τοῦ μετάλλου, σύμφωνα καὶ μὲ τὸν τύπον τοῦ Faraday (τύπος 14). Πρὸς ἀντιμετώπισιν τοῦ φαινομένου, προστίθενται οὐσίαι μεγαλομοριακαί, αἱ ὁποῖαι ροφοῦνται ἐκλεκτικῶς ἐπὶ τῶν τυχόν ἀκμῶν καὶ τὰς καλύπτουν, ὥστε αἱ ἄκραι τῶν ἀκμῶν νὰ θεωρῶνται ὡς μονωμέναι καὶ νὰ μὴ ἔλκουν τὰς δυναμικὰς γραμμάς. Οὕτως αἱ δυναμικαὶ γραμμαὶ κατανέμονται ὡς εἰς τὸ σχῆμα 5·1 α καὶ δὲν συγκεντροῦνται, ἀλλὰ σκεδάζονται (σκορπίζονται) γύρω ἀπὸ τὰς ἀκμὰς ὡς ἐὰν δὲν ὑπῆρχον ἀκμαί. Αἱ οὐσίαι αὐταί, αἱ ὁποῖαι συντελοῦν εἰς τὴν σκέδασιν (σκόρπισμα) τῶν δυναμικῶν γραμμῶν, λέγομεν ὅτι ἔχουν *σκεδαστικὴν ἰκανότητα*. Οὕτω τὰ ἀλκαλικά καὶ τὰ κυανιοῦχα λουτρά κατέχουν μεγαλυτέραν σκεδαστικὴν ἰκανότητα ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα ὄξινα λουτρά καὶ δημιουργοῦν συγχρόνως ἐπιθέματα μὲ πλέον λεπτοὺς κόκκους. Διὰ νὰ ἐνισχυθῇ εἰς ὠρισμένα σημεῖα τὸ πάχος τοῦ μετάλλου, χρησιμοποιοῦμε μικρὰς πυκνότητος ρεύματος καὶ βοηθητικὰς ἀνόδους. Διὰ νὰ ἔχωμεν ἀντιθέτως ἐλάττωσιν τοῦ πάχους τοῦ ἀποτιθεμένου μετάλλου εἰς τὰ ἐπιθυμητὰ σημεῖα, τοποθετοῦμε διαφράγματα ἀπὸ πλαστικὸν ἢ ἄλλο μονωτικὸν ὑλικὸν ἢ βοηθητικὰς καθόδους, αἱ ὁποῖαι ἀπομακρύνουν ἓνα μέρος ἀπὸ τὰς δυναμικὰς γραμμάς. Ἐπίσης συχνότατα εἶναι δυνατόν μικρὰ ποσότης ἀκαθαρσιῶν νὰ προκαλέσῃ διάφορα ἐλαττώματα εἰς τὸ ἐπίθεμα, π.χ. ἔκλυσιν ὕδρογόνου, χρῶσιν, σχηματισμὸν πόρων κ.ἄ. Τέλος ὠρισμένοι ὀργανικαὶ ἢ ἀνόργανοι οὐσίαι προστίθενται εἰς τὸ διάλυμα διὰ νὰ δημιουργῇται ἐπίθεμα στιλπνόν, σκληρὸν καὶ συμπαγές.

Γενικῶς σπουδαιοτάτην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἐπιθέματος, ἄρα καὶ τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου ἔχουν:

1ον) Ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ διάρκεια τῆς ἠλεκτρολύσεως.

2ον) Ἡ πυκνότης ρεύματος.

3ον) Ἡ προκατεργασία τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου καὶ τέλος

4ον) ἡ σύστασις τοῦ λουτροῦ ἠλεκτρολύσεως.

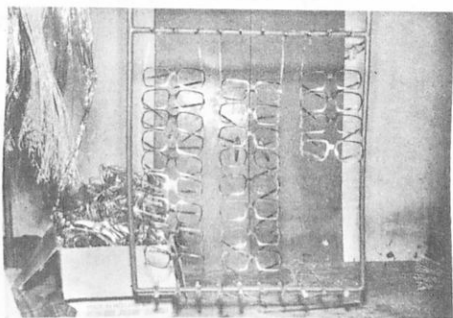
Συσκευαί. Δοχεῖα.

Τὸ μέγεθος τῶν δοχείων ἐπιμεταλλώσεως εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὰς διαστάσεις τοῦ πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἀντικειμένου. Τὰ

δοχεία κατασκευάζονται από διάφορα υλικά. Έντός αὐτῶν ἀναρτῶνται (σχ. 5.1 γ) περισσότερα τοῦ ἑνὸς ἀντικείμενα πρὸς ἐπιμετάλλωσιν.

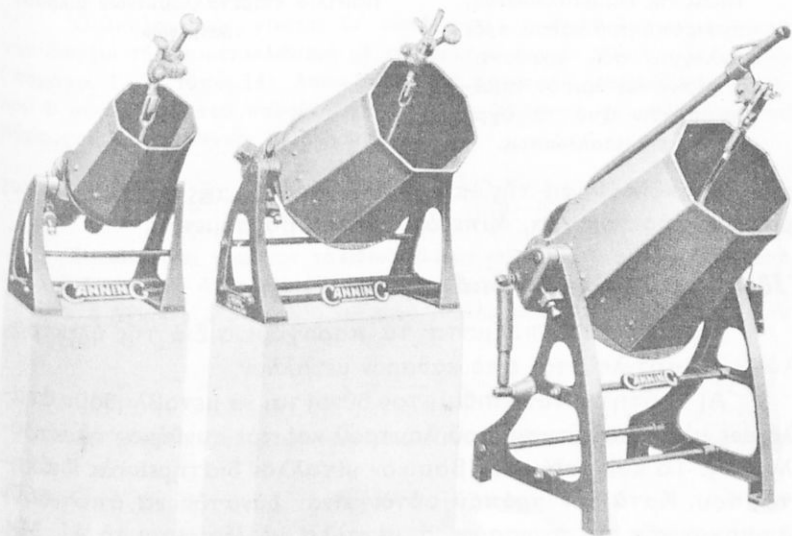
Διὰ τὴν συνήθη περίπτωση ἐπιμεταλλώσεως μικρῶν ἀντικειμένων, π.χ. κοχλιῶν (βίδες), λοβῶν (χερούλια) κ.λπ. χρησιμοποιοῦνται περιστρεφόμενοι κάδοι (σχ. 5.1 δ καὶ 5.1 ε), ὅπου κάθοδος εἶναι ὅλον τὸ δοχεῖον μαζί με τὰ ἀντικείμενα.

Εἰς τὸ σχῆμα 5.1 ε ὁ περιστρεφόμενος κάδος μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἐπιμεταλλώσεως ἀνατρέπεται καὶ τὰ ἐπιμεταλλωθέντα ἀντικείμενα συλλέγον-



Σχ. 5.1 γ.

Τρόπος ἀναρτήσεως μικροαντικειμένων πρὸς ἐπιμετάλλωσιν (ὀματοῦσάλιων).

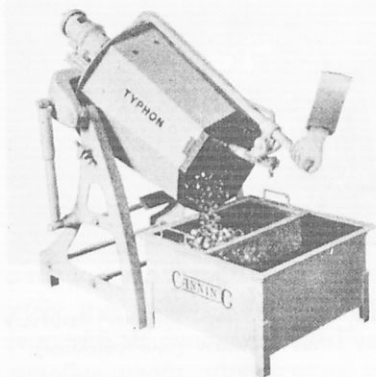


Σχ. 5.1 δ.

Περὶ στρεφόμενοι κάδοι ἐπιμεταλλώσεως μικροαντικειμένων.

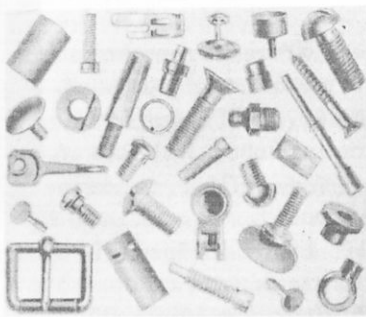
ται εἰς δοχεῖον καὶ πλύνονται ἐπιμελῶς. Εἰς τὸ σχῆμα 5·1 στ ἐμφαίνεται ἡ ποικιλία τῶν πρὸς ἐπιμετάλλωσιν μικροαντικειμένων.

Ὡς πηγαὶ ρεύματος χρησιμοποιοῦνται γεννήτριαι συνεχοῦς ρεύματος ἢ ξηροὶ ἀνορθωταί. Ἐπὶ πλέον χρησιμοποιοῦνται διὰ



Σχ. 5·1 ε.

Πέρας τῆς ἐπιμεταλλώσεως, ἀνατροπὴ τοῦ κάδου πρὸς συλλογὴν τῶν μικροαντικειμένων καὶ ἄμεσον ἐπιμελῆ πλύσιν ἀπὸ τὰ ὑγρὰ τῆς ἐπιμεταλλώσεως.



Σχ. 5·1 στ.

Ποικιλία ἐπιμεταλλουμένων μικροαντικειμένων.

τὴν παρακολούθησιν τῆς ἐπιμεταλλώσεως καὶ τῆς καταναλώσεως ρεύματος βολτόμετρα, ἀμπερόμετρα καὶ βαττόμετρα.

Ἰδιότητες μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων.

Τὰ μεταλλικὰ ἐπιθέματα τὰ παραγόμενα διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως ἀποτελοῦνται ἀπὸ καθαρὸν μέταλλον.

Αἱ ἰδιότητες τοῦ ἐπιθέματος δύνανται νὰ μεταβληθοῦν ἀναλόγως μὲ τὴν σύστασιν τοῦ λουτροῦ καὶ τὰς συνθήκας ἠλεκτρολύσεως. Τὸ καλυπτόμενον βασικὸν μέταλλον διατηρεῖ τὰς ἰδιότητάς του. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀποτεθοῦν βιομηχανικῶς τὰ περισσότερα μέταλλα μὲ ἐξαίρεσιν τὸ Al, Mg, Ca, Na, K.

Ἡ ἐπιμετάλλωσις δι' ἠλεκτρολύσεως (γαλβανοστεγία) πα-

ρουσιάζει τὰ ἐξῆς πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν ἄλλων μεθόδων ἐπιμεταλλώσεως (ἐκ τήγματος ἢ δι' ἐκτοξεύσεως):

1) Μικρὰς ἀπωλείας μετάλλου.

2) Καλὴν καὶ ὁμοιογενῇ πρόσφυσιν ἐπὶ τοῦ καλυπτομένου μετάλλου.

3) Δυνατότητα τμηματικῆς ἐπικαλύψεως ἑνὸς ἀντικειμένου.

Μειονεκτήματα εἶναι:

Ὁ σχετικῶς μεγάλος χρόνος ἡλεκτρολύσεως, τὸ περιορισμένον πάχος ἀποθέσεως, καθὼς καὶ ἡ ἀπαιτουμένη καθαρότης τῆς πρὸς ἐπιμετάλλωσιν ἐπιφανείας.

5.2 Ὑπολογισμὸς τοῦ πάχους ἐπιθέματος.

Εἰς τὴν γαλβανοστεγίαν τὸ ἐπίθεμα (μέταλλον ἢ ὀξείδιον) πρέπει νὰ ἔχῃ ἓνα ἐλάχιστον ἐπιτρεπόμενον πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ προστασία τοῦ μετάλλου. Τὸ πάχος αὐτὸ δύναται εἶτε νὰ ὑπολογισθῇ εἴτε καὶ νὰ μετρηθῇ ἀπ' εὐθείας.

Ὁ ὑπολογισμὸς γίνεται δι' οἷονδήποτε χρονικὸν διάστημα t μετὰ τὴν ἑναρξιν τῆς ἐπιμεταλλώσεως μετὰ τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ τύπου τοῦ Faraday (παράγρ. 1.20 τύπος 14), ὅπου δίδεται τὸ βάρος τοῦ ἀποτεθέντος μετάλλου B συναρτῆσαι τοῦ ποσοῦ τοῦ διελθόντος ρεύματος καὶ τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ἀποτεθέντος μετάλλου:

$$B = \frac{MQ}{nF} = \frac{MIt}{nF} = \frac{M \cdot i \cdot S \cdot t}{nF} \quad (15)$$

Ἐπειδὴ εἶναι γνωστὸν τὸ εἰδικὸν βάρος τοῦ μετάλλου, εὐρίσκεται ἀπὸ αὐτὸ ὁ ὄγκος τοῦ ἀποτεθέντος μετάλλου διὰ τοῦ τύπου (13) $B = V \cdot \epsilon$, ὅπου V ὁ ὄγκος τοῦ μετάλλου καὶ ϵ τὸ εἰδικὸν βάρος. Λύομεν ὡς πρὸς V καὶ ἔχομε:

$$V = \frac{B}{\epsilon} \quad (16)$$

Ἐὰν ἡ ἐπικαλυπτομένη ἐπιφάνεια εἶναι S , τότε τὸ πάχος εὐρίσκεται ἀπὸ τὴν σχέσιν:

$$V = S \cdot h \quad \eta \quad (17)$$

$$h = \frac{V}{S} = \frac{B}{\epsilon \cdot S} \quad (18)$$

ὅπου h εἶναι τὸ πάχος τοῦ ἀποτιθεμένου μετάλλου. Τὴν ἐπιφάνειαν εὐρί-

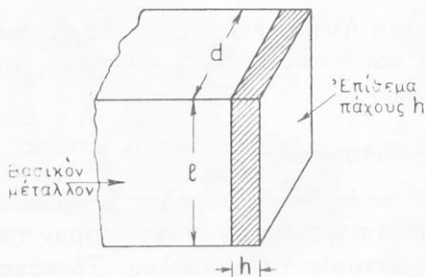
σκομεν ἀπὸ τὰς διαστάσεις τοῦ ἐπικαλυπτομένου ἀντικειμένου. Ἐὰν τοῦτο εἶναι πλάξ μήκους l καὶ πλάτους d , τότε εἶναι :

$$S = l \cdot d \quad (19)$$

(βλέπε σχῆμα 5·2 α).

Παράδειγμα :

1ον) Ἐνα ἀντικείμενον ἐπιφανείας 70 cm^2 ἐπιμεταλλώνεται μὲ χαλκὸν



Σχ. 5·2 α.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ πάχους ἠλεκτρολυτικοῦ ἐπιθέματος.

ἐπὶ ὠρισμένον χρονικὸν διάστημα. Μετὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ζυγίζεται καὶ εὐρίσκεται βαρύτερον κατὰ $12,46 \text{ g}$. Πόσον εἶναι τὸ πάχος τοῦ ἀποτεθέντος χαλκοῦ ; (Εἰδικὸν βάρος χαλκοῦ $8,9 \text{ gr cm}^3$).

Ἐνταῦθα δίδεται ἡ ἐπιφάνεια καὶ τὸ βάρος τοῦ ἀποτεθέντος μετάλλου, ἥτοι τὸ πάχος δίδεται διὰ συνδυασμοῦ τῶν τύπων 16 καὶ 18 :

$$h = \frac{V}{S} = \frac{B}{\epsilon \cdot S} = \frac{12,46}{8,9 \times 70} = 0,02 \text{ cm, δηλαδή } 200 \mu \text{ (τὸ } \mu$$

σημαίνει μικρὰ* καὶ εἶναι $1 \text{ cm} = 10 \text{ mm}$ καὶ $1 \mu = 0,001 \text{ mm}$, δηλ. $1 \text{ cm} = 10000 \mu$). Ἐπειδὴ τὸ πάχος τοῦ ἀποτιθεμένου μετάλλου εἶναι μικρόν, τὸ ἐκφράζομεν εἰς μικρὰ (ὑποδιαίρεσεις τοῦ χιλιοστοῦ).

2ον) Πόσον εἶναι τὸ πάχος τοῦ ἀποτιθεμένου ἀργύρου κατὰ τὴν ἐπαργύρωσιν μιᾶς πλακὸς διαστάσεων : μήκους 15 cm καὶ πλάτους 10 cm μετὰ 24 h . Πυκνότης ρεύματος $0,3 \text{ A/dm}^2$, ἀπόδοσις ρεύματος 90% . Ἀτομικὸν βάρος ἀργύρου $107,88$, εἰδικὸν βάρος ἀργύρου $10,5 \text{ gr/cm}^3$.

Τὸ βάρος τοῦ ἀποτιθεμένου ἀργύρου B θὰ εἶναι, σύμφωνα μὲ τὸν τύπον 14:

$$B = \frac{M \cdot I \cdot t}{nF} \nu.$$

Ἐδῶ, ὡς γνωστόν, I εἶναι ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς Amp , t ὁ χρόνος εἰς sec , n : σθένος $= 1$, $F = 96500 \text{ Cb}$, M τὸ μοριακὸν βάρος, ν συντελεστής ἀποδόσεως. Ἡ ἔντασις I εἶναι ἴση : $I = i \cdot S$, ὅπου i ἡ πυκνότης ρεύματος καὶ S ἡ ἐπιφάνεια, ἥτοι :

$$S = 10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} = 150 \text{ cm}^2 = 1,5 \text{ dm}^2 \text{ καὶ } I = 0,3 \times 1,5 = 0,45 \text{ A}$$

* Ἀντίστοιχος ὑποδιαίρεσις τοῦ μικροῦ εἶναι εἰς τὸ ἀγγλοσαξωνικὸν σύστημα τὰ mils , τὰ ὅποια εἶναι χιλιοστὰ τῆς ἴντσας.

Μία ἴντσα εἶναι, ὡς γνωστόν, $2,54 \text{ cm}$.

$$\alpha\text{ρα } B = \frac{107,88 \times 0,45 \times 2 \times 3600 \times 0,9}{96500} = 3,26 \text{ g}$$

$$\text{καὶ ἔπομένως τὸ πάχος } h \text{ εἶναι } h = \frac{B \text{ τύπος}}{\epsilon \cdot S} = \frac{3,26}{10,5 \times 150} = 0,0021 \text{ cm,}$$

ἄρα $h = 21 \text{ }\mu$.

5.3 Ήλεκτρολυτική απόθεσις ψευδαργύρου (ἐπιψευδαργύρωσις).

Μὲ τὴν ἐπιψευδαργύρωσιν προστατεύεται κυρίως ἓνα ἀντικείμενον ἀπὸ τὴν διάβρωσιν. Αὕτῃ γίνεται καὶ διὰ μὴ ἠλεκτρολυτικῆς μεθόδου, δηλαδὴ τὸ ἔλασμα πρὸς ἐπιμετάλλωσιν (συνήθως σίδηρος) διέρχεται μέσα ἀπὸ τῆγμα ψευδαργύρου. Αἱ δύο μέθοδοι χρησιμοποιοῦνται σήμερον ἐξ ἴσου. Κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν μέθοδον χρησιμοποιοῦνται εἴτε ὀξίνα λουτρά εἴτε ἀλκαλικά (κυανιοῦχα). Τὰ ὀξίνα λουτρά εἶναι εὐαίσθητα ἔναντι προσμίξεων ἀπὸ ἄρσενικόν, σίδηρον, κάδμιον, μόλυβδον, χαλκὸν ἢ κασσίτερον. Ἐπίσης αὐτὰ δίδουν ἐπίθεμα χονδρόκοκκον, ἔχουν ὅμως καλλιτέραν ἀπόδοσιν ρεύματος καὶ λειτουργοῦν εἰς μεγαλυτέρας πυκνότητος ρεύματος. Εἰς τὰ ὀξίνα λουτρά, τὰ ὅποια συνήθως περιέχουν θεικὸν ψευδάργυρον καὶ θεικὸν ὀξύ, ἡ ἄνοδος ἐκ ψευδαργύρου δὲν διαλύεται μόνον λόγῳ τοῦ διερχομένου ρεύματος (κατὰ τὸν νόμον τοῦ Faraday), ἀλλὰ καὶ χημικῶς κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἐλαττοῦται ἡ περιεκτικότης εἰς θεικὸν ὀξύ ἀπὸ ἔκλυσιν ὕδρογόνου. Ἐπομένως ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν προστίθεται εἰς τὸ λουτρὸν θεικὸν ὀξύ. Τὸ pH τοῦ διαλύματος κυμαίνεται μετὰξὺ 3,5 καὶ 4,5. Εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται ἐπίσης θεικὸν ἁμμώνιον ἢ θεικὸν νάτριον πρὸς αὐξήσιν τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ λουτροῦ, καθὼς καὶ βορικὸν ὀξύ.

Ἡ σύστασις ἑνὸς ὀξίνου λουτροῦ εἶναι εἰς g ἀνὰ lit:

Θεικὸς ψευδάργυρος (κρυσταλλικὸς) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400 — 500
Θεικὸν ἀργίλιον	25
Χλωριοῦχον νάτριον	10
Θεικὸν νάτριον (κρυσταλλικὸν)	30
Δεξτρίνη	ἵχνη
Πυκνότης ρεύματος	7 — 10 A/dm ²
Θερμοκρασία	30 — 35°C.

Ἐπὶ τῇ ὑπόθεσιν αὕτη ἐστὶν ἡ συστάσεως, ἢ ὅποια εἰς g/lit εἶναι :

Θεικὸς ψευδάργυρος ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	360
Χλωριοῦχον ἀμμώνιον	30
Ὁξεικὸν νάτριον (CH_3COONa)	15
Γλυκόζη	120
Πυκνότης ρεύματος	1,5 — 3 A/dm ²
Τάσις εἰς κελλίον	6 V
Θερμοκρασία	20 — 30°C.

Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης καὶ τὸ ἀλκαλικὸν λουτρὸν, τὸ ὁποῖον ἔχει μικροτέραν ἀπόδοσιν ρεύματος ἀπὸ ὅ,τι τὸ ὀξινόν, ἀλλὰ μεγαλυτέραν ἰκανότητα σκεδάσεως καὶ δίδει στιλπνότερα ἐπιθέματα.

Τὸ ἀλκαλικὸν λουτρὸν περιέχει εἰς g/lit :

Κυανιοῦχον ψευδάργυρον	60
Κυανιοῦχον νάτριον	52,5
Καυστικὸν νάτριον	15
Ἀνθρακικὸν νάτριον	30
Φθοριοῦχον νάτριον	7,5
Δεξτρόζη	7,5
Ἀραβικὸν κόμμι	1,1
Πυκνότης ρεύματος	4 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	40 — 50°C.

5 · 4 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις καδμίου (ἐπικαδμίωσις).

Τὸ κάδμιον συμπεριφέρεται χημικῶς ὡς ὁ ψευδάργυρος, ἐν τούτοις εἶναι ἀνθεκτικώτερον εἰς τὴν διάβρωσιν καὶ ἀποτίθεται εὐκολώτερον. Ἡ ἠλεκτρόλυσις γίνεται εἰς ὀξινὰ λουτρά ὡς εἰς τὸν ψευδάργυρον, κυρίως ὅμως ἡ ἐπικαδμίωσις γίνεται ἀπὸ ἀλκαλικὰ λουτρά. Ἡ ἐπικαδμίωσις γίνεται συνήθως εἰς μικρὰ ἀντικείμενα, εἶδη κιγκαλερίας καὶ ἰδίως εἰς κοχλίας (βίδες). Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται μεταλλικὸν κάδμιον. Διὰ τὴν πλήρη χρησιμοποίησιν τοῦ μετάλλου καὶ τὴν εὐχερῇ ἀντικατάστασιν τῶν ἀνόδων χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ διατάξεις (σχ. 5 · 4 α), ὅπου τὸ κάδμιον το-

ποθετεῖται ἐντὸς σπείρας ἐκ μὴ προσβαλλομένου μετάλλου ὑπὸ μορφὴν σφαιρῶν.

Ἡ σύστασις ἑνὸς ἀλκαλικοῦ λουτροῦ εἶναι εἰς g/lit :

Ὁξειδίου καδμίου	30
Κυανιοῦχον νάτριον	100
Πυκνότης ρεύματος	0,5 — 5 A/dm ²
Τάσις	4 — 6 V
Θερμοκρασία (περιβάλλοντος)	25°C.

Διὰ τὴν παρασκευὴν στιλπνῶν ἐπιθεμάτων προστίθενται εἰς τὸ λουτρὸν εἰς μικρὰν ποσότητα ἀραβικὸν κόμμι, καζεΐνη ἢ ἄλλαι μεγαλομοριακαὶ ὀργανικαὶ οὐσίαι, καθὼς καὶ μικραὶ ποσότητες νικελίου.

5.5 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χαλκοῦ (ἐπιχάλκωσις).

Ἡ ἐπιχάλκωσις εἶναι ἡ παλαιότερα γαλβανικὴ μέθοδος καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα καὶ σήμερον. Τὰ χάλκινα ἐπιθέματα χρησιμεύουν εἰς τὴν ἠλεκτροτεχνίαν, διὰ διακοσμητικούς σκοποὺς καὶ κυρίως ὡς ὑποστρώματα διὰ περαιτέρω ἐπιμετάλλωσιν μὲ χρῶμιον, νικέλιον ἢ ἄργυρον. Ἐπίσης εὐρύτατα χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν γαλβανοπλαστικὴν (παράγρ. 5·15). Διὰ τὴν ἐπιχάλκωσιν χρησιμοποιοῦνται ὄξινα καὶ ἀλκαλικά λουτρὰ κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν. Εἰς τὰ ὄξινα λουτρὰ εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν μεγάλαι πυκνότητες ρεύματος (ταχεῖα ἀπόθεσις). Ὁ σίδηρος ὅπως καὶ ἄλλα πρὸς ἐπικάλυσιν μέταλλα, λόγω τῆς θέσεώς των εἰς τὴν ἠλεκτροδιακὴν σειρὰν τῶν μετάλλων (Πίναξ 1), ἐκτοπίζει αὐθормήτως μόλις ἐμβαπτισθῇ εἰς διάλυμα ἰόντων χαλκοῦ, τὸν χαλκόν. Οὕτως ὁ χαλκὸς ἀποτίθεται μὲ μεγάλην ταχύτητα καὶ ἄνευ ἐλέγχου μὲ ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν κακῆς ἀποθέσεως.

Τοῦτο δὲν συμβαίνει εἰς τὰ ἀλκαλικά λου-



Σχ. 5·4 α.

Εἰδικὴ ἄνοδος διὰ τὴν ἐπικάδμωσιν. Διακρίνεται ἡ σπείρα ἀπὸ μὴ προσβαλλόμενον μέταλλον, ἐντὸς τῆς ὁποίας τοποθετοῦνται σφαῖραι ἀπὸ κάδμιον.

τρά, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται, ὅταν ἐπιδιώκεται καλὴ ἀπόθεσις χαλκοῦ. Ὄταν θέλωμε ταχεῖαν ἀπόθεσιν, ἀλλὰ μεγάλου πάχους, τότε προκαλοῦμε τὴν ἀπόθεσιν λεπτοῦ στρώματος χαλκοῦ ἀπὸ κυανιοῦχον (ἀλκαλικὸν λουτρὸν) καὶ συνεχίζομεν εἰς ὄξιον λουτρὸν, ὅποτε τώρα, λόγῳ τῆς ὑπάρξεως τοῦ λεπτοῦ στρώματος χαλκοῦ, δὲν δύναται ὁ σίδηρος νὰ ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μετὰ τὸν χαλκοῦ τοῦ διαλύματος καὶ ἡ ἐπιχάλκωσις γίνεται ὁμαλῶς.

Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται καθαρὸς χαλκός.

Περιεκτικότης λουτρῶν ἐπιχαλκώσεως εἰς g/lit :

α') Ὁξινον λουτρὸν.

