

ΑΠΟΣΤΑΘΕΙΣ ΟΜΟΙΟΓΕΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ - ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΖΕΞΕΩΣ -
ΣΥΝΘΕΣΕΩΣ

Είσαγωγή. Σημείον ζέσεως όμοιογενούς μίγματος αποστάζοντος ελευθέρως είναι η θερμοκρασία εκείνη εις την οποίαν η ολική πίεσις του συστήματος ίσούται προς την ατμοσφαιρικήν. Συμφάνως προς τον νόμον των φάσεων υγρόν δεδομένης συνθέσεως έχει καθορισμένον σημείον ζέσεως. Είς ιδανικά συστήματα ή τοιαύτα όλίγον διαφέροντα της ιδανικής καταστάσεως τό σημείον ζέσεως μεταβάλλεται κανονικώς μεταξύ των σημείων ζέσεως των καθαρών συστατικών κατά τρόπον ακριβές ανάλογον προς την πορείαν της όλικής πίεσεως υπεράνω του συστήματος.

Είς τά ιδανικά συστήματα ίσχύει ο νόμος του ROULT δηλ. ότι:

$P_A = P_A^C \gamma_A$ ή $P_B = P_B^0 \gamma_B$ όπου P_A και P_B αντίστοιχως αι μερικοί πίεσεις έκαστου των συστατικών συνθέσεως γ_A και γ_B (γραμμομοριακά κλάσματα), P_A^0 , P_B^0 ή τάσεις των άτμών των καθαρών συστατικών υπέ την σταθεράν θερμοκρασίαν πειραματισμού.

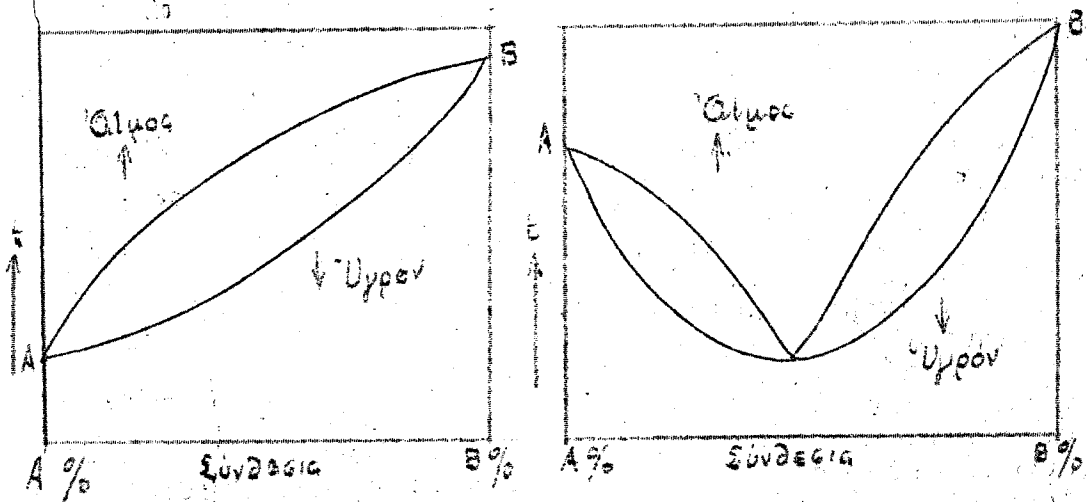
Συστήματα ακολουθούντα ακριβώς ή περίπου την ως άνω συμπεριφοράν είναι τά ζεύγη: αιθυλενοδιβρωμίδιον-προπυλενοδιβρωμίδιον εις 85° C, βενζόλιον-αιθυλενοδιχλωρίδιον εις 50° C κλπ. περισσότερον όμως κοιναί είναι αι περιπτώσεις θετικών αποκλίσεων από τον νόμον του ROULT. Δηλ. όταν αι μερικοί πίεσεις είναι μεγαλύτεραι των υπολογιζομένων βάσει των ως άνω σχέσεων. Αίτια τούτων είναι διαφοραί μεταξύ των συστατικών α) εις ένδοπίεσιν, β) εις μήκος αλύσεων, γ) πολώσιμον, ή σύζευξις του ενός ή έτερου των συστατικών εις την υγράν φάσιν. Παραδείγματα της ως άνω συμπεριφοράς παρέχουν τά ζεύγη τετραχλωράνθραξ-επτάνιον, αιθυλαιθήρ-άκετόνη κλπ. Είς τας περιπτώσεις καθ' ας αι ως άνω διαφοραί μεταξύ των συστατικών είναι μεγάλαι ή αι τάσεις άτμών των καθαρών συστατικών διαφέρουν όλίγον, ή καμπύλη τάσεως άτμών -συνθέσεως διέρχεται διά μεγίστου.

