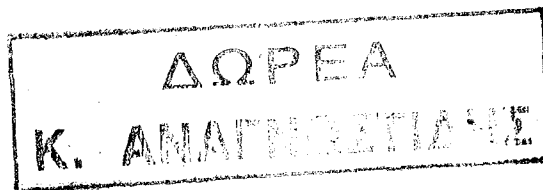


Κωνσταντίνος Ν. Πολυδωρόπουλος

B 3196

ΚΩΝΣΤ. Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ



ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ
ΜΙΚΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΔΙ' ΑΛΚΑΛΕΩΣ

Καρύλαι δυναμομετρικῶν όγκομετρήσεων

ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑΣ

ΑΘΗΝΑΙ 1952

ND 6271

ΚΩΝΣΤ. Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ



ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ
ΜΙΚΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΔΙ' ΑΛΚΑΛΕΩΣ

Καρπύλαι δυναμομετρικῶν όγκομετρήσεων

ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑΣ

ΑΘΗΝΑΙ 1952

Ἡ ἐργασία αὕτη ἐγένετο ἐν ἔτει 1950 εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας καὶ Ἐφηρμοσμένης Ἠλεκτροχημείας τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσοβίου Πολυτεχνείου, ὀφείλεται δὲ εἰς τὸν Καθηγητὴν κ. Γ. Σβάμπ διευθυντὴν τοῦ ὡς ἄνω Ἐργαστηρίου.

Αἰσθάνομαι τὴν ἀνάγκην νὰ εὐχαριστήσω δι' ἄλλην μίαν φορὰν τὸν σεβαστόν μου Καθηγητὴν διὰ τὴν ἐμπιστοσύνην τὴν ὅποιαν μοῦ ἔδειξεν ἀναθέτων εἰς ἐμέ τὸ θέμα τοῦτο, ὡς καὶ διὰ τὴν ἐν γένει καθοδήγησίν του.

Τοὺς Καθηγητὰς κ. κ. Τρ. Καραντάσην καὶ Λ. Ζέρβαν εὐχαριστῶ διὰ τὴν προθυμίαν καὶ εὐγένειαν μετὰ τῆς ὁποίας ἔθεσαν εἰς τὴν διάθεσίν μου τὴν βιβλιοθήκην των. Τὸν Ὑφηγητὴν κ. Ἄντ. Δεληγιάννην εὐχαριστῶ ὅχι μόνον διὰ τὴν βοήθειαν τὴν ὁποίαν μοῦ παρέσχεν ἀλλὰ καὶ διὰ τὰς πολυτίμους συμβουλὰς του.

Πρὸς τὸν Καθηγητὴν κ. Π. Ζαχαρίαν καθὼς καὶ τοὺς λοιποὺς σεβαστοὺς μου Διδασκάλους τοὺς ὁποσδήποτε συντελέσαντας εἰς τὴν μόρφωσίν μου ἐκφράζω τὴν εὐγνωμοσύνην μου.

ΕΙΣ ΜΝΗΜΗΝ
ΤΟΥ ΠΑΤΡΟΣ ΜΟΥ

Ι. Εἰσαγωγή

Ὡς γνωστὸν κατὰ τὴν προσθήκην ἀλκάλεως εἰς διάλυμα ἄλατος τινὸς βαρέως μετάλλου καθιζάνει ὕδροξειδιον (ἢ βασικὸν ἄλας). Ἐκ μίγματος δὲ ἀλάτων δύο βαρέων μετάλλων, προσθήκη ἀλκάλεως, καθιζάνουν ἀμφότεραι αἱ ὕδροξυλιοῦχοι ἐνώσεις τῶν δύο μετάλλων.

Γεννᾶται νῦν τὸ ἐρώτημα : Αἱ δύο ὕδροξυλιοῦχοι ἐνώσεις τῶν δύο μετάλλων καθιζάνουν ὡς δύο ἀνεξάρτητοι στερεαὶ φάσεις ἢ συγχωνεύονται εἰς μίαν ; Ἡ παροῦσα ἐργασία ἔχει σκοπὸν νὰ δώσῃ ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο.

Ἡ ἀξία τῆς γνώσεως ἡμῶν ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ἀπὸ ἀπόψεως Γενικῆς καὶ Ἀναλυτικῆς Χημείας εἶναι προφανῆς. Εἰδικώτερον ὅμως τὸ θέμα παρουσιάζει ἐνδιαφέρον εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς παρασκευῆς μικτῶν μεταλλικῶν καταλυτῶν.

Πολλάκις ἓνα καθαρὸν μέταλλον δὲν ἐπιταχύνει τόσον μίαν ἀντίδρασιν ὅσον ἓνα μίγμα ἐκ δύο μετάλλων. Οἱ μικτοὶ οὗτοι καταλύται παρασκευάζονται ὡς ἑξῆς : Ἐνα μίγμα ἀλάτων τῶν δύο μετάλλων ἀναμιγνύεται μετὰ ἀλκάλεως, τὸ δὲ σχηματιζόμενον ἴζημα ἀποχωρίζεται καὶ ἀνάγεται δι' ἀερίου ὕδρογόνου. Ὅποτε εἶναι προφανὲς ὅτι ἐὰν αἱ δύο ὕδροξυλιοῦχοι ἐνώσεις ἐσχηματίσθωσαν ἀνεξαρτήτως, καὶ τὰ μέταλλα θὰ εὑρίσκωνται ὑπὸ μορφήν μὲν λεπτοτάτων κόκκων ἀλλ' ἀποτελοῦντα δύο ἀνεξαρτήτους φάσεις. Ἀλλως θὰ ὑπάρχῃ στενότερος σύνδεσμος μεταξὺ τῶν μορίων ἑκατέρου.

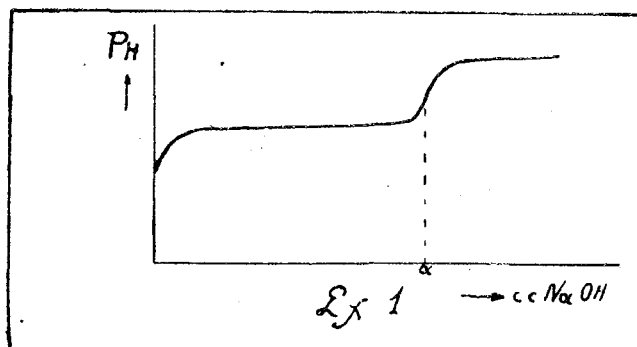
Κατωτέρω ἐκτίθενται τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἐπὶ τεσσάρων μετάλλων ἧτοι Cu, Ni, Zn καὶ Cr, τὰ ὅποια ἀποτελοῦν δύο ζεύγη ἐνδιαφέροντα ἀπὸ βιομηχανικῆς ἀπόψεως. Οὕτω ὁ μικτὸς καταλύτης Cu — Ni χρησιμοποιεῖται διὰ ὕδρογονώσεις ἐλαίων κλπ. ὁ δὲ Zn — Cr διὰ τὴν σύνθεσιν τῆς μεθανόλης, ὕδρογόνωσιν ὀρυκτελαίων, παρασκευὴν βαρέως ὕδρογόνου δι' ἀνταλλαγῆς μεταξὺ ὕδρογόνου καὶ βαρέως ὕδατος κλπ.

Ἡ διαπίστωσις τοῦ ἐὰν αἱ δύο ὕδροξυλιοῦχοι ἐνώσεις καθιζάνουν ὁμοῦ ἢ κεχωρισμένως γίνεται ἐνταῦθα διὰ παρακολουθήσεως τοῦ P_H τοῦ μικτοῦ διαλύματος ἐνῶ προστίθεται εἰς αὐτὸ διάλυμα NaOH.

Λαμβάνονται δηλ. πρῶτον 5 cc τοῦ ἐνὸς διαλύματος π.χ. $M/10$ $ZnSO_4$ καὶ ἀραιοῦνται διὰ 200 cc ὕδατος. Εἰς τὸ διάλυμα ἐμβαπτίζονται τὰ ἠλεκτρόδια ἐνὸς Ἴονομέτρου* καὶ σημειοῦται τὸ P_H . Ἐν συνεχείᾳ προστίθεται

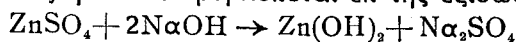
* Τὸ χρησιμοποιηθὲν Ἴονόμετρον εἶναι ἠλεκτρονικὸν τύπου Beckmann H—2, μὲ ἠλεκτρόδια ὕαλου καὶ καλομέλανος.