Ἐνυδρὸς θεικὸς χαλκός ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	150 — 240
Θεικὸν ὄξύ	45 — 100
Φαινόλη	1
Πυκνότης ρεύματος	2 — 20 A/dm ²
(αἱ μεγάλαι πυκνότητες ἀπαιτοῦν ἀνάδευσιν)	
Τάσις	0,7 — 2 V
Θερμοκρασία	25°C.

Δι' ἐπιθέματα σκληρὰ καὶ λεῖα, πλὴν τῆς φαινόλης, εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ζελατῖναι, καζεΐνη, δεξτρόζη, οὐρία, κρεζόλη κ.λπ.

β') Ἀλκαλικὸν λουτρὸν (σύστασις εἰς g/lit).

Κυανιοῦχος χαλκός (μονοσθενής) CuCN	22,5
Κυανιοῦχον νάτριον NaCN	30,0
Ἀνθρακικὸν νάτριον	10
Θερμοκρασία	30 — 40°C
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,5 A/dm ²
Τάσις	6 V.

Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται καὶ τὸ κάτωθι λουτρὸν ἀλκαλικῆς συστάσεως, εἰς τὸ ὁποῖον προστίθεται τὸ ἅλας τῆς Rochelle, ποὺ βοηθεῖ διὰ νὰ διευκολυνθῇ ἡ ἀνοδικὴ διάλυσις τοῦ καθαροῦ χαλκοῦ. Ἡ σύστασις τοῦ λουτροῦ τούτου εἶναι εἰς g/lit :

Κυανιοῦχος χαλκός CuCN	26
Κυανιοῦχον νάτριον	35

Άνθρακικόν νάτριον	30
Άλας Rochelle	45
Καυστικόν νάτριον ἕως ὅτου τὸ pH λάβῃ τιμὴν :	12,6
Θερμοκρασία	50 — 80°C
Πυκνότης ρεύματος διὰ στιλπνὴν ἐπιχάλκωσιν	2 — 6 A/dm ² .

Παραγωγή κραμάτων χαλκοῦ καὶ ἄλλων μετάλλων.

Υπό ὥρισμένης συνθήκας εἶναι δυνατόν νὰ ἀποτεθεοῦν δύο συγχρόνως μέταλλα, νὰ παραχθῇ δηλαδὴ κράμα. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ παράγεται βιομηχανικῶς ὁ ὀρείχαλκος, ὁ ὁποῖος εἶναι κράμα χαλκοῦ — ψευδαργύρου.

Διὰ τὴν συναπόθεσιν πρέπει κατ' ἀρχὴν τὰ δυναμικὰ ἀποθέσεως τῶν δύο μετάλλων νὰ εἶναι περίπου τὰ ἴδια.

Εἰς τὴν περίπτωσιν χαλκοῦ — ψευδαργύρου, ὡς βλέπομεν ἀπὸ τὸν Πίνακα 1, τὸ κανονικὸν δυναμικὸν ἀποθέσεως τοῦ ψευδαργύρου εἶναι $-0,76$ V, ἐνῶ τοῦ χαλκοῦ εἶναι $+0,35$. Ἐκ τούτων φαίνεται ὅτι εἶναι ἀδύνατος ἡ συναπόθεσις ἀπὸ κανονικὰ διαλύματα τῶν δύο ἀλάτων λόγω τῆς μεγάλης διαφορᾶς τοῦ δυναμικοῦ ἀποθέσεως. Δι' αὐτὸ χρησιμοποιοῦμε κυανιοῦχα λουτρά διπλῶν κυανιοῦχων ἀλάτων μὲ κυανιοῦχον κάλιον. Διὰ προσθήκης ποσότητος κυανιοῦχου καλίου τὸ δυναμικὸν τοῦ χαλκοῦ ἐλαττοῦται ταχύτερον ἀπὸ τὸ δυναμικὸν τοῦ ψευδαργύρου μὲ ἀποτέλεσμα τελικῶς νὰ ἔχωμε σχεδὸν ἐξίσωσιν τῶν δύο δυναμικῶν. Εἰς τὸν Πίνακα 7 βλέπομε τὴν μεταβολὴν τῶν δυναμικῶν τῶν δύο μετάλλων μὲ τὴν μεταβολὴν τοῦ βάρους τοῦ προστιθεμένου ἐν περιρροίᾳ κυανιοῦχου καλίου.

Π Ι Ν Α Κ 7

Δυναμικὰ χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου εἰς κυανιοῦχον λουτρόν.

Μέταλλον	Συγκέντρωσις KCN ἀνὰ λίτ ἡλεκτρολύτου, περιέχοντος 0,1 M κυανιοῦχου ἀλατος χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου		
Προσθήκη :	0,2 molKCN	0,4 molKCN	1 molKCN
Χαλκός	$-0,033$ V	$-1,182$ V	$-1,231$
Ψευδάργυρος	$-0,611$ V	$-0,964$ V	$-1,396$

Βλέπομεν ὅτι εἰς τὴν τελευταίαν στήλην τὰ δυναμικὰ εἶναι σχεδὸν τὰ ἴδια.

Διὰ τὸ ἐλέγξωμε τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὸ λουτρὸν ἠλεκτρολύσεως, χρησιμοποιοῦμε χωριστὰς ἀνόδους χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου μὲ διαφορετικὰς ἐπιφανείας.

Ἡ σύστασις δύο διαφορετικῶν λουτρῶν ἐπιτορειακώσεως εἰς g/lit εἶναι :

Κοινὸν λουτρὸν.

Κυανιοῦχος ψευδάργυρος	7,5
Κυανιοῦχος χαλκὸς	24,5
Κυανιοῦχον νάτριον	37,5
Ὁξινον θειῶδες νάτριον	0,12
Ὁξινον ἀνθρακικὸν νάτριον	7,5
Χλωριοῦχον ἀμμώνιον	3,75
Καυστικὸν κάλιον	0,45
Ἀρσενικικὸν νάτριον ($\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)	0,075
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,5 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	27°C.

Θερμὸν λουτρὸν.

Κυανιοῦχος χαλκὸς	27
Κυανιοῦχος ψευδάργυρος	9
Κυανιοῦχον νάτριον	54
Ἀνθρακικὸν νάτριον	30
Πυκνότης ρεύματος	0,2 — 0,4 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	40 — 50°C.

Δι' ἀναλόγων μεθόδων εἶναι δυνατὴ ἡ συναπόθεσις χαλκοῦ νικελίου, ὡς καὶ ἄλλων μετάλλων, π.χ. κασσιτέρου - μολύβδου, νικελίου - κοβαλτίου, κοδμίου - ἀργύρου, καθὼς καὶ ἡ παραγωγὴ κραμάτων χρυσοχοίας (χρυσοῦ - χαλκοῦ κ.λπ.).

5 · 6 Ἐλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χρωμίου (ἐπιχρωμίωσις).

Ἡ ἐπιχρωμίωσις χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα διὰ διακοσμῆ-

τικούς σκοπούς κυρίως ὅμως διὰ τὴν προστασίαν ἐκ τῆς διαβρώσεως, διότι τὸ χρώμιον ἔχει ἡυξημένην ἀντοχήν. Τὸ ἐπίθεμα χρωμίου εἶναι πορῶδες καὶ δὲν χρησιμοποιεῖται μόνον του διὰ τὴν προστασίαν π.χ. τοῦ σιδήρου ἢ χάλυβος. Σημειωτέον δὲ ὅτι ἐπίθεμα μόνον ἀπὸ χρώμιον ἐπὶ ὀρειχάλκου ἐπιταχύνει τὴν διάβρωσιν. Δι' αὐτὸ πάντοτε μεταξὺ χρωμίου καὶ τοῦ πρὸς προστασίαν μετάλλου ἀποτίθεται πρῶτα χαλκὸς καὶ ἐν συνεχείᾳ νικέλιον, ὁπότε τὸ μέταλλον ἔχει τρεῖς φορές μεγαλυτέραν ἀντοχήν εἰς τὴν διάβρωσιν ἀπὸ ὅ,τι μὲ μόνον χαλκὸν καὶ νικέλιον.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἡ κάθοδος συνδέεται μὲ τοὺς ἀγωγούς ρεύματος, πρὶν νὰ ἐμβαπτισθῇ εἰς τὸ λουτρόν. Μὲ τὴν ἐμβάπτισιν ἀποκαθίσταται τὸ ρεῦμα, κλείει δηλαδὴ τὸ κύκλωμα. Αὐτὸ γίνεται, διότι τὸ λουτρόν εἶναι ὀξινον ἀπὸ θεικὸν καὶ χρωμικὸν ὀξύ καὶ προσβάλλει ἐντόνως καὶ ταχέως τὴν κάθοδον.

Ἐδοκιμάσθησαν λουτρὰ διαφόρων συστάσεων διὰ τὴν ἐπιχρωμίωσιν καὶ εὐρέθη τελικῶς ὅτι τὰ καταλληλότερα εἶναι ὅσα ἔχουν χρωμικὸν ὀξύ καὶ θεικὸν ὀξύ μόνον, καὶ μάλιστα εἰς ἀναλογίας:

$$\frac{\text{Βάρους CrO}_3}{\text{Βάρους SO}_4} = 200.$$

Ἡ ἀναλογία αὕτη δύναται νὰ μειωθῇ μέχρις 100. Μείωσις κάτω τοῦ 100 εἶναι ἀσύμφορος.

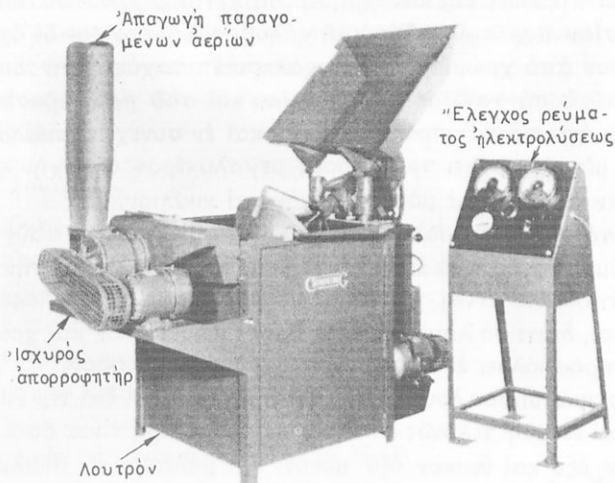
Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται συνήθως μόλυβδος. Τὸ ἀπαιτούμενον πρὸς ἀπόθεσιν χρώμιον λαμβάνεται ἀπὸ τὸ χρωμικὸν ὀξύ. Πρὸς τοῦτο κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν συμπληρώνομε τὸ λουτρόν διὰ προσθήκης χρωμικοῦ ὀξέος.

Ἐπίσης κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἐκλύεται εἰς τὴν κάθοδον καὶ ὕδρογόνον εἰς μεγάλο ποσοστὸν μὲ ἀποτέλεσμα ἡ ἀπώδοσις τοῦ ρεύματος νὰ εἶναι κάτω τῶν 20%. Πρὸς ἀπαγωγὴν τοῦ παραγομένου ὕδρογόνου εἰς τὴν κάθοδον χρησιμοποιεῖται ἰσχυρὸς ἀπορροφητὴς (σχ. 5·6 α).

Ἡ σύστασις ἐνὸς λουτροῦ ἐπιχρωμίωσεως εἶναι εἰς g/lit :

Χρωμικὸν ὀξύ (εἰς CrO ₃)	250 — 300
Θεικὸν ὀξύ (εἰς SO ₄)	1
Πυκνότης ρεύματος	10 — 25 A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	40 — 55°C.

Δι' εἰδικoὺς σκοποὺς, π.χ. εἰς τοὺς ἄξονας αὐτοκινήτων, γίνεται ἡ «σκληρὰ ἐπιχρωμίωσις», δηλαδή λαμβάνεται ἐπίθεμα χρω-



Σχ. 5 · 6 α.

Κελλίον ἐπιχρωμίσεως μετὰ ἀπορροφητοῦ πρὸς ἀπαγωγὴν τοῦ ὑδρογόνου.

μίου συμπαγὲς κατ' εὐθείαν ἐπὶ τοῦ σιδήρου, χωρὶς νὰ μεσολαβοῦν ἐνδιαμέσως στρώματα χαλκοῦ - νικελίου. Διὰ νὰ ἐπιτύχωμε τὴν σκληρὰν ἐπιχρωμίωσιν, χρησιμοποιοῦμε ρεῦμα μεγάλης πυκνότητος.

5 · 7 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις νικελίου (ἐπινικέλωσις).

Ἡ ἐπινικέλωσις χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα καὶ εἰς τὴν γαλβανοστεγίαν καὶ εἰς τὴν γαλβανοπλαστικὴν (παράγρ. 5 · 15).

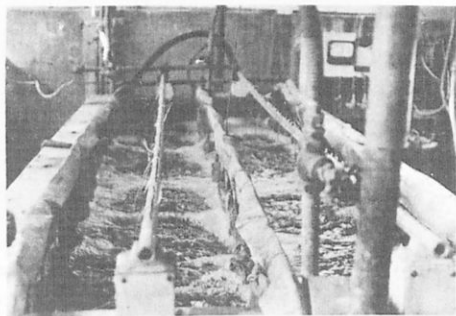
Εἰς τὴν γαλβανοστεγίαν ἡ ἐπινικέλωσις δημιουργεῖ προστατευτικὸν στρώμα, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ συνήθως ἐπιχρωμιούται.

Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν τυπογραφικῶν κλισὲ καὶ κυρίως μητρῶν (καλούπια) διὰ δίσκους γραμμοφώνου. Τὸ λουτρόν ἐπινικελώσεως πρέπει νὰ εἶναι καθαρὸν, χωρὶς βαρέα μέταλλα καὶ νὰ ἔχῃ pH μικρότερον ἀπὸ 3. Ἐπειδὴ τὰ ἅλατα τοῦ νικελίου (π.χ. θεικὸν νικέλιον) ἔχουν μικρὰν ἀγωγιμότητα,

προστίθενται εἰς τὸ λουτρόν καὶ ἄλλα ἅλατα, διὰ νὰ αὐξηθῇ ἡ ἀγωγιμότης.

Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται νικέλιον, τὸ ὁποῖον διαλύεται ταχύτατα εἰς τὸ λουτρόν, ὅταν τὸ pH εἶναι κάτω ἀπὸ 3. Ἔτσι αὐξάνει ἡ περιεκτικότης τοῦ λουτροῦ εἰς νικέλιον, τὸ ὁποῖον ὅμως ἀποτίθεται ταχύτατα εἰς τὴν κάθοδον ὑπὸ μορφὴν στιγμάτων. Διὰ τοῦτο τοποθετοῦνται βοηθητικαὶ ἄνοδοι μολύβδου, ὅποτε ἔχομεν ὁμαλὴν ἀπόθεσιν. Ὅταν χρησιμοποιῶνται πολὺ καθαραὶ ἄνοδοι ἐκ Ni, τοῦτο καθίσταται παθητικὸν εἰς τὸ θεικὸν ὄξύ.

Πρὸς ἀντιμετώπισιν τῆς παθητικότητος προστίθεται εἰς τὸ λουτρόν χλωριούχον ἁμμόνιον ἢ χρησιμοποιοῦνται ἄνοδοι με προσμείξεις σιδήρου ἀπὸ 3—8%. Αἱ ἄνοδοι συνήθως περιβάλλονται ἀπὸ ὕφασμα, ὥστε ὅσα τεμάχια νικελίου (ψήγματα) ἀποκοποῦν, νὰ συλλέγονται καὶ νὰ μὴ καθίζανουν εἰς τὸν πυθμένα. Ἐπὶ παλαιῶν ἐπινικελω-



Σχ. 5·7 α.

Λουτρόν ἐπινικελώσεως ἐν λειτουργίᾳ. Διακρίνεται ἡ ἄθροα ἔκλυσις φυσαλλίδων.

μένων ἀντικειμένων εἶναι δύσκολον νὰ ἀποτεθῇ ἐκ νέου καλῶς συγκρατούμενον νέον στρώμα. Δι' αὐτὸ καθαρίζονται πρῶτα τὰ ἀντικείμενα ἀπὸ τὸ παλαιὸν ἐπίθεμα. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται λουτρά (σχ. 5·7 α) με τὰς κάτωθι συστάσεις εἰς g ἀνὰ lit.

α) Θεικὸν ἁμμωνιονικέλιον ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	105
Χλωριούχον ἁμμόνιον (NH_4Cl)	15
Βορικὸν ὄξύ (H_3BO_3)	15
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,6 A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	20 — 30° C.

β) Θεικὸν νικέλιον ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	105
Χλωριούχον ἁμμόνιον (NH_4Cl)	15
Χλωριούχον νικέλιον ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	15

Βορικὸν ὄξύ (H_3BO_3)	15
Πυκνότης ρεύματος	0,5 — 2Amp/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	20 — 30° C.

γ) Χλωριοῦχον νικέλιον ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	225
Βορικὸν ὄξύ	28
pH	0,9 — 1,1
Πυκνότης ρεύματος	6 — 10A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	40 — 60° C.

δ) Λουτρὸν τοῦ Watt	
Θεικὸν νικέλιον ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	240
Χλωριοῦχον νικέλιον ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	45
Βορικὸν ὄξύ	30
Πυκνότης ρεύματος	2 — 5A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	50 — 60° C
pH	1,5 — 3 ἢ 4,5 — 6.

(Τὸ ἄνωτέρω λουτρὸν χρησιμοποιεῖται καὶ δι' ἐπίθεσιν « στίλβοντος » νικελίου μὲ προσθήκην τρισουλφονομένης ναφθαλίνης).

Λουτρὸν δι' ἐπίθεσιν « μέλανος » νικελίου.

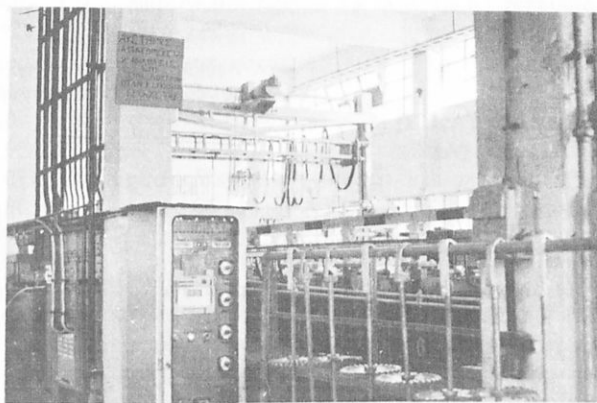
ε) Θεικὸν ἀμμώνιον (NH_4) ₂ SO ₄	35
Θεικὸν νικέλιον ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	75
Θειοκυανιοῦχον ἀμμώνιον (NH_4CNS)	14
Θεικὸς ψευδάργυρος ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	28
pH	5,0 — 6,2
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,6A/dm ²
Τάσις	1 — 3 V
Θερμοκρασία	20 — 30° C.

Τέλος ἀναφέρεται καὶ τὸ λουτρὸν ἐπινικελώσεως ψευδαργύρου :

Θεικὸν νικέλιον ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	70
Χλωριοῦχον ἀμμώνιον (NH_4Cl)	15
Θεικὸν νάτριον ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	160
Βορικὸν ὄξύ (H_3BO_3)	15
Πυκνότης ρεύματος	1,5 — 3A/dm ²
Θερμοκρασία	20 — 30° C.

Εἰς τὸ σχῆμα 5·7β διακρίνεται ἐγκατάστασις ἑλληνικοῦ ἐργοστασίου δι' ἐπινικέλωσιν.

Πρόκειται (σχ. 5·7β) περί πλήρως αυτόματου συσκευής, ή όποία λειτουργεί βάσει καθωρισμένου προγράμματος. Έμπροσθεν άριστερά διακρίνεται ή συσκευή προγραμματισμού. Ό προγραμματισμός έπιτυγχάνεται δι' είσαγωγής ειδικής διατρήτου



Σχ. 5·7β.

Έγκατάσταση ελληνικού έργοστασίου δι' έπιμεταλλώσεις.

καρτέλλας εις ώρισμένην θυρίδα τοϋ μηχανήματος. Κατόπιν τίθεται εις κίνησιν ή μηχανή και τὰ πρὸς έπιμετάλλωσιν άντικείμενα έμβαπτίζονται διαδοχικῶς έντὸς τῶν διαφόρων λουτρῶν και έπὶ τὸν άναγκαιοῦντα χρόνον μέχρι πέρας τοῦ ήλεκτρολύσεως (πλύσεις κ.λπ.), ή όποία γίνεται τελείως αυτόματως.

5.8 Ήλεκτρολυτική απόθεση αργύρου (έπαργύρωση).

Ή ήλεκτρολυτική απόθεση αργύρου γίνεται από κυανιοϋχα λουτρά (σύμπλοκα άλατα), δεδομένου ότι από άπλᾶ άλατα ή απόθεση είναι χονδροκοκκώδης. Έπὶ πλέον ό άργυρος λόγω τῆς θέσεώς του εις τήν ήλεκτροδιακήν σειράν τῶν μετάλλων άποτίθεται αύθορμήτως έπὶ τῶν έπαργυρουμένων μετάλλων, τὰ όποία τὸν έκτοπίζουν από τὸ διάλυμα. Τὰ χρησιμοποιούμενα άλατα είναι $KAg(CN)_2$ ή $NaAg(CN)_2$. Τό πρῶτον προτιμάται, διότι έχει καλύτεραν άγωγιμότητα. Αί άνοδοι είναι έλάσματα καθαροϋ άργύρου 99,9%.

Τὰ χρησιμοποιούμενα λουτρά ἔχουν σύστασιν εις g/lit :

Α' Λουτρὸν	Πρώτου λεπτοῦ ἐπιθέματος ἐπὶ χάλυβος	Δευτέρου ἐπιθέμα- τος ἐπὶ χάλυβος ἢ ἐπὶ Ni, Ag
	Λευκῆς ἐπαργυρώσεως	Στιλπνῆς ἐπαργυρώσεως
Κυανιοῦχος ἄργυρος (AgCN)	1,5	6,5
Κυανιοῦχον κάλιον (KCN)	68	68
Πυκνότης ρεύματος	0,3 — 0,4 A/dm ²	0,3 — 0,4 A/dm ²
Θερμοκρασία	25° C	25° C
Β' Λουτρὸν	Λευκῆς ἐπαργυρώσεως	Στιλπνῆς ἐπαργυρώσεως
Κυανιοῦχος ἄργυρος (AgCN)	35	0
Χλωριοῦχος ἄργυρος (AgCl)	0	39
Κυανιοῦχον κάλιον	37	70
Ἀνθρακικὸν κάλιον	38	38
Πυκνότης ρεύματος	0,5	0,5 — 1 A/dm ²
Θερμοκρασία	24° — 32° C	24° — 32° C.

Διὰ νὰ λάβωμε στιλπνὰ ἐπιθέματα προστίθεται εις τὸ λουτρὸν διθει-
άνθραξ (CS₂) ἢ ὑποθειῶδες νάτριον.

Τέλος ἀναφέρεται καὶ τὸ λουτρὸν αὐθορμήτου ἐπαργυρώσεως δι' ἀπλῆς
ἐμβαπτίσεως μὲ σύστασιν εις g/lit :

Κυανιοῦχος ἄργυρος (AgCN)	45
Κυανιοῦχον νάτριον (NaCN)	13
Καυστικὸν κάλιον (KOH)	26
Θερμοκρασία	70° C.

5.9 Ἡλεκτρολυτικὴ ἀπόθεσις χρυσοῦ καὶ λευκοχρύσου.

Ὁ χρυσὸς ἀποτίθεται ἐκ διαλυμάτων κυανιοῦχων ἀλάτων
μὲ ἀνόδους ἀπὸ χρυσόν. Ὑπὸ καλᾶς συνθήκας λειτουργίας ἡ ἀ-
πόδοσις ρεύματος φθάνει τὸ 100 %.

Ἐνα λουτρὸν ἐπιχρυσώσεως περιλαμβάνει ἀνὰ λίτρον :

Κυανιοῦχον νάτριον (NaCN)	45
Χρυσοκυανιοῦχον νάτριον (NaAu(CN) ₂)	5,6

Ἔχει δέ :

Πυκνότητα ρεύματος	0,1 — 1 A/dm ²
Θερμοκρασίαν	60 — 82° C.

Ὑπάρχει καὶ λουτρὸν ἀπ' εὐθείας ἐπιχρυσώσεως (ἄνευ ρεύματος), δι'
αὐθορμήτου ἀποθέσεως τοῦ χρυσοῦ : Τοῦτο περιέχει ἀνὰ λίτρον (g/lit) :

Χρυσὸς	2,1	} Τὸ διάλυμα πρέπει νὰ βράσῃ ἐπ' ἄρ- κετὰς ὥρας, προτοῦ χρησιμοποιηθῇ.
Ἀνθρακικὸν νάτριον (Na ₂ CO ₃)	45	
Κυανιοῦχον νάτριον (NaCN)	30	
Θερμοκρασία	80° C	

Ἐπίσης λαμβάνονται ἀπ' εὐθείας δι' ἠλεκτρολυτικῆς ἀποθέσεως κράματα χρυσοῦ μὲ διάφορα μέταλλα συνήθως 14 καρατίων (58⁰/₁₀ περίπου εἰς χρυσόν). Ἀναλόγως μὲ τὸ μέταλλον, πού προσμίγνυται, ἔχομε καὶ διαφορετικὸν χρῶμα εἰς τὸ ἐπίθεμα.

Οὕτως ὁ πράσινος χρυσὸς (κρᾶμα Ag, Au) λαμβάνεται ἐκ λουτροῦ εἰς g/l :

Μεταλλικὸς χρυσὸς (ὡς χλωριούχος)	2,1
Μεταλλικὸς ἄργυρος (ὡς χλωριούχος)	0,1
Κυανιοῦχον νάτριον (NaCN)	30.

Ὁ ἐρυθρὸς χρυσὸς (κρᾶμα χαλκοῦ - χρυσοῦ) λαμβάνεται διὰ προσθήκης κυανιούχου χαλκοῦ ἢ ὀξεικοῦ χαλκοῦ. Ὁ λευκὸς χρυσὸς λαμβάνεται διὰ προσθήκης κυανιούχου νικελίου εἰς τὸ λουτρόν, εἶναι δὲ διαφορετικὸς ἀπὸ τὴν πλάτιναν, ἡ ὁποία ὀνομάζεται χημικῶς λευκόχρυσος, καὶ δὲν πρέπει νὰ συγχέεται μὲ αὐτήν.

Ἡ ἐπιπλατίνωσις (ἀπόθεσις πλατίνης ἢ λευκόχρυσου) γίνεται ἀπὸ λουτρόν φωσφορικοῦ ἁλατος ἢ διαμινονιτρωδολενκοχρύσου. Ὡς ἄνοδοι χρησιμοποιοῦνται πλάτινα ἢ ἄνθραξ ἀμφοτέρω μὴ διαλυόμενα εἰς τὸ λουτρόν, τοῦ ὁποίου ἡ σύστασις διατηρεῖται σταθερὰ διὰ προσθήκης ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἁλάτων πλατίνης. Ἡ ἀπόθεσις ἐκ τοῦ διαλύματος φωσφορικοῦ ἁλατος εἶναι πολὺ μικρά.

Ἐνα λουτρόν ἐπιπλατινώσεως περιέχει εἰς g/l :

Πλάτινα ὑπὸ μορφὴν διαμινοδινιτρωδοῦ αλάτος $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$	10
Νιτρικὸν ἁμῶνιον (NH_4NO_3)	100
Νιτρῶδες νάτριον $(NaNO_2)$	10
Πυκνότης ρεύματος	0,1 A/dm ²
Τάσις	4,5 V
Θερμοκρασία	90° — 95°.

