

ΑΙΩΓΙΜΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Α' Πειραματικά Μέθοδοι

1. Γενικά. Οί μάλλον ενδιαφέροντες τήν φυσικοχημείαν άγωγοί είναι οί του ήλεκτρολυτικού τύπου δηλ. ήλεκτρολύται είτε εις κατάσπασιν τήξεως ή εις διαλύματα. Διαφέρουν των ήλεκτρονικών άγωγών εις τό γεγονός ότι ή δίοδος του ρεύματος έξυπηρετείται εκ της όδεύσεως φορτισμένων υλικών σωματιδίων, των ίόντων. Η περίπτωση των ήλεκτρολυτικών διαλυμάτων και ιδαιτέρως των υδατικών είναι ή μάλλον έξαντλητικώς έρευρηθείσα. Τό ρεύμα τό διερχόμενον διά τινος άγωγού είναι κατά τον νόμον του Ohm αντίστροφως ανάλογον της αντίστάσεως του άγωγού. Επομένως ό λόγος $\frac{1}{R}$ αποτελεί μέτρον ικανότητος διόδου του ρεύματος διά του άγωγού και καλείται άγωγιμότης A. Είναι γνωστόν ότι $R = \rho \frac{l}{S}$ (1) όπου l τό μήκος του άγωγού, S ή διατομή τούτου και ρ ειδική αντίστασις του υλικού έξ ου ό άγωγός δηλ. ή αντίστασις άγωγού μεγέθους κύβου πλευράς 1 cm. Εάν αντί της ειδικής αντίστάσεως τεθώ τό αντίστροφον ταύτης $\frac{1}{\rho} = \kappa$, ή ειδική άγωγιμότης του υλικού, έχομεν ότι $\rho R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{S}$ (2) ή $A = \frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{\rho}$ Ohm⁻¹. Η φυσική σημασία της άγωγιμότητος δίδεται εκ του Νόμου του Ohm εάν ή επενεργούσα ήλεκτρογεννητική δύναμις (Η.Ε.Δ) είναι ίση μέ την μονάδα τότε διά E=1 έχομεν $I = \frac{1}{R} = A$ και διά l =1 και s=1, A=κ. Επομένως τό ρεύμα, εις AMPERE, τό διερχόμενον διά κύβου 1 cm. εκ του άγωγού είναι ίσον πρός την ειδικήν άγωγιμότητα τούτου. Είς διαλύματα ήλεκτρολυτών ή έντασις του διερχομένου ρεύματος και επομένως διά πώσιν του δυναμικού μεταξύ των ήλεκτροδίων ίσην πρός 1, ή άγωγιμότης τούτων είναι ανάλογος της εις ίόντα συγκεντρώσεως τούτου και της εύκινήσιας των ίόντων. Αντί της ειδικής άγωγιμότητος εις ήλεκτρολυτικά διαλύματα χρησιμοποιείται συνηθέστερον ή έννοια της ίσοδυναμού άγωγιμότητος. Αυτή δίδεται υπό της σχέσεως $\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c}$ (3) όπου c ή συγκέντρωσις του διαλύματος. Ανάλογος είναι και ή έκφρασις της μοριακής άγωγιμότητος εάν αντί της

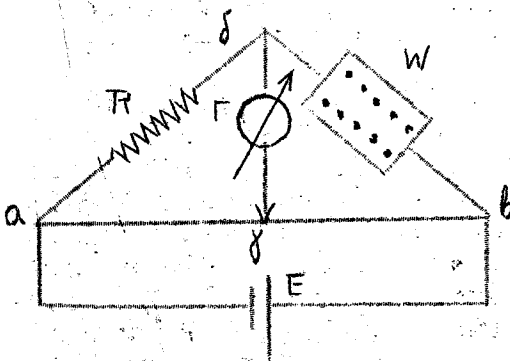
Εξισορροπία συγκεντρώσεως χρησιμοποιηθῆ ἢ μοριακὴ τοιαύτη.

2. Πειραματικαὶ μέθοδοι μετοήσεως εἰδικῆς ἀγωγιμότητος ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω σχέσεων προκύπτει ὅτι ὁ ὑπολογισμὸς τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος διαλύματος ἀνάγει εἰς τὴν μέτρησιν τῆς ἀντιστάσεως διαλύματος περιλαμβανομένου μεταξὺ δύο ἠλεκτροδίων γνωστῆς διατομῆς s καὶ ἀποστάσεως ἀπ' ἀλλήλων l δηλ. γνωστοῦ λόγου $\frac{l}{s}$. Ἐκ τῆς σχέσεως δηλ. (2) προκύπτει ὅτι $\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{s}$ (4).

Ὁ λόγος $\frac{l}{s}$ ἀφορᾷ ἀποκλειστικῶς τὸ χρησιμοποιηθῆσόμενον πρὸς μέτρησιν τῆς ἀντιστάσεως διαλύματος δοχεῖον ἀγωγιμότητος καὶ ἀποτελεῖ σταθερὰν τούτου. Δύναται ἐπομένως νὰ τεθῆ $\frac{l}{s} = C$ διὰ δεδομένον δοχεῖον ἀγωγιμότητος καὶ ἐπομένως ἡ σχέση (4) λαμβάνει τὴν μορφήν $\kappa = \frac{C}{R}$ (5). Ἡ κ ἐπομένως ὑπολογίζεται διὰ μέτρησιν τῆς ἀντιστάσεως R τὴν ὁποίαν παρουσιάζει διάλυμα εὐρισκόμενον εἰς κατάλληλον δοχεῖον ἀγωγιμότητος γνωστῆς σταθερᾶς C .

α. Μέτρησις τῆς ἀντιστάσεως διαλύματος. Εἰς τὸ σχῆμα 1 παρίσπται διαγραμματικῶς ἡ μέθοδος τῆς γεφύρας WHEASTONE πρὸς μέτρησιν τῆς ἀντιστάσεως R ἑνὸς μὴ ἠλεκτρολυτικοῦ ἀγωγοῦ.



Σχῆμα 1

π.χ. ἑνὸς μεταλλικοῦ. Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἡ τιμὴ τῆς ἀγνώστου ἀντιστάσεως R δύναται νὰ υπολογισθῆ ἐκ τῆς τιμῆς τῆς γνωστῆς ἀντιστάσεως W καὶ τῶν μηκῶν τῶν τμημάτων ἀγ καὶ βγ γεφύρας μέσθ τῆς σχέσεως $R = W \frac{\alpha\gamma}{\beta\gamma}$.

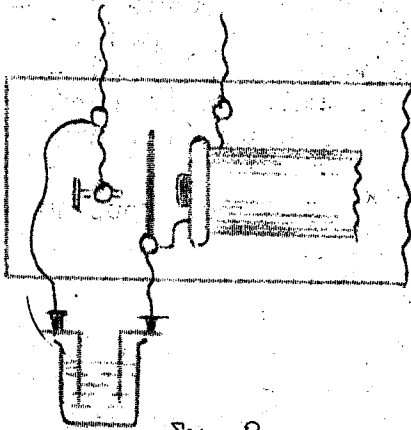
Τὸ σημεῖον γ εἶναι ση

μεῖον ἐπὶ τῆς γεφύρας εὐρισκόμενον εἰς τὸ αὐτὸ δυναμικὸν μὲ τὸ δ ὡς διαπιστοῦται διὰ τοῦ γαλβανομέτρου Γ.

Ἡ γέφυρα τροφοδοτεῖται διὰ συνεχοῦς ρεύματος π.χ. διὰ συσσωρευτοῦ Ε.

Ἡ ὡς ἄνω ἀρχὴ τῆς μεθόδου τῆς γεφύρας δύναται νὰ ἐπεκταθῇ καὶ εἰς ἠλεκτρολυτικούς ἀγωγούς ὑπὸ ὠρι-
σμένες τροποποιήσεις. Αἱ τροποποιήσεις εἶναι ἀναγ-
καταί ὡς ἐκ τῶν συνεπειῶν τῆς διόδου τοῦ ρεύματος δια
ἠλεκτρολυτῶν. Ἐάν συνεχές ρεῦμα διέλθῃ διὰ διαλύμα-
τος ἠλεκτρολύτου θά προκληθῇ πόλωση τῶν ἠλεκτροδίων
δηλ. θά δημιουργηθῇ ἄλλα δυναμικῶν μεταξύ ἠλεκτροδί-
ου καὶ διαλύματος. Ἡ διαφορά τῶν δημιουργηθέντων
δυναμικῶν εἰς τὰς ἐπαφὰς ἠλεκτροδίου-διαλύματος δημι-
ουργεῖ μίαν ἀντίρροπον Η.Ε.Δ. πόλωσης. Ἐπομένως ἡ
οὕτω μετρωμένη ἀντίστασις θά φανῇ πολὺ μεγαλύτερα
τῆς πραγματικῆς.

Πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῶν ἐκ τῆς πόλωσης συνεπι-
δῶν πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐναλλασσόμενον ρεῦμα καὶ
μάλιστα ἡμιτονοειδές. Ἀπλὴν πηγὴν ἐναλλασσομένου
ρεύματος παρέχει τὸ δευτερεύον μικροῦ ἐπαγωγικοῦ πη-
νίου ἐφοδιασμένον μὲ κατάλληλον σύστημα διακοπῆς καὶ
τοῦ ὁποῦ τοῦ πρωτεύον τροφοδοτεῖται διὰ συσσωρευ-
τοῦ 4 VOLT. Εἰς τὸ σχῆμα 2 παρίσταται ἐπαγωγικὸν πη-
νίον μὲ παράλληλον παρεμβολὴν πυκνωτοῦ, ἔστω ἠλεκτρο-



Σχ. 2

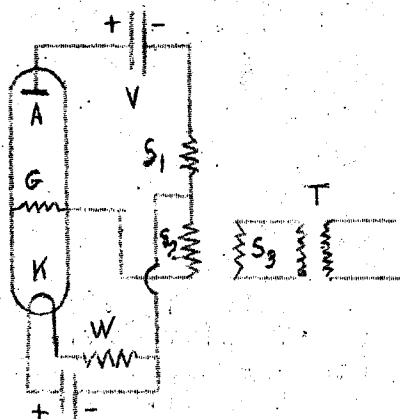
λύτικῶν πρὸς πρόληψιν δημιουργίας σπινθήρων καὶ ἐπο-
μένως βλαβῶν εἰς τὰς ἐπα-
φὰς. Ὡς ἠλεκτρολυτικός πυ-
κνωτής δύναται νὰ χρησιμεύ-
σῃ διάλυμα θειϊκοῦ ἀλατος
ἢ σάπωνος εἰς τὸ ὅποιον βυ-
θίζονται δύο ἐλάσματα ἀλου-
μινίου.

Ἐν τούτοις δι' ἀκρι-
βεστέρας μετρήσεις καὶ κυ-
ρίως πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ θο-
ρύβου τοῦ προκαλουμένου ἐκ
τοῦ πρωτεύοντος καὶ πρὸς
ἐπίτευξιν σταθερᾶς καὶ ἡμι-
τονοειδοῦς συχνότητος ἐναλ-
λασσομένου ρεύματος χρησιμο-

ποιούνται γεννήτριαι μετὰ λυχνιῶν. Ἀπλουστάτην συν-
δεσμολογίαν τοιαύτης γεννητρίας παρέχει τὸ σχῆμα 3

Ἡ κάθοδος κ τροφοδοτεῖται μέσῳ τῆς μεταβλη-
τῆς ἀντιστάσεως W (περίπου 50 Ohm) διὰ συσσωρευτοῦ
4 VOLT. Πηγὴ V συνεχοῦς ρεύματος κυμαινομένη με-
ταξύ 10-100 V ἐκ τοῦ δικτύου ἢ ἀνοδικῶν συσσωρευ-

των, τροφοδοτεί την άνοδο Α και το πλέγμα σ, παρεμβαλλομένων και των πηνίων S_1 και S_2 . Προς το S_2 σιζεύγνυται το πηνίο S_3 κλείον κύκλωμα με το πρωτεύον μικρού μετασχηματιστού Τ, το δευτερεύον του οποίου τροφοδοτεί την γέφυρα.

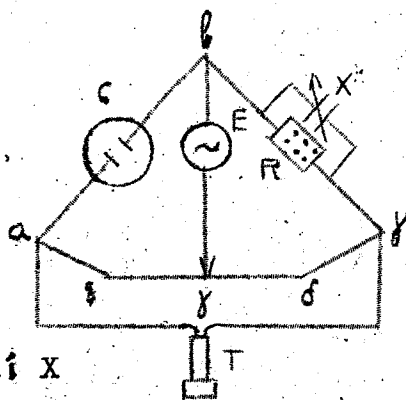


Σχ. 3

Δεδομένου ότι η γέφυρα τροφοδοτείται με έναλασσόμενον συνήθως 1000 περιόδων, δέν είναι δυνατόν ως είς τό σχ.1 γά χρησιμοποιηθή γαλβανόμετρον έκτός εάν προηγηθῆ άνορθωσις.

Προς άνεύρεσιν τῆς θέσεως άντισπαθμίσεως τῆς γεφύρας συνηθέστατα χρησιμοποιεῖται τό τηλέφωνον, συνδεόμενον είς τήν θέσιν τοῦ γαλβανομέτρου καί άναζητουμένου τοῦ σημείου σιγῆς τούτου. Ἡ άντίστασις τοῦ τηλεφώνου δέν πρέπει νά είναι πολύ μεγάλη (περίπου 10-30 Ohm). Ἡ συνηθῆς δυσκολία είς τήν χρῆσιν τοῦ τηλεφώνου ἔγκειται είς τόν θόρυβον τοῦ ἑπαγωγικοῦ πηνίου ὁ ὅποιος δυσχεραίνει τήν άνεύρεσιν τοῦ σημείου τοῦ ἑλαχίστου τόνου. Πρόνοια λαμβάνεται πρὸς μείωσιν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ θορύβου. Γενικῶς πρέπει τό πηνίον νά είναι κατά τό δυνατόν άπομακρυσμένον τῆς γεφύρας.

Εἰς τό σχῆμα 4 παρίσταται γέφυρα τροφοδοτουμένη με έναλασσόμενον. Εἰς ταύτην ἐδ σύρμα γεφύρας ἡλεγμένης ὁμοιομόρφως ἢ δύο κιβώτια άντιστάσεων ἀπηλλαγμένων αὐτεπαγωγῆς, R. κιβώτιον άντιστάσεως (εἰς τόττο ρυθμίζεται ἡ άντίστασις οὕτως ὥστε νά είναι ἐκάστοτε σχεδόν ἴση πρὸς τήν τοῦ δοχείου άγωγιμότητος καί ἐπομένως τό σημείον άντισπαθμίσεως ὁ νά κείται περίτό μέσον τῆς γεφύρας ἐδ), καί X καί X χωρητικότης μεταβλητῆ σκοπὸν ἔχουσα νά καθιστᾷ



εύκρινές τὸ ἐλάχιστον τῶν ἤχου εἰς τὸ τηλέφωνον T. Ἰδιαιτέρως τὸ τελευταῖον ἀπαιτεῖται εἰς διαλύματα πολὺ ἀραιὰ καὶ επομένως μεγάλης ἀντιστάσεως. Ἐπιπηγὴ ἐναλλασσομένου ρεύματος ἀκουστικῆς συχνότητος.

Τὸ τηλέφωνον T εἰς περιπτώσεις χρησιμοποίησεως ὡς πηγῆς ἐναλλασσομένου ρεύματος κυκλώματος ταλαντώσεως δύνανται νὰ ἀντικατασταθῇ καταλλήλως ὑπὸ ἡλεκτρονικοῦ δείκτου συντονισμοῦ. Εἰς τοῦτον ἡ ἀντιστάθμισις ἐλέγχεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ φθορίζουσα ἐπιφάνειά του λαμβάνει τὴν ἐλάχιστην τῆς τιμὴν ἀξαναομένην ἑκατέρωθεν εἰς θέσεις μὴ ἐν πλήρει ἀντισταθμίσει.

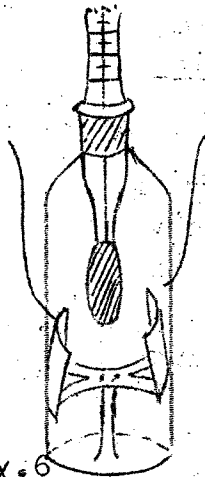
Δύνανται τέλος νὰ χρησιμοποιηθῇ γέφυρα τροφοδοτουμένη διὰ συνεχοῦς ρεύματος (σχ.1), ἐφ' ὅσον ἠθελον χρησιμοποιηθῇ μὴ πολυόμενα ἠλεκτρόδια. Π.χ. διὰ χλωριόβχα διαλύματα δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἠλεκτρόδια διὰ Ag - AgCl, διὰ διάλυμα θειϊκῶν ἠλεκτρόδια H₂-H₂SO₄ διὰ δισουλφῶδη ἠλεκτρόδια ὑδρογόνου.

β. Δοχεῖα ἀγωγιμότητος. Τὰ διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος χρησιμοποιούμενα δοχεῖα εἶναι κατασκευασμένα ἐξ ὑάλου ἐλαχίστης διαλυτότητος π.χ. IENA 15 III ἢ PYREX. Δι' ἐργασίας ἐξαιρετικῶς μεγάλης ἀκριβείας εἶναι κατασκευασμένα ἐκ

χαλαζίου. Εἰς τὰ δοχεῖα ἀγωγιμότητος λαμβάνεται ἰδιαιτέρα πρόνοια ὡς πρὸς τὴν σταθερότητα τῶν ἐκ πλατίνης ἢ λεκτροδίων.



Σχ. 5



Σχ. 6

Εἰς τὰ σχήματα 5 καὶ 6 παρίστανται δύο τύποι δοχείων ἀγωγιμότητος. Αἱ μορφαὶ καὶ τύποι τῶν δοχείων ποικίλλουν ἀναλόγως τῆς εἰδικῆς περιπτώσεως. Ἡ σταθερά $\frac{1}{L}$ τῶν δοχείων ἀγωγιμότητος πρέπει νὰ εἶ-

ναι τοιαύτη ὡστε ἡ ἀντίστασις τοῦ ὑπὸ μέτρησιν διαλύματος εἰς τὸ δοχεῖον ἀγωγιμότητος νὰ κείται εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 1000-10.000 Ohm. Εἰς περίπτωσιν ἀντιστάσεως μικροτέρας τῶν 1000 Ohm τὰ φαινόμενα πολώσεως παρουσιάζουν δυσκολίας εἰς τὴν μέτρησιν. Ἀντιθέτως εἰς περίπτωσιν ἀντιστάσεως μεγαλυτέρας τῶν

10000 Ohm είναι πιθανά σφάλματα εκ διαρροών όφει-
λομένων εις κακήν μόνωσιν.

Εις την περίπτωσιν ταύτην παραλλήλως πρός
τό δοχείον συνδέεται γνωστή ήλεγμένη αντίστασις
έστω R_a , έστω δέ R_β ή μετρηθεύσα συνδυασμένη αντί-
στασις. Έκ τής σχέσεως
$$-\frac{1}{R_\beta} = \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_x} \quad (8)$$

υπολογίζεται ή αντίστασις R_x του διαλύματος.