στάγδην και υπό ανάδευσιν $N/10$ $NaOH$ διά προχοΐδος, σημειοῦται δὲ τὸ P_H καὶ ἡ ἐκάστοτε ἀνάγνωσις ἐπὶ τῆς προχοΐδος. Ἐκ τῶν μετρήσεων καταστρώνεται διάγραμμα μὲ τεταγμένην τὸ P_H καὶ τετμημένην τὰ κυβ. ἑκατοστὰ τοῦ προστεθέντος ἀλκάλους ὡς τὸ παρατιθέμενον. (Σχ. 1)



Ἐκ τούτου διαπιστοῦται ὅτι : α) Πρὸ τῆς προσθήκης $NaOH$ τὸ διάλυμα εἶναι ὀξι-
νον λόγω ὕδρολύ-
σεως. β) Ἐν ἀρχῇ τῆς
ὀγκομετρήσεως τὸ P_H
ἀνέρχεται ταχέως μέ-
χρις ὅτου τὸ διάλυμα
κορεσθῇ εἰς ὕδροξεί-
διον. γ) Κατὰ τὴν
διάρκειαν τῆς κατα-

βυθίσεως τὸ P_H παραμένει περίπου σταθερὸν καὶ δ) περὶ τὸ τέλος τῆς κα-
ταβυθίσεως τὸ P_H ἀνέρχεται πάλιν ταχέως. Δηλ. α cc $N/10$ $NaOH$ θὰ εἶναι
ἡ ποσότης ἀλκάλους ἡ ὁποία προβλέπεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως

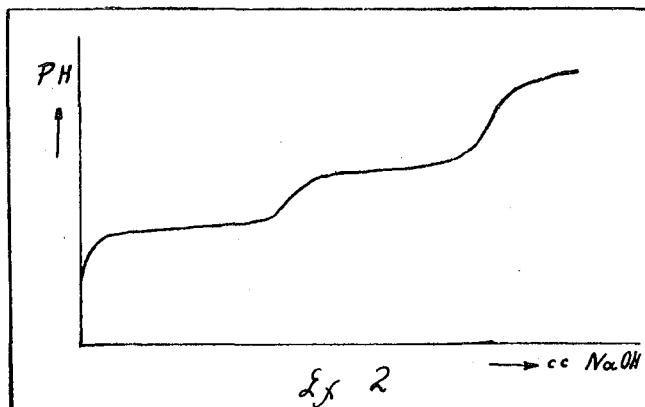


Κατόπιν καταστρώνεται ἀνάλογον διάγραμμα διὰ τὸ ἕτερον μέταλλον
π.χ. τὸ χρώμιον τοῦ ὁποίου τὸ P_H τῆς καταβυθίσεως θὰ εἶναι διαφορετικόν.

Τέλος σχηματίζονται μίγματα διαφόρων ἀναλογιῶν Zn^{++} καὶ Cr^{+++}
ἀραιοῦνται ὁμοίως καὶ ὀγκομετροῦνται ὑπὸ παρακολούθησιν τοῦ P_H .

Ὅμοίως μελετᾶται καὶ τὸ ζεύγος $Cu - Ni$.

Παρατηροῦμεν λοι-
πὸν ὅτι εἰς τὴν περί-
πτωσιν τῶν μιγμά-
των ἡ καμπύλη τοῦ δι-
αγράμματος παρου-
σιάζει γενικῶς δύο
βαθμίδας καταβυθί-
σεως ἐκ τῶν ὁποίων ἐ-
κάστη ἀντιστοιχεῖ εἰς
κατακρήμνισιν μιᾶς
ὠρισμένης στερεᾶς
φάσεως (Σχ. 2).



Τοῦτο ὁμῶς δὲν
σημαίνει ὅτι κατακρη-
μνίζεται πρῶτον τὸ ὕδροξείδιον τοῦ ἑνὸς μετάλλου καθαρὸν καὶ κατόπιν
τοῦ ἄλλου. Διότι ὡς ἐκτίθεται περαιτέρω παρατηροῦνται σοβαραὶ περι-
πλοκαί.

II. Αί εκ τής βιβλιογραφίας συναφεῖς ἐργασίαι.

Ὁ W. Feitknecht μετὰ τῶν συνεργατῶν του εἰς σειρὰν ἐργασιῶν παρεσκεύασεν μικτὰ ἰζήματα ὕδροξειδίων καὶ βασικῶν ἀλάτων καὶ ἐμελέτησε δι' ἀκτίνων X τήν δομὴν αὐτῶν. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις διεπίστωσε τὴν ὑπαρξιν διπλῶν ὕδροξειδίων καὶ διπλῶν βασικῶν ἀλάτων εἰς τὸ πλέγμα τῶν ὁποίων συνυπάρχουν δύο μέταλλα.

Καμπύλας δὲ κατακρημνίσεως ἔχει δημοσιεύσει ἤδη ἀπὸ τοῦ 1925 ὁ H. T. S. Britton διὰ πλεῖστα βαρέα μέταλλα.

H. T. S. Britton J. Ch. Soc. 127 (1925) 2110.

1. Χρησιμοποίησις ἡλεκτροδίου H_2 ἐπὶ τῆς καταβύθισεως ὕδροξειδίων τῶν Mg , Mn , Fe^{++} , Co , Ni καὶ Th .

Τὸ $Th(OH)_4$ καταβυθίζεται εἰς $P_H = 3,51 - 3,57$, περιέχει δὲ καὶ βασικά ἄλατα. Διὰ τὰ λοιπὰ μέταλλα τὸ P_H τῆς καταβύθισεως καὶ τὸ ἐκ τούτου ὑπολογιζόμενον Γινόμενον Διαλυτότητος (L) εὕρεται

	$Mg(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Fe(OH)_2$
P_H	10,61	8,85	6,92	6,81	5,77
L	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$8,7 \cdot 10^{-19}$	$4,5 \cdot 10^{-21}$

2. Χρησιμοποίησις ἡλεκτροδίου H_2 ἐπὶ τῆς καταβύθισεως τῶν ὕδροξειδίων τῶν Zn , Cr , Be , Al , Sn^{++} καὶ Zr καὶ ἡ ἐπαμφοτερίζουσα φύσις τῶν.

Μόνον τὸ $Al(OH)_3$ εἶναι πράγματι ἐπαμφοτερίζον. Ἡ καμπύλη ὀγκομετρήσεως τοῦ $Al_2(SO_4)_3$ διὰ $NaOH$ δεικνύει ὅτι ἡ καταβύθις τοῦ $Al(OH)_3$ ἄρχεται εἰς $P_H = 4,14$ καὶ εἶναι πλήρης ὅταν τὸ ἴζημα συνίσταται ἀπὸ $Al_2O_3 \cdot 0,15 SO_3$. Περαιτέρω συμβαίνει ἀναδιάλυσις πρὸς $NaAlO_2$.

Ἡ καταβύθις τοῦ $Be(OH)_2$ ἀπὸ $0,02 M BeSO_4$ ἄρχεται εἰς $P_H = 5,69$.

Ἐκ $ZnSO_4$ ἀποβάλλεται $Zn(OH)_2$ εἰς $P_H = 5,20$ μετὰ βασικῶν ἀλάτων ὡς τὸ $ZnSO_4 \cdot 4ZnO$.

Ἐξ ἰωδους διαλύματος στυπτηρίας ἡ καταβύθις ἄρχεται εἰς $P_H = 5,34$ ὅταν ἐπιτευχθῇ ἡ σύνθεσις $Cr_2(OH)_4SO_4$. Κατόπιν καταπίπτουν βασικά ἄλατα ὥστε κατὰ τὴν πλήρη ἐξουδετέρωσιν περιέχει τὸ ἴζημα ἐπὶ ἐνὸς Cr_2O_3 εἰσέτι $0,25 SO_3$.

Τὰ διὰ βρασμοῦ τῶν ἰωδῶν διαλυμάτων στυπτηρίας καὶ $CrCl_3$ λαμβανόμενα πράσινα τοιαῦτα εἶναι πολὺ περισσότερον ὕδρoλυτικῶς διεσπα-

σμένα. Καί ἐνῶ ἐξ ἰωδῶν ἡ καταβύθις ἀρχεται κατὰ τὴν προσθήκην περίπου 1 ἰσοδυνάμου NaOH , ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν πρασίνων μόνον εἰς 1,2 — 1,4 ἰσοδύναμα. Περαιτέρω ἐπιχειρεῖται ἐξήγησις τῆς διὰ θερμάνσεως ἐπερχομένης μεταβολῆς χρώματος.