5. 10 Άλλα μέταλλα.

Δίδεται κατωτέρω ἡ σύστασις τῶν λουτρῶν διὰ τὰς πλέον εὐχρηστοὺς ἐπιμεταλλώσεις εἰς g/lit :

α' Ἀντιμόνιον (διὰ διακοσμητικούς σκοποῦς).

	Ἀλκαλικόν	Ὄξιον
Θειοῦχον ἀντιμόνιον (Sb_2S_3)	60	0
Χλωριοῦχον ἀντιμόνιον $(SbCl_3)$	0	30

Ἀνθρακικὸν νάτριον	45	0
Ὑδροχλωρικὸν ὄξυ	0	90
Πυκνότης ρεύματος	—	2,3 A/dm ²
Τάσις	1 — 2 V	1 — 2 V
Θερμοκρασία	85° C	50° C
Ἀνοδοὶ	Χάλυψ	Χάλυψ ἢ νικέλιον

β' Ἀρσενικὸν (διὰ διακοσμητικούς σκοπούς) :

	Ἀλκαλικὸν (μέλαν ἐπίθεμα)	Ὁξινον
Ὁξειδίου ἀρσενικοῦ (As ₂ O ₃)	75	7,5
Καυστικὸν νάτριον	28,5	0
Κυανιοῦχον νάτριον	3,7	0
Θεικὸς σίδηρος (διδύναμος FeSO ₄ ·7H ₂ O)	0	7,5
Θεικὸς χαλκὸς (CuSO ₄ · 5H ₂ O)	0	7,5
Τάσις	2 — 3 V	1 — 2 V
Θερμοκρασία	18° C	38° C
Ἀνοδος	Σίδηρος ἢ ἄνθραξ ἢ νικέλιον	Χάλυψ ἢ ἄνθραξ ἢ νικέλιον

γ' Βολφράμιον (εἰδικὴ προστασία ὀργάνων ἐργαστηρίου) :

Χρησιμοποιεῖται κεκορεσμένον διάλυμα ἀνθρακικοῦ νατρίου εἰς τοὺς 100° C, εἰς τὸ ὁποῖον προστίθεται ὄξείδιον βολφραμίου (WO₃), μέχρις ὅτου κρυσταλλωθῇ βαναδικὸν νάτριον NaWO₄.

Πυκνότης ρεύματος 8 — 43 A/dm².

Θερμοκρασία ὑψηλὴ (ὅσον ὑψηλοτέρα ἢ θερμοκρασία, τόσον τὸ ἐπίθεμα εἶναι στιλπνότερον). Τὸ ἐπιμεταλλωθὲν ἀντικείμενον πρέπει νὰ ἐξαχθῇ ταχέως ἀπὸ τὸ διάλυμα ἠλεκτρολύσεως καὶ νὰ πλυθῇ καλῶς.

Ἐνα ἄλλο λουτρὸν χρησιμοποιούμενον διὰ τὸ βολφράμιον περιέχει (εἰς g/l) :

Καυστικὸν νάτριον (NaOH)	60
Βολφραμικὸν νάτριον (NaWO ₄)	38
Δεξτρόζη	60

δ' Ἰνδίου (διὰ διακοσμητικούς σκοπούς) :

	Ὁξινον λουτρὸν
Θεικὸν Ἰνδίου [In ₂ (SO ₄) ₃]	42
Θεικὸν Νάτριον [Na ₂ SO ₄]	10
pH (H ₂ SO ₄)	2 — 2,7
Πυκνότης ρεύματος	0,5 — 5 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	20° — 60° C
Ἀνοδος	Ἰνδίου ἢ Λευκόχρυσος.

ε' Κασσίτερος (πρὸς προστασίαν) :

	Ἀλκαλικὸν	Ὁξινον
Κασσιτερικὸν νάτριον (Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O)	90	0

Καυστικόν νάτριον (NaOH)	7,5	0
Ώξεικόν νάτριον (NaCH_3COO)	15	0
Perydrol (διάλυμα H_2O_2)	0,5	0
Θειικὸς κασσίτερος (SnSO_4)	0	54
Θειικόν ὀξύ (H_2SO_4)	0	100
Σουλφονομένη κρεζόλη	0	100
β-ναφθόλη	0	1
Ζελατίνη	0	2
Πυκνότης ρεύματος	1 — 3 A/dm ²	1 — 4 A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V	6 — 12 V
Θερμοκρασία	60 — 80° C	20° — 30° C
Ἀνοδος	Κασσίτερος καθαρὸς	Κασσίτερος καθαρὸς

Ἐπικασσιτέρωσις δύναται νὰ γίνη καὶ δι' ἀπ' εὐθείας ἐμβαπτίσεως τοῦ ἀντικειμένου εἰς τήγμα κασσιτέρου, ὃ ὁποῖος τήκεται εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν (232° C). Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται συνήθως εἰς σύρματα καὶ εἰς οἰκιακὰ σκεύη.

στ' *Κοβάλτιον* (Προστασία - μικρὰ βιομηχανικὴ ἐφαρμογὴ. Πλεονέκτημα : ἀποτίθεται μὲ μεγάλην πυκνότητά ρεύματος) :

Θειικόν κοβάλτιον (CoSO_4)	278
ἢ ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	504
Χλωριούχον νάτριον (NaCl)	17
Βορικόν ὀξύ (H_3BO_3)	45
Πυκνότης ρεύματος	3,5 — 18 A/dm ²
Τάσις	6 V
Θερμοκρασία	25° C
Ἀνοδος	Κοβάλτιον (96 — 98 %).

ζ' *Μόλυβδος* (Προστασία - μικρὰ βιομηχανικὴ ἐφαρμογὴ).

Χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς τὴν ἐπιμολύβδωσιν τοῦ ἐσωτερικοῦ ἀεριοφυλακίων.

Σουλφαμιδικὸς μόλυβδος [$\text{Pb}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$]	350
Πρόσθετα	10
pH	1,5 — 2,5
Πυκνότης ρεύματος	1 — 6 A/dm ²
Τάσις	6 — 12 V
Θερμοκρασία	20 — 40° C
Ἀνοδος	Μόλυβδος

η' *Παλλάδιον*.

Ἐὰν εἰς τὸ λουτρόν πλατίνης ἀντικατασταθῇ τὸ ἅλας τῆς πλατίνης ἀπὸ τὸ ἅλας τοῦ παλλαδίου, τότε ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας γίνεταί ἡ ἐπιμετάλλωσις διὰ παλλαδίου.

θ' Ρόδιον.

Τοῦτο ὡς μεταλλικὸν ἐπίθεμα δημιουργεῖ ἐξαιρετικὸν ὑλικὸν ἀνακλάσεως τοῦ φωτὸς καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρέως :

Θεικὸν ὀξύ	35
Ρόδιον (μέταλλον)	2
(Ἐπειδὴ εἶναι δύσκολον νὰ παραχθῶν διαλύματα σταθερᾶς συστάσεως ἐξ ἁλατος ροδίου, τὸ διάλυμα ἠλεκτρολύσεως ἀγοράζεται ἑτοιμον).	
Πυκνότης ρεύματος	1 — 8 A/dm ²
Τάσις	2,5 — 5 V
Θερμοκρασία	40° — 50° C
Ἀνοδοὶ	Πλάτινα

Ἐπίσης ἀπὸ ὀξινὰ λουτρά γίνονται ἐπισιδηρώσεις καὶ ἐπιμαγανώσεις δι' εἰδικὰς περιπτώσεις.

Τέλος πρέπει νὰ ἀναφερθῇ ὅτι ἡ ἐπιμετάλλωσις ἐπὶ τοῦ ἀλουμινίου εἶναι δυσκολωτέρα ἀπὸ ὅ,τι εἰς ἄλλα μέταλλα, διότι ἀπαιτεῖται λεπτομερὴς καὶ προσεκτικὸς καθαρισμὸς αὐτοῦ. Ἐπὶ πλέον πρέπει ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἀλουμινίου νὰ γίνῃ τραχεῖα.

Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται δι' ἐπιδράσεως διαλύματος, τὸ ὁποῖον περιέχει εἰς g/lit :

Ἀνθρακικὸν νάτριον (Na_2CO_3)	15
Φωσφορικὸν τρινάτριον (Na_3PO_4)	15
Θερμοκρασία	80° — 90° C

ἢ δι' ἄλλου διαλύματος τὸ ὁποῖον περιέχει εἰς g/lit :

Χλωριούχον νικέλιον ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	270
Ὑδροχλωρικὸν ὀξύ (1,18)	200ml
Θερμοκρασία	32°

Κατόπιν γίνεται ἐπινικέλωσις μὲ τὰ γνωστὰ λουτρά καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐπιμετάλλωσις μὲ οἰονδήποτε μέταλλον.

Διὰ τὴν ἐπιψευδαργύρωσιν χρησιμοποιεῖται πρῶτον ἐπὶ 10min λουτρὸν, ποῦ περιέχει :

Κυανιοῦχον ψευδάργυρον $\text{Zn}(\text{CN})_2$	30
Κυανιοῦχον νάτριον (NaCN)	30
Ἀμμωνίαν (NH_4OH)	30
Πεπτόνην	0,9
Ἐχει δὲ πυκνότητα ρεύματος	0,1 — 0,5 A/dm ² .

Ἐν συνεχείᾳ χρησιμοποιεῖται οἰονδήποτε ἄλλο λουτρὸν διὰ τὴν ἐπιψευδαργύρωσιν ἢ διὰ τὴν ἀπόθεσιν ἄλλου μετάλλου.

5·11 Ἐπικάλυψις ἀντικειμένων διὰ μὴ μεταλλικοῦ ἐπιθέματος. Προστασία δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως.

Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις, ποῦ θέλομε νὰ προστατεύσωμεν ἓνα μέταλλον, δημιουργοῦμεν εἰς τὴν ἐπιφάνειάν του ἓνα ὀξειδίου

του. Τὸ ὀξειδίου προστατεύει τὸ μέταλλον ἀπὸ τὴν ὀξειδῶσιν λόγω τῆς δομῆς καὶ τῆς σταθερότητός του, χωρὶς νὰ χρειάζεται ἡ κάλυψις τοῦ μετάλλου μὲ ἄλλο μέταλλον (ἐπιμετάλλωσις). Ἡ δημιουργία τοῦ ὀξειδίου γίνεται ἠλεκτρολυτικῶς διὰ τῆς « ἀνοδικῆς ὀξειδῶσεως », δηλαδή διὰ συνδέσεως τοῦ μετάλλου μὲ τὸν θετικὸν πόλον (ἀνοδος), ὅπου γίνεται ὀξειδῶσις. Αἱ συνθήκαι τῆς ἠλεκτρολύσεως καθὼς καὶ ἡ σύστασις τοῦ μετάλλου προσδίδουν εἰς τὸ ὀξειδίου ὀρισμένας ἐπιθυμητάς ιδιότητας, ὅπως π.χ. νὰ εἶναι συμπαγὲς καὶ νὰ προστατεύῃ τὸ κάτωθεν αὐτοῦ μέταλλον ἢ νὰ ἀποκτᾷ ἓνα ὀρισμένον χρῶμα διὰ διακοσμητικούς σκοπούς. Τὸ χρῶμα δύναται νὰ προσδοθῇ καὶ διὰ βαφῆς τοῦ σχηματισθέντος ὀξειδίου, ἐνῶ τὸ μέταλλον δὲν βάφεται. Ἡ προστασία δι' ὀξειδίου δὲν εἶναι δυνατόν νὰ γίνῃ δι' ὅλα τὰ μέταλλα, διότι τὰ ὀξειδιά των δὲν ἔχουν τὰς ὡς ἄνω ιδιότητας, ὅπως π.χ. ὁ σίδηρος. Κυρίως χρησιμοποιεῖται ἐπὶ ἀλουμινίου καὶ τῶν κραμάτων του, ἐπὶ μαγνησίου καὶ ἐπὶ χαλκοῦ (ἐνδιαμέσως).

5·12 Ἀνοδικὴ ὀξειδῶσις ἀλουμινίου (Μέθοδος Eloxal).

Ὡς ἐλέχθη, ὀξειδία ἀλουμινίου δημιουργοῦνται ἀνοδικῶς ἐπὶ ἀλουμινίου κυρίως διὰ προστασίαν ἐκ τῆς διαβρώσεως, δι' ἠλεκτρικὴν μόνωσιν καὶ διὰ διακοσμητικούς σκοπούς, διότι τὰ ὀξειδία αὐτὰ δύναται νὰ βαφοῦν.

Αἱ ιδιότητες τοῦ παρασκευαζομένου ὀξειδίου (chrῶμα ἐπιθέματος), ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν σύστασιν τοῦ μετάλλου ἢ τοῦ κράματος, τὴν σύστασιν τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ τὰς συνθήκας ἠλεκτρολύσεως.

Οὕτω τὸ χρῶμα τοῦ ἐπιθέματος δυνατόν νὰ εἶναι ἐπὶ καθαροῦ ἀλουμινίου λευκόν, καὶ ὅταν τὸ ἀλουμίνιον ἔχη καὶ πυρίτιον ἀπὸ φαιόν (γκρίζο) ἕως φαιόν πρὸς καφέ. Ἐπίσης εἶναι πρασινωπὸν, ὅταν ἔχωμε κρᾶμα χαλκοῦ - ἀλουμινίου.

Τὰ χρησιμοποιούμενα λουτρά ἠλεκτρολύσεως εἶναι ποικίλα καὶ περιέχουν ἄμμωνίαν, θειοῦχον ἄμμώνιον, βορικόν ὀξύ, θεικόν ὀξύ, χρωμικόν ὀξύ. Εἰς τὴν βιομηχανίαν χρησιμοποιοῦνται κυρίως λουτρά θεικοῦ ἢ χρωμικοῦ ὀξέος δι' ἀλουμίνιον καθαρὸν ἢ διὰ κράματα αὐτοῦ. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν διὰ λουτροῦ θεικοῦ ὀξέος παρασκευάζονται ἀναλόγως πρὸς τὴν πυκνότητα ρεύματος καὶ

πρὸς τὸν χρόνον ἠλεκτρολύσεως δύο διαφορετικὰ ὀξειδία τοῦ ἁλουμινίου, τὸ γ_1 καὶ τὸ γ_2 . Τὸ πρῶτον ἀπὸ αὐτὰ εἶναι διαφανὲς καὶ τὸ δεύτερον ἀδιαφανὲς (μάτ). Τὰ λουτρά καὶ αἱ συνθῆκαι ἠλεκτρολύσεως διὰ τὰ δύο ὀξέα (θεικὸν καὶ χρωμικὸν) δίδονται εἰς τὸν κατωτέρω Πίνακα 8.

Π Ι Ν Α Κ 8

Συνθῆκαι ἠλεκτρολύσεως διὰ τὴν παραγωγὴν τῶν ὀξειδίων τοῦ ἁλουμινίου.

Λουτρὸν	Θεικὸν ὀξύ		Χρωμικὸν ὀξύ
Εἶδος παραγομένου ὀξειδίου	γ_1	γ_2	Ὄξειδια ἁλουμινίου
Ἀνοδος	ἁλουμίνιον ἢ κράμα τούτου	ἁλουμίνιον ἢ κράμα τούτου	Ἀλουμίνιον ἢ κράμα τούτου
Κάθοδος	μόλυβδος	μόλυβδος	μόλυβδος
Ἠλεκτρολύτης	θεικὸν ὀξύ 15 %	θεικὸν ὀξύ 15 %	Χρωμικὸν ὀξύ (CrO_3) 3 %
Θερμοκρασία	25° C	25° C	40° C
Πυκνότης ρεύματος ἀνόδου	1,5 A/dm ²	3,5 A/dm ²	0,2 — 0,4 A/dm ²
Τάσις	10 — 20 V	10 — 20 V	0 — 40 V
Χρόνος ἠλεκτρολύσεως	30 min	70 min	60 min

Εἰς τὸ χρωμικὸν ὀξύ ἀναλόγως μὲ τὴν ἐφαρμοζομένην τάσιν γίνεται ἡ ὀξείδωσις καὶ εἰς διαφορετικοὺς χρόνους.

Μετὰ τὴν ἀνοδικὴν ὀξείδωσιν τὸ ἁλουμίνιον πλύνεται καλῶς πρῶτον μὲ ὕδωρ, ἔπειτα μὲ καυστικὸν νάτριον ἢ ἁμμωνίαν καὶ τέλος πάλιν μὲ ὕδωρ. Μετὰ τὴν πλύσιν τὸ ἁλουμίνιον ξηραίνεται καί, ἐὰν περαιτέρω διὰ διακοσμητικούς σκοποὺς (προφίλ ἁλουμινίου) πρέπει νὰ βαφῇ, τότε ἐμβαπτίζεται εἰς ὕδατικὸν διάλυμα εἰδικῶν χρωμάτων. Μετὰ ὑφίσταται κατεργασίαν διὰ βρασμοῦ ἢ διὰ προσθήκης εἰδικῶν οὐσιῶν, διὰ νὰ καταστῇ ἀδρανές.

Οὕτω τὸ χρῶμα δύναται νὰ διατηρηθῇ ἐπὶ τοῦ ἁλουμινίου ἀμετάβλητον.

5.13 Ἀνοδικὴ ὀξειδωσις μαγνησίου.

Διὰ τὸ μαγνήσιον καὶ τὰ κράματα αὐτοῦ ἰσχύουν ὅσα διὰ τὸ ἄλουμίνιον, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἐδῶ ἡ ὀξειδωσις γίνεται εἰς ἄλκαλικά λουτρά ἀπὸ καυστικὸν νάτριον. Εἰς τὸ λουτρὸν εἶναι δυνατόν νὰ προστεθοῦν ἅλατα κυρίως φθοριούχου νατρίου.

5.14 Ἀνοδικὴ ὀξειδωσις χαλκοῦ.

Γίνεται ἀπὸ ἄλκαλικὸν λουτρὸν κυρίως ἐπὶ συρμάτων χαλκοῦ, διὰ νὰ δημιουργηθῇ τὸ μέλαν ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ (CuO), τὸ ὁποῖον εἶναι μονωτικόν. Τοῦτο συντελεῖ καὶ εἰς τὴν καλλιτέραν πρόσφυσιν τῆς μονώσεως ἐκ πλαστικοῦ ἐπὶ τοῦ χαλκίνου σύρματος. (π.χ. εἰς μετασχηματιστάς). Τὰ στοιχεῖα ἡλεκτρολύσεως εἶναι :

Πυκνότης καυστικοῦ Νατρίου	18 — 40 %
Θερμοκρασία	80 — 105° C
Τάσις	1,5 — 2 V
Χρόνος	5 — 10 min.

5.15 Γαλβανοπλαστική.

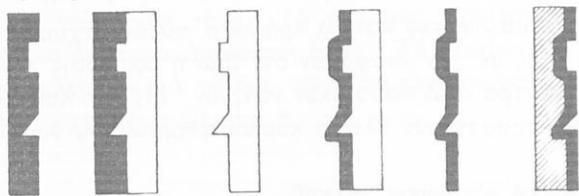
Ἡλεκτρολυτικῶς εἶναι ἐπίσης δυνατόν νὰ παραχθοῦν ἀντίγραφα ἀντικειμένων ἢ τμημάτων μηχανῶν. Ἡ παραγωγή αὐτῶν κατ' ἄλλον τρόπον θὰ ἦτο οἰκονομικῶς ἀσύμφορος.

Ἡ μέθοδος αὕτη καλεῖται γαλβανοπλαστική. Κατ' αὐτὴν παράγεται ἐκ τοῦ προτύπου ἀντικειμένου ἓνα «ἀρνητικόν» (δηλαδή, ὅπου τὸ κανονικὸν ἀντικείμενον ἔχει ἐξόγκωμα, τὸ ἀρνητικὸν ἔχει κοίλωμα κ.ο.κ.) ἀπὸ κηρίον, γουταπέρκαν ἢ γύψον. Τὸ ἀρνητικὸν γίνεται ἀγωγὸν δι' ἐπαλείψεως μὲ γραφίτην, κατόπιν δὲ ἀποτίθεται ἐπ' αὐτοῦ μέταλλον, συνήθως χαλκός. Τὸ ἀποτεθεὶν στρώμα τοῦ μετάλλου ἀποχωρίζεται ἀπὸ τὸ ἀρνητικὸν καὶ ἀποτελεῖ πλέον τὸ θετικὸν ἔκτυπον (σχ. 5.15 α).

Τὸ ἔκτυπον πληροῦται ἐκ τῆς ὀπισθίας ὀψεως δι' εὐτήκτου μετάλλου, συνήθως μολύβδου ἢ κράματος μολύβδου - ἀντιμονίου ἢ μολύβδου - κασσιτέρου, καὶ οὕτω παράγεται τὸ ἀντίγραφον μίαν φορὰν (σχ. 5.15 α καὶ 5.15 β).

Διὰ περισσότερα τοῦ ἐνὸς ἀντίγραφα κατασκευάζεται δι'

ἀπ' εὐθείας ἐπιμεταλλώσεως μία μήτρα ἀρνητική, ἡ ὁποία κατόπιν



Σχ. 5 · 15 α.

Διαδοχικαὶ φάσεις παραγωγῆς ἑνὸς ἀντιτύπου κατὰ τὴν γαλβανοπλαστικήν.

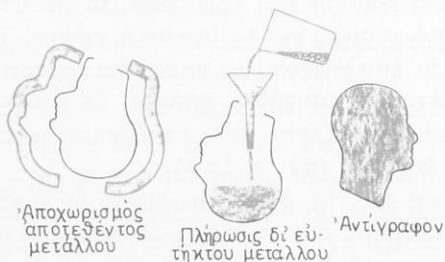
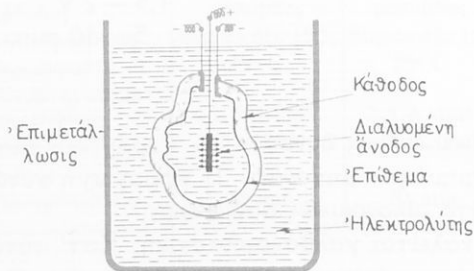


ἀποχωρίζεται καὶ προσαρτᾶται εἰς πιεστικὸν μηχανήμα (πρέσσαν).

Εἰς τὸ μηχανήμα πιέζομεν ἐπὶ τῆς μήτρας πλαστικὸν ἢ μαλακὸν μέταλλον καὶ οὕτω λαμβάνομε μέγα ἀριθμὸν ἀντιγράφων (σχ. 5 · 15 γ).

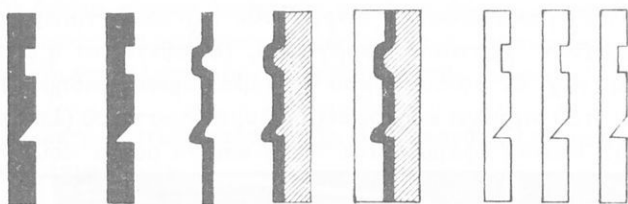
Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ παρασκευάζονται, ὡς γνωστόν, οἱ δίσκοι γραμμοφώνου (σχ. 5 · 14 δ). Εἰς τὸ σχῆμα 5·15 ε, διακρίνεται ἐγκατάστασις παραγωγῆς δίσκων ἐξ ἐλληνικὸν ἐργοστάσιον.

Ἀκόμη καὶ μὴ μέταλλα εἶναι δυνατόν νὰ ἀποτεθοῦν καὶ νὰ λάβουν τὰ ἐπιθυμητὰ σχήματα δι' ἐπιδράσεως ἡλεκτρικοῦ ρεύματος.



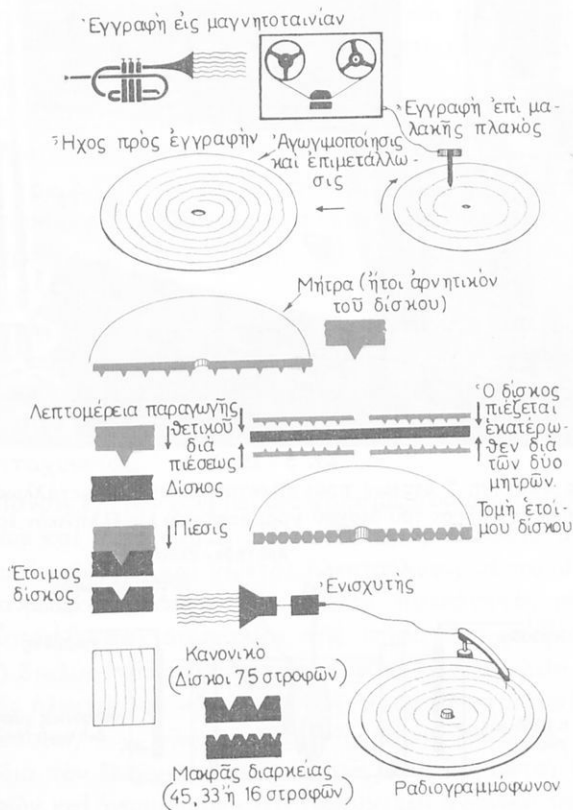
Σχ. 5 · 15 β.

Διαδοχικαὶ φάσεις παραγωγῆς προτομῆς κατὰ τὴν μέθοδον τῆς γαλβανοπλαστικῆς.



Σχ. 5 · 15 γ.

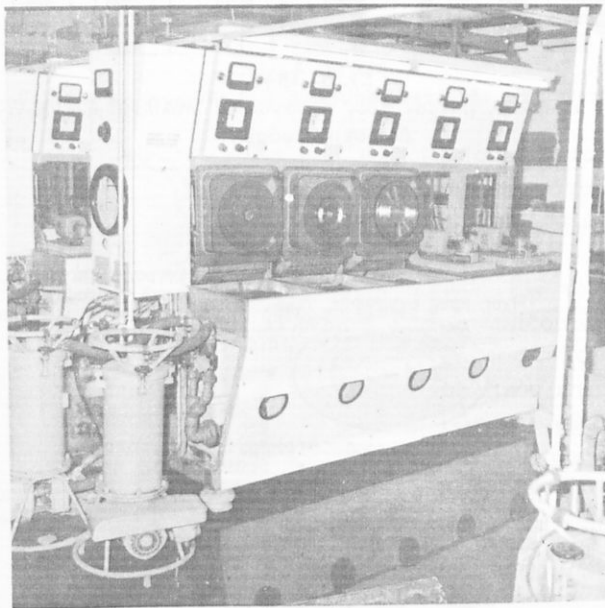
Κατασκευή ἀρνητικής μήτρας πρὸς παραγωγήν πολυαρίθμων ἀντιγράφων.
Διαδοχικαὶ φάσεις



Σχ. 5 · 15 δ.

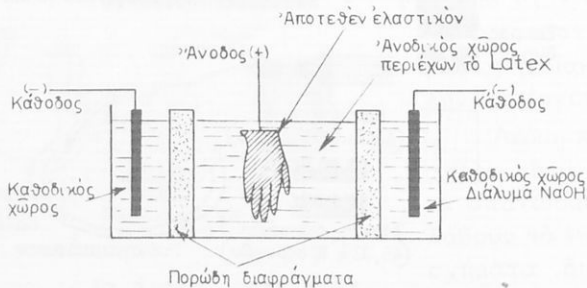
Παραγωγή δίσκων γραμμοφώνου.