Γενικώς ή έπιτυχία καλοσ συντονισμού (σαφοϋς
έλαχίστου εις τό τηλέφωνον) τής γεφύρας εξαρτάται
άφ' ενός μέν εκ τής αντιστάσεως του διαλύματος.
άφ' άλλου δέ εκ τής έπιφανείας των ήλεκτροδίων.

Τό έλάχιστον εις τό τηλέφωνον είναι επί τοσού-
τον εύκρινέστερον όσον μεγαλυτέρα ή αντίστασις (μέ-
χρις ενός όριου) και όσον μεγαλυτέρα ή έπιφάνεια
των ήλεκτροδίων.

Διά νά έχωμεν καλά έλάχιστα διά μεσάιας τιμάς
αντιστάσεων απαιτείται ήλεκτρολυτική έπίχρισις των
ήλεκτροδίων διά μέλανος λευκοχρύσου (βλ. Γαλβανικά
στοιχεία σελ. 10). Τά ούτως έπιπλατινωθέντα ήλεκτρό-
δια έπιφανείας ncm^2 διδουν καλά έλάχιστα δι' αν-

τιστάσεις $\frac{75}{n}$ Ohm και άνω, είναι όμως χρησιμο-
ποιήσιμα δι' αντιστάσεις $\frac{15}{n}$ Ohm και άνω. Διά μή
έπιπλατινωθέντα ήλεκτρόδια ισχύουν αντιστοιχώς αι
τιμαί $\frac{2500}{n}$ Ohm και $\frac{500}{n}$ Ohm

Τά ήλεκτρόδια μετά την έπιπλατινώσιν και την
έν συνεχείά διά θειϊκού όξεος έπεξεργασίαν πρέπει
νά πλύνωνται έπιμελώς δι' ύδατος και τέλος δι'
ύδατος άγωγιμότητος (βλ. κατωτέρω). Ηλεκτρόδια έπι-
πλατινωθέντα και παραμείναντα επί πολύν χρόνον εις
τόν άέρα δέν διαβρέχονται καλώς. Η δυσχέρεια αύτη
άφεται δι' ανανεώσεως τής έπιπλατινώσεως ή δι' ήλεκ-
τρολυτικής εκλύσεως ύδρογόνου επί των ήλεκτροδί-
ων ή δι' ίχνους αλκοόλης. Άλλη δυσχέρεια όφείλε-
ται εις την προσρόφησιν επί τής πλατίνης των ό-
ξεων και βάσεων. Τοϋτο γίνεται ιδιαιτέρως κατα-
φανές εις πολύ άραιά διαλύματα. Εις την περίπτωσιν
αύτην συνιστάται ή χρησιμοποίησις μή έπιπλατινω-
μένων ήλεκτροδίων. Διά την αύτην αίτίαν εις σει-
ράν άραιώσεων διαλύματος συνιστάται ή έναρξις

των μετρήσεων εκ του άραιότερου με επανειλημμένη εκ-
πλυσιν του δοχείου εκ του υπό μετρησιν διαλύματος.

Είς περιπτώσεις καθ' ας ή υπό μετρησιν ούσια απο-
συντίθεται υπό μέλανος λευκοχρύσου, τά ήλεκτρόδια με-
τά την επιπλατίνωσιν και εκπλυσιν πρέπει νά θερμαίν-
ωνται μέχρις έρυθροπυρώσεως λαμβάνοντα ούτω τεφράν
έμφάνισιν. Εν έναντίq περιπτώσει πρέπει νά χρησιμο-
ποιούνται μή επιπλατινωμένα ήλεκτρόδια και είς μετρή-
σεις ακριβείας νά λαμβάνωνται τιμαί είς διαφόρους
συχρότητας και διά προεκβολής τής κατασκευασθησομένης
καμπύλης είς άπειρον συχνότητα άνευρίσκεται ή πραγμα-
τική τιμή τής αντίστάσεως.

Ο ύπολογισμός τής σταθεράς του δοχείου άγωγι-
μότητος Π έξ άπ' έυθείας μετρήσεως των μεγεθών Λ και
 S είναι μάλλον δυσχερές. Είς τήν πράξιν τοϋτο έπιτυγ-
χάνεται δι' έφαρμογής τής σχέσεως $\kappa = \frac{1}{R} \frac{1}{s} = \frac{C}{R}$.

Έάν μετρηθή επομένως ή αντίστασις R διαλύματος γνωσ-
στής είδικής άγωγιμότητος κ ύπολογίζεται ή σταθε-
ρά του δοχείου C . Ως διάλυμα γνωστής άγωγιμότητος
χρησιμοποιείται συνήθως διάλυμα KCl . Ο πίναξ I δίδει
τήν είδικήν άγωγιμότητα του KCl είς διαφόρους συγκεν-
τρώσεις και θερμοκρασίας.

Πίναξ I.

Είδική άγωγιμότης κ διαλυμάτων KCl προς προσδιορι-
σμόν τής σταθεράς δοχείου άγωγιμότητος.

Θερμοκρασία	Γραμμάρια KCl	είς 1000 gr	ύδατος
$0^{\circ}C$	76.627	7.4789	0.74625
0	0.065176	0.0071379	0.00077364
18	0.097838	0.0111667	0.00122052
25	0.111342	0.0128560	0.00140877

Αί είς τόν πίνακα I αναφερόμεναι τιμαί δέν περιλαμβά-
νουν τήν άγωγιμότητα του χρησιμοποιηθέντος διά τά
διαλύματα ύδατος ή όποια πρέπει νά προστεθῆ, ίδιαι-
τέρως είς περίπτωσιν άραιών διαλυμάτων.

Προκειμένου διά μετρησιν άγωγιμότητος είς ύ-
ψηλάς θερμοκρασίας, π.χ. τετηγμένων ήλεκτρολυτών,

χρησιμοποιούνται δοχεία εκ πορσελάνης, χαλαζίου ή πλατίνης. Ταυτά πρέπει να έχουν μικράν σταθεράν, οι δέ άγωγοί να είναι πολύ παχείς. Διά στερεούς ή ηλεκτρολύτας ή ούσιωδεςτέρα δυσκολία έγκειται εις τήν άποκατάστασιν άνευ άντιστάσεως έπαφής μεταξύ ηλεκτρολύτου και ηλεκτροδίου.

3. Υδωρ άγωγιμότητος. Η ειδική άγωγιμότης του καθαροτέρου γνωστού ύδατος είναι $4 \times 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1}$. Το άπεσταγμένον ύδωρ περιέχει πάντοτε CO_2 , ένίοτε άμμωνίαν και άλλα ίχνη προσμίξεων. Τό διά συνήθεις μετρήσεις άγωγιμότητος χρησιμοποιούμενον " ύδωρ άγωγιμότητος" πρέπει να μή έχη άγωγιμότητα μεγαλυτέραν των

$2 \cdot 10^{-6}$. Τοϋτο εύκόλως δύναται να παρασκευασθῆ δι' έπαναποστάξεως άπεσταγμένου ύδατος εις τό όποιον προσετέθη άλκαλικόν υπερμαγγανικόν ή NESLER διάλυμα διά τήν άπομάκρυσιν τής άμμωνίας. Προσοχή πρέπει να λαμβάνεται προς άποφυγήν έκσφενδονίσεως σταγονιδίων εκ του βραστήρος προς τον ψυκτήρα. Ο τελευταίος πρέπει να είναι εκ χαλαζίου ή καθαρού κασσιτέρου. Σημαντικόν τμήμα εκ του άποστάγματος, περίπου τό $\frac{1}{4}$.

πορρίπτεται και συλλέγεται τό υπόλοιπον εις ύποδοχέα καθαρισθέντα έπιμελώς δι' άτμου και προφυλαγμένον από επίδρασιν CO_2 ή NH_3 . Διά μετρήσεις ακριβείας, τό προς άπόσταξιν ύδωρ βράζεται επί μίαν ήμέραν υπό σύγχρονον διόδον καθαρού άέρος ιδιαιτέρως άπηλλαγμένου CO_2 και NH_3 . Τό τελευταίον επιτυγχάνεται διά διόδου

του άέρος διά σειράς πλυντρίδων περιεχουσών κατά σειράν πυκνόνθειϊκόν όξύ ή KHSO_4 , πυκνόν NaOH και καθαρόν ύδωρ. Προσμίξεις εκ άμμωνίας είναι πολύ περισσότερον επικίνδυνοι εις τήν μέτρησιν άγωγιμότητων όξεων των εκ CO_2 . Αί όφειλόμεναι διορθώσεις εκ τής άγωγιμότητος του ύδατος εξαρτάνται εκ τής φύσεως του μετρωμένου ηλεκτρολύτου και τής φύσεως των προσμίξεων του ύδατος. Είς άλατα πρέπει να αφαιρηται ή άγωγιμότης ή όφειλομένη εις τό χρησιμοποιηθέν ύδωρ. Είς τας περιπτώσεις όξεων ή βάσεων ή μετρωμένη άγωγιμότης δέν αποτελείται πάντοτε από τό άθροισμα των άγωγιμότητων των όφειλομένων εις τον ηλεκτρολύτην και τό χρησιμοποιηθέν ύδωρ. Δυνατόν να συμβῆ και έλάττωσις τής άγωγιμότητος, έφ' όσον αι εις τό ύδωρ προσμίξεις

δροῦν ἐξουδετερωτικῶς ἐπὶ τοῦ ὀξέος ἢ βάσεως. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς, καὶ ἐφ' ὅσον πρόκειται περὶ ἰσχυρῶν ὀξέων ἢ βάσεων, προτιμώτερον εἶναι νὰ παραλείπωνται αἱ ἐκ τοῦ χρησιμοποιηθέντος ὕδατος διορθώσεις. Εἰς περιπτώσεις ἀσθενῶν ὀξέων, τοῦ χαρακτήρος τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος, συνήθως ἀφαιρεῖται τὸ ἥμισυ τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ χρησιμοποιηθέντος ὕδατος.