Ἐκ SnCl_2 ἀποβάλλεται, διὰ τῆς προσθήκης NaOH , κολοειδὲς $\text{Sn Cl}_{0,14} \text{ OH}_{1,86}$.

Ἐξ ὕδροχλωρικοῦ διαλύματος Zr λαμβάνεται $\text{Zr OH}_{3,5} \text{ Cl}_{0,5}$. Ἐξ ὀξίνου δὲ διὰ H_2SO_4 διαλύματός του λαμβάνεται $\text{ZrO}_3 \cdot 0,5\text{SO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$.

3. Χρησιμοποίησις τοῦ ἡλεκτροδίου H_2 ἐπὶ τῆς καταβυθίσεως τῶν σπανίων γαιῶν καὶ τοῦ ὑτρίου.

4. Χρησιμοποίησις τοῦ ἡλεκτροδίου O_2 ἐπὶ τῆς καταβυθίσεως τῶν ὕδροξειδίων Hg , Cd , Pb , Ag , Cu , U καὶ Fe^{+++} .

Ἡ καταβύθις ἐκ διαλυμάτων HgCl_2 ἀρχεται εἰς $\text{PH}=7,4$ καὶ συμπληροῦται ὅταν ἔχη προστεθῇ 1,5 ἰσοδύναμον NaOH ἀνὰ γραμμομόριον HgCl_2 .

Ἀπὸ διαλύματα $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ καὶ CdCl_2 καθίζανουν ἐνώσεις τῆς συνθέσεως $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ καὶ $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$.

Ἐκ AgNO_3 δὲν σχηματίζεται βασικὸν ἄλας.

Ἡ σύστασις τῶν ἰζημάτων ἀπὸ διαλύματα CuSO_4 ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ταχύτητα τῆς προσθήκης NaOH . Τὸ λαμβανόμενον κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ἄμορφον βασικὸν θεικὸν ἄλας χρειάζεται διὰ τὸν πλήρη ἀποχωρισμὸν τοῦ 1,47 ἰσοδύναμα NaOH ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὸν τύπον $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$.

Ἐκ διαλύματος νιτρικοῦ οὐρανίου ἡ ἀποβολὴ ἰζήματος $\text{U}(\text{NO}_3)_4 \cdot 10,9 \cdot (\text{OH})_{4,92}$ ἀρχεται εἰς $\text{PH}=4,2$.

Ἐπίσης ἐκ FeCl_3 εἰς $\text{PH}=6,6$ συμβαίνει καθίζησις βασικοῦ τινὸς χλωριδίου $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 85 \text{ Cl}_{0,15}$.

Britton J. Ch. Soc. L. 127, 2796-2807 (1925).

Ἐρευνα μερικῶν βασικῶν ἀλάτων τοῦ χαλκοῦ δι' ἡλεκτρομετρικῆς ὁδοῦ καὶ ἀπὸ ἀπόψεως τοῦ Νόμου τῶν Φάσεων.

Προσθήκη NaOH εἰς διαλύματα χαλκοῦ σχηματίζονται τὰ ἐξῆς ἄλατα: $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CuO} \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CuO} \cdot 2\text{HBr}(\text{?})\text{H}_2\text{O}$ καὶ $4\text{CuO} \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Britton and George Welford J. Chem. Soc. 1940, 758.

Ποτενσιομετρικὴ κατακρήμνις βαναδίου.

R. Näsänen Ann. Acad. Sci Fennicae A 59, No 2, 3-9 (1943).

Δυναμομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ Γινομένου Διαλυτότητος τῶν $\text{Ni}(\text{OH})_2$ καὶ $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Ἐκ τῶν καμπυλῶν ὀγκομετρήσεως προκύπτει Γινόμενον Διαλυτότητος $6,2 \cdot 10^{-16}$ διὰ τὸ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ καὶ $1,3 \cdot 10^{-15}$ διὰ τὸ $\text{Co}(\text{OH})_2$.

R. Näsänen Ann. Acad. Sci. Fennicae A 59, No 7, 3-15 (1943).

Διαλυτότης του $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και των βασικών αλάτων του χαλκού.

Κατά την τιτλοδότηση αλάτων χαλκού με άλκαλι αί καμπύλαι όγκο-μετρήσεως παρουσιάζουν τρία σημεία καμπής. Το πρώτον αντιστοιχεί εις το άλας 2 : 1, το δεύτερον εις το 3 : 1 και το τρίτον εις το ύδροξειδιον. Συνεπώς ή καμπύλη έχει δύο όριζόντια τμήματα έκ των όποιων το πρώτον αντιστοιχεί εις μετασχηματισμόν του άλατος 2 : 1 προς 3 : 1, και το δεύτερον εις μετασχηματισμόν του 3 : 1 εις ύδροξειδιον.

W. Feitknecht και W. Lotmar Helv. Chim. Acta 18, 1369-88 (1935).

Μικτά ιζήματα ύδροξειδίων Ni - Zn και Co - Zn.

Τό δια περισσείας NaOH έκ διαλυμάτων $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ λαμβανόμενον ίζημα φαίνεται ότι αποτελείται από στιβάδας $\text{Ni}(\text{OH})_2$ από τας όποιας μέρος του Ni έχει αντικατασταθί υπό Zn, ό δέ χώρος μεταξύ των στιβάδων είναι πλήρης άμόρφου $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Αναφέρεται επίσης διπλούν ύδροξειδιον Co - Zn κατά το μάλλον ή ήττον άμορφον.

W. Feitknecht και M. Gerber Helv. Chim. Acta 25, 106-31 (1942).

Διπλά ύδροξειδια και διπλά βασικά άλατα.

Έκ μικτών διαλυμάτων 0,1 M CaCl_2 και AlCl_3 προσθήκη NaOH έπι-τυγχάνεται $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cl}_{0.7} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ έκ δέ 1M διαλυμάτων των αύτών αλάτων λαμβάνεται $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{AlO}(\text{OH})_{0.9} \cdot \text{Cl}_{0.1}$.

Διπλούν ύδροξειδιον σχηματίζεται και από 0,1 M AlCl_3 και MgCl_2 διά NaOH.

W. Feitknecht Helv. Chim. Acta 25, 555-69 (1942).

Σχηματισμός διπλών ύδροξειδίων μεταξύ δισθενών και τρισθενών μετάλλων.

Δισθενή μέταλλα ως Mg^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Cd^{++} και Ca^{++} μετά τρισθενών Al^{+++} , Fe^{+++} , Co^{+++} , Mn^{+++} , Cr^{+++} και La^{+++} σχηματίζουν διπλά ύδροξειδια του τύπου M_4A_1 ως επί παραδείγματι $4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ διά κατακρημνίσεως διά NaOH. Το La^{+++} δέν σχηματίζει τοιαυτα διπλά ύδροξειδια, το δέ Ca^{++} σχηματίζει άλλου τύπου διπλά ύδροξειδια π. χ. $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$.

W. Feitknecht και F. Held Helv. Chim. Acta 27 (1944) 1495.

Διπλούν ύδροξειδιον και διπλούν ύδροξυχλωρίδιον Mg - Al.

Ταυτα παρίστανται αντιστοιχώς υπό των τύπων $[\text{XMg}(\text{OH})_2 \cdot \Psi\text{AlO}(\text{OH})] \cdot \text{AlO}(\text{OH})$ και $[\text{XAlO}(\text{OH}) \cdot \Psi\text{Mg}(\text{OH})_2] \cdot \text{AlOCl}$ όπου $\text{X} + \Psi = 4$.

W. Feitknecht και K. Maget Helv. Chim. Acta 32, 1639-53 (1949).

Ή χημεία και μορφολογία των βασικών αλάτων δισθενών μετάλλων. Τα ύδροξυχλωρίδια του χαλκού.

Δι' ακτίνων Röntgen καθωρίσθη ή ύπαρξις $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ με δομήν στιβάδων.

Τοῦ ἁλατος $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ περιγράφονται τέσσαρες κρυσταλλικαί μορφαί.

Δέν ὑπάρχει ὁμωσ σταθερά ἔνωσις τῆς συνθέσεως $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ τήν ὁποίαν ἀναφέρει ὁ Näsänen (σελ 59).

W. Feitknecht καὶ K. Maget Helv. Chim. Acta 32, 1653-67 (1949).

Διπλᾶ ὕδροξειδια καὶ διπλᾶ βασικά ἅλατα. Διπλᾶ βασικά χλωρίδια τοῦ χαλκοῦ.