Οὕτω προκειμένου νὰ παραχθοῦν λεπτὰ ἀντικείμενα ἀπὸ ἐλαστικὸν (π.χ. γάντια χειρουργικῆς), τοποθετεῖται ἡ μήτρα ἐκ μετάλλου (π.χ. ἐκ ψευδαργύρου ἢ γαλβανισμένου σιδήρου) ἐντὸς λουτροῦ, ποῦ περιέχει κολλοειδῆς διάλυμα ἐλαστικοῦ (Latex) (σχ. 5·15 στ). Ἐπειτα ἐφαρμόζεται τάσις καὶ τὰ μόρια τοῦ ἐλαστι-



Σχ. 5·15 ε.

Αὐτόματος συσκευή 5 θέσεων πρὸς ηλεκτρολυτικὴν ἐπιμετάλλωσιν διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς μήτρας τοῦ δίσκου γραμοφῶνου εἰς ἑλληνικὸν ἐργοστάσιον.



Σχ. 5·15 στ.

Λουτρὸν ηλεκτρολυτικῆς παραγωγῆς εἰδῶν ἐξ ἐλαστικοῦ.

κοῦ, τὰ ὅποια φέρουν ἀρνητικὸν φορτίον, ὀδεύουν πρὸς τὴν ἄνοδον, ὅπου καὶ ἀποτίθενται (κροκιδουῦνται). Ἐν συνεχείᾳ ἀποχωρίζεται τὸ ἀπὸ ἐλαστικὸν περικάλυμμα τῆς μήτρας.

5·16 Ἡλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς, ἀπολίπανσις, λείανσις μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν.

Καθαρισμὸς καλεῖται, κατὰ τὴν κατεργασίαν τῶν μετάλλων, ἡ ἀπαλλαγὴ τῆς ἐπιφανείας των ἀπὸ τὰ προϊόντα διαβρώσεως (κυρίως ὀξείδια). Ὁ καθαρισμὸς γίνεται μὲ χημικὰς οὐσίας, δηλαδή ἀραιὰ ὀξέα (συνήθως) ἢ καυστικὰ ἀλκάλια ἢ κοινὰ διαλυτικά μέσα. Κατὰ τὴν ἀπαλλαγὴν, ἡ ὁποία γίνεται πολλὰς φορὰς καὶ τῇ βοήθειᾳ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος, δὲν πρέπει νὰ προσβληθῇ τὸ κυρίως μέταλλον.

Τὸ πρὸς καθαρισμὸν ἀντικείμενον τίθεται ὡς ἄνοδος ἢ ὡς κάθοδος, ἢ συνηθέστερον καὶ τὰ δύο ἐκ περιτροπῆς, δι' ἀλλαγῆς τῆς φορᾶς τοῦ ρεύματος. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡλεκτρολύσεως τὸ ἐκλύμενον ἀέριον ἐπιφέρει μηχανικὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὀξειδίου συγχρόνως μὲ τὴν χημικὴν καὶ ἡλεκτροχημικὴν διάλυσιν αὐτοῦ.

Ἡ ἀπολίπανσις, ὡς γνωστόν, γίνεται μὲ ὕδατικά διαλύματα ἄνοργάνων οὐσιῶν, ὡς π.χ. σόδας, ὕδρῳλου, τρινάλ, κ.λπ. Ἡ ὕδρῳλος ὡς γνωστόν, εἶναι διάλυμα πυριτικοῦ νατρίου ἢ καλίου (Na_2SiO_3). Ἐὰν χρησιμοποιηθῇ καὶ ἡλεκτρικὸν ρεῦμα, ἡ ἀπολίπανσις ἐπιταχύνεται.

Ἡ λείανσις ἐπιτυγχάνεται διὰ χρησιμοποίησεως διαλυμάτων ἰσχυροτέρων καὶ πυκνοτέρων ὀξέων. Τὸ πρὸς λείανσιν ἀντικείμενον τίθεται ὡς ἄνοδος καὶ γίνεται ἡλεκτρόλυσις μὲ πολὺ ὑψηλὴν πυκνότητα ρεύματος. Λόγω τῆς ὑψηλῆς πυκνότητος ρεύματος, αἱ τυχόν ὑπάρχουσαι ἀνωμαλίαι τῆς ἐπιφανείας (παράγρ. 5·1 σχ. 5·1 β) διαλύονται ταχύτερον καὶ αὐτὴ γίνεται λεία. Εἰς τὰ λουτρά τῆς ἡλεκτρολυτικῆς λείανσεως προστίθενται ἐπίσης καὶ διάφοροι οὐσίαι, π.χ. γλυκόκολλα, γλυκερίνη, ἄλκοόλη, φωσφορικὸν ὀξύδι διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς λείανσεως. Οὕτω γίνεται διάλυσις τῶν κορυφῶν καὶ ἀνωμαλιῶν καὶ ἀποφεύγεται ἡ γενικὴ προσβολὴ τοῦ μετάλλου.

Ἡ μέθοδος χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς τὴν μεταλλογραφίαν, διὰ τὴν παρασκευὴν μεταλλογραφικῶν παρασκευασμάτων, καθὼς καὶ κατασκευὴν λείων ἐπιφανειῶν ἀνακλάσεως, προβολῆς κ.λπ.

Κατωτέρω (Πίναξ 9) δίδονται συστάσεις λουτροῦ καὶ συν-

Π Ι Ν Α Ξ 9

Λουτρὰ ἠλεκτρολυτικῆς λείανσεως σιδήρου ἢ νικελίου καὶ ἁλουμινίου

Σίδηρος ἢ Νικέλιον		Ἀλουμίνιον καὶ κράματα	
Φωσφορικὸν ὀξύ (85 %)	60 ml	15 ml	—
Θεικὸν ὀξύ ($d = 1,84$)	20 ml	70 ml	—
Τριφωσφορικὸν νάτριον	—	1 ml	5 g
Ἀνθρακικὸν νάτριον	—	—	15 g
Ὑδωρ	40 ml	14 ml	80 g
Θερμοκρασία °C	80	75 — 85	70 — 90
Πυκνότης ρεύματος (ἀνόδου)	80 — 100 A/dm ²	3 — 5 A/dm ²	10 A/dm ²
Διάρκεια εἰς min	10	2 — 10	1 — 10

θῆκαι ἠλεκτρολύσεως διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν λείανσιν σιδήρου καὶ ἁλουμινίου.

5.17 Ἑρωτήσεις.

1. Ἀναφέρατε ἔφαρμογὰς τῆς ἠλεκτρολύσεως εἰς τὴν κατεργασίαν τῶν μετάλλων.
2. Τί καλεῖται γαλβανοστεγία;
3. Πῶς γίνεται ἄγωγὸν ἓνα μὴ μεταλλικὸν ἀντικείμενον;
4. Τί εἶδους ἄνοδοι χρησιμοποιοῦνται κατὰ τὰς ἐπιμεταλλώσεις;
5. Ποία ἡ ἐπίδρασις τῆς συστάσεως τοῦ λουτροῦ ἐπιμεταλλώσεως ἐπὶ τῆς μορφῆς τοῦ ἀποτιθεμένου μετάλλου;
6. Ποῖα τὰ πλεονεκτήματα τῆς ἐπιμεταλλώσεως δι' ἠλεκτρολυτικῆς ὁδοῦ ἔναντι τῶν ἄλλων μεθόδων;
7. Ποῖος ὁ λόγος χρησιμοποίησεως ἀλκαλικῶν λουτρῶν κατὰ τὴν ἐπιχάλκωσιν;
8. Ποία συνθήκη πρέπει νὰ τηρηθῇ διὰ τὴν συναπόθεσιν

δύο μετάλλων; Πώς επιτυγχάνεται ή συναπόθεσις εἰς τὴν περίπτωσιν χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου.

9. Εἰς ποίας περιπτώσεις χρησιμοποιοῦνται ὀξειδία τῶν μετάλλων ὡς προστατευτικὰ ἐπιθέματα;

10. Τί καλεῖται γαλβανοπλαστική; — Ἐφαρμογαὶ διὰ παραδειγμάτων.

11. Πώς επιτυγχάνεται ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς καὶ ἡ ἠλεκτρολυτικὴ λείανσις τῶν μετάλλων;

5. 18 Ἀσκήσεις.

1. Σιδηρᾷ πλᾶξ διαστάσεων 8×10 cm τίθεται ἐντὸς λουτροῦ ἐπινικελώσεως καὶ ἐκατέρωθεν αὐτῆς 2 ἄνοδοι ἐκ νικελίου. Ἐπὶ πόσον χρόνον πρέπει νὰ διαρκέσῃ ἡ ἐπιμετάλλωσις, ὥστε νὰ δημιουργηθῇ στρῶμα νικελίου πάχους 300 μ. (Πυκνότης ρεύματος 0,9 A/dm², ἀπόδοσις ρεύματος 94%, εἰδικὸν βάρος νικελίου 8,9 gr/cm³).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

6 · 1 Γενικά.

Ἡ παραγωγή ἡλεκτρικοῦ ρεύματος εἰς τὸ ἐργαστήριον ἐπε-
τεύχθη ἀρχικῶς ἀπὸ τὰς ἐκκενώσεις ἡλεκτροστατικῶν μηχανῶν,
αἱ ὁποῖαι ὅμως ἀπέδιδαν ἐλάχιστον ρεῦμα. Ρεῦμα εἰς ποσότητα
ἐπαρκῆ διὰ πειράματα ἡλεκτροχημείας παρήχθη κατ' ἀρχὰς ἀπὸ
τὰ ἡλεκτρικὰ ἢ γαλβανικὰ στοιχεῖα (στῆλαι). Ἡ ἀνακάλυψις τῶν
ἡλεκτροδυναμικῶν μηχανῶν ἐμείωσε τὴν σπουδαιότητα τῶν ἡλε-
κτρικῶν στοιχείων, χωρὶς ὅμως καὶ νὰ τὰ ἐκτοπίσῃ τελείως, λόγῳ
τῶν εἰδικῶν ἐφαρμογῶν των. Σήμερον τὰ ἡλεκτρικὰ στοιχεῖα χρη-
σιμοποιοῦνται εὐρύτατα ὡς πηγαὶ σταθερᾶς τάσεως (κανονικὰ
στοιχεῖα) εἰς φορητὰς ἡλεκτρικὰς συσκευὰς (φαναράκια τσέπης,
ραδιόφωνα, τηλέφωνα, μαγνητόφωνα κ.λπ.).

Πρῶτος ὁ Ἰταλὸς Volta περὶ τὸ 1800 κατεσκεύασεν ἡλεκτρι-
κὸν στοιχεῖον. Τοῦτο ἀποτελεῖτο ἀπὸ δίσκους χαλκοῦ καὶ ψευ-
δαργύρου τοποθετημένους ὁ ἓνας ἐπὶ τοῦ ἄλλου.

Καθε ζεύγος δίσκων ἐχωρίζετο μὲ χάρτην ἐμποτισμένον εἰς
χλωριοῦχον νάτριον, τὸ ὁποῖον ἦτο ὁ ἡλεκτρολύτης. Ἡ ὅλη κα-
τασκευὴ ἀπετέλει μίαν στήλην καὶ διὰ τοῦτο ἡ ὀνομασία παρέ-
μεινε, μέχρι σήμερον διὰ σύνολον στοιχείων χρησιμοποιουμένων
πρὸς παραγωγὴν ρεύματος.

Τὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα, ὡς γνωστὸν (παράγ. 1 · 7), ἀποτε-
λοῦνται ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα καὶ ἡ ὀλικὴ τάσις των ($E_{ολ}$) ὑπο-
λογίζεται σύμφωνα μὲ τὸν τύπον τοῦ Nernst (τύπος 1), ὁ ὁποῖος
εἰς τὴν γενικὴν μορφήν του ἔχει ὡς ἑξῆς :

$$\begin{aligned} E_{ολ} &= E_o^+ + 2,3 \frac{RT_1}{n_1 F} \log C_+ - \left[E_o^- + 2,3 \frac{RT_2}{n_2 F} \log C_- \right] = \\ &= E_o^+ - E_o^- + \frac{2,3 RT_1}{n_1 F} \log C_+ - \frac{2,3 RT_2}{n_2 F} \log C_-. \quad (20) \end{aligned}$$

Ἐκ τοῦ τύπου (20) εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ὁ ἀριθμὸς

καί ἡ ποικιλία τῶν στοιχείων, τὰ ὅποια εἶναι δυνατόν νὰ κατασκευασθοῦν, δηλαδή τὸ E_{oL} νὰ μὴ εἶναι μηδέν.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω.

1) Ἐὰν ἔχωμεν ἔμβαπτίσει ἠλεκτρόδια ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου ($E_o^+ = E_o^-$) καί εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα μὲ τὰς ἰδίας συγκεντρώσεις ($C^- = C^+$, $n_1 = n_2$), τότε καὶ μόνον ἐμφανίζεται δυναμικόν:

α) Ὅταν ὑπάρχη διαφορὰ θερμοκρασίας εἰς τὰ δύο ἠλεκτρόδια ($T_1 \neq T_2$).

β) Ὅταν τὰ δύο ἠλεκτρόδια διαφέρουν μεταξύ των, λόγω δευτερευουσῶν φυσικῶν ιδιοτήτων, π.χ. διαφορετικῆ κρυσταλλικῆ δομῆς. Ἡ περίπτωση ὅμως αὕτη δὲν θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἐδῶ, διότι εἶναι μικρᾶς σημασίας εἰς τὴν πρᾶξιν.

2) Ἐπίσης δυναμικόν ἐμφανίζεται, ὅταν χρησιμοποιήσωμε διαφορετικοὺς ἠλεκτρολύτας ($n_1 \neq n_2$) ἢ διαφορετικὰς συγκεντρώσεις ($C_+ \neq C_-$).

3) Τέλος δυναμικόν ἐμφανίζεται, διὰ χρησιμοποίησεως διαφορετικῶν ἠλεκτροδίων ($E_o^+ \neq E_o^-$) ἔμβαπτισμένων εἰς τὸν ἴδιον ἢ εἰς διαφορετικὸν ἠλεκτρολύτην ἢ εἰς διαφόρου συγκεντρώσεως ἠλεκτρολύτην.

Ὡς ἤδη ἐλέχθη (παράγρ. 1 · 7) ὁ ἀρνητικὸς πόλος τοῦ στοιχείου εἶναι τὸ μέταλλον μὲ τὸ πλέον ἀρνητικὸν δυναμικόν καὶ ἐκεῖ διαλύεται μέταλλον πρὸς τὸν ἠλεκτρολύτην.

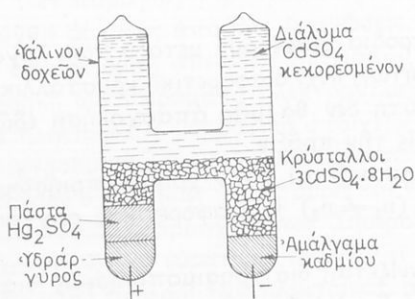
Ἀντιθέτως εἰς τὸν θετικὸν πόλον ἀποτίθεται μέταλλον. Κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν συμβαίνουν ἀκριβῶς τὰ ἀντίθετα, διότι τὸ μέταλλον ἀποτίθεται εἰς τὸν ἀρνητικὸν πόλον. Ἐπομένως τὰ στοιχεῖα εἶναι κελλία, εἰς τὰ ὅποια συνήθως διὰ μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως (σπανιώτερον φυσικῆς), παράγεται ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια, ἐνῶ εἰς ἓνα κελλίον ἠλεκτρολύσεως καταναλίσκεται ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια, τῆς ὁποίας ἡ πηγὴ εἶναι ἐκτὸς τοῦ συστήματος καὶ οὕτω γίνεταί μία χημικὴ ἀντίδρασις.

Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ μετὰ τὸ πέρας τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως ἔχουν ἐξαντληθῇ καὶ συνήθως ἀπορρίπτονται. Δὲν εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐκ νέου, διότι δὲν ἀντιστρέφεται ἡ δρᾶσις διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἐὰν ἀντικατασταθοῦν αἱ καταναλωθεῖσαι χημικαὶ οὐσίαι, δύναται τὸ στοιχεῖον νὰ λειτουργήσῃ ἐκ νέου, τοῦτο ὅμως εἶναι οἰκονομικῶς ἀσύμφορον καὶ δὲν γίνεται. Κατω-

τέρω περιγράφονται τὰ κυριώτερα γαλβανικά στοιχεία, πού χρησιμοποιούνται εἰς τὴν πράξιν.

6·2 Κανονικά στοιχεία. Στοιχεῖα Weston καὶ Clark.

Τὰ κανονικά στοιχεία εἶναι γαλβανικά στοιχεία, πού χρησιμοποιούνται εἰς τὸ ἐργαστήριον πρὸς παροχὴν σταθερᾶς τάσεως



Σχ. 6·2 α.

Κανονικὸν στοιχεῖον Weston.

σχεδὸν ἀνεξαρτήτου τῆς θερμοκρασίας. Ἀκριβῶς δὲ ἐπειδὴ παρέχουν σταθερὰν τάσιν, ὠνομάσθησαν κανονικά. Αὐτὰ χρησιμοποιοῦνται κυρίως διὰ τὴν βαθμολόγησιν βολτομέτρων. Ἐνα κανονικὸν στοιχεῖον εἶναι τὸ στοιχεῖον Weston (σχ. 6·2 α).

Ὁ ἀρνητικὸς πόλος τοῦ στοιχείου αὐτοῦ εἶναι ἀμάλγαμα καδμίου περιεκτικότητος εἰς κάδμιον 2,5%, τὸ

ὁποῖον ἐμβαπτίζεται εἰς διάλυμα κεκορεσμένου θειικοῦ καδμίου. Ὁ θετικὸς πόλος εἶναι ὑδράργυρος κεκαλυμμένος μὲ θειικὸν μονοσθενῆ ὑδράργυρον [Hg_2SO_4 (λευκὴ πάστα)]. Τὸ στοιχεῖον εἶναι κλειστὸν ἀεροστεγῶς, διὰ νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἐξάτμισις τοῦ διαλύματος.

Ἡ τάσις του εἰς τοὺς 20°C εἶναι $E_{20} = 1,0183 \text{ Volts}$, ἡ δὲ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας, ὡς ἐλέχθη ἄνωτέρω, ἀσήμαντος.

Διὰ μετρήσεις ἀκριβείας ἡ τάσις του συναρτῆσαι τῆς θερμοκρασίας δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου: $E_t = E_{20} - 0,0000406 (t - 20)$, ὅπου E_t : ἡ τάσις τοῦ στοιχείου εἰς θερμοκρασίαν t καὶ $E_{20} = 1,0183 \text{ V}$.

Πλὴν τοῦ στοιχείου Weston χρησιμοποιεῖται καὶ τὸ στοιχεῖον Clark, τὸ ὁποῖον διαφέρει ἀπὸ τὸ προηγούμενον, διότι ἐδῶ ἀντὶ ἀμαλγάματος καδμίου, ὑπάρχει ἀμάλγαμα ψευδαργύρου. Ὡς ἠλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται κεκορεσμένος θειικὸς ψευδάργυρος. Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου αὐτοῦ εἶναι:

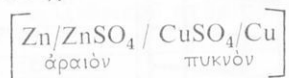
$$E_{20} = 1,4325 \text{ Volts.}$$

Καὶ εἰς τὰ δύο στοιχεῖα πρέπει νὰ ἀποφεύγεται ἡ παρατεταμένη χρῆσις ὥς καὶ ἡ ἀπόληψις ἰσχυρᾶς ἐντάσεως ρεύματος. Δι' αὐτὸ ἡ ἐξωτερικὴ ἀντίστασις τοῦ κυκλώματος, πρὸς τὸ ὁποῖον συνδέονται, πρέπει νὰ εἶναι τουλάχιστον 20.000 Ohm.

6.3 Ὑγρὰ στοιχεῖα (Daniell, Leclanché).

Τὰ ὑγρὰ στοιχεῖα εἶναι γαλβανικὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα τὸ πρῶτον κατασκευάσθησαν πρὸς παραγωγὴν ἡλεκτρικοῦ ρεύματος· εἶναι δὲ διαφόρων τύπων καὶ φέρουν τὴν ὀνομασίαν τοῦ ἐφευρέτου, π.χ. στοιχεῖον Daniell, Leclanché κ.λπ.

Σήμερον ὑπάρχουν ἀκόμη ἐν χρήσει διάφορα ὑγρὰ στοιχεῖα, ὡς τὸ ἤδη ἀναφερθὲν στοιχεῖον Daniell. Τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ ψευδάργυρον ὡς ἀρνητικὸν πόλον, ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα θειικοῦ ψευδαργύρου καὶ χαλκὸν ὡς θετικὸν πόλον, ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ:



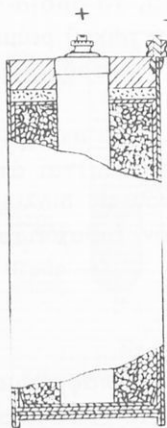
Οἱ δύο ἡλεκτρολύται χωρίζονται διὰ πορώδους διαφράγματος. Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου εἶναι μεταξύ 1,12 — 1,18 V. Τὸ στοιχεῖον σπανίως χρησιμοποιεῖται σήμερον.

Τὸ στοιχεῖον Leclanché φέρει ψευδάργυρον ὡς ἀρνητικὸν πόλον ἐντὸς διαλύματος 20 % χλωριούχου ἀμμωνίου. Ὡς θετικὸς πόλος χρησιμοποιεῖται ἄνθραξ εὐρισκόμενος ἐντὸς πορώδους δοχείου, περιβαλλόμενος ἀπὸ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου ἀναμειγμένον μὲ ἄνθρακα δι' αὐξήσιν τῆς ἀγωγιμότητος. Τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου χρησιμεύει ὡς ἀποπολωτῆς (παράγρ. 1.16). Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου ἀνέρχεται εἰς 1,5 Volts, ἀλλὰ δύναται νὰ κατέλθῃ εἰς τὸ 1 V, ὅταν ἔχωμεν ἰσχυρὸν ρεῦμα. Μία παραλλαγή τοῦ στοιχείου αὐτοῦ εἶναι τὸ στοιχεῖον Fery, τὸ ὁποῖον διαφέρει μόνον ὡς πρὸς τὸ ἡλεκτρόδιον ἄνθρακος. Τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ δοχεῖον ἐκ πορώδους ἄνθρακος. Ὡς ἀποπολωτῆς χρησιμοποιεῖται τὸ ὀξυγόνον τῆς ἀτμοσφαίρας, τὸ ὁποῖον ροφεῖται ἀπὸ τὸν πορώδη ἄνθρακα καὶ δρᾷ ὀξειδωτικῶς. Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου εἶναι 1,2 Volts. Τὸ στοιχεῖον τοῦτο παλαιότερον ἐχρησιμοποιεῖτο εὐρύτατα εἰς τὴν χώραν μας διὰ τὴν τηλεφωνίαν.

6.4 Ξηρά στοιχεία.

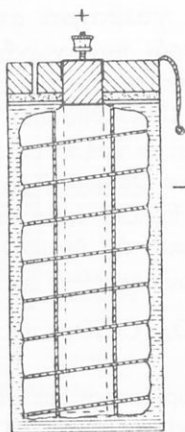
Τὰ ξηρά στοιχεία (στῆλες) εἶναι καὶ αὐτὰ γαλβανικά στοιχεία, πού χρησιμοποιοῦνται εὐρύτατα ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἀνωτέρω ὑγρά στοιχεία.

Συνήθως εἶναι στοιχεία Leclanché μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι ἐδῶ ὁ ἠλεκτρολύτης δὲν ἔχει ὑγρὰν μορφήν, ἀλλὰ ἔχει ἀπορροφηθῆ εἰς ἀδρανὲς ὑλικόν, π.χ. πριονίδια (σχ. 6.4α), ἢ ἔχει τὴν μορφήν πηκτῆς (ζελέ).



Σχ. 6.4α.

Τομή ξηροῦ στοιχείου Leclanché. Ὁ ἠλεκτρολύτης ἔχει ἀπορροφηθῆ εἰς πριονίδια.



Σχ. 6.4β.

Τομή ξηροῦ στοιχείου Leclanché. Διακρίνεται ἡ γάζα συγκρατήσεως τοῦ μίγματος.

μειγμένον μετὰ ἠλεκτρολύτην χλωριοῦχον ἀμμώνιον, τοποθετεῖται ἐντὸς γάζης διὰ νὰ συγκρατῇται (σχ. 6.4β). Τὸ διάστημα μετὰξὺ τῆς γάζης καὶ τοῦ δοχείου ψευδαργύρου πληροῦται μετὰ χλωριοῦχον ἀμμώνιον, τὸ ὁποῖον ἔχει ἀπορροφηθῆ ἀπὸ πριονίδια. Τὸ ἄνω μέρος τοῦ στοιχείου καλύπτεται διὰ πίσεως, διὰ νὰ ὑπάρχῃ στεγανότης. Ἐπίσης συνήθως τὸ στοιχεῖον περιβάλλεται καὶ δι' ἄλλου μεταλλικοῦ δοχείου, ὥστε, εἰς περίπτωσιν κατὰστροφῆς τοῦ ἐσωτερικοῦ δοχείου, νὰ μὴ χυθῇ ἔξω ὁ ἠλεκτρολύτης. Τὰ ὡς ἄνω στοιχεία μετὰ δεύτερον προστατευτικὸν δοχεῖον καλοῦνται στοιχεία Leakproof. Ἡ τάσις τοῦ στοιχείου τοῦ Leclanché εἶναι 1,5 Volts. Ἐὰν δύο ἢ περισσότερα στοιχεία αὐτοῦ

τοῦ εἴδους τοποθετηθοῦν ἐν σειρᾷ, καὶ τὸ σύνολον περιβληθῇ ὑπὸ καλύμματος, προκύπτουν αἱ λεγόμεναι « μπαταρίες », ποὺ κυκλοφοροῦν εἰς τὸ ἐμπόριον μὲ τάσιν ἕνα πολλαπλάσιον τοῦ 1,5 Volt. Αἱ μπαταρίες αὐταὶ μικροῦ ὄγκου διὰ μεγάλο Voltage ὁμοιάζουν κατὰ τὸν τρόπον κατασκευῆς πρὸς τὰ παλαιὰ στοιχεῖα τοῦ Volta, ὅπου τίθενται ἐναλλάξ τὰ στοιχεῖα ὑπὸ μορφὴν πλακιδίων. Χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ φορητὰ ραδιόφωνα, ἠλεκτρικὰ ὄργανα μετρήσεων, στρατιωτικούς ἀσυρμάτους, φορητοὺς πομποὺς κ.ἄ.

Εἰς τὸν Πίνακα 10 δίδονται αἱ διαστάσεις καὶ ἡ ἐμπορικὴ σήμανσις διαφόρων στοιχείων κυλινδρικοῦ σχήματος.

Π Ι Ν Α Κ Ε 10

Διαστάσεις καὶ ἐμπορικὴ σήμανσις γαλβανικῶν στοιχείων
κυλινδρικοῦ σχήματος

Σήμανσις	Διάμετρος		Ύψος		Ἐλαχίστη τάσις εἰς Volts
	Ἰντσαι	Χιλιοστὰ	Ἰντσαι	Χιλιοστὰ	
AAA	1/2	13	1	25	—
AA	1/2	13	1 7/8	48	—
A	5/8	16	1 7/8	48	1,47
B	3/4	19	2 1/8	54	1,48
C	15/16	24	1 13/16	46	1,49
CD	1	25	3 3/8	86	—
D	1 1/4	32	2 1/4	57	1,50
E	1 1/4	32	2 7/8	73	1,50
F	1 1/4	32	3 7/16	87	1,50
G	1 1/4	32	4	102	—
6	2 1/2	63	6	152	1,50

Ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ στοιχείου ἐξαρτᾶται τὸ ποσὸν τοῦ ρεύματος, ποὺ δύναται νὰ παραχθῇ.