Εἰς περίπτωσιν χρησιμοποιήσεως ἑτέρου διαλύτου καὶ δεδομένου ὅτι συνηθέστατα ἡ ἀγωγιμότης τῶν μὴ ὕδατικῶν διαλυμάτων εἶναι πολὺ μικροτέρα, πρέπει νὰ λαμβάνεται ἰδιαίτερα πρόνοια εἰς τὸν καθαρισμὸν τούτου. Ἰδιαίτερος ἐπιβλαβής θὰ εἶναι ἡ παρουσία ὑγρασίας.

4. "Ἐλεγχος θερμοκρασίας. τὸ θερμικὸς συντελεστῆς τῆς ἀγωγιμότητος ἀνέρχεται εἰς 2 ο/ο περίπου κατὰ βαθμὸν διὰ τὰ πλεῖστα τῶν ἰόντων, εὐρισκόμενος εἰς ἀντίστροφον σχέσιν πρὸς τὴν εὐκίνησιαν τῶν ἰόντων. Θερμοστατικὸν σύστημα, ἀνάλογον τοῦ χρησιμοποιουμένου εἰς τὴν παρακολούθησιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, εἶναι ἀπαραίτητον. Τὰ ἐξ ορυκτελαίου λουτρά πλεονεκτοῦν τῶν τοῦ ὕδατος λόγω τῆς μικροτέρας τῶν διηλεκτρικῆς σταθερᾶς καὶ ἀγωγιμότητος καὶ επομένως καλυτέρας μόνωσης τοῦ δοχείου ἐναντι διαφύγων ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας.

Δι' ἀγωγιμομετρικὰς ὀγκομετρήσεις δὲν εἶναι ἀπαραίτητον ἀκριβὲς θερμοστατικὸν σύστημα. Ἀντιθέτως διὰ προσδιορισμοὺς σταθερῶν ἐξιορισμοῦ καὶ συγκεντρώσεως καὶ ἐφ' ὅσον ἀπαιτεῖται ἀκρίβεια 1-2 ο/ο, ὁ θερμοστάτης πρέπει νὰ ρυθμίζεται ἐντὸς εκατοστοῦ τοῦ βαθμοῦ.

Ἡ σταθερά τοῦ δοχείου ἀγωγιμότητος, δεδομένου ὅτι διὰ δοχεῖα ἐξ ὑάλου καὶ πλατίνης μεταβάλλεται μόνον κατὰ 1 ο/οο διὰ μεταβολὴν θερμοκρασίας κατὰ 100°, δεόν νὰ θεωρῆται ὡς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας.

B. ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ

1. Σταθερά διαστάσεως ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν.

α) Γενικά. Εἰς ἀραιὰ διαλύματα ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὑφισταμένην ἰσορροπίαν μεταξὺ τῶν ἀδιαστάτων μορίων τούτων καὶ τῶν ἐκ μερικῆς διάστασεως προερχομένων ἰόντων. Δι' εἰσαγωγῆς δὲ τῆς ἐννοίας τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως a καὶ ἐφαρμογῆς τοῦ νόμου δράσεως μαζῶν ἔχομεν $k = \frac{a^2 c}{1-a}$ (7) διὰ μονοσθενεῖς

ήλεκτρολύτας. Όπου k ή κλασσική σταθερά διαστάσεως του ήλεκτρολύτου.

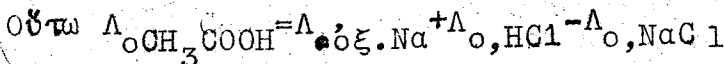
Ο βαθμός διαστάσεως a δύναται νά υπολογισθή εκ της σχέσεως $a = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ (8) όπου Λ ή ισοδύναμος άγωγιμότης τούτου εις τήν θεωρουμένην συγκέντρωσιν και Λ_0 ή εις άπειρον άραιωσιν (μηδενικήν συγκέντρωσιν) ισοδύναμος άγωγιμότης του ίδιου. Προϋπόθεσις σταθερότητος της k εις τήν (7) είναι α) ότι τό διάλυμα του ήλεκτρολύτου εις τήν θεωρουμένην συγκέντρωσιν συμπεριφέρεται ιδανικώς πράγμα τό όποιον συμβαίνει μόνον εις πολύ άραιά διαλύματα και β) ότι ο βαθμός διαστάσεως a υπολογιζόμενος κατά τήν σχέσιν (8) είναι ο πραγματικός. Ετελευταία προϋπόθεσις θα ήτο όρθή εάν ή εύκίνησις των ιόντων ήτο ανεξάρτητος της συγκέντρωσεως, πράγμα αντίθετον πρός τά πειραματικά δεδομένα. Εν τωιαύτη περιπτώσει ο βαθμός διαστάσεως θα πρέπει νά υπολογισθή βάσει της σχέσεως $a' = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ (9) όπου Λ ή ισοδύναμος άγωγιμότης του ήλεκτρολύτου εύρισχομένου εις τελείαν διάστικσιν υπό ιοντικήν συγκέντρωσιν ίσην πρός τήν του υπό μέτρησιν.

Η Λ υπολογίζεται εκ μετρήσεως της ειδικής άγωγιμότητος και εφαρμογής της σχέσεως (3). Η Λ_0 υπολογίζεται βάσει της σχέσεως $\Lambda_0 = 1_0^+ + 1_0^-$ (10) όπου 1_0 αι ιοντικαι άγωγιμότητες εις άπειρον άραιωσιν. Ο πίναξ 2 παρέχει τιμάς 1_0 διά τινα των ιόντων.

Η Λ_0 εξαρτάται από τήν θερμοκρασίαν κατά τήν σχέσιν:

$\Lambda_0, t = \Lambda_0, 25^\circ [1 + x(t - 25)]$. Εις ταύτην x σταθερά έχουσα τήν τιμήν 0,02 δι' άλατα και 0,017 δι' όξέα ή βάσεις.

Η Λ_0 άσθενών ήλεκτρολυτών δύναται επίσης νά υπολογισθή από τιμάς Λ_0 ισχυρών ήλεκτρολυτών, αι όποτα όμως υπολογίζονται εκ πειραματικών δεδομένων (Π.χ. μέθοδος προεκβολής).

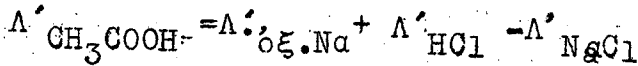


Πίναξ 2

Ίοντικά άγωγιμότητες εις άπειρον άραιωσιν εις 25°C
εις $\Omega\text{cm}^{-1}\text{cm}^2$

κατιόντα	λ^+	άνιόντα	λ^-
H ⁺	349,82	OH ⁻	198,5
K ⁺	73,52	Br ⁻	78,4
NH ₄ ⁺	73,4	J ⁻	76,8
Ag ⁺	61,92	Cl ⁻	76,34
Na ⁺	50,11	NO ₃ ⁻	71,44
Li ⁺	38,69	CH ₃ CO ₂ ⁻	40,9
$\frac{1}{2}$ Ba ⁺	63,64	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	79,8
$\frac{1}{2}$ Mg ⁺	53,06	$\frac{1}{4}$ Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5

Κατά παρόμοιον τρόπον ύπολογίζεται και ή Λ° ούτω



Αί τιμαί Λ° της δεξιās πλευράς ύπολογίζονται εάν μετρηθ ή ειδική άγωγιμότης τούτων εις συγκέντρωσιν ίσην πρός α, ε όπου ε ή συγκέντρωσις του όξεικου όξέος και α ο βαθμόσ διαστάσεωσ τούτου, ύπολογιζόμενοσ βάσει της έξ. (8). Η κ ύπολογιζομένη εκ της (7) και με βαθμόν διαστάσεωσ ύπολογιζόμενον εκ της (8) είναι κατά προσέγγισιν σταθερά. Η προσέγγισις είναι καλυτέρα εάν ο βαθμόσ διαστάσεωσ ύπολογισθ ή εκ της (9)

Τά άποτελέσματα από άπόψεωσ συμφωνίασ των τιμών σταθεράσ διαστάσεωσ θα είναι σχεδόν ακριβή εάν αντί της σχέσεωσ (7) ληφθ ή ή σχέσις:

$$K = \frac{a^2 c}{1-a} \frac{f^+ f^-}{f} \quad (11)$$

όπου K ή θερμοδυναμική σταθερά διαστάσεωσ, f^+ , f^- , f οί συντελεσταί ένεργότητοσ των ίόντων και άδιαστάτων μορίων. Εις άραιά διαλύματα ο συντελεστήσ f^{\pm} των άδιαστάτων ίσοσται πρόσ τήν μονάδα.

Των ίόντων δίδονται από τήν σχέσιν $-\log f^{\pm} =$

= $x \sqrt{a c}$ (12), όπου x σταθερά έχουσα τήν τιμήν 0,509 διά διαλύτην ὕδωρ καί διά μονοσθενεῖς ἠλεκτρολύτας εἰς 25° C.

β. Συσκευαί. Θερμοστάτης, συσκευή μετρήσεως ἀγωγιμότητος, δοχεῖον ἀγωγιμότητος, κωνική πῶν 200, σιφώνια πῶν 50 καί 20, ὕδωρ ἀγωγιμότητος, ὀγκομετρική πῶν 100, ὀξεικόν ὄξύ.