Ἀναφέρονται ἐνώσεις τοῦ τύπου $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{MCl}_2$ ὅπου M εἶναι Ni, Co, Mg, Zn, ἢ Cd. Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι ισόμορφοι με μίαν τῶν μορφῶν τοῦ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ ὥστε πιθανῶς ἀποτελοῦν μέλη μιᾶς συνεχοῦς σειρᾶς στερεῶν διαλυμάτων εἰς τήν ὁποίαν ὁ Cu ἀντικαθίσταται βαθμιαίως ὑπὸ ἄλλου μεταλλικοῦ ἰόντος.

Μικταί φάσεις ὕδροxyχλωρίδιων χαλκοῦ - νικελίου 1667 - 74.

Τρία εἶδη κρυστάλλων ἐπιστοποιήθησαν εἰς τὸ σύστημα $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ - $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$. (α) Ὑδροxyχλωρίδιον χαλκοῦ - νικελίου σταθερὸν μέχρι 70 % περίπου τοῦ Cu ἀντικατεστημένου ὑπὸ Ni. Ἰζημα με 95 % τοῦ Cu ἀντικατεστημένον εἶναι μετασταθερόν. (β) Ὑδροxyχλωρίδιον χαλκοῦ - νικελίου σταθερὸν μεταξύ 20 καὶ 25 % Cu καὶ (γ) Ὑδροxyχλωρίδιον νικελίου εἰς τὸ ὅποιον τὸ νικέλιον εἶναι πρακτικῶς μὴ ἀντικαταστήσιμον ὑπὸ χαλκοῦ.

Εἰς τὸ σύστημα $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ — $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ συναντῶνται μόνον δύο εἶδη κρυστάλλων : $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ με περίπου 15 % χαλκὸν ἀντικαταστήσιμον ὑπὸ νικελίου καὶ $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ με περίπου 10 % νικέλιον ἀντικαταστήσιμον ὑπὸ χαλκοῦ.

W. Feitknecht καὶ K. Maget Z. Anorg. Chem. 258, 150 - 6 (1949).

Διπλᾶ ὕδροξειδια καὶ βασικά ἅλατα. Συγκατακρήμνις ὕδροξειδίου χαλκοῦ - νικελίου.

Συγκατακρήμνις διαλυμάτων CuCl_2 καὶ NiCl_2 διαφόρου συγκεντρώσεως εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα προϊόντα, εἰς τὰ ὁποῖα περιείχοντο μία ἢ ὅλαι αἱ ἀκόλουθοι ἐνώσεις : $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu O καὶ $\text{Cu Ni}(\text{OH})_4$. Τὰ ἰζήματα ἐμελετήθησαν δι' ακτίνων X καὶ δι' ἡλεκτρονικοῦ μικροσκοπίου.

W. Feitknecht καὶ E. Häberli Helv. Chim. Acta 33, 922-36(1950.)

Ὑπολογισμὸς τοῦ Γινομένου Διαλυτότητος τοῦ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ καὶ ZnO .

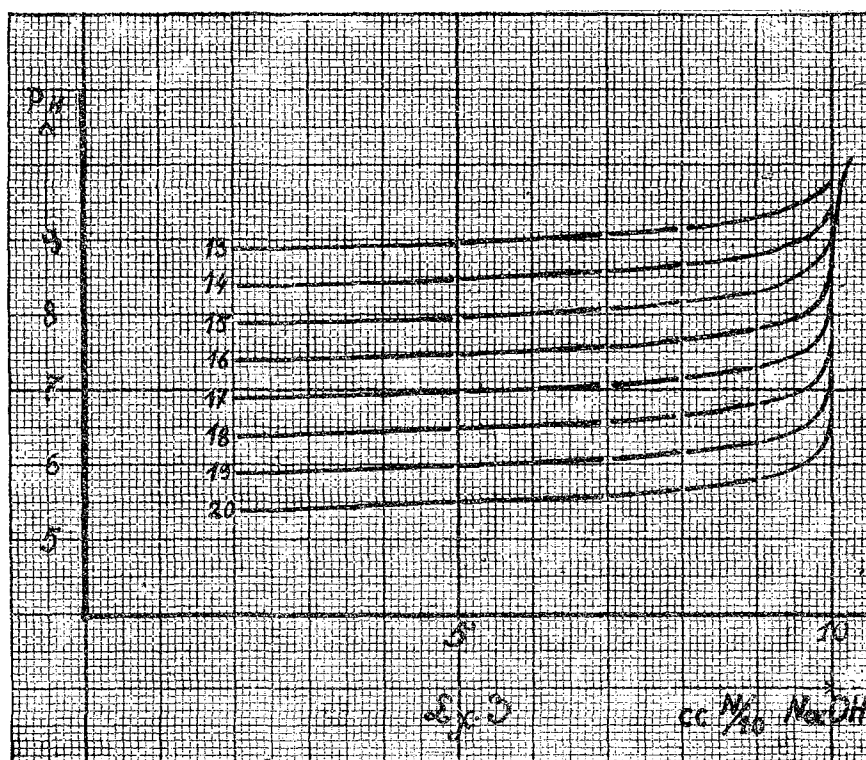
W. Feitknecht, K. Michel καὶ H. W. Buser Helv. Chim. Acta 34 (1951) 119.

Βασικαὶ ἐνώσεις ἀσβεστίου - ἀργιλίου. Ὁ μηχανισμὸς τοῦ σχηματισμοῦ βασικῶν ἀλάτων ἀσβεστίου - ἀργιλίου.

Ποτενσιομετρική όγκομέτρησης διαλυμάτων $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 - \text{CaCl}_2$ κλπ. διά NaOH και ήλεκτροδίου ύδρογόνου δεικνύει καμπάς αντιστοιχούσας εις κατακρήμνισιν $\text{Al}(\text{OH})_3$ και σχηματισμόν $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Τά περιέχοντα Ca διαλύματα δεικνύουν δύο καμπάς. Ἡ πρώτη, εις περίπου 3,5 ισοδύν. NaOH , αντιστοιχεῖ εις ἔνωσιν προσρόφησης μεταξὺ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ἡ δευτέρα, εις 6 ισοδύναμα, αντιστοιχεῖ εις τόν σχηματισμόν $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot X \cdot n\text{H}_2\text{O}$ όπου X εἶναι NO_3 ἢ Cl . Ὁ μηχανισμός εἶναι (1) κατακρήμνις $\text{Al}(\text{OH})_3$, (2) προσρόφησης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ὑπὸ τοῦ $\text{Al}(\text{OH})_3$, (3) σχηματισμός $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ και (4) κατακρήμνις τοῦ ὡς ἄνω μικτοῦ ἰζήματος.

III. Καμπύλαι καταβυθίσεως διαλυμάτων περιεχόντων έν μόνον μέταλλον.

Μία τοιαύτη καμπύλη είναι δυνατόν νά προϋπολογισθῇ θεωρητικῶς ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ Γινομένου Διαλυτότητος τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ μετάλλου. Καί ἄς ὑπολογίσωμεν πρῶτον διὰ τὰ δισθενῆ μέταλλα Zn, Ni καί Cu.



Ἐστω ὅτι λαμβάνομεν 5 κυβ. ἐκ. $M_{/10}M''$, ἀραιοῦμεν διὰ 200 κυβ. ἐκ. ὕδατος καί προσθέτομεν α κυβ. ἐκ. $N_{/10}NaOH$. Ποῖον θὰ εἶναι τὸ P_H ;

Ἐκ τῶν 5 κυβ. ἐκ. $M_{/10}M''$ ὑπολείπονται $5 - \frac{\alpha}{2}$ διότι τὰ $\frac{\alpha}{2}$ ἔχουν ἀντιδράσει μὲ τὸ $NaOH$ πρὸς $M(OH)_2$ στερεόν.

$$\text{Έπομένως ή συγκέντρωση των } [M''] = \frac{5 - \frac{\alpha}{2}}{10(205 + \alpha)}$$

Τò Γινόμενον Διαλυτότητος $K = [M''] [OH^-]^2$ έξ οδ

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K}{[M'']}} \text{ ή } [H^+] = 10^{-14} \sqrt{\frac{[M'']}{K}}$$

$$\log [H^+] = -14 + \frac{1}{2} \log [M''] - \frac{1}{2} \log K$$

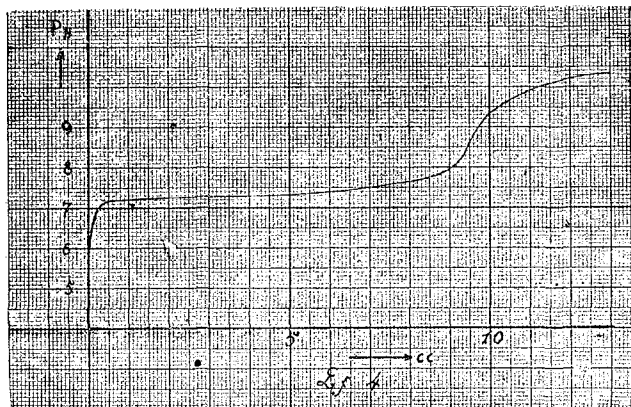
$$\text{καί } P_H = 14 + \frac{1}{2} \log K - \frac{1}{2} \log [M'']$$

Δίδοντες ήδη είς τò $\log K$ τὰς τιμάς $-13, -14, \dots, -20$ καί είς τò α τὰς τιμάς $2, 5, 7$ κλπ. λαμβάνομεν τὰς θεωρητικάς καμπύλας τοῦ άνωτέρω σχήματος (Σχ. 3).