Ἐκτὸς τοῦ ἀνωτέρω, ὑπάρχουν καὶ ἄλλα ξηρὰ στοιχεῖα μικροτέρας σπουδαιότητος.

6·5 Λοιπά γαλβανικά στοιχεία υπό εξέλιξιν.

Διὰ παραλλαγῆς τῶν ἠλεκτροδίων, καθὼς καὶ τῶν ἠλεκτρολυτῶν, προκύπτουν διάφορα στοιχεία μὲ πλεονεκτήματα ἀλλὰ καὶ μειονεκτήματα ἔναντι τῶν ἄνωτέρω.

Κάθε ἓνα ἀπὸ αὐτὰ παρουσιάζει εἰδικὰς ιδιότητες, δηλαδὴ στοθερὰν τάσιν, μικρὰν ἐσωτερικὴν ἀντίστασιν (δυνατότης ἀπολήψεως ἰσχυρῶν ἐντάσεων ρεύματος), μικρὸν ὄγκον καὶ βάρος διὰ τὴν αὐτὴν ποσότητα παρεχομένης ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας κ.ο.κ.

Ἀπὸ αὐτὰ ἀναφέρομε τὰ κάτωθι ὑπὸ ἐξέλιξιν στοιχεία :

Τὸ στοιχεῖον Nica $\text{Zn} / 20\% \text{ NaOH} / \text{ἄηρ ἄνθραξ} \cdot \text{H.E.Δ.}$
1,4 Volt.

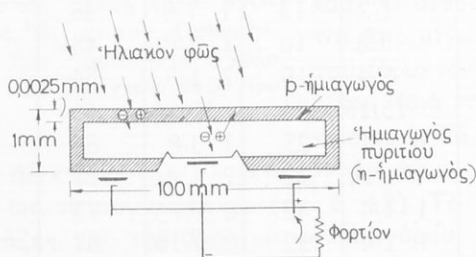
Τὸ στοιχεῖον Cupron $\text{Zn ἀμάλαμα} / 25\% \text{ NaOH} / \text{CuO/Cu}^+ \cdot$
H.E.Δ. 1,1 Volt.

Τὸ στοιχεῖον ἀλουμινίου $\text{Al/K}_2\text{CrO}_4 + \text{AlCl}_3/\text{MnO}_2 / \text{Ἀνθραξ}.$

Τὸ στοιχεῖον μαγνησίου $\text{Mg/(NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{Br } 20\%/\text{MnO}_2 -$
Ἀνθραξ.

Τὸ στοιχεῖον ὕδραργύρου $\text{Zn/Zn(OH)}_2 \text{ στερεὸν/KOH/HgO—Hg}.$

Γίνονται ἐπίσης προσπάθειαι ἐκμεταλλεύσεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας πρὸς παραγωγὴν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Πρὸς τοῦτο κατασκευάζονται τὰ λεγόμενα *ἡλιακὰ στοιχεία* (σχ. 6·5 α).



Σχ. 6·5 α.

Ἀρχή, ἐπὶ τῆς ὁποίας βασιζέται ἡ κατασκευὴ ἡλιακῶν στοιχείων.

Ἡ ἡλιακὴ ἐνέργεια, πού προσπίπτει εἰς αὐτὰ, μετατρέπεται ἀπ' εὐθείας εἰς ἠλεκτρικὴν (ιδιότητες p , n ἡμιαγωγῶν, τρανζίστορς). Ἐπίσης διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν χρησιμοποιοῦνται κατάλληλα στοιχεία πρὸς μετατροπὴν τῆς ἐνεργείας ῥαδιοϊσοτόπων εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν.

Ἀναφέρεται καὶ ἡ κατηγορία τῶν «στοιχείων καυσίμων», εἰς τὰ ὅποια ἡ θερμότης καύσεως τοῦ ἄνθρακος ἢ ἄλλου καυσίμου μετατρέπεται ἀπ' εὐθείας εἰς ἡλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Ἀποφεύγεται ἔτσι ἐνδιαμέσως ἡ μετατροπὴ τῆς θερμικῆς ἐνεργείας εἰς μηχανικὴν, ὅπως γίνεται συνήθως. Μὲ τὰ στοιχεῖα καυσίμων ἐπιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμὸς ἀποδόσεως. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ παρουσιάζουν εἰσέτι δυσκολίαν κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν καὶ εἶναι ὑπὸ ἐξέλιξιν. Ἐπιτυχέστερον ἐδοκιμάσθη στοιχεῖον καύσεως ὕδρογόνου - ὀξυγόνου μὲ θεωρητικὴν τάσιν 1,25 V, τὸ ὅποion ἐχρησιμοποιήθη εἰς τοὺς ἐπὶ πηδρωμένους τεχνητοὺς δορυφόρους. Τέλος ἀναφέρεται καὶ ἡ προσπάθεια κατασκευῆς στοιχείου μὲ ἡλεκτρολύτας θαλάσσιον καὶ πόσιμον ὕδωρ, οἱ ὅποιοι διαχωρίζονται μὲ ἰονεναλλακτικὰς μεμβράνας. Εἰς ὅμοιον στοιχεῖον ἀποδίδεται ἡ ἰκανότης ὠρισμένων ἰχθύων νὰ παράγουν ἡλεκτρικὸν ρεῦμα τάσεως τῆς τάξεως 100 — 200 V καὶ νὰ προκαλοῦν ἡλεκτρικὰς ἐκκενώσεις πρὸς ἄμυνάν των.

6.6 Συσσωρευταί.

Τὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα, ποὺ ἀνεφέραμεν ἕως τῶρα, παρουσιάζουν δύο μειονεκτήματα : 1) Παρέχουν μικρὸν σχετικῶς ποσὸν ἡλεκτρισμοῦ καὶ 2ον) μετὰ τὴν ἐξάντλησίν των δὲν συμφέρει νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐκ νέου, διότι θὰ πρέπει νὰ ἀνοιχθοῦν καὶ νὰ ἀντικατασταθοῦν αἱ καταναλωθεῖσαι χημικαὶ οὐσίαι.

Δι' αὐτὸ προσεπάθησαν νὰ κατασκευάσουν γαλβανικὸν στοιχεῖον, τὸ ὅποion μετὰ τὴν ἐξάντλησίν του (ἐκφόρτισις) νὰ δύναται διὰ τῆς παροχῆς ἐκ τῶν ἔξω ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας (φόρτισις) νὰ ἐπανέρχεται εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ὀνομάζονται *συσσωρευταί*. Οἱ συσσωρευταί δύνανται νὰ συνδεθοῦν ἐν σειρᾷ ἢ ἐν παραλλήλῳ, διὰ τὴν παροχὴν ὑψηλοτέρας τάσεως ἢ περισσοτέρου ποσοῦ ρεύματος ἀντιστοίχως. Ὁ πρῶτος πρακτικῶς χρησιμοποιήσιμος συσσωρευτὴς κατασκευάσθη ὑπὸ τοῦ Planté περὶ τὸ 1859. Εἶναι ὁ κατόπιν συσσωρευτὴς μολύβδου.

Κατὰ τὴν φόρτισιν τοῦ συσσωρευτοῦ γίνεται ἐντὸς αὐτοῦ μία χημικὴ ἀντίδρασις καὶ ἡ παρεχόμενη ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια ἀποθηκεύεται ὑπὸ μορφήν χημικῆς ἐνεργείας. Κατὰ τὴν ἐκφόρτισιν δι'

άλλης χημικής αντίδρασεως ή άνωτέρω χημική ενέργεια μετατρέπεται εϊς ήλεκτρικήν.

Ό συσσωρευτής χαρακτηρίζεται άπό την άπόδοσιν ρεύματος, ή όποία ίσοϋται μέ :

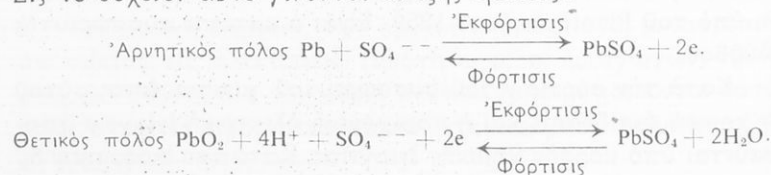
$$\text{Άπόδοσις ρεύματος} = \frac{\text{Ποσόν ρεύματος έκφορτίσεως}}{\text{Ποσόν ρεύματος φορτίσεως}} \cdot 100 (\%) \quad (20)$$

καί άπό τὸ ποσόν ρεύματος, τὸ όποϊον δύναται νά χορηγήσῃ συνολικῶς, μέχρις ότου έκφορτισθῇ. Τὸ ποσόν αὐτὸ μετρεῖται εἰς Ἀμπερώρια (Ah).

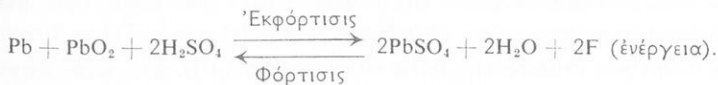
Ἐπίσης ἔχει σημασίαν ή τάσις τοῦ συσσωρευτοῦ κατὰ τήν φόρτισιν καί έκφόρτισιν, καθὼς καί ή ἔντασις τοῦ ρεύματος φορτίσεως καί έκφορτίσεως. Ἐδῶ τονίζεται ότι μεγάλαι ἐντάσεις φορτίσεως ή έκφορτίσεως οδηγοῦν εἰς ταχεῖαν καταστροφήν τοῦ συσσωρευτοῦ, δηλαδή εἰς ἀδυναμίαν νά χρησιμοποιηθῇ πάλιν. Σήμερον εἰς τήν πρᾶξιν ἔχουν ἐξελιχθῇ δύο τύποι συσσωρευτῶν : Ὁ άνωτέρω συσσωρευτής Planté ή συσσωρευτής μολύβδου ή ὀξινος συσσωρευτής, διότι ὡς ήλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται θεικόν ὀξύ, καί ὁ συσσωρευτής Edison ή συσσωρευτής νικελίου, σιδήρου ή άλκαλικός συσσωρευτής, ἐπειδή ὁ ήλεκτρολύτης του εἶναι καυστική σόδα (NaOH). Κατωτέρω ἐξετάζομε τοὺς δύο αὐτοὺς τύπους συσσωρευτῶν.

Συσσωρευτής μολύβδου.

Ό συσσωρευτής μολύβδου, όταν εἶναι φορτισμένος καί λειτουργή ὡς στοιχεῖον, ἀποτελεῖται άπό δύο πλάκας μολύβδου, ἑκτῶν όποίων ή μία εἶναι καλυμμένη μέ στρώμα διοξειδίου τοῦ μολύβδου (PbO₂) (θετικός πόλος) καί ή ἄλλη μέ σπογγώδη μολύβδον (ἀρνητικός πόλος). Καί αἱ δύο εἶναι ἐμβαπτισμέναι ἐντὸς διαλύματος, τὸ όποϊον περιέχει θεικόν ὀξύ 20 — 30 % (ήλεκτρολύτης). Πρόκειται δηλαδή περὶ τοῦ στοιχείου Pb/H₂SO₄/PbO₂. Εἰς τὸ δοχεῖον αὐτὸ γίνονται αἱ ἑξῆς δράσεις :



Ἄρα ἡ συνολικὴ δρᾶσις κατὰ τὴν ἐκφόρτισιν ἢ φόρτισιν τοῦ συσσωρευτοῦ εἶναι :



Ἡ τάσις τοῦ συσσωρευτοῦ ἀνέρχεται περίπου εἰς 2 Volts. Οὕτω κατὰ τὴν ἐκφόρτισιν ἑνὸς συσσωρευτοῦ μολύβδου καταναλίσκεταιθειικὸν ὀξύ καὶ σχηματίζεταιθειικὸς μολύβδος καὶ ὕδωρ. Ἀντιστρόφως κατὰ τὴν φόρτισιν παράγεταιθειικὸν ὀξύ, μολύβδος καὶ διοξείδιον τοῦ μολύβδου. Δι' αὐτὸ ἀπὸ τὸν ἔλεγχον τῆς πυκνότητος τοῦ ὀξέος δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμε τὴν κατάστασιν φορτίσεως τοῦ συσσωρευτοῦ.

Πρακτικῶς ἡ τάσις ἑνὸς συσσωρευτοῦ μολύβδου δίδεται ἀπὸ τὸν τύπον :

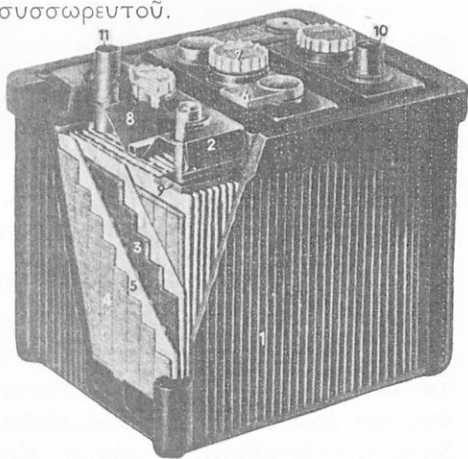
$$\text{H.E.Δ.} = 0,84 + \text{πυκνότης τοῦ ὀξέος}, \quad (21)$$

ὅπου H.E.Δ. ἢ H.E.Δ. τοῦ συσσωρευτοῦ.

Ἐνα στοιχεῖον τοῦ ἀνωτέρω συσσωρευτοῦ κατασκευάζεται ἀπὸ θετικὰς (PbO_2) καὶ ἀρνητικὰς (Pb) πλάκας ἐναλλάξ, τοποθετημένας καὶ συνδεδεμένας ἐν παραλλήλῳ. Συνήθως εἰς τὸν συσσωρευτὴν συνδέονται περισσότερα στοιχεῖα ἐν σειρᾷ διὰ τὴν παροχὴν τῆς ἐπιθυμητῆς τάσεως (σχ. 6·6 α).

Ἐνταῦθα (σχ. 6·6 α) παρατηροῦμε τρία στοιχεῖα συνδεδεμένα ἐν σειρᾷ, δηλαδή ὁ συσσωρευτὴς παρέχει τάσιν $2 \times 3 = 6 \text{ V}$.

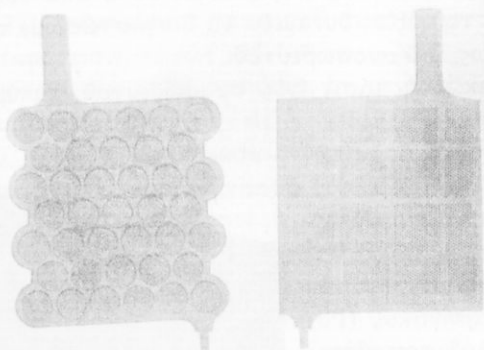
Εἰς αὐτὸν διακρίνεται τὸ ἐξωτερικὸν δοχεῖον (1) (ἐκ πλαστικοῦ), πού περιέχει τὰ τρία στοιχεῖα (2), μία ἀπὸ τὰς ἀρνητικὰς (4) καὶ μία ἀπὸ τὰς θετικὰς (3) πλάκας, αἱ ὁποῖαι χωρίζονται ἀπὸ πορῶδες ὑλικὸν (5), διὰ τὴν ἀποφυγὴν βραχυκυκλωμάτων. Αἱ ἀρνητικαὶ πλάκες συνδέονται μεταξύ των καὶ μὲ τὸν ἀκροδέ-



Σχ. 6·6 α.

Συσσωρευτὴς μολύβδου.

κτην (11), αἱ δὲ θετικάι μετὰ τὸν ἀκροδέκτην (9), ὁ ὁποῖος μέσῳ ἑνὸς ἐλάσματος μολύβδου (6) συνδέεται μετὰ τὸν ἀρνητικὸν πόλον τοῦ ἐπομένου στοιχείου (σύνδεσις ἐν σειρᾷ) κ.ο.κ. Τέλος διακρίνεται ὁ θετικὸς πόλος τῆς ὅλης συστοιχίας (10). Εἰς κάθε δοχεῖον ὑπάρχουν ἀνοίγματα (8), ἀπὸ ὅπου δύναται νὰ παρατηρηθῇ ἡ στάθμη τοῦ ἠλεκτρολύτου. Τὰ ἀνοίγματα φράσσονται διὰ διατρήτων πωμάτων. Διὰ τὴν αὐξησιν τῆς χωρητικότητος τῶν συσσωρευτῶν χρησιμοποιοῦνται διάφοροι τύποι πλακῶν (σχ. 6·6β).



Σχ. 6·6β.

Δύο εἶδη πλακῶν ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τοὺς συσσωρευτάς.

Οἱ τύποι τῶν πλακῶν, οἱ ὁποῖοι εἰκονίζονται εἰς τὸ σχῆμα 6·6β, φέρουν κυψέλας, ἐντὸς δὲ τῶν κυψελῶν τοποθετοῦνται ὑπὸ μορφὴν πάστας ὁ σπογγώδης μόλυβδος (Pb) καὶ τὸ διοξειδίου τοῦ μολύβδου (PbO₂). Ἀπὸ τὸ ποσὸν τῶν δύο αὐτῶν οὐσιῶν, ἅρα ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν πλακῶν, αἱ ὁποῖαι καθορίζουν τὸν χῶρον ὅπου τοποθετοῦνται αἱ οὐσίαι, ἐξαρτᾶται ἡ χωρητικότης τοῦ συσσωρευτοῦ, τὸ ὅλικόν δηλαδὴ ποσὸν τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ χορηγήσῃ ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως μέχρι τῆς ἐκφορτίσεώς του.

Φόρτισις τοῦ συσσωρευτοῦ.

Κατὰ τὴν φόρτισιν ἑνὸς συσσωρευτοῦ ἀπομακρύνονται τὰ πώματα ἀπὸ τὰ δοχεῖα καὶ συνδέεται ὁ θετικὸς πόλος τῆς πηγῆς μετὰ τὸν θετικὸν πόλον τοῦ συσσωρευτοῦ καὶ ὁ ἀρνητικὸς πόλος τῆς πηγῆς μετὰ τὸν ἀρνητικὸν πόλον τοῦ συσσωρευτοῦ.

Ἡ φόρτισις δύναται νὰ γίνη εἴτε διὰ παροχῆς ρεύματος ὑπὸ σταθερὰν ἑξωτερικὴν τάσιν περίπου 3 V ἂν ἀνὰ κελλίον, εἴτε διὰ παροχῆς ρεύματος σταθερᾶς ἐντάσεως. Τὸ ρεῦμα τοῦτο δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίνει εἰς A τὸ 0,1 ἕως 0,2 τῆς χωρητικότητος τοῦ συσσωρευτοῦ εἰς Ἀμπερώρια. Δηλαδή ἓνας συσσωρευτὴς 100 Ah φορτίζεται μὲ ρεῦμα ἐντάσεως 10 — 20 A. Ἡ φόρτισις συνεχίζεται, μέχρις ὅτου ἡ τάσις φθάσῃ τὰ 2,3 V, ὅποτε ἀρχίζει συγχρόνως ἀθρόα ἔκλυσις φυσαλλίδων (ἠλεκτρόλυσις ὕδατος). Ἡ ὥς ἄνω τάσις 2 V τοῦ συσσωρευτοῦ παραμένει σχεδὸν σταθερά, μέχρι τῆς ἐκφορτίσεώς του. Πρὸς τὸ τέλος τῆς ἐκφορτίσεως ἡ τάσις πίπτει εἰς τὸ 1,75 V, ὅποτε ὁ συσσωρευτὴς πρέπει νὰ φορτισθῇ ἐκ νέου, ἄλλως ἡ τάσις πίπτει ἀποτόμως εἰς τὸ μηδέν.

Ἐδῶ πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἓνας φορτισμένος συσσωρευτὴς, ὁ ὁποῖος παραμένει ἀχρησιμοποίητος, χάνει περίπου 1 % τοῦ φορτίου του καθημερινῶς. Ὡς ἐκ τούτου, ὅταν πρόκειται νὰ ἀποθηκευθοῦν ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα οἱ συσσωρευταί, φορτίζονται καλῶς, ἐν συνεχείᾳ δὲ ἀφαιρεῖται ὁ ἠλεκτρολύτης καὶ φυλάσσεται χωριστὰ εἰς δοχεῖον. Τέλος πλύνονται αἱ πλάκες τοῦ συσσωρευτοῦ δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ξηραίνονται. Διὰ νὰ τεθῇ εἰς λειτουργίαν, ἀρκεῖ εἰς τὸν ξηρὸν συσσωρευτὴν νὰ προστεθῇ ὁ ἠλεκτρολύτης.

Βλάβαι εἰς τοὺς συσσωρευτὰς μολύβδου.

Οἱ συσσωρευταί μολύβδου ἐμφανίζουν συχνὰ διαφόρους βλάβας, αἱ ὁποῖαι συνήθως ὀφείλονται εἰς κακὴν συντήρησιν ἢ κακὴν χρῆσιν.

Αἱ συνηθέστεραι βλάβαι εἶναι:

1) Θεϊκώσεις.

Κατ' αὐτὴν ἔχομε σχηματισμὸν ἐπὶ τῶν πλακῶν χονδρῶν κόκκων θειικοῦ μολύβδου εἰς μεγάλην ποσότητα. Ἐπειδὴ ὁ θειικός μολύβδος λαμβάνει αὐτὴν τὴν μορφήν, δὲν δύναται νὰ ὀξειδωθῇ εἰς PbO_2 ἢ νὰ ἀναχθῇ εἰς Pb, λόγῳ τοῦ ὅτι δὲν διαλύεται εὐκόλως, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττωσιν τῆς χωρητικότητος τοῦ συσσωρευτοῦ. Διὰ νὰ διορθωθῇ ἡ βλάβη, ἐκκενοῦται ὁ συσσωρευ-

τῆς ἀπὸ τὸ θεικὸν ὀξύ καὶ πληροῦται μὲ ὕδωρ. Οὕτω παραμένει ἐπὶ μίαν ὥραν περίπου καὶ ἐν συνεχείᾳ φορτίζεται, μέχρις ὅτου ἡ τάσις καὶ ἡ πυκνότης τοῦ ἠλεκτρολύτου παραμένουν σταθεραί. Ἐν συνεχείᾳ ἐκκενοῦμε τὸν ἠλεκτρολύτην καὶ τὸν ἀντικαθιστοῦμε μὲ ἄλλον (θεικὸν ὀξύ) κανονικῆς πυκνότητος. Ἡ διόρθωσις αὕτῃ δὲν ἐπιτυγχάνει πάντοτε.

Ἡ θεϊκωσις ἐμφανίζεται, ὅταν ὁ συσσωρευτὴς παραμείνῃ ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα μερικῶς ἢ ὀλικῶς ἀφόρτιστος. Ἐπίσης μερικὴ θεϊκωσις τοῦ ἀνωτέρου μέρους τῶν πλακῶν ἐμφανίζεται, ὅταν ἡ στάθμη τοῦ ἠλεκτρολύτου δὲν τηρῇται ὑπεράνω τῆς ἀνω ἐπιφανείας τῶν πλακῶν.

2) Διόγκωσις τῶν πλακῶν.

Ἐμφανίζεται μετὰ μίαν ὑπερφόρτισιν ἢ ἀντιθέτως μετὰ μίαν παρατεταμένην ἐκφόρτισιν. Ἐπίσης δύναται νὰ ἐμφανισθῇ μετὰ ἀπὸ πολλαπλᾶς φορτίσεις (παρατεταμένη χρησιμοποίησις). Ἐδῶ αἱ πλάκες παραμορφοῦνται καὶ αὐξάνουν εἰς ὄγκον, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἔλθουν εἰς ἐπαφὴν μετὰ τῶν ἡ ἀκόμη καὶ νὰ θραύσουν τὸ δοχεῖον τοῦ συσσωρευτοῦ.

3) Ἀποκόλλησις τῶν ἐνεργῶν οὐσιῶν (Pb , PbO_2).

Ἡ βλάβη αὕτῃ προκαλεῖται, ὅταν παραταθῇ ἐπὶ μακρὸν ἡ φόρτισις, ὅποτε ὑπάρχει ἀθρόα ἔκλυσις φυμαλλίδων, αἱ ὁποῖαι ἀποκολλοῦν τὰς οὐσίας. Ἐπομένως πρέπει οἱ συσσωρευταὶ νὰ φορτίζωνται πολὺ προσεκτικὰ, ἐπὶ πλέον δὲ νὰ χρησιμοποιῇται ὑαλοβάμβαξ μετὰ τῶν πλακῶν ὡς διαχωριστικὴ ὕλη, ὁ ὁποῖος καὶ συγκρατεῖ μηχανικῶς τὰς οὐσίας.

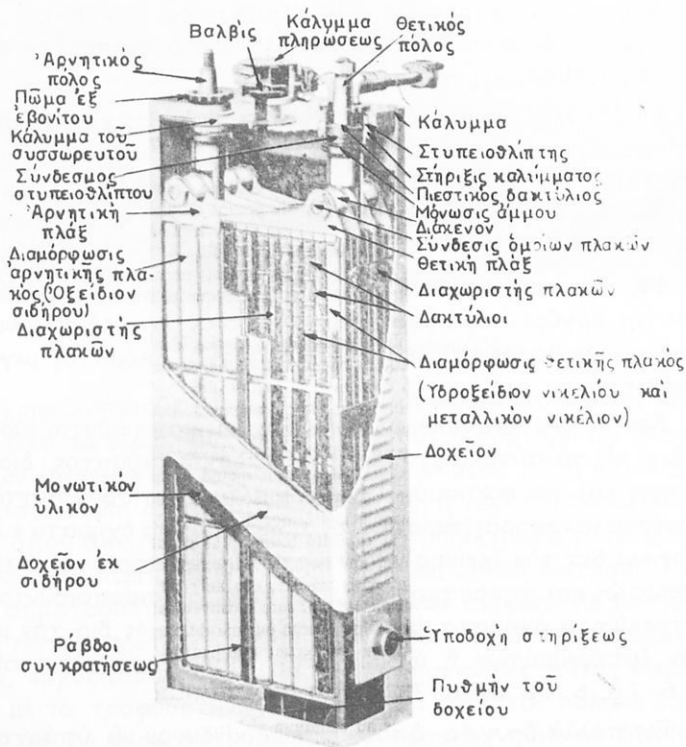
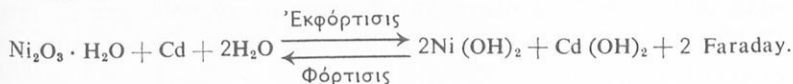
4) Πήξις τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Εἰς ἀφόρτιστους συσσωρευτὰς πῆξει ὁ ἠλεκτρολύτης εἰς θερμοκρασίαν περίπου $-8^{\circ}C$.

Αὐτὸ δὲν συμβαίνει εἰς φορτισμένον συσσωρευτήν, ὅπου ἡ πυκνότης τοῦ ἠλεκτρολύτου εἶναι 1,28, διότι τὸ σημεῖον πήξεως εἶναι τότε $-70^{\circ}C$. Ὡς ἐκ τούτου, κατὰ τὸν χειμῶνα, ἀπαιτεῖται ὁ συσσωρευτὴς νὰ παραμείνῃ φορτισμένος.

Συσσωρευτής νικελίου.