γ. Διεξαγωγή. Ρυθμίζεται ὁ θερμοστάτης εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, ἔστω 25,00C. Τίθεται ἐν λειτουργίᾳ ἡ συσκευή ἀγωγιμότητος, καθαρίζεται τὸ δοχεῖον ἐπιμελῶς καί πληροῦται δι' ὕδατος. Τοποθετεῖται εἰς τὸν θερμοστάτην καί μετὰ 10 λεπτά λαμβάνεται ἡ ἀντίστασις τούτου. Τό αὐτό ἐπαναλαμβάνεται εἰς πρὸς πιστοποίησιν τῆς καθαρότητος πῶν ἠλεκτροδίων. Ἐάν παρίσταται ἀνάγκη ἐλέγχεται ἡ σταθερά τοῦ δοχείου ἀγωγιμότητος διά χρησιμοποίησεως διαλύματος KCl ἐκ πῶν συγκεντρώσεων πῶν ἀναγραφομένων τόν Πίν. I καί δι' ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως (5). Ἐκπλύνεται τὸ δοχεῖον

καλῶς καί πληροῦται διά διαλύματος ὀξεικοῦ ὄξεος ἔστω $c = \frac{1}{10}$. Μετρᾶται ἡ ἀντίστασις τούτου. Τ'ὸ αὐτό ἐξακολουθεῖ καί διά συγκεντρώσεως $\frac{2}{100}, \frac{1}{100}$.

$\frac{2}{1000}, \frac{1}{1000}, \frac{4}{10000}$. Ἐκάστη πῶν συγκεντρώσεων

λαμβάνεται ἐκ τῆς προηγουμένης δι' ἀραιώσεως. Ὁρθό-

τερον εἶναι αἱ μετρήσεις νά γίνωνται κατὰ σειράν :

ὕδωρ, $\frac{4}{10000} N, \frac{1}{1000} N, \dots, \frac{1}{10} N CH_3COOH$, καθ' ὅσον

εἶναι δυσχερῆς ἡ ἔπλυσις πῶν ἠλεκτροδίων. Πάντως αἱ μετρήσεις δι' ἑκάστην ἀραίωσιν πρέπει νά ἐπαναλαμβάνωνται. Μετὰ τὸ πέρας τῆς μετρήσεως ἐκπλύνεται τὸ δοχεῖον ἀγωγιμότητος καί πληροῦται δι' ὕδατος.

δ. Ὑπολογισμός. Ἐκ πῶν εὑρεθειῶν τιμῶν ἀντιστάσεως ὑπολογίζονται αἱ εἰδικαί ἀγωγιμότητες πῶν διαλυμάτων καί τοῦ ὕδατος (κ'). Διορθοῦνται αἱ τιμαί πῶν εἰδικῶν ἀγωγιμότητων δι' ἀφαιρέσεως τοῦ ἡμίσεος τῆς τιμῆς τοῦ ὕδατος (κ). Ὑπολογίζονται αἱ τιμαί πῶν Λ, Λ_0, a καί f βάσει πῶν σχέσεων (3), (10), (8) καί (12).

Εφ' ὅσον κριθῆ ἀπαραίτητον ὑπολογίζεται καὶ ἡ Λ : Αἰ οὕτως εὐρισκόμεναι τιμαὶ εἰσάγονται εἰς τὰς σχέσεις (7) καὶ (11).

Κατασκευάζεται πίναξ μετρήσεων κατὰ τὸ ὑπόδειγμα τοῦ πίνακος 3.

Πίναξ 3

$t = 25^{\circ} \text{C}$		$C = 0,444$									
c	R	κ'	κ	Λ	α	K	Λ'	α'	κ''	f	K
H ₂ O											
4											
10000											
1											
1000											
2											
1000											
1											
100											
2											
100											
1											
10											

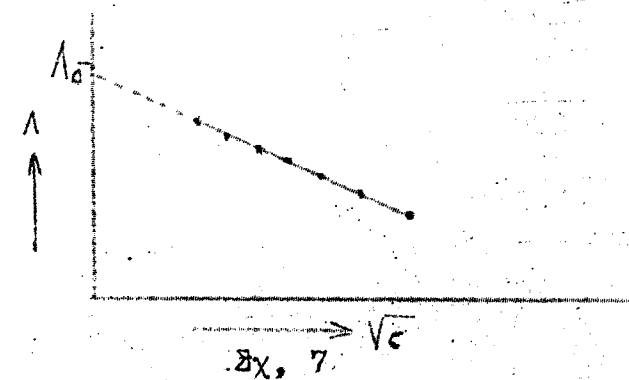
Ἰσχυροὶ ἠλεκτρολύται. Ἐάν ἡ ὡς ἄνω διαδικασία τῶν ασθενῶν ὀξέων καὶ βάσεων ἀκολουθηθῆ δι' ἰσχυροῦς ἠλεκτρολύτας π.χ. KCl διαπιστοῦται ὅτι ἡ τιμὴ τῆς κ ἢ ὑπολογιζομένη βάσει τῆς σχέσεως (7) παύει νὰ δίδῃ σταθερὰς ἔστω καὶ κατὰ προσέγγισιν τιμὰς. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ὁ βαθμὸς διαστάσεως ὁ ὑπολογιζόμενος βάσει τῆς σχέσεως (8) δέν ἀποτελεῖ μέτρον ἐξιονισμοῦ τοῦ ἠλεκτρολύτου δεδομένου ἄλλωστε ὅτι κατὰ τὰς ἰσχυροῦσας ἀντιλήψεις ὁ ἐξιονισμὸς τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν εἶναι πλήρης. Ἀντιθέτως ὁ λόχος $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, ὀνομαζόμενος εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην συντελεστὴς ἀγωγιμότητος, ἀποτελεῖ μέτρον ἀλληλεπίδρασεως τῶν ἰόντων με ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τῆς ἐκκινήσεως τούτων.

Είναι όμως δυνατόν εις ισχυρούς ούδετέρους ηλεκτρολύτας να μετρηθῆ ἡ οριακὴ τιμὴ ἰσοδυναμίου ἀγωγιμότητος Λ . Δεδομένου ὅτι δέν εἶναι δυνατόν νά ἐπιτευχθῆ πειραματικῶς ἡ τιμὴ αὕτη, χρησιμοποιεῖται πάντοτε ἡ μέθοδος τῆς γραφικῆς ἢ λογιστικῆς προεκβολῆς. Κατάλληλος πρὸς τοῦτο εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξίσωσης τοῦ ONSAGER ἡ ὁποία διὰ μονοσθενεῖς ισχυροῦς ηλεκτρολύτας ἔχει τὴν μορφήν $\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{c}$ (12). Εἰς ταύτην A καὶ B σταθεραὶ ἐξαρτῶμεναι ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὸν διαλύτην. Διὰ τὸ ὕδωρ θερμοκρασίας 25°C. $A=60,2$ καὶ $B=0,229$

Ἐφ' ὅσον ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (12) εἶναι προφανές ὅτι ἡ ἐξάρτησις μεταξὺ Λ καὶ \sqrt{c} εἶναι ἐφθύγραμμος. Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς (12) εἶναι καλυτέρα εἰς μᾶλλον ἀραιὰ διαλύματα.

Ἐάν μετρηθῆ ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης ἔστω τοῦ ΚCl εἰς διαφόρους μικρὰς συγκεντρώσεις καὶ ἐξ αὐτῆς υπολογισθῆ ἡ ἐκάστοτε τιμὴ τῆς Λ , ἀνευρίσκειτὰ γραφικῶς ἡ Λ_0 ὡς ἐξῆς. Ἐπὶ τῆς τετμημένης συστήματος

συντεταγμένων ἀναγράφεται ἡ τετραγωνικὴ ρίζα τῆς συγκεντρώσεως, ἐπὶ δέ τῆς τεταγμένης ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότητος. Ἡ ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων λαμβανόμενη εὐθεῖα προεκβάλλεται ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων. Ἡ τομὴ μετὰ τούτου δίδει τὴν Λ_0 (Σχ. 7.)



3) Συγκέντρωσις - Διαλυτότης. Ἡ ἀγωγιμότης ἀποτελεῖ ἀρκετὰ εὐαίσθητον συνάρτησιν τῆς συγκεντρώσεως καὶ ἐπομένως εἶναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθῆ διὰ ποσοτικούς προσδιορισμούς. Πρὸς τοῦτο κατασκευάζεται ρυθμιστικὴ καμπύλη συγκεντρώσεως-ἀγωγιμότητος διὰ δεδομένον καθαρὸν ἅλας εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν. Τῆς ἀγνώστου συγκεντρώσεως τοῦ ἁλατος τούτου μετράται ἡ ἀγωγιμότης εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ ἐκ ταύτης, τῇ βοήθειᾳ τῆς καμπύλης, ἀνευρίσκειται ἡ συγκέντρωσις.

Ἡ διαλυτότης δυσδιαλύτου ἄλατος δύναται νά προσδιορισθῆ ἐπίσης, ἐκ μετρήσεων ἀγωγιμότητος ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ὁ ἐξιονισμός τούτου εἶναι πλήρης καὶ ἀπλοῦς μὴ ὀδηγῶν εἰς σχηματισμὸν συμπλοκῶν. Πρὸς τοῦτο δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ἡ σχέση (3) δηλ.

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c}$$
 Δεδομένου ὅτι ἡ διαλυτότης εἶναι μικρὰ δύναται νά ἀντικατασταθῆ εἰς τὴν σχέσηιν ταύτην τὸ Λ διὰ τοῦ περίπου ἴσου τοῦ Λ_0 .