Παραθέτομεν ήδη μερικάς άντιπροσωπευτικάς έκ τών πειραματικώς έπιτευχθεισών καμπυλών :

1) Ψευδάργυρος

5 cc M ₁₀ ZnSO ₄ + 200 cc H ₂ O Όγκομέτρησις διά N ₁₀ NaOH Σχ. 4					
cc NaOH	P _H	cc	P _H	cc	P _H
0.0	6	2.	7,2	9,55	8,8
0,08	6,5	5.	7,25	9,8	9,17
0,16	6,8	7.	7,5	10,	9,4
0,25	7,05	8.	7,65	10,45	9,7
0,5	7,2	8.65	7,8	11	9,95
1.	7,2	9.05	7,98	13	10,35
1,5	7,2	9.35	8,35	15	10,5



Ἡ καμπύλη περιλαμβάνεται μεταξύ τῶν δύο θεωρητικῶν διὰ τὰς ὁποίας ἀντιστοιχεῖ Γινόμενον Διαλυτότητος 10^{-16} καὶ 10^{-17} .

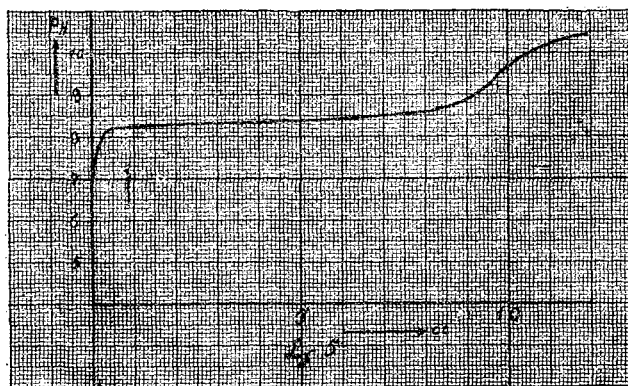
Ἐκ τοῦ πλέον ἀσφαλοῦς σημείου 5cc N/10 NaOH καὶ $P_H=7,25$ τὸ Γινόμενον Διαλυτότητος ὑπολογίζεται περίπου 4×10^{-17} .

Ἐν τούτοις ὁ Britton ⁽¹⁾ σημειώνει τὴν ἔναρξιν τῆς καταβυθίσεως τοῦ $Zn(OH)_2$ εἰς $P_H = 5,20$ ὁπόθεν ὑπολογίζει Γινόμενον Διαλυτότητος περίπου 10^{-21} , σημαντικῶς μικρότερον ὅμως, ὥς λέγει, τοῦ ὑπὸ τῆς Βιβλιογραφίας παρεχομένου. Οἱ Feitknecht καὶ Häberli ὅμως ⁽²⁾ σημειώνουν τὰς τιμὰς 4×10^{-16} καὶ 5×10^{-17} διὰ δύο μορφὰς τοῦ $Zn(OH)_2$.

2) Νικέλιον

α) Ἐκ θειικοῦ διαλύματος

5 cc M/10 NiSO ₄ + 200 cc H ₂ O Ὀγκομέτρησις διὰ N/10 NaOH Σχ. 5					
cc NaOH	P _H	cc	P _H	cc	P _H
0.0	6.85	7.2	8.5	9.65	9.4
0.05	7.25	8.1	8.65	9.7	9.45
0.1	7.5	8.55	8.75	9.8	9.55
0.2	7.9	9.0	8.87	9.85	9.65
0.4	8.2	9.1	8.9	10.0	9.77
0.9	8.25	9.2	8.98	10.1	9.82
2.3	8.3	9.35	9.1	10.2	9.9
4.5	8.37	9.45	9.2	10.4	10.0
6.3	8.45	9.55	9.3	11.0	10.28



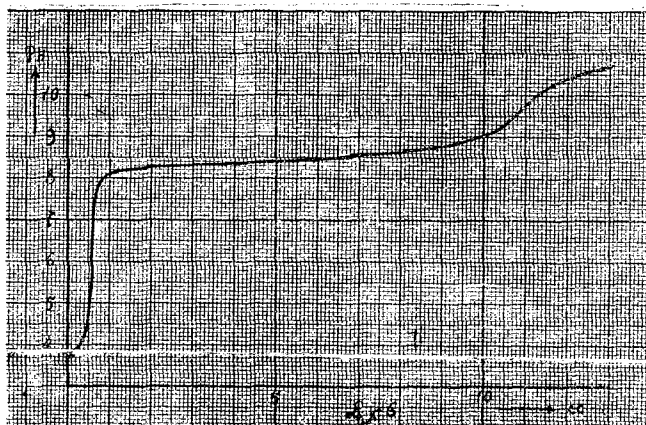
Ἡ καμπύλη πλησιάζει πολὺ πρὸς τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς Γινόμενον Διαλυτότητος τοῦ $Ni(OH)_2$ $K = 10^{-14}$.

⁽¹⁾ J. Ch. Soc. 127, 2110.

⁽²⁾ Helv. Chim. Acta 33, 922.

β) Έκ νιτρικού διαλύματος

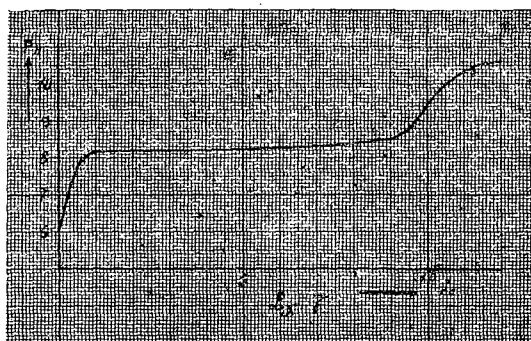
5 cc $M_{/10}$ $Ni(NO_3)_2$ + 200 cc H_2O Όγκομέτρησης διά $N_{/10}$ $NaOH$ Σχ. 6			
cc $NaOH$	P_H	cc	P_H
0.0	3.65	10.0	9.05
0.25	3.9	10.5	9.55
0.5	4.72	10.8	9.73
0.6	5.7	11.0	9.93
0.65	7.2	11.15	10.13
0.7	7.7	11.35	10.4
1.0	8.15	13.0	10.8
2.1	8.3		
5.0	8.4		
9.5	8.95		



Τὰ 0,6 cc $NaOH$ ἐν ἀρχῇ καταναλίσκονται διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν ὑπάρχοντος ἐλευθέρου HNO_3 . Κατὰ τὰ λοιπὰ ἡ καμπύλη συμπίπτει μὲ τὴν ἐκ $NiSO_4$ λαμβανομένην μὲ $K = 10^{-14}$.

γ) Έκ διαλύματος Ni Cl_2

5 cc $M_{/10} \text{ Ni Cl}_2 + 200 \text{ cc H}_2\text{O}$ Όγκομέτρησις διὰ $N_{/10} \text{ NaOH}$ Σχ. 7					
cc $N_{/10} \text{ NaOH}$	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0,0	6.	0,7	8,05	8	8,4
0,1	6,4	0,8	8,1	9	8,5
0,2	6,8	0,9	8,15	9,5	8,8
0,3	7.25	1	8,18	10.	9,45
0,4	7.5	2	8,2	10.5	10
0,5	7.75	3	8,22	11	10,35
0,6	7.95	6	8,3	12	10,6



Ἡ καμπύλη ἀκολουθεῖ πλέον ἢ ἱκανοποιητικῶς τὴν πορείαν τὴν προβλεπομένην ἐκ τῆς τιμῆς $K = 4 \times 10^{-15}$.