Ο συσσωρευτής νικελίου (άλλως συσσωρευτής Edison ή αλκαλικός συσσωρευτής) περιέχει ένα σύστημα, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται : α) ἀπὸ νικέλιον λεπτῶς διαμερισμένον καὶ ὀξείδιον τοῦ νικελίου, β) καυστικὸν κάλιον 21 % μὲ προσθήκην μικρᾶς ποσότητος ὕδροξειδίου τοῦ λιθίου καὶ γ) λεπτῶς διαμερισμένον σίδηρον ἢ κάδμιον (σχ. 6.6γ). Ἡ συνολικὴ ἀντίδρασις φορτίσεως — ἐκφορτίσεως εἶναι :



Σχ. 6.6γ.
Συσσωρευτής νικελίου.

Ἡ τάσις τοῦ συσσωρευτοῦ νικελίου εἶναι 1,30 V, ἐνῶ, ὅταν χρησιμοποιῇται σίδηρος ἀντὶ καδμίου, εἶναι 1,35 V. Ἡ τάσις φορτίσεως εἶναι: 1,6 — 1,8 V, ἡ δὲ ἀπόδοσις ρεύματος ἀνέρχεται περὶπου εἰς 72 %.

6·7 Ἐφαρμογαὶ καὶ πλεονεκτήματα τῶν διαφόρων τύπων συσσωρευτῶν.

Οἱ ὀξινοὶ συσσωρευταὶ ἔχουν τὸ πλεονέκτημα ὅτι παρουσιάζουν ὑψηλότεραν τάσιν ἀπὸ ὅ,τι οἱ ἀλκαλικοὶ συσσωρευταὶ (2 Volt ἔναντι 1,30), καθὼς ἐπίσης καὶ μεγαλυτέραν ἀπόδοσιν ρεύματος (90 % ἔναντι 72 %).

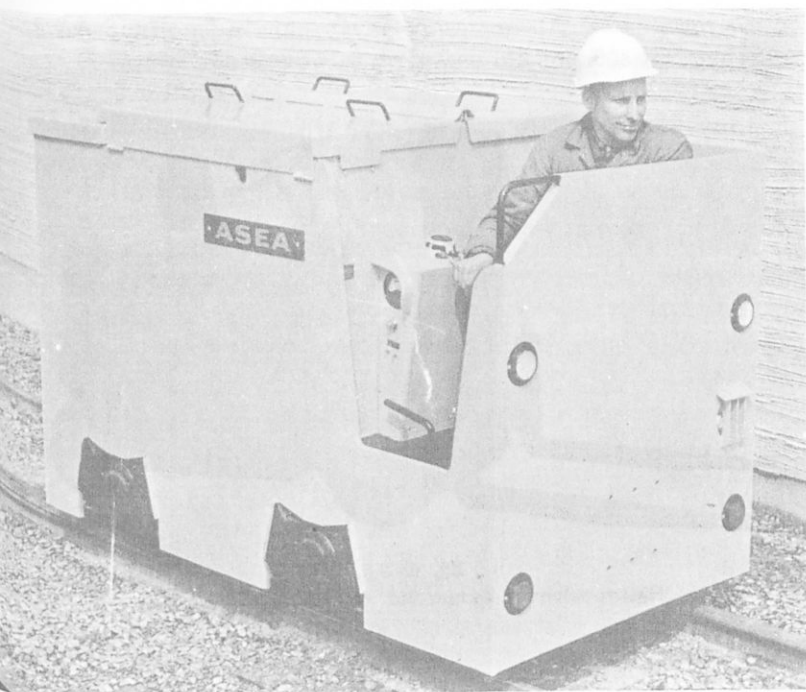
Κύριον μειονέκτημα εἶναι τὸ μεγαλύτερον βάρος καὶ ἡ εὐαισθησία των, ὅταν τὸ διάλυμα τοῦ ἠλεκτρολύτου περιέχῃ προσμίξεις ἰδίως βαρέων μετάλλων.

Οἱ ἀλκαλικοὶ συσσωρευταὶ πλεονεκτοῦν ἐπίσης, ἐπειδὴ εἶναι σταθερώτεροι ἔναντι ἀποτόμων κρούσεων, ἀπαιτοῦν μικρότεραν ἐπίβλεψιν, δηλαδὴ δὲν παθαίνουν τίποτε καὶ ἂν ἀκόμη ἀφεθοῦν ἀφόρτιστοι ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα, καὶ ἔχουν μεγαλύτερον χρόνον ζωῆς.

Εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἀλκαλικῶν ἀνήκει ἐπίσης ὁ συσσωρευτὴς ἀργύρου - ψευδαργύρου, ὁ ὁποῖος ἔχει τὰ πλεονεκτήματα: μικρὸν βάρος καὶ ἰκανότητα παροχῆς ρεύματος μεγάλης ἐντάσεως.

Καὶ οἱ δύο τύποι συσσωρευτῶν χρησιμοποιοῦνται εὐρύτατα, λ.χ. εἰς τὰ αὐτοκίνητα, διὰ τὴν παροχὴν ρεύματος, διὰ τὴν ἐκκίνησιν καὶ τὸν φωτισμόν. Γενικῶς διὰ τὸν φωτισμόν παντὸς εἶδους μέσων μεταφορᾶς (ἀεροπλάνα, σιδηροδρομικὰ ὀχήματα κ.λπ.), καθὼς καὶ διὰ τὴν ἐκκίνησιν παντὸς εἶδους κινητῶν ἐσωτερικῆς καύσεως ὡς καὶ ἀεριοστροβίλων. Ἐπίσης χρησιμοποιοῦνται εἰς ἠλεκτροκίνητα ὀχήματα μικρᾶς ἀκτίνος δράσεως διὰ τὴν μεταφορὰν ἐμπορευμάτων ἢ ὑλικῶν ἐντὸς σιδηροδρομικῶν σταθμῶν (σχ. 6·7 α, 6·7 β καὶ 6·7 γ).

Εἰς πολλὰ ὄρυχεῖα, ὅπου εἶναι ἐπικίνδυνον νὰ ὑπάρχῃ 3ος ἀγωγὸς διὰ τὴν παροχὴν ἠλεκτρικῆς τάσεως, χρησιμοποιοῦνται ἠλεκτροκίνητα ὀχήματα ἐπὶ σιδηροτροχῶν. Προσέτι τὰ ὑποβρύ-

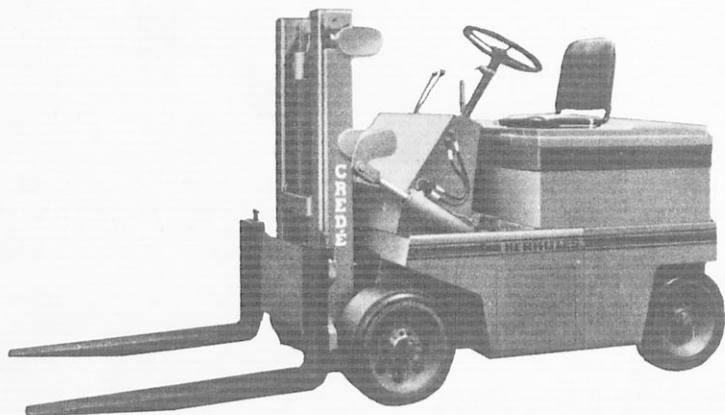


Σχ. 6·7 α.

Ἡλεκτροκίνητον ὄχημα ὀρυχείου.

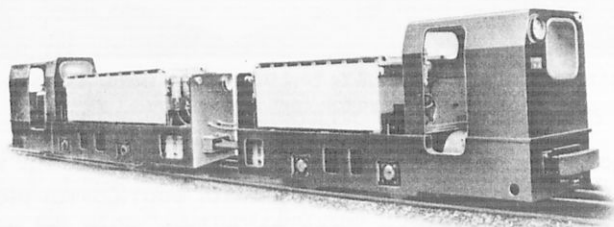
Χια χρησιμοποιοῦν ἀποκλειστικῶς συσσωρευτὰς διὰ τὴν κίνησιν των ὑπὸ τὸ ὕδωρ. Οἱ συσσωρευταὶ αὐτοὶ φορτίζονται μέσῳ μηχανῶν ἐσωτερικῆς καύσεως, ὅταν τὸ σκάφος πλὴν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Ἄλλη σπουδαιότατη ἐφαρμογὴ τῶν συσσωρευτῶν εἶναι ἐκεῖ ὅπου ἀπαιτεῖται συνεχὴς παροχὴ ἡλεκτρικῆς τάσεως, ἀκόμη καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν βλάβης τοῦ κεντρικοῦ δικτύου. Π.χ. εἰς τὴν σηματοδότησιν τῶν σιδηροδρομικῶν συρμῶν, εἰς τὰ τηλεφωνικὰ κέντρα, φωτισμοὺς χειρουργείων καὶ μεγάλων δημοσίων κτηρίων, ἐργοστασίων κ.λπ. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς παραλλήλως μὲ τὸ τροφοδοτικὸν δίκτυον τοῦ ρεύματος πόλεως ὑπάρχει καὶ δίκτυον τροφοδοτούμενον ὑπὸ συσσωρευτῶν, τὸ ὁποῖον τίθεται αὐτομάτως εἰς λειτουργίαν, μόλις διακοπῇ τὸ ρεῦμα τῆς πόλεως. Τέλος οἱ συσσωρευταὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν τροφο-

δότησιν φορητῶν ἡλεκτρικῶν συσκευῶν καὶ εἰς ἐπιστημονικὰ ἐργαστήρια ὡς εὐθηναὶ καὶ ἀπλαῖ πηγαὶ σταθερᾶς τάσεως.



Σχ. 6·7β.

Ἡλεκτροκίνητον ὄχημα διὰ τὴν ἀνύψωσιν βαρῶν.



Σχ. 6·7γ.

Δίδυμος βαρεῖα ἡλεκτράμαξα μεταλλείου βάρους 24 ton καὶ ἐλκτικῆς δυνάμεως 4,5 ton.

6·8 Ἑρωτήσεις.

1. Ποῖαι αἱ διαφοραὶ μεταξὺ γαλβανικοῦ στοιχείου καὶ κελίου ἡλεκτρολύσεως;
2. Τί εἶναι κανονικὰ στοιχεῖα;
3. Περιγράψατε ἓνα ξηρὸν στοιχεῖον (Leclanché).
4. Εἰς τί διαφέρει ἓνα ἀπλοῦν στοιχεῖον ἀπὸ ἓνα συσσωρευτήν;

5. Πόσα εἶδη συσσωρευτῶν χρησιμοποιοῦνται σήμερον;
6. Ποῖαι αἱ δράσεις κατὰ τὴν φόρτισιν καὶ ἐκφόρτισιν συσσωρευτοῦ μολύβδου;
7. Ποῖαι αἱ συνήθεις βλάβαι τῶν συσσωρευτῶν καὶ πῶς προλαμβάνονται ἢ ἐπανορθοῦνται;
8. Ποῖαι αἱ χρήσεις τῶν συσσωρευτῶν;
9. Ποῖα τὰ πλεονεκτήματα καὶ μειονεκτήματα τῶν διαφορῶν τύπων συσσωρευτῶν;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7

ΔΙΑΒΡΩΣΙΣ

7·1 Γενικά.

‘Υπὸ τὸν ὄρον «διάβρωση» δὲν ἐννοοῦμε μόνον τὴν σκωρίασιν τοῦ σιδήρου, ἀλλὰ καὶ τὴν γενικὴν αἰτίαν φθορᾶς καὶ καταστροφῆς τῶν περισσοτέρων βιομηχανικῶν καὶ φυσικῶν ὑλικῶν. Αἱ καταβαλλόμεναι προσπάθειαι ὅμως στρέφονται εἰς τὴν προστασίαν κυρίως τοῦ σιδήρου ἐκ τῆς διαβρώσεως, ἐπεὶδὴ εἶναι τὸ πλέον διαδεδομένον ὑλικὸν κατασκευῆς.

‘Υπελογίσθη ὅτι εἰς τὰς ‘Ηνωμένας Πολιτείας αἱ ζημίαι λόγω τῆς διαβρώσεως ἀνέρχονται εἰς 5,5 δισεκ. δολλάρια ἑτησίως. Αἱ δαπάναι αὐξάνονται μὲ τὴν ἐκβιομηχανοποίησιν μιᾶς χώρας. Εἰς τὰς ζημίας τῆς διαβρώσεως δὲν περιλαμβάνεται μόνον ἡ ἀξία τοῦ μετάλλου, τὸ ὅποιον χάνεται ὡς σκωρία, ἀλλὰ πολλὰς φθορὰς καὶ ἡ δαπάνη ἀντικαταστάσεως ὀλοκλήρων τμημάτων ἐγκαταστάσεων λόγω μερικῆς ἢ ὀλικῆς βλάβης.

7·2 Ἡλεκτροχημικὴ θεωρία τῆς διαβρώσεως.

Ὡς γνωστὸν (παράγρ. 1·5), κάθε μέταλλον τείνει νὰ δώσῃ ἰόντα εἰς ὑδατικὸν διάλυμα καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐπὶ τοῦ μετάλλου ἐλευθερώνονται ἀντίστοιχα ἠλεκτρόνια. Δημιουργεῖται ἐπομένως ἓνα ἠλεκτρικὸν κύκλωμα καὶ ἡ διάβρωσις προχωρεῖ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν παρουσία ὑγρασίας. Τὸ φαινόμενον δηλαδὴ τῆς διαβρώσεως τελεῖται ὄχι χημικῶς ἀλλὰ ἠλεκτροχημικῶς.

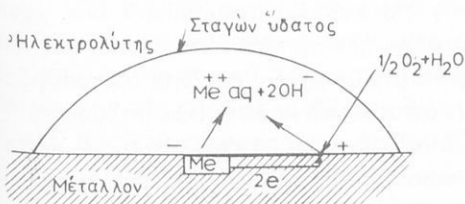
Χαρακτηριστικὸν διὰ τὴν ἠλεκτροχημικὴν διάβρωσιν εἶναι ἡ μεταφορὰ ἠλεκτρικῶν φορτίων (ἰόντα, ἠλεκτρόνια) μέσω τῆς διεπιφανείας μετάλλου/μέσου καὶ ἡ ὡς ἐκ τούτου παραγωγή ἠλεκτρικῶν ρευμάτων καὶ δυναμικῶν. Τὸ σημεῖον διαλύσεως τοῦ μετάλλου (τοπικῶς) δὲν συμπίπτει μὲ τὸ σημεῖον καταναλώσεως τῶν παραγομένων ἠλεκτρονίων, διότι ὑπάρχει σαφὴς ἀπόστασις ἔστω καὶ μερικῶν ἀτόμων ἐκεῖ ὅπου γίνονται τὰ δύο φαινόμενα. Δημιουργοῦνται δηλαδὴ δύο τοπικὰ ἡμιστοιχεῖα καὶ διὰ τὸν σίδηρον λ.χ. γίνονται αἱ ἐξῆς δράσεις:

Ἀρνητικὸς πόλος: $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ } διάλυσις σιδήρου
 Θετικὸς πόλος: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ } εἰς ὄξινον περιβάλλον

ἢ παρουσία ὀξυγόνου

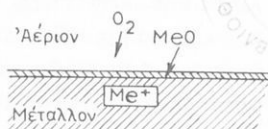


Εἰς τὸ σχῆμα 7.2 α φαίνεται ἡ ὅλη δρᾶσις κατὰ τὴν διά-



Σχ. 7.2 α.

Παράδειγμα διαβρώσεως μετάλλου εἰς τὸν ἀέρα παρουσία ὑγρασίας.



Σχ. 7.2 β.

Παράδειγμα διαβρώσεως μετάλλου εἰς τὸν ἀέρα ἄνευ ὑγρασίας.

βρωσιν μετάλλου ἀπὸ διάλυμα, ποὺ περιέχει ὀξυγόνον. Ἐδῶ τὸ ρεῦμα ἡλεκτρονίων κινεῖται ἐντὸς τοῦ μετάλλου καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ κύκλωμα κλείει διὰ κινήσεως τῶν ἰόντων ἐκτὸς τοῦ μετάλλου, ἡ ὁποία γίνεται εἰς διαλύματα ἢ εἰς περιπτώσεις παρουσίας ὑγρασίας. Διάβρωσις δυνατὸν νὰ γίνη καὶ ἄνευ ὑγρασίας εἰς θερμαινόμενα τμήματα μετάλλων (σχ. 7.2 β) δι' ἀπλῆς χημικῆς ὁδοῦ, ὅπου μέσω τῆς ἀντιδράσεως $\text{Me} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}$ σχηματίζεται ὀξείδιον τοῦ μετάλλου.

Οὕτως ἡ ὀξείδωσις π.χ. τοῦ σιδήρου γίνεται ὡς ἑξῆς: Διὰ τῆς ἐπιδράσεως ὀξυγόνου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ σιδήρου δημιουργεῖται τὸ ὀξείδιον τοῦ σιδήρου εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ μετάλλου. Ἐν συνεχείᾳ ἰόντα τοῦ σιδήρου ὀδεύουν πρὸ τὰ ἔξω, μέσω τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τοῦ ὀξειδίου, ὅπου συναντοῦν τὸ O_2 καὶ δημιουργοῦν περαιτέρω ὀξείδιον (σχ. 7.2 β). Οὕτω τελικῶς μία ράβδος μετὰ τὴν ὀξείδωσίν της ἔχει μεγαλύτερον πάχος ἀπὸ τὸ ἀρχικόν.

7.3 Προστασία εκ της διαβρώσεως διά βαφής και διά μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων.

Διὰ νὰ μὴ ὑποστῇ διάβρωσιν ἓνα ὑλικόν, δὲν πρέπει νὰ γίνη ἡ ἀντίδρασις τῆς διαβρώσεως. Ἐν γένει διὰ νὰ ἀντιμετωπίσουν τὴν διάβρωσιν καλύπτουν τὴν εὐαίσθητον ἐπιφάνειαν μὲ προστατευτικὸν στρώμα. Τοῦτο γίνεται εἴτε διὰ βαφῆς τῆς ἐπιφανείας εἴτε δι' ἀποθέσεως μεταλλικοῦ ἐπιθέματος.

Ἡ βαφή συνίσταται εἰς τὴν κάλυψιν τοῦ ὑλικοῦ διὰ χρωμάτων, τὰ ὁποῖα ἔχουν μεγάλην ἡλεκτρικὴν ἀντίστασιν καὶ καλυπτικὴν ἰκανότητα, ὥστε νὰ δημιουργοῦν στρώμα ὁμοίομορφον καὶ συμπαγές. Ἐὰν ἀφεθοῦν ὅπαι εἰς τὸ καλυπτικὸν στρώμα, ἐπιτρέπουν τὴν διάβρωσιν, ἡ ὁποία ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα νὰ καταστραφῇ ἡ συνεκτικότης χρώματος - μετάλλου. Τελικῶς ἀποφλοιοῦται ἀπὸ τὸ χρῶμα τὸ μέταλλον.

Διὰ τὴν προστατευτικὴν βαφὴν χρησιμοποιοῦνται τὰ διάφορα ἐλαιοχρώματα καὶ κυρίως τὸ μίνιον (Pb_3O_4) (ἐπιτεταρτοξείδιον τοῦ μολύβδου). Τοῦτο πολλάκις διὰ διακοσμητικούς λόγους καλύπτεται μὲ ἄλλα ἐλαιοχρώματα.

Τὰ μεταλλικὰ ἐπιθέματα ἀποτίθενται εἴτε ἡλεκτρολυτικῶς (γαλβανοστεγία) (παράγρ. 5.1) εἴτε δι' ἄλλων μεθόδων καὶ εἶναι ἢ εὐγενέστερα τοῦ προστατευομένου μετάλλου ἢ ἀγενέστερα ἀλλὰ παθητικὰ (π.χ. Cr). Ἐφ' ὅσον εἶναι εὐγενέστερα τοῦ προστατευομένου μετάλλου, πρέπει νὰ εἶναι συμπαγῇ, ὥστε νὰ ἀποφεύγεται ἡ ἐπικοινωνία τοῦ μετάλλου μὲ τὸ διαβρωτικὸν περιβάλλον (ἐπιχάλκωσις, ἐπιχρύσωσις). Εἰς τὰ παθητικὰ μεταλλικὰ ἐπιθέματα ἀνήκει τὸ χρώμιον, εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὁποίου σχηματίζεται τὸ συμπαγές ὀξείδιον τοῦ χρωμίου. Τοῦτο ἐμποδίζει τὴν περαιτέρω προσβολὴν τοῦ μετάλλου ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον. Ἐὰν τὸ ἐπίθεμα ἐν γένει καταστραφῇ τοπικῶς (γδάρσιμο) καὶ τὸ μέταλλον ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ διαβρωτικὸν περιβάλλον, τότε δημιουργεῖται στοιχείον, τοῦ ὁποίου ἀρνητικὸς πόλος εἶναι τὸ προστατευόμενον μέταλλον, ἐφ' ὅσον εἶναι ἀγενέστερον ἀπὸ τὸ ἐπίθεμα. Οὕτως ἡ διάβρωσις τοῦ μετάλλου ἐπιταχύνεται καὶ ἀντὶ προστασίας ἔχομε καταστροφὴν. Εἶναι ὅμως δυνατόν, ὡς γνωστόν, τὸ μεταλλικὸν ἐπίθεμα νὰ εἶναι ἀγενέστερον ἀπὸ τὸ μέταλλον, π.χ. ἐπιψευδαργύρωσις τοῦ σιδήρου (τενεκές). Ἐδῶ, ἂν τὸ

ἐπίθεμα δὲν εἶναι συμπαγὲς ἢ ἂν καταστραφῇ τοπικῶς, δημιουργεῖται στοιχεῖον μὲ θετικὸν πόλον τὸ βασικὸν μέταλλον. Οὕτω καταστρέφεται τὸ ἐπίθεμα ἐκ ψευδαργύρου καὶ προστατεύεται ὁ σίδηρος. Θυσιάζεται δηλαδή τὸ ἐπίθεμα πρὸς σωτηρίαν τοῦ προστατευομένου μετάλλου.

7.4 Καθοδική προστασία.

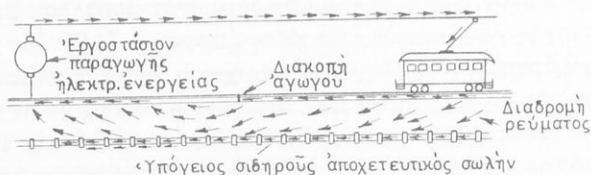
Ὡς γνωστὸν, κατὰ τὴν διάβρωσιν ἑνὸς μετάλλου δημιουργεῖται τοπικὸν γαλβανικὸν στοιχεῖον (παράγρ. 7.2). Εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ἀρνητικοῦ πόλου τοῦ στοιχείου ἔχομε διάλυσιν, πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ὁποίας συνδέομεν ἀγωγίμως τὸ στοιχεῖον αὐτὸ μὲ ἄλλον στοιχεῖον ἀγενέστερον (πλέον ἡλεκτροαρνητικόν). Τότε, τὸ πρὸς προστασίαν μέταλλον εἰς τὸ νέον σχηματιζόμενον στοιχεῖον εἶναι κάθοδος, δηλαδή θετικὸς πόλος τοῦ στοιχείου (ὅπου δηλαδή δὲν γίνεται διάλυσις) (παράγρ. 1.7). Ἀφ' ἑτέρου, τὸ ἀγενέστερον μέταλλον διαλύεται μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου (θυσιαζόμενον ἡλεκτρόδιον) καὶ δι' αὐτὸ πρέπει νὰ ἀντικαθίσταται ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρόν. Λαμβάνεται πρόνοια ἢ ἀντικατάστασις του νὰ εἶναι εὐχερής. Ἡ μέθοδος αὕτῃ χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν προστασίαν λεβήτων, θερμοσιφώνων καὶ πλοίων. Ὡς θυσιαζόμενα ὑλικά χρησιμοποιοῦνται μαγνήσιον καὶ κράματα τούτου, ψευδάργυρος ἢ κράματα ἁλουμινίου.

Ὅμοια ἀποτελέσματα ἔχομε μὲ μίαν βοηθητικὴν ἄνοδον ἀπὸ εὐγενὲς καὶ μὴ ὀξειδούμενον ὑλικὸν (γραφίτης, πλάτινα, ἐπιπλατινωμένον τιτάνιον). Τὸ πρὸς προστασίαν μέταλλον συνδέεται μὲ τὸν ἀρνητικὸν πόλον μιᾶς πηγῆς συνεχοῦς ρεύματος, τοῦ ὁποίου ἡ τάσις εἶναι ἱκανὴ νὰ ἀποτρέπη τὴν ὀξείδωσιν. Ἡ ἐν λόγω τάσις πρέπει νὰ εἶναι τουλάχιστον ἴση καὶ ἀντίθετος πρὸς τὴν τάσιν διαβρώσεως τοῦ μετάλλου. Τάσις δὲ διαβρώσεως εἶναι ἡ τάσις, πού ἀναπτύσσεται μεταξὺ μετάλλου — διαβρωτικοῦ περιβάλλοντος, ὅταν τὸ μέταλλον διαβιβρώσκεται ἀπροστάτευτον. Μὲ τὴν ἐφαρμογὴν αὐτὴν τῆς ἀντιθέτου τάσεως γίνεται εἰς τὸ μέταλλον ἀναγωγὴ καὶ ἐπομένως προστασία. Ἡ ἀπαιτούμενη τάσις τῆς πηγῆς δὲν ὑπερβαίνει συνήθως τὰ 10 Volts. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς προστατεύονται κυρίως ἀγωγοὶ πετρελαίου (Pipe Lines) ὑπόγειοι ἢ ὑποθαλάσσιοι καὶ γενικῶς ἀγωγοὶ μεγάλου μήκους.

7.5 Διάβρωση εκ παρασιτικών ρευμάτων.

Είναι δυνατόν, ιδίως εις εγκαταστάσεις εντός τῶν πόλεων, νὰ παρουσιασθοῦν διαβρώσεις « ἀπὸ τὰ παρασιτικά ρεύματα », π.χ. εις μίαν εγκατάστασιν ἡλεκτρικοῦ τροchioδρόμου (τράμ) ἢ σιδηροδρόμου (σχ. 7.5 α),

Ἡ ἐπιστροφή τοῦ ρεύματος γίνεται ἐδῶ (σχ. 7.5 α) διὰ τῆς σιδηροτροχιᾶς, ἡ ὁποία δὲν εἶναι μονωμένη ὡς πρὸ τὸ ἔδαφος.



Σχ. 7.5 α.

Διάβρωση λόγω παρασιτικῶν ρευμάτων.

Δυνατὸν παρὰλλήλως πρὸς τὴν σιδηροτροχιάν νὰ ὑπάρχη ἄλλος μεταλλικὸς ἀγωγὸς (π.χ. ὕδατος) καὶ ἡ σιδηροτροχιὰ νὰ παρουσιάξῃ διακοπὴν εἰς κάποιον σημεῖον. Τότε τὸ ρεῦμα διὰ τοῦ ὑγροῦ ἐδάφους ὁδεύει εὐκολώτερον μέσω τοῦ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ καὶ ἔτσι ὁ ἀγωγὸς διαβιβρώσκεται τοπικῶς ἐντονώτερον. Προστασία γίνεται δι' ἐπιμελοῦς συνδέσεως τῶν σιδηροτροχιῶν καὶ ἡλεκτρικῆς μονώσεως τῶν ἀγωγῶν.