Ἐπομένως
$$c = \frac{1000 \kappa}{\Lambda_0} \quad (13)$$

Πρὸς τοῦτο τὸ δυσδιάλυτον ἄλας π.χ. χλωριοϋχος ἄργυρος, θειϊκός μολυβδος, χρωμικός μολυβδος κλπ. ἐκπλύεται δι' ὕδατος ἀγωγιμότητος πρὸς καθαρισμόν ἀπὸ εὐδιαλύτους ἠλεκτρολύτας. Ἐν συνεχείᾳ βράζεται μὲ ὕδωρ ἀγωγιμότητος καὶ διηθεῖται δι' ἡθμοῦ καλῶς ἐκπλυθέντος εἰς κωνικὴν φιάλην. Αὕτη τοποθετεῖται εἰς θερμοστάτην καὶ ἀναδεύεται τὸ περιεχόμενον τῆς ἰσχυρῆς πρὸς ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας εἰς τὴν θερμοκρασίαν τούτου. Δείγματα λαμβάνονται ἐκ ταύτης καὶ υποβάλλονται εἰς μέτρησιν ἀγωγιμότητος μέχρις ἀποκαταστάσεως σταθερᾶς τιμῆς. Ἡ διαλυτότης c (γραμμοῖσοδύναμα κατὰ λίτρον) ὑπολογίζεται βάσει τῆς σχέσεως (13). Ἐπιβάλλεται διόρθωσις τῆς ἀγωγιμότητος δι' ἀφαρέσεως τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ὕδατος πρὸς τοῦτο προσδιοριζομένης.

Ἀκριβέστερον δύναται νά ἐφαρμοσθῆ ἡ σχέση (12) τροποποιουμένη εἰς τὴν μορφήν

$$\frac{c}{1000 \kappa} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{(\Lambda_0^2 + B)}{\Lambda_0^2} \sqrt{c} \quad (14)$$

4) Ἐλεγχος καθαρότητος διαλύτου. Ἡ μέτρησις τῆς ἀγωγιμότητος διαλύτου δύναται νά χρησιμεύσῃ ὡς κριτήριον ἀσφαλές τῆς καθαρότητος τούτου ἐναντι ἀγωγίων προσμίξεων. Δύναται ἐπομένως αὕτη νά καταστῇ χρήσιμος εἰς τὴν παρακολούθησιν προσπάθειας ἀφαρέσεως ἠλεκτρολυτῶν ἐκ διαλύτου. Καθ' ὅσον προχωρεῖ ὁ καθαρισμός ὁ διαλύτης τείνει πρὸς μίαν σταθερὰν, ἐλαχίστην τιμὴν ἀγωγιμότητος. Οὕτω κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον διαπιστοῦται ἡ καθαρότης τοῦ ὕδατος ἀγωγιμότητος, ἀλκοόλης, ἀνύδρου ὀξεικοῦ ὀξέος κλπ.

5) Ἵδρόλυσις. Ἐστὼ ὅτι ἄλας MA ἀντιδρᾷ ὑδρολυτικῶς μὲ 1 γραμμομόριον ὕδατος κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Εάν η αντίδρασις είναι πλήρης ή τελική τιμή της ισοδυναμίου αγωγιμότητας θα είναι $\Lambda_A + \Lambda_B$ όπου

Λ_A και Λ_B η ισοδύναμος αγωγιμότης του οξέος και της βάσεως. Επομένως διά μερικώς υδρολυμένο άλας βαθμού υδρολύσεως x , εάν Λ ή φαινομένη ισοδυναμίου αγωγιμότης του διαλύματος και Λ' ή ισοδύναμος αγωγιμότης του άλατος εις την θεωρουμένην συγκέντρωσιν (εάν τούτο δέν υδρολύετο,) θα ισχύη ή σχέσις

$$\Lambda = (1-x)\Lambda' + x(\Lambda_A + \Lambda_B) \quad (15)$$

Επομένως $x = \frac{\Lambda - \Lambda'}{\Lambda_A + \Lambda_B - \Lambda'}$ (16)

Αι Λ_A και Λ_B δύνανται νά ληφθούσιν εκ πινάκων ή πειραματικώς νά προσδιορισθούσιν. Η Λ υπολογίζεται πειραματικώς διά προσθήκης εις τό διάλυμα περισεύας ενός εκ των προϊόντων της αντίδράσεως (MOH ή HA) οπότε ή υδρολύσις πρακτικώς αίρεται. Εκ της εύρισκομένης τιμής αγωγιμότητος πρέπει νά αφαιρεθ ή αγωγιμότης της προστεθείσης ούσιαις εις την συγκέντρωσιν της ληφθείσης περισεύας. Τέλος ή Λ υπολογίζεται εκ της αγωγιμότητος του διαλύματος και της συγκεντρώσεως του διαλυθέντος άλατος κατά την έξ (3). Εστω ότι πρόκειται νά υπολογισθ ή ο βαθμός και ή σταθερά υδρολύσεως της υδροχλωρικής άνιλίνης εις ύδωρ. Πρός τούτο παρασκευάζεται 0,04 M διάλυμα ταύτης εις ύδωρ αγωγιμότητος. Τούτου κατά τά γνωστά προσδιορίζεται ή ειδική αγωγιμότης. Εν συνεχείη παρασκευάζονται 0,02 M και 0,01 M διαλύματα των οποίων επίσης προσδιορίζεται ή αγωγιμότης. Τό αυτό επαναλαμβάνεται με την διαφοράν ότι ως διαλύτης διά την παρασκευήν των διαλυμάτων και των άραιώσεων χρησιμοποιείται διάλυμα άνιλίνης εις ύδωρ 0,04 M.

Επί τη βάσει των πρώτων μετρήσεων υπολογίζεται τό Λ , επί τη βάσει των δευτέρων τό Λ' , Η Λ_A (HC1) άνευρίσκειται εις πίνακα ή μετράται άπ' ευθείας ενώ ή Λ_B (C₆H₅NH₂) παραλείπεται ως άσημαντος. Εφαρμόζεται ή έξ. (16) και υπολογίζεται ο βαθμός υδρολύσεως x . Εκ τούτου δύναται νά υπολογισθ και ή σταθερά υδρολύσεως K εκ της σχέσεως

$$K = \frac{cx^2}{1-x} \quad (17)$$

Ἡ μέθοδος αὕτη συνίσταται εἰς περιπτώσεις καθ' ἃς τὸ ἀσθενές συστατικόν τοῦ ἁλάτος (ὀξύ ἢ βάσις) ἔχει σταθεράν διαστάσεως κυμαινομένην μεταξύ 10^{-8} καὶ 10^{-12} . Δύναται νά ἐφαρμοσθῆ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὀξεικοῦ Νατρίου ἢ τοῦ κυανιοῦχου Νατρίου.

δ. Προσδιορισμὸς τῆς βασικότητος ὀξέος. Κατὰ τὸν OSTWALD ἰσχύει μεταξύ τῆς βασικότητος b ἑνὸς ὀξέος καὶ τῆς ἰσοδυναμίου ἀγωγιμότητος τοῦ μετὰ Na ἢ K ἁλάτος τούτου εἰς τὴν ἀραίωσιν 32, Λ32 καὶ τὴν ἀραίωσιν 1024, Λ_{1024} λίτρων κατὰ γραμμοῖσοδύναμον, ἡ σχέσις $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 10,8 \cdot b$ (18). Αὕτη ἰσχύει κυρίως δι' ὀργανικά ὀξέα.

Τὸ ἅλας παρασκευάζεται εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ ὀξύ εἶναι στερεόν δι' ἐξουδετερώσεως διὰ τούτου $\frac{\text{N}}{32}$ NaOH , χρησιμοποιουμένης φαινολοφθαλεΐνης ὡς δείκτου εἶναι συμφερότερον νά ὑπάρχῃ ἐλαχίστη περίσσεια ὀξέος. Εἰς περίπτωσιν διαλύματος ὀξέος ὁ σχηματισμὸς τοῦ αλάτος γίνεται ὡς ἑξῆς: Παρασκευάζεται $\frac{\text{N}}{16}$ περίπου NaOH γνωστοῦ σ.δ. Διὰ προχοΐδος προστίθεται ἐκ τούτου εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 τὸς $\frac{\text{N}}{16}$ ποσότης NaOH ὥστε αὕτη ἀραιουμένη εἰς 100 νά διδῆ ἀκριβῶς $\frac{\text{N}}{32}$. Τούτου γίνεται ἐξουδετέρωσις διὰ τοῦ ὀξέος λαμβανομένης καὶ πάλιν προνοίας ὥστε νά ὑπάρχῃ μᾶλλον ἐλαχίστη περίσσεια τοῦ τελευταίου. Τὸ ὅλον ἀραιεῖται εἰς 100 c.c. Τὸ οὕτω σχηματισθὲν ἅλας ἔχει ἀραίωσιν 32 λίτρων κατὰ γραμμοῖσοδύναμον. Μετρεῖται ἡ ἀγωγιμότης του καὶ ὑπολογίζεται ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης Λ_{32} . Ἀραιεῖται εἰς ἀραίωσιν 1024 λίτρων κατὰ γραμμοῖσοδύναμον καὶ ὑπολογίζεται ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης Λ_{1024} . Ἐφαρμόζεται ἡ σχέσις (18) καὶ εὐρίσκεται ἡ βασικότης τοῦ ὀξέος ὡς ὁ πλησιέστερος ἀκέραιος ἀριθμὸς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ b .

Παραδείγματα ἐφαρμογῆς τῶν ὡς ἄνω παρέχουν τὸ ἠλεκτρικὸν ὀξύ, τὸ κιτρικὸν ὀξύ, τὸ ὑπερμαγγανικόν, τὸ ὑπερβειϊκόν κλπ.