Αντίστροφος είναι ή συμπεριφορά οδών με αρνητικας αποκλίσεις. Αίτια τούτων είναι ισχυρά έλξις μεταξύ των συστατικών ή σχηματισμός ενώσεων μεταξύ τούτων. Παραδείγματα τούτων συστημάτων είναι: πυριδίνη-μυρμηκικόν, όξεικόν ή προπιονικόν όξύ, χλωροφόρμιον με αιθέρας, έστéρας ή κετόνας, άλογονικά όξέα, νιτρικόν, υπερχλωρικόν όξύ με ύψωρ κλπ.

Πάντως αίως, άνω άπεκλίσεις είναι συνάρτησις τής θερμοκρασίας. Έλαττούνται γενικώς μέ αύξησιν ταύτης.

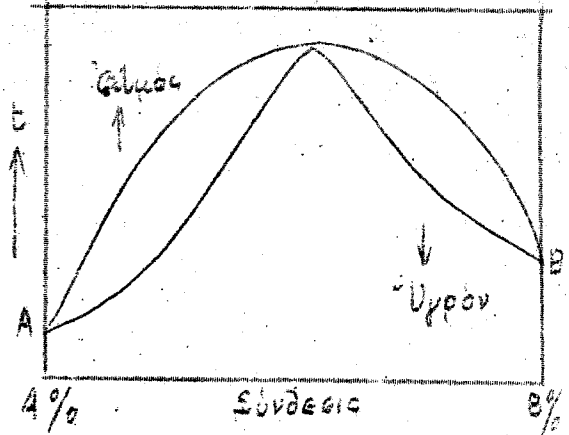
Μάλλον ένδιαφέροντα από πρακτικής πλευράς είναι τά διαγράμματα σημείου ζέσεως-συνθέσεως. Ταύτα ως έγγιστα ομοιάζουν πρός τά διαγράμματα τάσεως άτμών-συνθέσεως εάν άντιστραφούν. Τοῦτο είναι φυσικόν, καθ' όσον, όσον ύψηλοτέρα ή τάσις τών άτμών τόσοον χαμηλότερον τό σημείον ζέσεως καί άντιστρόφως.

Διά τά προβλήματα τής άποστάξεως ένδιαφέρει όχι μόνον ό καθρισμός του σημείου ζέσεως, αλλά καί τής συνθέσεως τής υγρής καί αερίου φάσεως. Γενικώς, καί μέ εξαίρεσιν τών σημείων έλαχίστου ή μεγίστου, ή σύνθεσις τών δύο φάσεων είναι διαφορετική. Είς τά σημεία μεγίστου ή έλαχίστου έχομεν σύμπτωσιν τής συνθέσεως τών δύο φάσεων (άζεοτροπικά μίγματα) έν συμφωνία πρός τόν κανόνα του KONOWALOFF, κατά τόν οποίον ή αέριος φάσις είναι πλουσιωτέρα ως πρός τό συστατικόν του οποίου ή προσθήκη προκαλεί αύξησιν τής ολικής πίεσεως, καί ο οποίος είναι σύμφωνος πρός την επί θεωρητικής βάσεως στηριζομένην εξίσωσιν τών DUHEM-MARGULES. Οί τρείς τύποι διαγραμμάτων δίδονται κάτωθι:



Πειραματική μέθοδος. Η πρός κατασκευήν τών διαγραμμάτων σύσκευή αποτελείται από κλασματήρα άποστάξεως, κάθετον ψυκτήρα καί θερμομετρον. Κάτωθεν του ψυκτήρος καί επί του βραχίονος του κλασματήρος ύπάρχει διόγκωσις πρός περισυλλογήν του συμπυκνωμένου άπο-