Ἐπίσης παρασιτικά ρεύματα δημιουργοῦνται καὶ εἰς τὸν σιδηροῦν ὀπλισμὸν τῶν κτηρίων ἀπὸ ὠπλισμένον σκυρόδεμα (béton armé) καὶ ὀφείλονται εἰς τὴν ἡλεκτρικὴν ἐγκατάστασιν τοῦ κτηρίου.

7.6 Ἑρωτήσεις.

1. Τί καλεῖται διάβρωση;
2. Ἀναφέρατε τρόπους προστασίας ἐκ τῆς διαβρώσεως.

ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΡΜΙΑ

8.1 Γενικά.

Ἡ ἠλεκτροθερμία ἐξετάζει τὴν παραγωγὴν βιομηχανικῶν προϊόντων μὲ ἔμμεσον χρησιμοποίησιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Τοῦτο χρησιμεύει μόνον ὡς πηγὴ τῆς θερμότητος, ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται διὰ νὰ τελεσθῇ μία χημικὴ ἀντίδρασις.

Ἡ μετατροπὴ τοῦ ρεύματος εἰς θερμότητα γίνεται ἐντὸς καταλλήλου φούρνου ἢ καμίνου (φαινόμενον Joule). Εἶναι ὁ καλούμενος *ἠλεκτρικὸς φούρνος*. Τὸν πρῶτον πρακτικῶς χρησιμοποιήσιμον ἠλεκτρικὸν φούρνον κατασκεύασε τὸ ἔτος 1876 ὁ W. Siemens. Σχετικῶς δοκιμαί εἶχαν γίνεи πολὺ ἐνωρίτερον. Ἦδη τὸ 1800 ὁ Davy ἐχρησιμοποίησε τὸ τόξον ἄνθρακος, ἐνῶ τὸ 1839 ὁ Hare παρσκεύασε ἀσβέστιον, ἄνθρακασβέστιον καὶ γραφίτην τῇ βοήθειᾳ ἠλεκτρικοῦ φούρνου. Ἡ κατασκευὴ ἠλεκτρικῶν φούρνων δὲν ἦτο δυνατὸν νὰ πραγματοποιηθῇ ἐνωρίτερον λόγῳ μὴ ὑπάρξεως ἐπαρκoῦς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας. Τὸ πρόβλημα ἐλύθη μὲ τὴν κατασκευὴν τῆς δυναμοηλεκτρικῆς μηχανῆς.

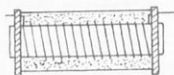
Ἡ θέρμανσις τοῦ φούρνου δι' ἠλεκτρικοῦ ρεύματος παρουσιάζει σαφεῖς πλεονεκτήματα ἐναντι τῆς ἀντιστοίχου διὰ καύσεως, διότι διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἔχομεν : α) Παραγωγὴν θερμότητος εἰς τὸ σημεῖον ἀκριβῶς ποὺ αὐτὴ ἀπαιτεῖται, β) εὐκολωτέραν ρύθμισιν θερμοκρασίας, γ) ἀπουσίαν προϊόντων καύσεως. Δι' αὐτὸ φούρνος μὲ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα χρησιμοποιεῖται ἐκεῖ, ὅπου ἀπαιτεῖται ὑψηλότερα θερμοκρασία, π.χ. παραγωγὴ ἄνθρακασβεστίου (CaC_2), ἄνθρακοπυριτίου (SiC), γραφίτου, καθὼς καὶ εἰς ὠρισμένας μεταλλουργίας. Ἐπίσης εἰς τὴν κατασκευὴν ἑμαγέ, εἰς τὴν δευτέραν ἔψησιν πορσελάνης μετὰ τὴν διακόσμησιν κ.λπ. Κατωτέρω περιγράφονται οἱ κυριώτεροι τύποι τῶν ἐν χρήσει ἠλεκτρικῶν φούρνων (καμίνων).

8.2 Τύποι ἠλεκτρικῶν καμίνων.

Αἱ χρησιμοποιούμεναι κάμινοι κατατάσσονται εἰς τρεῖς μεγάλας κατηγορίας :

- α) Καμίνοους δι' ἀντιστάσεως.
 β) Καμίνοους δι' ἡλεκτρικοῦ τόξου.
 γ) Ἐπαγωγικὰς καμίνοους.

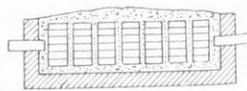
Εἰς τὸν Πίνακα 11 παρέχονται αἱ διάφοροι παραλλαγαὶ διὰ κάθε κατηγορίαν. Εἰς τὰ σχήματα 8·2 α, 8·2 β, 8·2 γ καὶ 8·2 δ, διακρίνονται διάφοροι τύποι καμίνων.



Μὲ ἐξωτερικὴν ἀντίστασιν



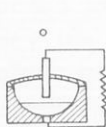
Μὲ ἐσωτερικὴν ἀντίστασιν



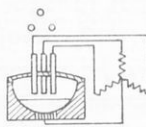
Τὸ φορτίον χρησιμεύει καὶ ὡς ἀντίστασις

Σχ. 8·2 α.

Κάμινοι δι' ἀντιστάσεως.



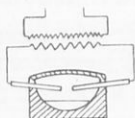
Μονοφασικὸς



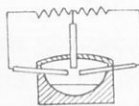
Τριφασικὸς

Σχ. 8·2 β.

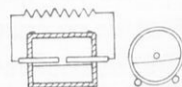
Κάμινοι ἀμέσου τόξου.



Μονοφασικὸς



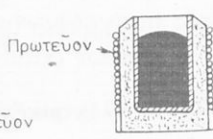
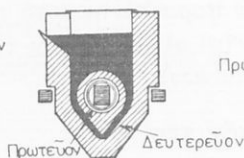
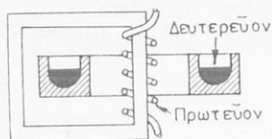
Διφασικὸς



Μονοφασικὸς ταλαντούμενος

Σχ. 8·2 γ.

Κάμινοι ἐμμέσου τόξου.



Σχ. 8·2 δ.

Κάμινοι ἐπαγωγικοί.

Π Ι Ν Α Ξ 11

Τύποι ηλεκτρικῶν καμίνων

I. Κάμινοι ἀντιστάσεως :

A. Ἡ πρὸς θέρμανσιν οὐσία χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντίστασις.

1. Στερεὰ σώματα (ὡς ἀντιστάσεις)
 - α) μεταλλικαὶ ράβδοι,
 - β) ἄνθραξ ἢ γραφίτης (κάμινοι διὰ παραγωγὴν ἡλεκτροδίων γραφίτου).
2. Ὑγρά (ὡς ἀντιστάσεις)
 - α) ὕδωρ (παραγωγὴ ἀτμοῦ)
 - β) τετηγμένοι ἠλεκτρολύται (παράγρ. 3·15).

B. Βοηθητικὰ στοιχεῖα ὡς ἀντιστάσεις.

1. Μεταλλικὰ σύρματα (κράματα χρωμονικελίνης ἢ μολυβδένιον ἢ πλάτινα)
2. Χυταὶ μεταλλικαὶ ἀντιστάσεις
3. Μὴ μεταλλικαὶ ἀντιστάσεις
 - α) ἀντιστάσεις ἀνθρακοπυριτίου (SiC)
 - β) ἀντιστάσεις ἄνθρακος.

II. Κάμινοι δι' ἠλεκτρικοῦ τόξου :

A. Ἀμέσου τόξου.

1. Μεταξὺ οὐσίας πρὸς θέρμανσιν καὶ ἠλεκτροδίου

B. Ἐμμέσου τόξου.

1. Μεταξὺ δύο ἢ περισσοτέρων ἠλεκτροδίων κειμένων ἀπέναντι
2. Μεταξὺ δύο ἢ περισσοτέρων ἠλεκτροδίων τοποθετημένων μεταξὺ των ὑπὸ γωνίαν.

III. Ἐπαγωγικοὶ κάμινοι :

A. Χαμηλῆς συχνότητος.

B. Ὑψηλῆς συχνότητος.

Εἰς τὸ σχῆμα 8·2 εἰς διακρίνεται μία ἐπαγωγικὴ κάμινος ἐν λειτουργίᾳ.



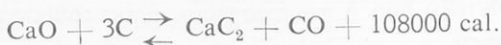
Σχ. 8·2 ε.

Ἐπαγωγικὴ κάμινος ἐν λειτουργίᾳ.

Θέρμανσιν ρεῦμα παράγεται ἐπαγωγικῶς. Κατωτέρω ἐξετάζονται τὰ κυριώτερα βιομηχανικὰ προϊόντα, ποὺ παράγονται διὰ θερμάνσεως μετ' ἡλεκτρικὸν ρεῦμα.

8·3 Παραγωγή ἀνθρακασβεστίου.

Τὸ ἀνθρακασβέστιον (CaC_2) παρασκευάζεται εἰς ἡλεκτρικὸν φούρνον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Πρόκειται δηλαδή δι' ἀντίδρασιν ἐνθόθερμον (ποὺ γίνεται ὑπὸ ἀπορρόφησιν θερμότητος). Ἡ θερμότης, ἡ ὁποία ἐκλύεται εἰς μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν, παρίσταται σύμφωνά μετ' τὴν σύμβασιν μετ' ὑποχρηστικῆς (—). Αὐτὸ διότι θεωρεῖται ὡς ἀπώλεια τοῦ συστήματος, τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ. Ἀντιθέτως ἡ ἀπορροφουμένη θερμότης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν θεωρεῖται κέρδος τοῦ συστήματος τῆς ἀντιδράσεως καὶ σημειώνεται μετ' (+), ὅπως εἰς τὸ παράδειγμα

του άνθρακασβεστίου. Η αντίδρασις είναι αμφίδρομος και εις χαμηλὰς θερμοκρασίας γίνεται πρὸς τὰ ἀριστερά, δηλαδή διασπᾶται τὸ άνθρακασβέστιον. Εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἡ ταχύτης, μὲ τὴν ὁποίαν διασπᾶται τὸ άνθρακασβέστιον, εἶναι μικροτέρα ἀπὸ τὴν ταχύτητα, κατὰ τὴν ὁποίαν σχηματίζεται, καὶ ἐπομένως τελικῶς τοῦτο παράγεται εἰς 1475°C.

Πρῶται ὕλαι.

Πρῶται ὕλαι διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ άνθρακασβεστίου, ὡς φαίνεται καὶ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως, εἶναι ἡ ἄσβεστος καὶ ὁ ἄνθραξ. Ἡ ἄσβεστος (ὀξειδίου άνσβεστίου) παράγεται διὰ πυρώσεως άνθρακικοῦ ἄσβεστίου εἰς ἄσβεστοκαμίους. Τὸ χρησιμοποιούμενον άνθρακικὸν ἄσβέστιον πρέπει νὰ περιέχῃ τουλάχιστον 97% CaCO_3 . Εἰς τὴν παραγομένην ἄσβεστον ἐκτὸς ἀπὸ άνθρακικὸν ἄσβέστιον ἐπιτρέπεται νὰ περιέχεται ὀξείδιον τοῦ μαγνησίου (MgO) μέχρις 1%. Ἡ παρουσία τοῦ MgO καθιστᾷ τὸ τελικὸν προϊόν παχύρρευστον καὶ δυσχεραίνει τὸ τελευταῖον στάδιον παραγωγῆς. Ὁμοίως τὸ ὀξείδιον τοῦ ἀργιλίου καθιστᾷ τὸ τελικὸν προϊόν παχύρρευστον, ἀλλ' εἰς μικρότερον βαθμόν. Ἡ παρουσία ὀξειδίου τοῦ πυριτίου ἀντιθέτως καθιστᾷ τὸ προϊόν εὐτηκτον καὶ οὕτω διευκολύνει τὴν ροὴν του ἐκ τοῦ φούρνου. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ὑπάρχει εἰς τὸ μίγμα περίσσεια (1,25%) ὀξειδίου τοῦ πυριτίου.

Εἶδη χρησιμοποιουμένου ἄνθρακος εἶναι : ὁ λιθάνθραξ, ὁ άνθρακίτης, τὸ κώκ λιθάνθρακος ἢ πετρελαίου καὶ ὁ ξυλάνθραξ. Ἡ τέφρα, ποὺ περιέχει ὁ χρησιμοποιούμενος ἄνθραξ, δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίνει τὸ 12%, εἰς πολλὰς δὲ περιπτώσεις τὸ 8%. Γενικῶς ὅσον ὀλιγότερον τέφρα περιέχει ὁ ἄνθραξ, τόσο καλυτέρας ποιότητος εἶναι τὸ παραγόμενον άνθρακασβέστιον. Εἰς τὴν ἀντίδρασιν λαμβάνει μέρος κατὰ ἓνα ποσοστὸν καὶ ὁ ἄνθραξ τῶν ἡλεκτροδίων.

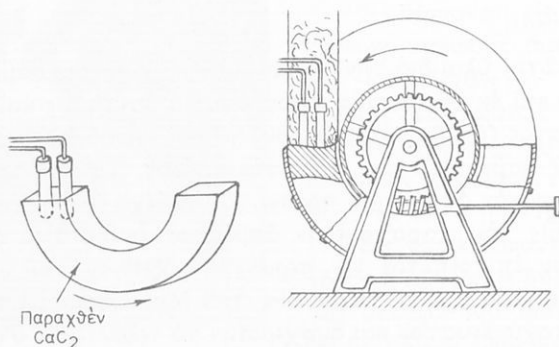
Τύποι χρησιμοποιουμένων φούρνων.

Κατ' ἀρχὰς ἐχρησιμοποιήθη φούρνος ἀσυνεχοῦς λειτουργίας ἀπὸ σιδηροῦν δοχεῖον ἐπενδεδυμένον μὲ ἄνθρακα.

Ἐντὸς αὐτοῦ ἀναρτᾶται τὸ ἓνα ἡλεκτρόδιον ἀπὸ ἄνθρακα, ποὺ ἀποτελεῖ τὸν ἓνα πόλον. Ὁ ἄλλος εἶναι ὀλόκληρον τὸ δο-

χεῖον. Τὸ δοχεῖον πληροῦται μὲ μίγμα ἀσβέστου καὶ ἄνθρακος, διοχετεύεται ρεῦμα καὶ γίνεται ἡ ἀντίδρασις. Μετὰ τὸ πέρασ αὐτῆς ἀπομακρύνεται τὸ ἀπὸ ἄνθρακα ἠλεκτρόδιον, ἐνῶ τὸ μίγμα ἀφοῦ ἀφεθῇ πρὸς ψῦξιν, ἐξάγεται ὡς στερεὸν προϊόν ἀπὸ τὸ δοχεῖον.

Εἰς τὸ σχῆμα 8·3α διακρίνεται τύπος φούρνου συνεχοῦς παραγωγῆς ἀνθρακασβεστίου, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀπὸ βρα-



Σχ. 8·3α.

Φοῦρνος συνεχοῦς παραγωγῆς ἀνθρακασβεστίου.

δέως περιστρεφόμενον τύμπανον. Ἀπὸ τὸ ἓνα ἄκρον τοῦ τυμπάνου, ὅπου ὑπάρχουν καὶ τὰ ἠλεκτρόδια, γίνεται ἡ τροφοδοσία εἰς πρώτας ὕλας, ἀπὸ δὲ τὸ ἄλλο ἄκρον ἐξέρχεται τὸ προϊόν ψυχόμενον εἰς χελώνας. Σήμερον διὰ παρασκευὴν μεγάλων ποσοτήτων χρησιμοποιοῦνται φοῦρνοι συνεχοῦς παραγωγῆς τετηγμένου ἀνθρακασβεστίου, τὸ ὁποῖον διὰ καταλλήλου ὁπῆς ἐκρέει ἐκτὸς τοῦ φούρνου καὶ παραλαμβάνεται συνεχῶς ἐντὸς δοχείων πρὸς ψῦξιν.

Εἰς τὸ σχῆμα 8·3β φαίνεται τομὴ ἐνὸς φούρνου αὐτοῦ τοῦ εἶδους.

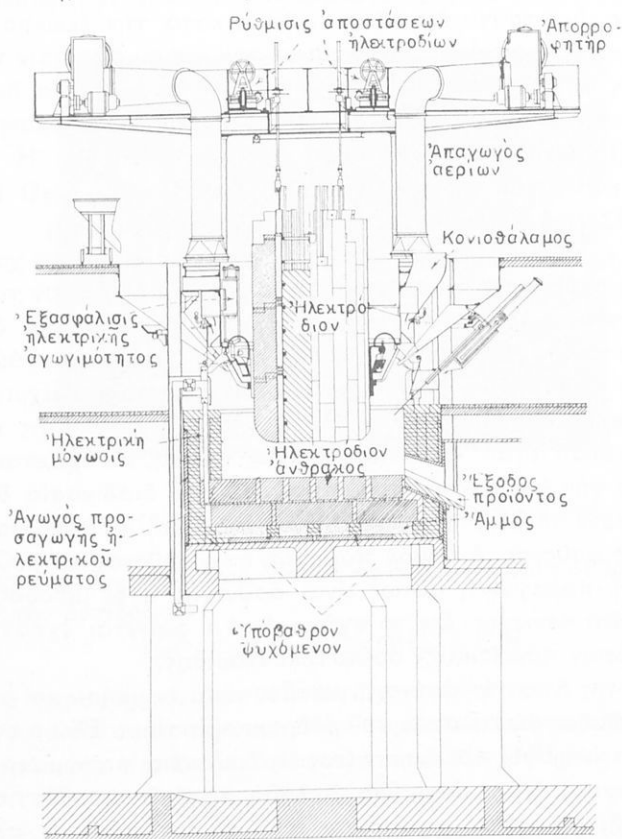
Ὁ φοῦρνος τροφοδοτεῖται συνεχῶς ἀνὰ 5 ἕως 10 λεπτά.

Διὰ τὴν παρασκευὴν ἐνὸς τόννου ἀνθρακασβεστίου περιεκτικότητος 85%, ἀπαιτοῦνται περὶ τὰ 980 kg ἀσβέστου (ὄξειδίου ἀσβεστίου), 650 kg κώκ, 50 kg ἠλεκτροδίων καὶ 3300 kWh. Ἡ σύστασις τοῦ τελικοῦ προϊόντος εἶναι:

85% ἀνθρακασβέστιον, ἄσβεστος (ὄξείδιον ἀσβεστίου) 8,2%,

άνθραξ 2,1 %/ο, όξειδιον μαγνησίου 0,5 %/ο, θείον 0,3 %/ο, όξειδιον πυριτίου 3,2 %/ο, όξειδιον άλουμινίου και όξειδιον σιδήρου 0,2 %/ο.

Τό άνθρακασβέστιον χρησιμοποιεΐται εις τήν βιομηχανίαν παρασκευής άκετυλενίου (άσετυλίνης), είναι δηλαδή πρώτη ύλη



Σχ. 8 · 3 β.

Τομή καμίνου μεγάλης χωρητικότητας διά συνεχή παραγωγήν άνθρακασβεστίου.

διά πλείστας συνθετικές χημικές βιομηχανίας (συνθετικόν καουτσούκ, πλαστικά και άλλα προϊόντα).

8.4 Παραγωγή κυαναμίδης τοῦ άσβεστίου.

Ή κυαναμίδη τοῦ άσβεστίου (CaCN_2) παρασκευάζεται δι'

ἐπιδράσεως ἄζωτου ἐπὶ ἀνθρακασβεστίου εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



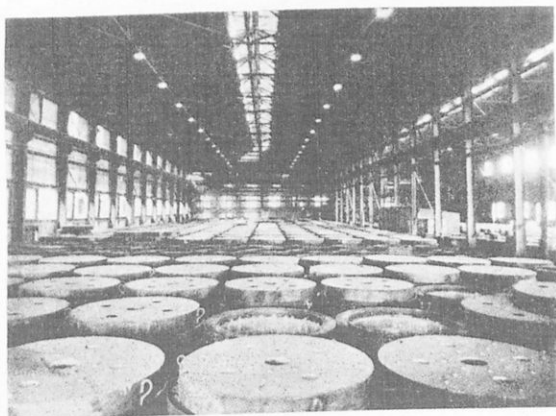
Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθερμος, δηλαδή κατ' αὐτὴν ἐκλύεται θερμότης. Διὰ τοῦτο θερμαίνομε μόνον κατὰ τὴν ἐκκίνησιν τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία συνεχίζεται μὲ τὴν χρησιμοποίησιν τῆς ἐκλυομένης θερμότητος. Ἡ καταλληλοτέρα θερμοκρασία διὰ τὴν ἀντίδρασιν εἶναι 1000°C , ἐνῶ εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας (1300°C) διασπᾶται ἡ κυαναμίδη πρὸς CaC_2 καὶ N_2 . Ἡ παραγόμενη κυαναμίδη περιέχει 70 — 80 % CaCN_2 18 % CaO (ἄσβεστον), 12 % ἄνθρακα καὶ διαφόρους ἄλλας προσμείξεις.

Ἡ κυαναμίδη παρασκευάζεται ἐντὸς δοχείου ἀπὸ χάλυβα, ὅπου τοποθετεῖται τὸ ἀνθρακασβέστιον. Εἰς τὸ κέντρον τοῦ δοχείου ὑπάρχει ἤλεκτρόδιον ἀπὸ ἄνθρακα. Ἀπὸ ὁπίας, αἱ ὁποῖαι εὑρίσκονται εἰς τὰς πλευρὰς τοῦ δοχείου, διοχετεύεται τὸ ἄζωτον. Διὰ τοῦ ἤλεκτροδίου διοχετεύεται ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, μέχρις ὅτου ἡ θερμοκρασία φθάσῃ 1000°C . Τότε ἀρχίζει ἡ ἀντίδρασις καὶ τὸ ρεῦμα διακόπτεται. Ἡ ἀντίδρασις, ὡς ἐλέχθη, συνεχίζεται μόνη τῆς ἀπὸ τὴν ἐκλυομένην θερμότητα. Ἡ ὅλη διαδικασία διαρκεῖ 24 h, ὅποτε τὸ μῖγμα ἀφήνεται πρὸς ψύξιν καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐκκενοῦται ὁ φοῦρνος. Διὰ νέαν παραγωγὴν ὁ φοῦρνος πληροῦται ἐκ νέου. Ἡ παραγωγὴ οὕτως εἶναι ἀσυνεχὴς ἡ δὲ μέθοδος αὕτη ὀνομάζεται ἀσυνεχῆς. Εἰς τὸ σχῆμα 8.4 α φαίνεται ἐγκατάστασις φούρνων παρασκευῆς ἄσβεστοκυαναμίδης.

Ἐκτὸς ἀπὸ τὴν ἀσυνεχῆ μέθοδον εἶναι ἐν χρήσει καὶ μία συνεχῆς μέθοδος ἄζωτώσεως τοῦ ἀνθρακασβεστίου. Ἐδῶ ὁ φοῦρνος εἶναι κατακόρυφος καὶ διηρημένος εἰς ὀριζόντια πατώματα (μορφῆς πύργου). Ἡ πρώτη ὕλη, δηλαδή τὸ ἀνθρακασβέστιον, διὰ μηχανικῆς διατάξεως κατέρχεται ἀπὸ τὸ ἕνα πᾶτωμα πρὸς τὸ ἄλλο, ἐνῶ τὸ ἄζωτον διοχετεύεται ἀπὸ τὴν βάσιν τοῦ πύργου. Εἰς τὸ ἀνώτερον σημεῖον τοῦ φούρνου σχηματίζεται ἠλεκτρικὸν τόξον, ποῦ παρέχει τὴν ἀπαιτουμένην θερμότητα διὰ τὴν ἑναρξιν τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ θερμοκρασία κατὰ τὴν ἀντίδρασιν διατηρεῖται εἰς τοὺς 950°C . Ἡ κυαναμίδη κατὰ τὴν μέθοδον αὕτην παράγεται εἰς τεμάχια διαμέτρου περίπου 18 cm. Ἀκολουθεῖ θραῦσις καὶ κονιορτοποίησις τῶν τεμαχίων. Τὸ ἴδιον γίνεται καὶ εἰς τὴν

συνεχῆ μέθοδον, ὅπου ἡ κυαναμίδη παράγεται εἰς μεγαλύτερα τεμάχια.

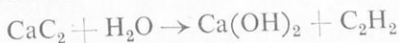
Ἐπειδὴ τὸ προϊόν περιέχει ἀνθρακασβέστιον, ποὺ δὲν ἔχει ἀντιδράσει (CaC_2), καθὼς καὶ ἄσβεστον (CaO), τὸ κατεργαζόμεθα



Σχ. 8.4 α.

Ἐγκατάστασις φούρνων παραγωγῆς ἄσβεστοκυαναμίδης.

μὲ περίπου 6—7% ὕδωρ, ὅποτε τὸ ἀνθρακασβέστιον διασπᾶται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



καὶ τὸ παραγόμενον ἀκετυλένιον ἀπομακρύνεται.

Ἀπὸ τὴν ἄσβεστοκυαναμίδην παρασκευάζονται πλεῖστα ὅσα χρησιμώτατα προϊόντα, ὅπως π.χ. ἄμμωνία (NH_3):



Σήμερον ἡ παραγωγή ἄμμωνίας γίνεται δι' ἀπ' εὐθείας ἀντιδράσεως ἀζώτου καὶ ὕδρογόνου καταλυτικῶς. Ἐπίσης παρασκευάζονται οὐρία, κυανιοῦχα ἅλατα, λιπάσματα, ἐντομοκτόνα. Πολλὰ παράγωγα αὐτοῦ τοῦ εἶδους εἶναι πρῶται ὕλαι διὰ συνθετικὰ προϊόντα, ὡς π.χ. ρητῖναι, πλαστικά, κ.λπ. Ἡ ἄσβεστοκυαναμίδη χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς λίπασμα ὅχι ὅμως εἰς ἄσβεστοῦχα ἐδάφη, διότι παράγεται πολὺ ἀνθρακικὸν ἄσβεστιον κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ λιπάσματος (ἐπίδρασις ὕδατος).

8.5 Παρασκευή άνθρακοπυριτίου (SiC) και άλλων προϊόντων.

Το άνθρακοπυρίτιον (SiC) είναι γνωστότερον με την έμπορικήν του ονομασίαν (Carborundum). Παράγεται ταυτοχρόνως με άλλα προϊόντα κατά την αναγωγήν οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) υπό άνθρακος εις πολὺ ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Ἡ ὀλική ἀντίδρασις εἶναι :



Ἡ θέρμανσις γίνεται εἰς φούρνους με ἀντιστάσεις, αἱ δὲ πρῶται ὕλαι εἶναι : χαλαζιακὴ ἄμμος, ἡ ὁποία περιέχει ἄνω τοῦ 98 % διοξειδίου τοῦ πυριτίου, καὶ ἄνθραξ χαμηλῆς περιεκτικότητος εἰς θεῖον καὶ τέφραν. Καταλληλοτέρα μορφή ἄνθρακος εἶναι ὁ ἀνθρακίτης, τὸ κῶκ καὶ τὸ κῶκ πετρελαίου. Τὸ θεῖον ἀποφεύγεται, διότι παράγεται διοξειδίου τοῦ θείου, τὸ ὁποῖον εἶναι διαβρωτικὸν διὰ τοὺς φούρνους, ἐνῶ, ἐὰν ἡ τέφρα περιέχῃ ὀξείδια σιδήρου καὶ ἄλουμινίου, ἐπέρχεται διάσπασις τοῦ παραγομένου SiC.