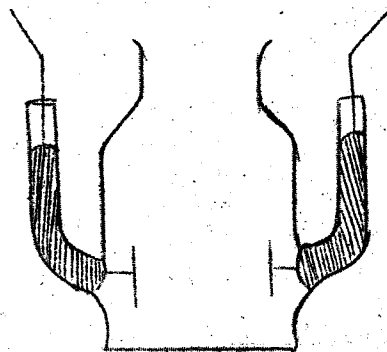
6. Ἀγωγιμότητα. Ἡ προσθήκη ἠλεκτρολύτου εἰς διάλυμα ἑτέρου ἠλεκτρολύτου ὑπὸ συνθήκας ὥστε νά μὴ ἐπέρχεται σημαντικὴ μεταβολὴ τοῦ ὀγκοῦ ἐπίδρασις ἐπὶ τῆς ἀγωγιμότητος κατὰ τρόπον ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς ἀλληλεπι-

δράσεως ή όχι τούτων. Π.χ. ή προσθήκη KCl εις διάλυμα KNO_3 θά οδηγήση εις αύξησιν της άγωγιμότητος δεδομένου ότι ουδεμία ίοντική δράσις θά λάβη χώραν. Εάν αντιθέτως άλληλεπίδρασις των ίόντων λαμβάνη) χώραν, ως κατά την προσθήκην όξέος εις βάσιν, ή άγωγιμότης θά μειούται λόγω αντικαταστάσεως των ταχέων υδροξυλιόντων υπό των βραδυτέρων ανιόντων του όξέος. Έστω γενικώς ή ίοντική αντίδρασις

$A^+ B^- + \Gamma^+ \Delta^- = A\Delta + \Gamma B^-$ κατά την όποιαν το ποσοόν $A\Delta$ ή είναι σχετικώς άδιάλυτον, ή ο έξιονιαμός του είναι μικρός. Καθ' όσον προχωρεί ή αντίδρασις διά βαθμιαίας προσθήκης του ήλεκτρολύτου $\Gamma\Delta$, ή άγωγιμότης του διαλύματος θά αύξάνεται ή θά έλαττούται έφ' όσον ή εύκίνησις του Γ^+ είναι μεγαλυτέρα ή μικροτέρα της του A^+ . Μετά τό πέρας της αντίδράσεως περαιτέρω προσθήκης ήλεκτρολύτου θά οδηγήση εις αύξησιν της άγωγιμότητος. Γενικώς εις αντιδράσεις έξουδετερώσεως, καθιζήσεως, όξειδοαναγωγικής, σχηματισμού συμπλόκων κλπ., πρέπει νά αναμένωνται μεταβολαί εις την άγωγιμότητα, αί όποιαί δύνανται νά οδηγήσουν εις την ανεύρεσιν του πέρατος της αντίδράσεως ως και εις παρακολούθησιν ταύτης. Αι ούτως ονομαζόμεναί άγωγιμομετρικαί τιτλοδοτήσεις προσφέρονται ιδιαίτέρως εις περιπτώσεις έγχρώμων ή θολών διαλυμάτων και όπου γενικώς αί ήλεκτρομετρικαί τιτλοδοτήσεις δι' οίονδηποτε λόγον δέν είναι δυναταί. Έχουν πρόσ πρόσ τούτοις τό πλεονέκτημα της ακριβείας τόσοσιν εις πολύ άραιά διαλύματα όσον και εις πολύ πυκνά. Υδρολύσις, διάστασις των προϊόντων και διαλυτότης τούτων δέν μειώνουν την ακρίβειαν της μεθόδου.

Πάντως ή παρουσία μεγάλων ποσοτήτων αδρανών ήλεκτρολυτών μειώνει την ακρίβειαν.

Η τιτλοδοτήσις διεξάγεται εις δοχείον άγωγιμότητος του όποιου τό σχήμα δέν ένδιαφέρει ιδιαίτέρως. Είς τό σχήμα 8 παρίσταται δοχείον



Σχ. 8

αγωγιμότητας διά τιτλοδοτήσεις.

Τό υπό τιτλοδοτήσιν διάλυμα τοποθετείται ἐντός τοῦ δοχείου ἀγωγιμότητας, τό δὲ πρὸς τοῦτο ἀντιδραστήριον προστίθεται ἐκ μικροπροχοίδος βαθμολογημένης εἰς $0,01\text{cm}^3$ λαμβανόμενης προνοίας ὥστε τό ἀντιδραστήριον νά εἶναι 20 ἕως 20 φορές, πυκνότερον τοῦ ὑπό τιτλοδοτήσιν, πρὸς ἀποφυγὴν σοβαρῶν μεταβολῶν τοῦ ὄγκου κατὰ τὴν πορείαν τῆς τιτλοδοτήσεως. Μεθ' ἑκάστην προσθήκην ἀντιδραστηρίων ἀναδεύεται καλῶς τό διάλυμα καί μετράται ἡ ἀγωγιμότης του. Λαμβάνεται τό διάγραμμα ἀγωγιμότης (ἢ ἀνάλογον ταύτης π.χ. ἐνδείξεις: γεφύρας, γαλβανομέτρου κλπ.) - προστιθέμενα κυβικά ἕκαστος ἀντιδραστηρίου. Συνήθως τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπό δύο εὐθείας ἡ τομή τῶν ὁμοίων καθορίζει τό πέρασ τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ λήψις σημείων περὶ τό πέρασ τῆς ἀντιδράσεως δέν εἶναι ἀπαραίτητος. Ἄλλωστε ταῦτα εἰς τὴν κατασκευὴν τῶν εὐθειῶν συνήθως παραλείπονται, καθ' ὅσον περὶ τό σημείον τοῦτο φαινόμενα διαστάσεως ἢ διαλυτότητος τῶν προϊόντων ἔχουν σημαντικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ἀγωγιμότητος ἐνῶ ἀντιθέτως εἰς σημεία μακρὰν τοῦ πέρατος ἡ ἐπίδρασις των εἶναι ἀμελητέα.

Δι' ἀκριβεῖς ἐργασίας ἀπαιτεῖται θερμοστάτης. Ἐν τούτοις δύναται νά παραλειφθῇ ἢ ἔστω νά γίνῃ διόρθωσις βάσει τοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ ἀγωγιμότητος.

Διόρθωσις λόγῳ μεταβολῆς τοῦ ὄγκου δέν εἶναι ἀπαραίτητος, τουλάχιστον ἐφ' ὅσον ἐτηρήθησαν αἱ ἀναφερθεῖσαι συνθήκαι σχετικῆς πυκνότητος τῶν διαλυμάτων. Ἐν τούτοις εἶναι δυνατὴ ἡ διόρθωσις διὰ πολλαπλασια-

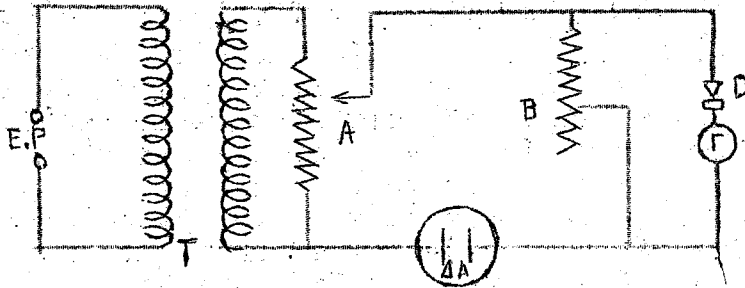
σμοῦ τῶν τιμῶν ἀγωγιμότητος ἐπὶ τὸν συντελεστὴν $\frac{V+v}{V}$ ὅπου V ὁ ἀρχικὸς ὄγκος τοῦ ὑπό τιτλοδοτήσιν διαλύματος καί v ὁ ὄγκος τοῦ προστεθέντος ἀντιδραστηρίου.

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἀγωγιμότητος χρησιμοποιεῖται ἡ περιγραφεῖσα γέφυρα ἐναλλασσομένου ρεύματος. Εἶναι πάντως προτιμότερον νά χρησιμοποιηθῇ ὑπτικὸς φωρατῆς (π.χ. γαλβανόμετρον) ἀντὶ ἀκουστικοῦ φωρατοῦ (τηλέφωνον). Τοῦτο δύναται νά ἐπιτευχθῇ διὰ χρησιμοποίησης ἀνορθωτοῦ. Εἶναι δυνατόν ἐπίσης νά χρησιμοποιηθῇ ὡς πηγὴ ἐναλλασσόμενον ρεῖμα, π.χ. 60 περιόδων δυναμικοῦ 3 VOLT, πρὸς τροφοδοτήσιν τῆς γεφύρας καί ὡς φωρατῆς γαλβανόμετρον ἐναλλασσομένου ρεύματος.

Πολύ ἀπλοῦν κύκλωμα κατάλληλον δι' ἀγωγιμομετρικά

τιτλοδοτήσεις εμφανίζεται εις τόσχ.9.

Δεδομένου ότι εις τας τιτλοδοτήσεις ενδιαφέρο



Σχ. 9

ρουν απλώς αι μεταβολαι εις την αγωγιμότητα, είναι δυνατόν να παρακολουθήσωμεν ταύτην εκ των μεταβολών του διαρρέοντος το δοχείον αγωγιμότητας ρεύματος όταν τοῦτο εὑρίσκεται υπό σταθερόν δυναμικόν. Εις τόσχ. 9, T παριστά μετασχηματιστήν δι' οὐβτροφοδοτείται ἡ γέφυρα, εκ πηγῆς ἐναλλασσομένου 60 περιόδων, δι' ὀλίγων VOLT, D ἀνορθωτήν καὶ Γ γαλβανόμετρον συνεχοῦς ρεύματος.