Ἐν τούτοις μέχρι τῆς προσθήκης 10 cc NaOH τὸ Ni(OH)_2 παραμένει διαλελυμένον ἐν κολλοειδῇ καταστάσει. Μόνον εἰς 10,5 cc NaOH κροκιδοῦται. Διὰ τοῦτο εἶναι πιθανὸν τὰ σημεῖα τῆς καμπύλης νὰ μὴ ἀντιπροσωπεύουν καταστάσεις ἰσορροπίας.

Πράγματι ἐὰν εἰς τὸ σημεῖον 5 cc NaOH διακόψωμεν τὴν ὀγκομέτρησιν καὶ ἀναμείνωμεν ἐπὶ 2 ἡμέρας τὸ P_H κατέρχεται ἀπὸ 8,4 (διαυγὲς διάλυμα ὑποπράσινον) εἰς 7,75 (ἴζημα κολλοειδές). Ἐκ τούτου προκύπτει, πιθανοτέρα τιμὴ διὰ τὸ Γινόμενον Διαλυτότητος τοῦ Ni(OH)_2 ἢ $K = 3 \times 10^{-15}$.

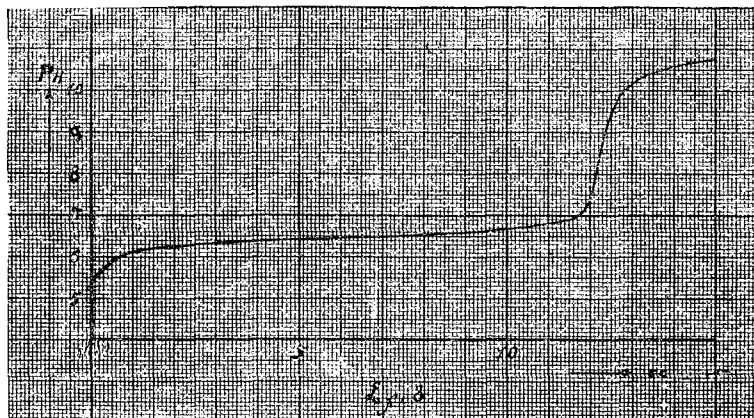
Πάλιν ὁμῶς ὁ Britton (1) δίδει τὴν πολὺ χαμηλοτέραν τιμὴν $8,7 \cdot 10^{-15}$ ὑπολογιζομένην ἐκ τοῦ P_H τῆς ἐνάρξεως τῆς καταβυθίσεως τοῦ Ni(OH)_2 , 6,81.

(1) J. Ch. Soc. 127, 2110

3) Χαλκός

α) Έκ νιτρικού διαλύματος

5 cc M ₁₀ Cu(NO ₃) ₂ ΣΔ = 1,24 + 200 cc H ₂ O					
Όγκομέτρησης διά N ₁₀ NaOH Σχ. 8					
cc N ₁₀ NaOH	P _H	cc	P _H	cc	P _H
0	5,4	8	6,6	12	7,55
0,6	6	9	6,65	12,15	8,15
1	6,1	9,5	6,7	12,3	8,8
2,15	6,28	10	6,7	12,4	9,3
3,3	6,35	10,8	6,78	12,5	9,6
4,1	6,4	11	6,82	12,6	9,8
5	6,45	11,5	6,9	13	10,18
6	6,5	11,75	7,05	14	10,6
7	6,5	11,9	7,25	15	10,8



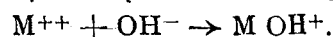
Ἡ καμπύλη συμπίπτει ικανοποιητικῶς μετὰ τὴν προβλεπομένην διὰ Γινόμενον Διαλυτότητος $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $K = 10^{-18}$. Ἡ πραγματικὴ τιμὴ ὅμως πιθανῶς εἶναι ὀλίγον μικροτέρα, διότι εἰς οὐδὲν σημεῖον τῆς καμπύλης ἐγένετο διακοπὴ πρὸς ἀποκατάστασιν τοῦ P_H τῆς ἰσορροπίας, τὸ ὅποιον ἀσφαλῶς εὐρίσκεται χαμηλότερον.

Πρὸς τοῦτο συμφωνεῖ καὶ ὁ Näsänen⁽¹⁾, ὁ ὅποιος εὕρισκε $[\text{Cu}][\text{OH}]^2 = 3,9 \cdot 10^{-19}$.

Ὑπολείπεται ἀκόμη νὰ ἐξηγηθῇ τὸ πρῶτον τμήμα τῶν καμπυλῶν, δηλ. τῆς ταχείας ἀνόδου τοῦ P_H προτοῦ ἀρχίσῃ ὁ σχηματισμὸς στερεοῦ ὕδροξειδίου.

(1) Annal. Ac. Scien. Fennicae A59 7, 3.

Μία εξήγησις θα ήτο τὸ νὰ δεχθῶμεν ὑδρόλυσιν τῶν ἰόντων τοῦ μετάλλου : $M^{++} + H_2O \rightleftharpoons M OH^+ + H^+$. Ὅποτε τὰ πρῶτα ὀλίγα δέκατα τοῦ κυβ. ἐκατοστοῦ τοῦ προστιθεμένου ἀλκάλεως ἀντιδρῶν ὡς ἑξῆς :



Οὕτω πολλαπλασιάζεται ταχέως ἡ συγκέντρωσις τοῦ $M OH^+$, λόγῳ δὲ τῆς ὑδρολυτικῆς ἰσορροπίας $K_b = \frac{[M OH^+][H^+]}{[M^{++}]}$ αὐξάνει ἀναλόγως καὶ ἡ $[OH^-]$ μέχρις ἐπιτεύξεως τῆς τιμῆς τοῦ Γινομένου Διαλυτότητος.

Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ Zn παρατηροῦμεν διὰ τὴν νὰ ἀνέλθῃ τὸ P_H εἰς 7 ἀπαιτοῦνται 0,2 ἕως 0,3 cc $N_{/10}$ NaOH. Ἐπειδὴ πρόκειται περὶ σημείου οὐδετερότητος δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν διὰ τὸ $Zn OH^+$ εἶναι μόνον τὸ σχηματισθὲν κατὰ τὴν $Zn^{++} + OH^- \rightarrow Zn OH^+$. Ἐπομένως αἱ συγκεντρώσεις ἰόντων θὰ εἶναι

$$[Zn^{++}] = \frac{5 - 0,25}{10 \cdot 205} = 2,32 \cdot 10^{-3}, \quad [Zn OH^+] = \frac{0,25}{10 \cdot 205} = 1,22 \cdot 10^{-4},$$

$$[OH^-] = 10^{-7}.$$

Ἄρα ἡ σταθερὰ τῆς βάσεως

$$K_b = \frac{[Zn^{++}][OH^-]}{[Zn OH^+]} = \frac{5 - 0,25}{0,25} \cdot 10^{-7} = 2 \times 10^{-6}.$$

Γενικώτερον δὲ δυνάμεθα νὰ προὑπολογίσωμεν τὰς καμπύλας ἐξουδετερώσεως (πρὸ τῆς ἐμφάνισεως ἰζήματος), αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς διαφόρους τιμὰς τῆς K_b .

Ἐστὼ διὰ εἰς τὸ συνήθους ἀραιώσεως διάλυμα (5 cc $M_{/10}$ M^{++} εἰς 200 cc H_2O) ἔχομεν προσθέσει α cc $N_{/10}$ NaOH.

Δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν διαφόρων ἰόντων ὑποθέτοντες διὰ τὰ α cc $N_{/10}$ NaOH ἔχουν ἀντιδράσει κατὰ τὴν $M^{++} + OH^- \rightarrow M OH^+$, ἐπὶ πλέον δὲ μία ποσότης M^{++} ἔχει ὑδρολυθῇ $M^{++} + H_2O \rightarrow M OH^+ + H^+$. Ἄρα τὸ σχηματισθὲν $M OH^+$ θὰ εἶναι $\frac{\alpha}{10 \cdot 205}$ ἐκ τῆς πρώτης σὺν $H^+ - OH^-$ ἐκ τῆς δευτέρας

$$[M OH^+] = \frac{\alpha}{10 \cdot 205} + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑπαρχόντων M^{++} θὰ εἶναι ἡ ὀλικὴ συγκέντρωσις τοῦ μετάλλου $\frac{5}{10 \cdot 205}$ ἡλαττωμένη κατὰ ποσὸν ἴσον πρὸς $[M OH^+]$.

$$[M^{++}] = \frac{5}{10 \cdot 205} - \frac{\alpha}{10 \cdot 205} - [H^+] + \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$$\text{Ἡ δὲ σταθερὰ διαστάσεως } K_b = \frac{[M^{++}][OH^-]}{[M OH^+]} = \frac{[M^{++}] 10^{-14}}{[M OH^+][H^+]}$$

Ἡ ἀντικατάστασις τῶν μετὰ σχολαστικότητος ἐκφρασθεῖσων τιμῶν τῶν $[M OH^+]$ καὶ $[M^{++}]$ εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῆς K_b θὰ ὡδήγει εἰς ἐξίσωσιν δυσεπίλυτον. Δυνάμεθα ὁμῶς, ἄνευ κινδύνου, νὰ προβῶμεν εἰς ὠρισμένης ἀπλοποιήσεις. Οὕτω διὰ $\alpha \geq 0,1$ καὶ $P_H \geq 6$ δυνάμεθα νὰ θέσωμεν

$$[M OH^+] = \frac{\alpha}{10 \cdot 205} = 4,88 \cdot 10^{-14} \cdot \alpha \quad \text{καὶ}$$

$$[M^{++}] = \frac{5 - \alpha}{10 \cdot 205} = 4,88 \cdot 10^{-4} (5 - \alpha)$$

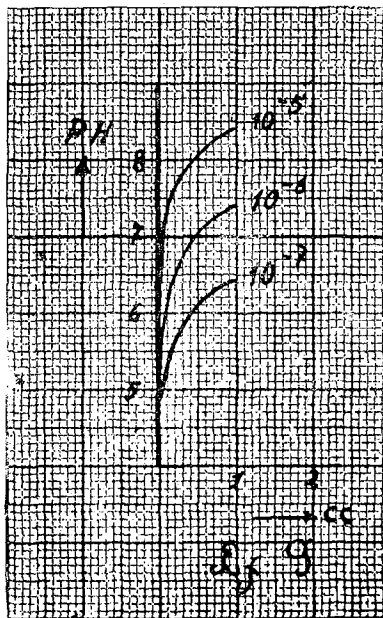
$$\text{ὁπότε } K_b = \frac{[M^{++}] \cdot 10^{-14}}{[M OH^+] [H^+]} = \frac{5 - \alpha}{\alpha} \frac{10^{-14}}{[H^+]} \quad \text{καὶ } [H^+] = \frac{10^{-14}}{K_b} \frac{5 - \alpha}{\alpha}$$

Λίθοντες ἤδη εἰς τὴν K_b τὰς τιμὰς 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} καὶ εἰς τὸ α τὰς τιμὰς 0,1, 0,2, 0,3, 0,9, 1 κλπ. λαμβάνομεν διὰ τὸ P_H τὰς τιμὰς τοῦ κατωτέρω πίνακος (9). Διὰ δὲ τὰ σημεῖα $\alpha = 0$ εὐρίσκομεν τὰ P_H εἰσάγοντες τὰς ἀπλοποιήσεις $[M OH^+] = [H^+]$ καὶ $[M^{++}] = \frac{5}{10 \cdot 205} = 2,44 \cdot 10^{-3}$ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ ζητούμενον P_H δὲν θὰ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ 6. Τότε

$$K_b = \frac{2,44 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14}}{[H^+]^2} \quad \text{καὶ } [H^+] = \sqrt{\frac{2,44 \cdot 10^{-17}}{K_b}}$$

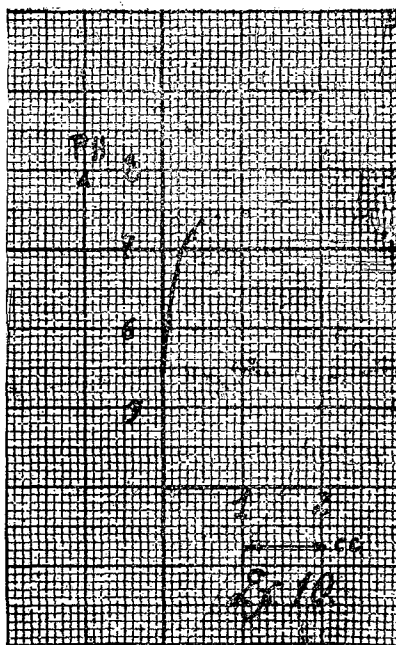
Πίναξ 9

	$K_b = 10^{-5}$	$K_b = 10^{-6}$	$K_b = 10^{-7}$
α cc	P_H	P_H	P_H
0,0	5,8	5,3	4,8
0,1	7,31	6,31	—
0,2	7,62	6,62	—
0,3	7,805	6,805	—
0,4	7,94	6,94	5,94
0,5	8,046	7,046	6,046
0,6	8,135	7,135	6,135
0,7	8,212	7,212	6,212
0,8	8,28	7,28	6,28
0,9	8,342	7,342	6,342
1,0	8,398	7,398	6,398



Διὰ δὲ τὴν εὐρεθεῖσαν τιμὴν $K_b = 2 \cdot 10^{-6}$ διὰ τὴν βάσιν $Zn OH^+$ θὰ εἴχομεν τὴν καμπύλην τοῦ ἐπομένου σχήματος (10). Πράγματι τὴν πορταὶν ταύτην ἀκολουθοῦν αἱ καμπύλαι κατακρημνίσεως ἐκ $Zn SO_4$.

Διά τὸ νικέλιον ἐπίσης αἱ καμπύλαι συμφωνοῦν μετὰ τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς $K_b = 10^{-8}$.



Ἐκ διαλυμάτων ὁμοῦ χαλκοῦ δὲν ἐπιτυγχάνεται τὸ μέρος τῆς καμπύλης τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς $\text{Cu}^{++} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu OH}^+$ διότι λόγω τοῦ μικροῦ Γινομένου Διαλυτότητος τοῦ Cu (OH)_2 ἄρχεται ἀμέσως ἡ καταβύθις αὐτοῦ. Ὅμως ἐκ τοῦ $P_H = 5,4$ τοῦ διαλύματος πρὸ τῆς προσθήκης NaOH δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν ὅτι ἡ K_b θὰ εἶναι περίπου 10^{-8} .

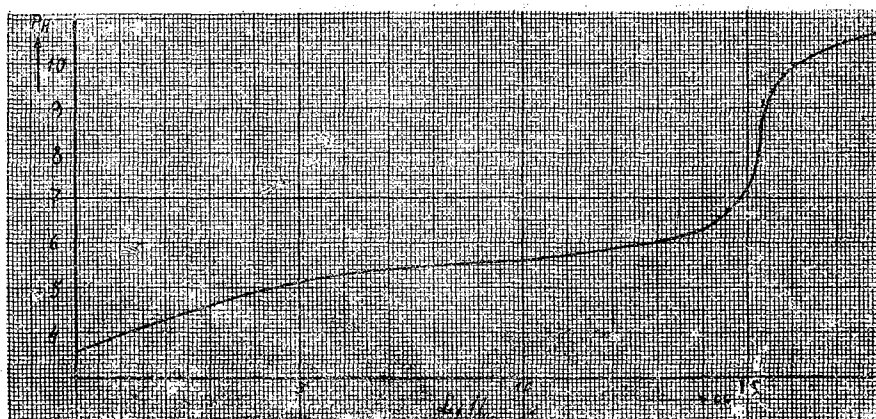
4) Χρῶμιον

Διά τὸ χρῶμιον τέλος αἱ καμπύλαι κατακρημνίσσεως κατὰ τὸ πρῶτον μέρος των ἔχουν τελείως διαφορετικὴν μορφήν.