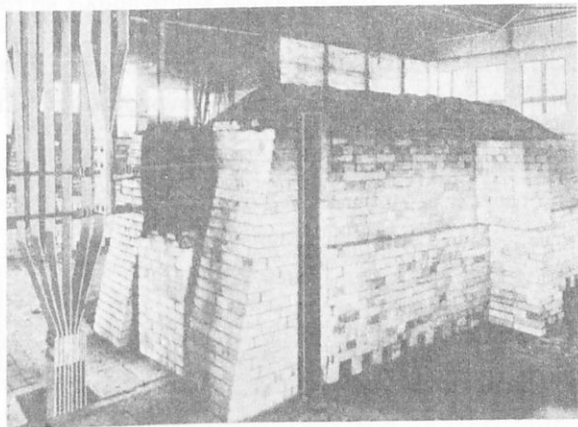
Μία τυπικὴ σύστασις ἀρχικῆς φορτώσεως τοῦ φούρνου εἶναι : χαλαζιακὴ ἄμμος 544 kg, κῶκ 351 kg, πριονίδια 70 kg (διὰ νὰ αὐξάνεται τὸ πορῶδες τοῦ μίγματος καὶ νὰ διευκολύνεται ἡ ἔξοδος τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος) καὶ ἄλας 35 kg. Τὸ ἄλας τίθεται διὰ τὴν μετατροπὴν τῶν ἀνεπιθυμητῶν ὀξειδίων τῶν μετάλλων (σιδήρου καὶ ἄλουμινίου) εἰς χλωριούχα ἅλατα, τὰ ὁποῖα εἰς τὴν θερμοκρασίαν, ὅπου τελεῖται ἡ ἀντίδρασις (περὶ τοὺς 2000°C) εἶναι πτητικὰ καὶ ἀπομακρύνονται.

Εἰς τὸ σχῆμα 8.5 α διακρίνονται φούρνοι παραγωγῆς SiC ἔτοιμοι πρὸς λειτουργίαν.

Ἡ κατανάλωσις ἐνεργείας ἀνέρχεται εἰς περίπου 8 kWh ἀνὰ χιλιόγραμμα παραγομένου προϊόντος.

Τὸ παραγόμενον προϊόν κατεργάζεται με ζέον θεικὸν ὀξύ καὶ ἐν συνεχείᾳ με καυστικὴν σόδαν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ γραφίτου, πυριτίου, σιδήρου ἄλουμινίου καὶ τοῦ πυριτιοσιδήρου. Ἐν συνεχείᾳ ταξινομεῖται διὰ κοσκίνισεως εἰς κλάσματα κόκκων διαφόρων μεγεθῶν καὶ πωλεῖται ἢ ὡς κόνις ἢ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν λειαντικῶν μέσων, π.χ. τροχῶν λειάνσεως, σμυριδοχάρτων, σμυριδοπάνων (ἀντὶ τῆς σμύριδος, ἡ ὁποία ἐχρησιμοποιεῖτο παλαιότερον), διότι λόγω τῆς σκληρότητός του ἔχει ἀρίστας λειαντικὰς ἰκανότητας.

Επίσης χρησιμοποιείται διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν θερμαντικῶν στοιχείων ἡλεκτρικῶν φούρνων, ἀφοῦ προηγουμένως ὑποστῇ θερμικὴν κατεργασίαν, ὅποτε τὸ προϊόν ἀνακρυσταλλοῦται καὶ δίδει ὕλικὸν μὲ ἀρίστας ιδιότητας διὰ τὴν χρησιμοποίησιν



Σχ. 8 · 5 α.

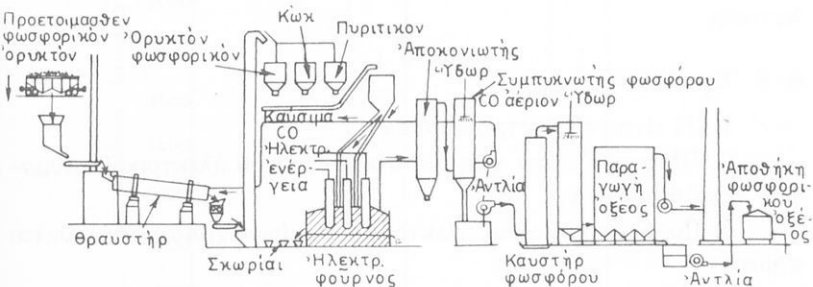
Φούρνοι παραγωγῆς άνθρακοπυριτίου ἔτοιμοι πρὸς λειτουργίαν.

του εἰς ἡλεκτρικοὺς φούρνους ἀντιστάσεων ὡς ἀντίστασις μὲ τὴν ἐμπορικὴν ὀνομασίαν Silit. Κατὰ παρόμοιον τρόπον μὲ τὸ άνθρακοπυρίτιον παράγεται τὸ άνθρακοβόριον (B_4C) εἰς θερμοκρασίας $2500 - 2600^\circ C$ μὲ πρώτας ὕλας άνυδρον ὀξειδίου τοῦ βορίου καὶ κώκ ὑψηλῆς καθαρότητος. Τὸ παραγόμενον άνθρακοβόριον ἔχει μεγαλυτέραν σκληρότητα ἀπὸ ὅ,τι τὸ άνθρακοπυρίτιον καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς λειαντικόν, προσέτι χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὥρολογιοποίησιν, ἀντὶ τῶν ρουβινίων.

Τέλος ὑπάρχει ἡ δυνατότης παραγωγῆς καὶ ἄλλων προϊόντων ὑπὸ μορφήν τηγμάτων. Οὕτω τετηγμένη ἀλούμινα, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται καὶ αὕτη ὡς λειαντικόν ἀντὶ τοῦ φυσικοῦ κορουνδίου μὲ βελτιωμένας ιδιότητας, τετηγμένος χαλαζίας, μίγμα ὀξειδίου ἀργιλίου - ὀξειδίου πυριτίου διὰ κατασκευὴν πυριμάχων τούβλων, καὶ τέλος ἀναφέρεται καὶ ἡ παραγωγή γραφίτου ἀπὸ άνθρακα, ἡ ὁποία τελεῖται εἰς ἡλεκτρικὰ καμίνοους.

ται πρὸς πεντοξείδιον τοῦ φωσφόρου (P_2O_5) καὶ τὸ μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος πρὸς διοξείδιον. Ἐν συνεχείᾳ εἰς ἄλλον χῶρον διὰ καταιωνισμού ὕδατος παρασκευάζεται φωσφορικὸν ὀξύ ἐπιθυμητῆς πυκνότητος. Ἡ ὅλη διάταξις παρασκευῆς φωσφορικοῦ ὀξέος παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 8·6 β.

Μία πλήρης φόρτωσις τοῦ φούρνου περιέχει :	
Φωσφορικὸν ὀρυκτὸν ($35,6\% P_2O_5$)	1800 kg
Πυριτικὸν ὀξύ	580 kg
Κῶκ	340 kg
Ἐνέργεια ἀνὰ τόννον φωσφορικοῦ ὀξέος 85%	3460 kWh
ἢ ἀνὰ κιλὸν παραγομένου P_2O_5 .	5 kWh



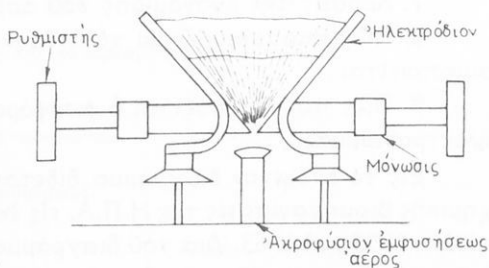
Σχ. 8·6 β.

Διάταξις παραγωγῆς φωσφορικοῦ ὀξέος.

8·7 Παραγωγή νιτρικού ὀξέος.

Πρὸς παραγωγήν νιτρικοῦ ὀξέος ἐχρησιμοποιεῖτο παλαιότερον τὸ ἠλεκτρικὸν τόξον διὰ τὴν δέσμευσιν τοῦ ἀζώτου τῆς ἀτμοσφαίρας πρὸς ὀξειδίᾳ τοῦ ἀζώτου.

Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν διοχετεύεται ρεῖμα ἀέρος ἐντὸς καταλλήλως διαμορφωμένου ἠλεκτρικοῦ τόξου (σχ. 8·7 α), ὅποτε εἰς τὴν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν τοῦ τόξου $1000^{\circ}C$ παράγεται $2-3\% NO$. Τὸ μί-



Σχ. 8·7 α.

ἠλεκτρικὸν τόξον παραγωγῆς νιτρικοῦ ὀξέος.

γμα πρέπει νὰ ψυχθῇ ταχέως διὰ νὰ μὴ διασπασθῇ καὶ τῇ ἐπιδράσει ὀξυγόνου δίδει περαιτέρω NO_2 . Τοῦτο διὰ καταιωνισμοῦ ὕδατος δίδει νιτρικὸν ὀξὺ καὶ NO , τὸ ὁποῖον ἀνακυκλοῦται.

Κατὰ τὴν μέθοδον παραγωγῆς νιτρικοῦ ὀξέος δι' ἡλεκτρικοῦ τόξου καταναλίσκεται τεραστία ποσότης ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας (67.000 kWh ἀνὰ τόννον δεσμευομένου ἄζωτου).

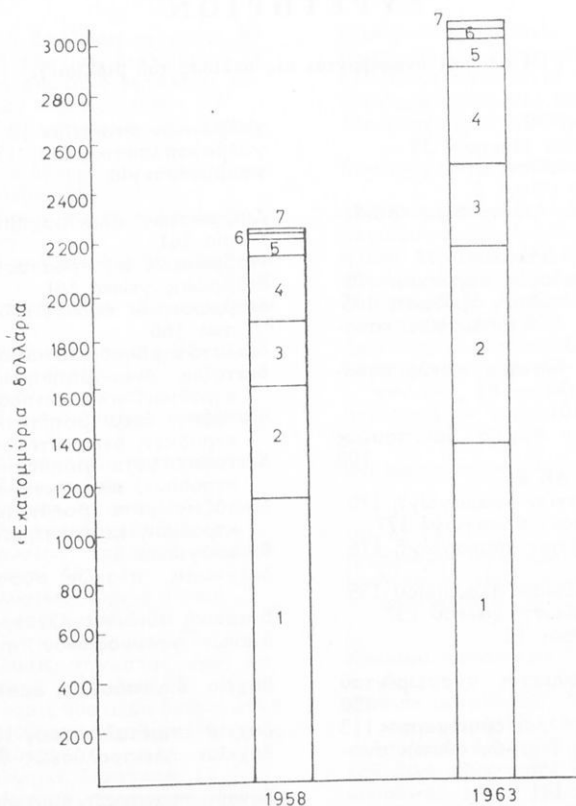
Ἡ μέθοδος δι' ἡλεκτρικοῦ τόξου ἐφαρμόζεται σήμερον εἰς Νορβηγίαν κυρίως, ὅπου ὑπάρχει εὐθηνὴ ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια. Γενικῶς τὸ νιτρικὸν ὀξὺ παράγεται ἤδη μὲ χημικὰς καταλυτικὰς μεθόδους, δηλαδὴ διὰ καύσεως ἀμμωνίας, ἡ ὁποία παράγεται συνθετικῶς δι' ἀπ' εὐθείας ἐνώσεως ἄζωτου καὶ ὕδρογόνου καταλυτικῶς.

8·8 Ἑρωτήσεις.

1. Τί εἶναι « ἡλεκτροθερμία »;
2. Πλεονεκτήματα χρησιμοποίησεως τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος πρὸς θέρμανσιν.
3. Ποῖαι κατηγορίαι ἡλεκτρικῶν καμίνων χρησιμοποιοῦνται σήμερον;
4. Ἀναφέρατε συντόμως πῶς παρασκευάζεται τὸ ἀνθρακασβέστιον.
5. Ποῖος τύπος καμίνου χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ἀνθρακασβεστίου καὶ ποῖαι αἱ χρήσεις αὐτοῦ;
6. Πῶς παρασκευάζεται ἡ κυαναμίδη τοῦ ἀσβεστίου (συντόμως);
7. Χρήσεις τῆς κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου.
8. Πῶς παρασκευάζεται τὸ ἀνθρακοπυρίτιον καὶ ποῦ χρησιμοποιεῖται;
9. Πῶς παρασκευάζεται ὁ φωσφόρος καὶ τὸ φωσφορικὸν ὀξὺ ἡλεκτροθερμικῶς;

Εἰς τὸ ἐπόμενον διάγραμμα δίδεται ἡ σύνθεσις τῆς ἡλεκτροχημικῆς βιομηχανίας εἰς τὰς Η.Π.Α. εἰς ἑκατομμύρια δολλάρια διὰ τὰ ἔτη 1958 καὶ 1963. Διὰ τοῦ διαγράμματος διαπιστοῦται ἡ αὔξησις τῆς βιομηχανίας τὰ πέντε ἔτη μεταξὺ 1958 — 1963, ὡς ἐπίσης καὶ ἡ κατανομή κατὰ σειρὰν σπουδαιότητος. Οὕτως ἔχομεν:

Σύνθεσις τῆς ἡλεκτροχημικῆς βιομηχανίας
τῶν Η.Π.Α εἰς ἑκατ. δολλάρια



1. Ἡλεκτρολυτικὴ παραγωγή καὶ καθαρισμὸς μετάλλων.
2. Ἐπιμεταλλώσεις.
3. Ἡλεκτροχημικὴ σύνθεσις.
4. Συσσωρευταί, στοιχεῖα καὶ πυκνωταί.
5. Πρόληψις διαβρώσεως.
6. Διατάξεις μετρήσεως καὶ ρυθμίσεως.
7. Κατεργασία ὕδατος.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

(Οἱ ἀριθμοὶ ἀναφέρονται εἰς σελίδας τοῦ βιβλίου).

- Ἀγωγιμότης 30
 ἀγωγιμότητος μέτρησις 33
 ἄγωγοι 1ου εἴδους 2
 ἄγωγοι 2ου εἴδους 2
 ἄγωγῶν καὶ ἠλεκτροδίων σύνδε-
 σις 10
 ἀλούμινας ἠλεκτρόλυσις 77
 ἀλούμινας καθαρᾶς παρασκευὴ 75
 ἀλουμινίου ἀνοδικὴ ὀξειδωσις 135
 ἀλουμινίου ἠλεκτρολυτικὸς καθα-
 ρισμὸς 83
 ἀλουμινίου ἠλεκτρολυτικὸς καθα-
 ρισμὸς κελλίου 84
 ἀμάλγαμα 101
 ἀμαλγάματος δοχεῖα διασπάσεως
 103
 ἄμπερῶριον Ah 41
 ἀνθρακασβέστιον - παραγωγὴ 170
 ἀνθρακαβόριον - παραγωγὴ 177
 ἀνθρακοπυρίτιον - παραγωγὴ 176
 ἀνιὸν 11
 ἀνοδικὴ ὀξειδωσις ἀλουμινίου 135
 ἀνοδικὴ ὀξειδωσις χαλκοῦ 137
 ἀνοδικὸς χώρος 12
 ἄνοδος 12
 ἀπόδοσις ρεύματος συσσωρευτοῦ
 152
 ἀπόθεσις μετάλλου ὁμοιόμορφος 113
 ἀποκόλλησις ἐνεργῶν οὐσιῶν συσ-
 σωρευτοῦ 156
 ἀπολίπανσις 141
 ἀργιλίου (ἀλουρινίου) παραγωγὴ
 δι' ἠλεκτρολύσεως 75
 ἀργύρου ἠλεκτρολυτικὸς καθαρι-
 σμὸς 59
 ἀριθμοὶ μεταφορᾶς 28
 ἀσβέστιον, παραγωγὴ 86
 Βαρὲος ὕδατος ἠλεκτρολυτικὴ πα-
 ραγωγὴ 96
 βαττόμετρον 52
 βηρύλλιον, παραγωγὴ 85
 Γαλβανικὰ στοιχεῖα ὑπὸ ἐξέλιξιν 150
 γαλβανικὸν στοιχεῖον 13, 17, 144
 γαλβανοπλαστικὴ 111, 137
 γαλβανοστεγία 111
 Διαβρώσεως ἠλεκτροχημικὴ θεω-
 ρία 161
 διαβρώσεως ἐκ, προστασία 164
 διάβρωσις γενικὰ 161
 διάβρωσις ἐκ παρασιτικῶν ρευμά-
 των 166
 διαλυτότης δυσδιαλύτων ἀλάτων 35
 διατάξεις ἄνευ βοηθητικῶν ἡλε-
 κτροδίων, πλεονεκτήματα 9
 διατάξεις ἄνευ βοηθητικῶν ἡλε-
 κτροδίων, μειονεκτήματα 10
 διατάξεις μετὰ βοηθητικῶν ἡλε-
 κτροδίων, πλεονεκτήματα 10
 διατάξεις μετὰ βοηθητικῶν ἡλε-
 κτροδίων, μειονεκτήματα 10
 διαφράγματα 5
 διαγνώσις πλακῶν συσσωρευτοῦ
 156
 διπολικὴ σύνδεσις ἠλεκτροδίων 58
 δίσκων γραμμοφώνου παραγωγὴ
 139
 δοχεῖα διασπάσεως ἀμαλγάματος
 103
 δοχεῖα ἐπιμεταλλώσεως 114
 δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως ἀλούμινας
 80
 δυναμικὰ κανονικῶν ἡμιστοιχείων 21
 δυναμικὸν ἡμιστοιχεῖον 12
 Εἰδῶν ἐξ ἐλαστικοῦ, παραγωγὴ 140
 ἐκτύπων παραγωγὴ 137
 ἐπαργύρωσις 129
 ἐπικαδμίσωσις 120
 ἐπιλευκοχρῦσῶσις 130
 ἐπιμεταλλώσεις γενικὰ 111
 ἐπιμεταλλώσεις λοιπαὶ 131
 ἐπινικέλωσις 126
 ἐπιχάλκωσις 17, 121
 ἐπιχρῦσῶσις 130
 ἐπιχρωμίσωσις 124 *
 ἐπιψευδαργύρωσις 119

ἐφαρμογαί τῆς ἠλεκτρολύσεως εἰς
τὴν κατεργασίαν μετάλλων γε-
νικά 111

Ἡλεκτρικὴ ἀπόδοσις ρεύματος 43
ἠλεκτρικὴ φόρτισις διαλύματος 13
ἠλεκτρικὴ φόρτισις μετάλλου 13
ἠλεκτρικῶν καμίνων τύποι 167
ἠλεκτρόδια γραφίτου καὶ ἄνθρα-
κος 6

ἠλεκτρόδια ὕδρογόνου, κυνιδρόνης,
ἀντιμονίου 25

ἠλεκτροδιακὴ σειρά τῶν ἀμετάλ-
λων 16

ἠλεκτροδιακὴ σειρά τῶν μετάλλων
15

ἠλεκτροδιακὴ σειρά τῶν στοιχείων
14

ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις 13

ἠλεκτρόδιον ἀερίου 13

ἠλεκτρόδιον ὑάλου 25

ἠλεκτροδίων διάταξις, στερέωσις,
συνδεσμολογία 8

ἠλεκτροδίων ὕλικὸν κατασκευῆς 5

ἠλεκτροδίων σχῆμα 7

ἠλεκτροθερμία, γενικά 167

ἠλεκτρολύσεως δοχεῖα 3

ἠλεκτρολύσεως ἐργαστηριακαὶ ἐ-
φαρμογαί 48

ἠλεκτρολύσεως πορεία γενικά 11

ἠλεκτρόλυσις, γενικά 3

ἠλεκτρόλυσις ἀλούμινας 77

ἠλεκτρόλυσις τήγματος πρὸς πα-
ραγωγὴν μετάλλων 73

ἠλεκτρόλυσις ὕδατικῶν διαλυμάτων
χλωριούχων ἀλκαλίων 97

ἠλεκτρολύται 2

ἠλεκτρολυτικὴ διάστασις 11

ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ ἀερίων
καὶ βιομηχανικῶν προϊόντων 94

ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ κόνεως
χαλκοῦ 72

ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ μεταλ-
λικῶν κόνεων 70

ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἀργύ-
ρου 59

ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς ἀλου-
μινίου 83

ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μετάλ-
λων 55 - 63

ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς μολύ-
βδου καὶ ἐτέρων μετάλλων 63

ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς νικε-
λίου 62

ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χαλκοῦ
56

ἠλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς χρυσοῦ
60

ἠλεκτρολυτικὸς σύνδεσμος 18

ἠλεκτρολύτου ἀνάδενσις 5

ἠλεκτρομεταλλουργία 55

ἠλεκτροχημείας σκοπὸς 1

ἠλεκτροχημικαὶ μέθοδοι ἀναλύσεως
52

ἠλεκτροχημικὴ ἀπόδοσις ρεύματος
43

ἠλεκτροχημικὸν δυναμικὸν 12

ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον 42

ἡλιακὰ στοιχεῖα 150

ἡμιστοιχεῖον 12

ἡμιστοιχεῖον ἀργύρου - χλωριού-
χου ἀργύρου 21

ἡμιστοιχεῖον καλομέλανος 21

ἡμιστοιχεῖον χαλκοῦ - θειικοῦ χαλ-
κοῦ 22

ἡμιστοιχείου δυναμικὸν 12

Θειίκωσις συσσωρευτῶν μολύβδου
155

Ίόντα 11

ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης 32

ἰσοδύναμος εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν
ἀγωγιμότης 32

Καδμίου παραγωγὴ δι' ἠλεκτρολύ-
σεως 67

κόνεων μεταλλικῶν ἠλεκτρολυτικὴ
παραγωγὴ 70

καθαρισμὸς ἠλεκτρολυτικὸς 141

καθοδικὴ προοτασία 165

καθοδικὸς χῶρος 12

κάθοδος 12

καθόδου καθαρισμὸς δι' ἐπιμετάλ-
λωσιν 111

κάμινοι ἠλεκτρικοὶ δι' ἀντιστάσεως
169, 170

κάμινοι ἐπαγωγικοὶ 169, 170

κάμινοι δι' ἠλεκτρικοῦ τόξου 169,
170

κανονικὰ ἡμιστοιχεῖα 20

κανονικὰ στοιχεῖα 146

κανονικὸν δυναμικὸν 14

κατιόν 11

καυστικοῦ νατρίου (καυστικῆς σό-
δας) ἠλεκτρολυτικὴ παραγωγὴ
98

καυστικοῦ νατρίου στερεοῦ παρα-
γωγή 103

κελλία μετὰ διαφράγματος πρὸς
παραγωγὴν καυστικοῦ νατρίου
100

κελλία ὑδραργύρου πρὸς παραγω-
γὴν καυστικοῦ νατρίου 101
κουλόμετρα 48

κουλόμετρον ἀργύρου 50

κουλόμετρον ὑδραργύρου 51

κουλόμετρον χαλκοῦ 49

κουλόμπ (coulomb) 41

κραμάτων παραγωγή διὰ συναπο-
θέσεως 123

κυαναμίδης τοῦ ἄσβεστίου παρα-
γωγή 173

Λειτουργία δοχείου ἠλεκτρολύσεως
ἀλούμινας 80

λείανσις μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν ἡ-
λεκτρολυτικῶς 141

Μαγνήσιον, παραγωγή 87

μέθοδος Eloxal 135

μέθοδος Poggendorf μετρήσεως τά-
σεως στοιχείου 23

μεταλλικῶν κόνεων ἠλεκτρολυτικὴ
παραγωγή 70

μεταλλικῶν ἐπιθεμάτων ιδιότητες
116

μετάλλων δι' ἠλεκτρολύσεως τή-
γματος παραγωγή 92

μετάλλων παραγωγή δι' ἠλεκτρο-
λύσεως 64

μέτρησις ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ
48

μὴ μεταλλικῶν ἀντικειμένων προε-
τοιμασία δι' ἐπιμετάλλωσιν 112

μολύβδου ἠλεκτρολυτικός καθαρι-
σμός 63

μονὰς ποσοῦ ρεύματος 41

μοριακὴ ἀγωγιμότης 32

Νάτριον, παραγωγή 89

νικελίου ἠλεκτρολυτικός καθαρι-
σμός 62

νικελίου συσσωρευτῆς 157

νιτρικοῦ ὀξέος παραγωγή 179

νόμοι τοῦ Faraday 40

Ξηρὰ στοιχεῖα 148

Ὁξυγόνου ἠλεκτρολυτικὴ παρα-
γωγή 94

ὄργανα μετρήσεως τοῦ ποσοῦ τοῦ
ρεύματος 52

Παθητικότης 36

πῆξις ἠλεκτρολύτου συσσωρευτοῦ
156

παραγωγή μετάλλων δι' ἠλεκτρο-
λύσεως τήγματος 73

πλεονεκτήματα διατάξεων ἄνευ βο-
ηθητικῶν ἠλεκτροδίων 9

πλεονεκτήματα διατάξεων μετὰ
βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων 9

πολαρογράφημα 52

πολαρογράφοι 52

πόλωσις 37

ποσοτικοὶ νόμοι τῆς ἠλεκτρολύ-
σεως 40

προσδιορισμός ἀρνητικοῦ πόλου
πηγῆς 99

προστασία δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως
134

πυκνότης ρεύματος 40

PH 25

PH μέτρον (πεχάμετρον) 26

Σκεδαστικὴ ἱκανότης 114

στοιχεῖα Weston καὶ Clark 146

στοιχεῖον 13

στοιχεῖον Leakproof 148

στοιχεῖον ψευδαργύρου χαλκοῦ 18

σύγκρισις μεθόδων παραγωγῆς
καυστικοῦ νατρίου 104

σύνδεσις ἠλεκτροδίων καὶ ἀγωγῶν
10

συσσωρευταὶ γενικὰ 151

συσσωρευτῆς μολύβδου 152

συσσωρευτῆς νικελίου 157

συσσωρευτοῦ μολύβδου βλάβαι 155

συσσωρευτοῦ φόρτισις 154

συσσωρευτῶν ἐφαρμογαὶ καὶ σύγ-
κρισις 158

Τάσις διασπάσεως 38

τάσις ἡμιστοιχείου 12

τάσις λουτροῦ 37

τήγματος ἠλεκτρόλυσις πρὸς πα-
ραγωγὴν μετάλλων 73

τύπος Coulomb 12

τύπος τοῦ Nernst 14

Υγρὰ στοιχεῖα (Daniell, Leclan-
ché) 147

ύδρογόνου ηλεκτρολυτική παρα-
γωγή 94

ύδροχλωρίου παραγωγή 107

υπερμαγγανικού καλίου παραγω-
γή 109

υπεροξειδίου του ύδρογόνου πα-
ραγωγή 108

υπεροξειδίων παραγωγή 108

υπέρτασις 37

υπολογισμός πάχους επιθέματος
117

υποχλωριωδών και χλωρικών αλά-
των παραγωγή 105

Φόρτισις συσσωρευτοῦ 154

φούρνων τύποι διὰ παραγωγήν
άνθρακασβεστίου 172

φωσφόρου καί φωσφορικοῦ ὀξέος
παραγωγή 178

Χαλκοῦ ηλεκτρολυτική παραγωγή
64

χαλκοῦ ηλεκτρολυτικὸς καθαρισμὸς
56

χαλκοῦ κόνεως ηλεκτρολυτική πα-
ραγωγή 72

χλωρασβέστου παραγωγή 107

χλωρίου παραγωγή 107

χρυσοῦ ηλεκτρολυτικὸς καθαρι-
σμός 56

Ψευδαργύρου παραγωγή δι' ἡλε-
κτρολύσεως 66





0020560397

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ

COPYR

ΕΚΤΥΠΩΣΙΣ - ΒΙΒΛΙΟΔΕΣ

Ψηφιοποίηθ