στάγματος. Περίπου 25 cm^3 εκ του ενός συστατικού π.χ. βενζολίου εισάγονται εντός του κλασματήρος και σημειούται το σημείον ζέσεως. Έν συνεχεία αφαιρείται το θερμοόμετρον και προστίθενται εκάστοτε $0,2-0,5-1-5-5-5\text{ cm}^3$ του δευτέρου συστατικού π.χ. μεθανόλης. Μεθ' εκάστην προσθήκην αφίνεταί το μίγμα πρὸς βρασμόν ἐπ' ἄρκετον πρὸς ἀποκατά-



στασιν σταθερᾶς θερμοκρασίας καὶ πρὸς τελείαν ἐκπλυσιν τοῦ ψυκτιᾶ καὶ ἰδιαιτέρως τῆς διογκώσεως μετὸ συμπυκνωμένον ὑγρὸν. Σημειούται ἡ θερμοκρασία, διακόπτεται ἡ θέρμανσις καὶ διὰ σιφωνίου λαμβάνονται δείγματα $\frac{1}{2}-1\text{ cm}^3$ ἐκ τοῦ κλασματήρος καὶ τῆς διογκώσεως. Ταῦτα τοποθετοῦνται εἰς φιαλίδια ζυγίσεως πρὸς ἀνάλυσιν. Τέλος ἡ συσκευή κενούται, ξηραίνεται καὶ εισάγονται 25 cm^3 τοῦ δευτέρου συστατικού τῆς μεθανόλης. Λαμβάνεταί το σημείον ζέσεως καὶ προστίθενται ἐν συνεχείᾳ διαδοχικῶς $2,4,5,7$ καὶ 10 cm^3 βενζολίου.

Μεθ' ἐκάστην προσθήκην ἀκολουθεῖ ἡ ἴδια διαδικασία ὡς προηγουμένως. Ἡ σύνθεσις τῶν δειγμάτων ἐξακριβοῦται διὰ μετρήσεως τοῦ δείκτου διαθλάσεως διὰ διαθλασιμέτρου, π.χ. τοῦ ABBE. Σταγόνες τούτων εισάγονται μεταξύ τῶν πρισμάτων ὃ δὲ δείκτης διαθλάσεως λαμβάνεται εἰς φωτισμὸν μετ' ἡλιακὸν φῶς. Εἰδικὸς ἀντισταθμιστῆς (πρίσμα AMICI) καθιστᾷ δυνατὴν τὴν χρῆσιν λευκοφωτὸς ἀντὶ μονοχρωματικοῦ. Αἱ λαμβανόμεναι τιμαὶ ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὴν D γραμμὴν Na. Ἐκ τοῦ ὄδ. εὐκόλως καθορίζεται ἡ σύνθεσις, ἐάν προηγουμένως κατασκευασθῇ καμπύλη συνθέσεως -δείκτου διαθλάσεως. Δηλαδή μιγμάτων γνωστῆς συνθέσεως μετράται ὁ δείκτης διαθλάσεως καὶ ἐκ τῶν τιμῶν κατασκευάζεται καμπύλη χρησιμοποιομένη ἀκολουθῶς ἀντιστρόφως.

~~Τὰ ὡς ἄνω ἀποτελέσματα παριστῶνται διαγραμματικῶς ἐπὶ χιλιοστομετρικοῦ χάρτου.~~

~~Ὁ προσδιορισμὸς τῆς συνθέσεως δύναται νὰ γίνῃ δι' οἴαδήποτε προσφερομένης μεθόδου ἀναλόγως τῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος.~~



Η τακτική συνθήκη - δ. διαδοχική γινώσκουσα

ή εξής:

Κατασκευάζονται περφόρα και 2 συστατικά

πυρενόλια 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9

μεταξύ των πρώτων συστατικών ή αλληλεπιδράσεων

πέρα από τα 1 με τα 2 ή 3 συστατικά

Με περφόρα περφόρα δ.δ. και τα

διαδοχικά, όπως περιγράφεται παραπάνω

συνθήκη - δ.δ. κ' εξ' αυτής συνθήκη -

1.2 —