Αἱ μεταβληταὶ ἀντιστάσεις A καὶ B ἐκάστη μεγέθους μερικῶν ἑκατοντάδων ἕως 1000 Ohm χρησιμεύουν εις τό να ρυθμίσουν τό ρεῦμα εις μίαν ἀρχικὴν κατάσυνθήκην ταμῆν. Μέ τοιαύτην ἀρχικὴν ρύθμισιν τοῦ γαλβανόμετρου ἀρχίζει ἡ προσθήκη εκ προχοῦδος τοῦ ἀντιδραστηρίου ἐντός τοῦ εις τό δοχεῖον αγωγιμότητος Δ.Α. εὑρισκομένου υπό τιτλοδοτησιν διαλύματος καὶ καταγράφονται αἱ ἀναγνώσεις, μεθ' ἐκάστην προσθήκην, ἐπὶ τοῦ γαλβανόμετρου. Κατασκευάζεται ἡ καμπύλη c.c; προστεθέντος ἀντιδραστηρίου ἐνδείξεις γαλβανόμετρου.

Τυπικὰ παραδείγματα ἐφαρμογῶν τῆς αγωγιμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως ἐμφαίνονται εις τόσχ.10. Ἡ προσθήκη ἰσχυρᾶς βάσεως εις ἰσχυρόν ὀξύ μειώνει ἐν ἀρχῇ τὴν αγωγιμότητα τοῦτου λόγω ἀντικαταστάσεως τῶν ταχέων H⁺ υπό τῶν βραδυτέρων κατιόντων τῆς βάσεως. Ἡ μείωσις ἐξακολουθεῖ μέχρις τοῦ ἰσοδυναμοῦ σημείου. Περαιτέρω προσθήκη βάσεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀξίωσιν τῆς αγωγιμότητος δεδομένου ὅτι ἡ ἐξουδετέρωσις τῶν OH⁻ ἔχει παύσει (καμπύλη 10α). Ὁμοίαι εἶναι ἡ καμπύλη όταν ἰσχυρὰ βᾶσις τιτλοδοτεῖται δι' ἰσχυροῦ ὀξέος.

ώστε να καθιστώσιν τήν χάραξιν τῶν μεσαίου τμήματος ἀσαφῆ, προστίθεται ἐξ ἀρχῆς ἀλκοόλη πρὸς μείωσιν τῆς ὑδρολύσεως.

Τὸ διάγραμμα 10ζ παριστᾷ τιτλοδότησιν ἁλατος ἀσθενοῦς ὀξέος δι' ἰσχυροῦ ὀξέος ἢ ἀντιστρόφως. Καί ἐδῶ προστίθεται ἀλκοόλη πρὸς μείωσιν τῆς ὑδρολύσεως. Ὁ πρῶτος κλάδος τοῦ διαγράμματος ἐμφανίζει ἀσημαν-
τον ἀξῆσιν τῆς ἀγωγιμότητος συνεπεῖρα μειώσεως τῆς διαστάσεως τοῦ παραγομένου ἀσθενοῦς ὀξέος παρῶσιν τοῦ τιτλοδοτουμένου ἁλατος. Μετὰ τὸ ἰσοδύναμον ἢ ἀ-
γωγιμότης ἀξάνεται ταχύτερον λόγῳ τῆς ἀξανομένης συγκεντρώσεως εἰς ἐλεύθερον ἰσχυρὸν ὀξύ.

Εἰς περιπτώσεις ἀντιδράσεων καθιζήσεως ἢ σχη-
ματισμοῦ συμπλόκων δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ ἡ ἀγωγιμομε-
τρικὴ τιτλοδότησις. Π.χ. $H_2SO_4 + Ba(OH)_2$, $As_2SO_4 +$

$+BaCl_2$, $K_2SO_4 + PbSiF_6$ μὲ προσθήκην ἀλκοόλης. Εἰς ὅ-
λας τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις ἀρχικῶς καὶ μέχρι τοῦ
ἰσοδυνάμου σημείου ἡ ἀγωγιμότης ὀλίγον μεταβάλλεται.
Ἀπὸ τοῦ ἰσοδυνάμου σημείου πρέπει νὰ ἀναμένεται
σημαντικὴ ἀξῆσις τῆς ἀγωγιμότητος. Παράδειγμα τοι-
οῦτου διαγράμματος δίδει τὸ σχ. 10η.

Εἰς τήν ὀργανικὴν Χημείαν αἱ ἀγωγιμομετρικαὶ
τιτλοδοτήσεις εὐρίσκουν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν ἀνάλυσιν
τῶν ὑδροξυβενζολίων, φαινολῶν καὶ ἰδιαίτερος κεχρωσμέ-
νων παραγῶγων των, ἀμινοξέων, πολυπεπτιδίων, πρωτεϊ-
νῶν, βανιλίνης, ἀνιλλίνης, πυριδίνης, σουλφοφθαλεϊ-
νῶν, ἀλκαλοειδῶν κλπ.

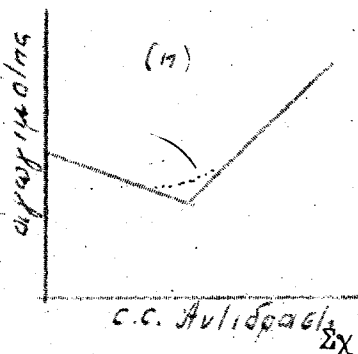
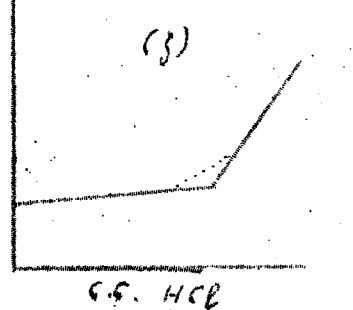
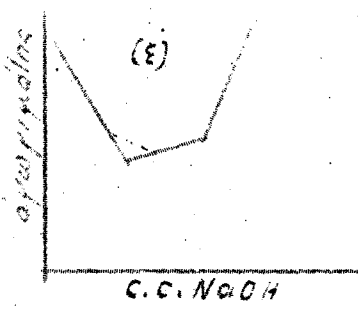
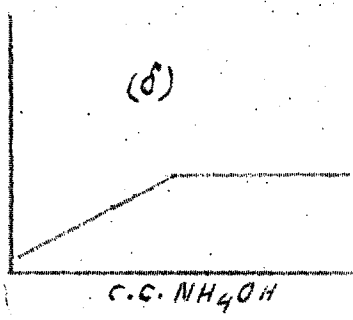
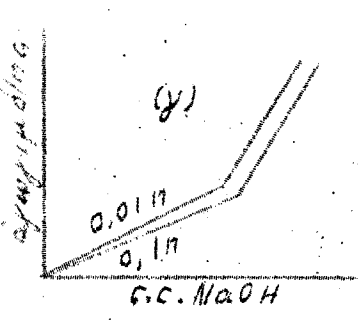
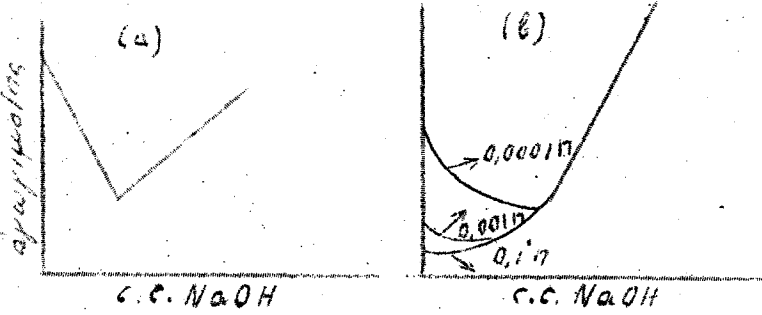
Ἐκ τῶν ὑπολοίπων ἐφαρμογῶν ἐκ μετρήσεων ἀγωγι-
μότητος ἀναφέρομεν τὴν παρακολούθησιν τῆς πορείας
καθαρισμοῦ κολλοειδοῦς διὰ διαπηδήσεως, τὴν παρακο-
λούθησιν τῆς κινητικῆς ὠρισμῶν ἀντιδράσεων ὡς τὴν
σαπνοποίησιν ἐστέρος κλπ.

Τέλος προσφέρει ἀπλοῦστατον τρόπον κατὰ προ-
σέγγισιν μετρήσεως τῆς ὀλικῆς συγκεντρώσεως ἀραιῶ
διαλύματος ἁλατος. Ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης τῶν
πλειῶν αλότων εἰς 180 C ἔχει τὴν τιμὴν 100.

Ἐπομένως κατὰ σχέσιν (3) ἔχομεν $\frac{1000\kappa}{c} = 100$ περί-

που καί $c = 10\kappa$ ὅπου c , ὁ ἀριθμὸς τῶν κατὰ λίτρον
γραμμοῖσοδυνάμων. Δεδομένου ὅτι τὰ εἰς τὸ σὺνηθές
ὕδωρ περιεχόμενα ἅλατα ἔχουν κατὰ μέσον ὄρον γραμ-
μοῖσοδύναμον βάρος 60 περίπου, τὰ εἰς γραμμάρια περιε-

χόμενα άλατα θά άνέρχωνται είς 600.κ. Εάν π.χ. σύνη-
 θες πόσιμον ύδωρ έχει είδικήν άγωγιμότητα 0,0012
 τό είς άλατα κατά λίτρον περιεχόμενον τούτου θά εί-
 ναι 0,75 gr. Είς τόν ως άνω τρόπον ύπολογισμύ δέγ
 περιλαμβάνονται ίόντα μέ ύπερβολικήν ταχύτητα (ώσ Η
 προερχόμενα από HCO_3).



- (α) Ίσχυρόν όξύ και ίσχυρά βάσις.
- (β) Άσθενές όξύ και ίσχυρά βάσις.
- (γ) Άλιαν άσθ.όξύ και ίσχυρά βάσις.
- (δ) Άσθενές όξύ και άσθεν.βάσις.
- (ε) Μίγμα άσθενούς και ίσχυρού όξέος και ίσχυρά βάσις.
- (ζ) Άλας άσθενούς όξέος και ίσχυρόν όξύ.
- (η) Τίτλοόδοτησίς καθιζήσεως.

Σχ.10 (η)