Διά τὰς μετρήσεις ἐκρησιμοποιήθη διάλυμα ἰώδους στυπτηρίας $\text{K Cr (SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ περιέχον $1/10$ Mol

ἀνὰ λίτρον. Μία ἀντιπροσωπευτικὴ καμπύλη εἶναι ἡ ἑξῆς :

5 cc $M_{1/10}$ Cr^{+++} (ιώδες) + 200 cc H_2O					
Ὀγκομέτρησις διὰ $N_{1/10}$ NaOH Σχ. 11					
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0.0	3,6	11	5,8	15,1	7,4
1,0	3,95	12,1	5,9	15,3	8,55
2,0	4,25	13,1	6,05	15,5	9,3
3,0	4,6	14,	6,3	15,8	9,75
5	5,2	14,35	6,6	16	10.
9,1	5,6	14,6	6,75	17	10.4
10	5,65	14,87	7	18	10.7



Παρατηρούμεν ότι τὸ διάλυμα τῆς συτυπτηρίας εἶναι σημαντικώτατα ὀξινον προφανῶς λόγω μεγάλου βαθμοῦ ὑδρολύσεως. Προσθήκη δὲ NaOH, βραδέως μόνον ἀνέρχεται τὸ P_H μέχρις 6 περίπου cc ὅποτε καὶ ἐμφανίζεται ἴζημα. Μέχρι 5 cc τὸ διάλυμα παραμένει διαυγὲς ἀλλὰ καθίσταται σαφῶς πράσινον.

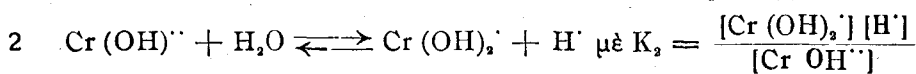
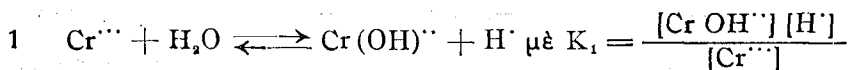
Ὁ Britton ⁽¹⁾ ἀναφέρει ἐπίσης ὅτι ἡ ἔναρξις τῆς καταβυθίσεως γίνεται εἰς $P_H = 5,34$. Ἀναφέρει ἐπίσης ὅτι κατὰ τὴν πλήρη ἐξουδετέρωσιν περιέχει τὸ ἴζημα ἐπὶ ἑνὸς $Cr_2 O_3$ εἰσέτι 0,25 SO_3 .

Ἡ ὑπαρξις θειικοῦ ἁλατος εἰς τὸ ἴζημα εἶναι ἀσφαλῶς ἀναπόφευκτος. Εἶναι ἀμφίβολον ὅμως ὅτι ἡ ἀναλογία τούτου εἶναι σταθερά, ὅτι δηλ. δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς συνθήκας τῆς καθιζήσεως (ταχύτης προσθήκης NaOH, πυκνότης διαλυμάτων κλπ.).

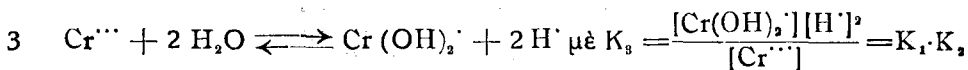
Ἡ θεωρητικὴ ἐρμηνεία τῆς καμπύλης μᾶς ἄγει εἰς τὴν λύσιν τοῦ κατωτέρω προβλήματος

Δι' ἀραιώσεως 5cc $M_{/10} Cr^{+++}$ διὰ 200cc H_2O λαμβάνεται $P_H = 3,6$. Προσθήκη δὲ 3cc $N_{/10} NaOH$ τὸ P_H ἀνέρχεται εἰς 4,6. Κατὰ ποίαν ἰσορροπία ὑδρολύονται τὰ Cr^{+++} καὶ ποία ἡ σταθερά τῆς :

Ἄς ὑποθέσωμεν ὅτι ἔχομεν δύο βαθμίδας ὑδρολύσεως :



Διὰ συνδυασμοῦ δὲ τῶν δύο ἀσφαλῶς θὰ ὑπάρχει καὶ ἡ



(1) J. Ch. Soc L. 127 (1925) 2110, 2.

"Εστω (πρὸ τῆς προσθήκης NaOH) ἡ $[Cr OH''] = X$, δὲν γνωρίζομεν δὲ ἐάν αὕτη εἶναι ἀμελητέα

$[H'] = X + 2 [Cr (OH)_2']$ ἐκ τῶν 1 καὶ 3. Γνωστὸν δὲ ὅτι $[H'] = 10^{-3,6}$ ἢ $[H'] = 2,51 \cdot 10^{-4}$.

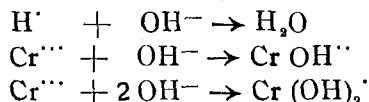
$$\text{"Αρα } [Cr (OH)_2'] = \frac{[H'] - X}{2} = \frac{2,51 \cdot 10^{-4} - X}{2} = 1,255 \cdot 10^{-4} - 0,5 X$$

"Η δὲ $[Cr''']$ θὰ εἶναι ἡ ἀρχικὴ $[Cr''']_0$, μετὸν ὅση ἀπητήθη διὰ τὰς ἀντιδράσεις 1 καὶ 3. $[Cr''']_0 = 2,44 \cdot 10^{-3}$ ἥτοι

$$[Cr'''] = 2,44 \cdot 10^{-3} - X - 1,255 \cdot 10^{-4} + 0,5 \cdot X = 2,32 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot X.$$

$$\text{"Αρα } K_1 = \frac{X \cdot 2,51 \cdot 10^{-4}}{2,32 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot X} \quad K_2 = \frac{(1,255 \cdot 10^{-4} - 0,5 \cdot X) \cdot 2,51 \cdot 10^{-4}}{X}$$

Διὰ τῆς προσθήκης ἤδη τῶν 3cc τοῦ NaOH λαμβάνουν χώραν αἱ ἑξῆς ἀντιδράσεις :

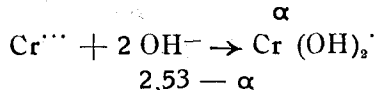


Ἐκ τούτων ἡ πρώτη καταναλίσκει 0,47 cc $N_{/10}$ NaOH, διότι τὸ P_H ἀνέρχεται ἀπὸ 3,6 εἰς 4,6 δηλ. ἡ $[H']$ ἐλαττωταὶ κατὰ

$$2,51 \cdot 10^{-4} - 2,51 \cdot 10^{-5} = (2,51 - 0,251) \cdot 10^{-4} = 2,259 \cdot 10^{-4}.$$

"Η διαφορὰ αὕτη συγκεντρώσεως ἀντιστοιχεῖ εἰς 0,47 cc δεκατοκα-
νονικοῦ διαλύματος ἐντὸς τοῦ συνολικοῦ ὅγκου τῶν 208 cc.

Ἐκ τῶν ὑπολοίπων 2,53 cc $N_{/10}$ NaOH χρησιμοποιοῦνται α cc διὰ τὴν ἀντίδρασιν $Cr''' + OH^- \rightarrow Cr OH''$ καὶ 2,53 - α cc διὰ τὴν



Αἱ συγκεντρώσεις λοιπὸν τῶν διαφόρων ἰόντων γίνονται

$$[H'] = 10^{-4,6} = 2,51 \cdot 10^{-5}$$

$$[Cr (OH)''] = X + \frac{\alpha}{10 \cdot 208} = X + 4,81 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha$$

$$\begin{aligned} [Cr (OH)_2'] &= 1,255 \cdot 10^{-4} - 0,5 X + \frac{2,53 - \alpha}{2 \cdot 10 \cdot 208} = 1,255 \cdot 10^{-4} - 0,5 X - \\ &- 2,4 \cdot 10^{-4} \alpha + 6,08 \cdot 10^{-4} = 7,33 \cdot 10^{-4} - 0,5 X - 2,4 \cdot 10^{-4} \alpha \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [Cr'''] &= 2,32 \cdot 10^{-3} - 0,5 X - \frac{\alpha}{10 \cdot 208} - \frac{2,53 - \alpha}{2 \cdot 10 \cdot 208} = 2,32 \cdot 10^{-3} - 0,5 X - \\ &- 4,81 \cdot 10^{-4} \alpha + 2,4 \cdot 10^{-4} \alpha - 6,08 \cdot 10^{-4} = 1,71 \cdot 10^{-3} - 0,5 X - 2,41 \cdot 10^{-4} \alpha \end{aligned}$$

Καὶ αἱ σταθεραὶ

$$K_1 = \frac{(X + 4,81 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha) \cdot 2,51 \cdot 10^{-5}}{1,71 \cdot 10^{-3} - 0,5 X - 2,41 \cdot 10^{-4} \alpha}$$

$$K_2 = \frac{(7,33 \cdot 10^{-4} - 0,5 X - 2,4 \cdot 10^{-4} \alpha) \cdot 2,51 \cdot 10^{-5}}{X + 4,81 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha}$$

Δι' εξισώσεως τών δύο τιμών τοῦ K_1 , ὡς καί τοῦ K_2 , λαμβάνομεν τὸ κάτωθι σύστημα δύο εξισώσεων ἐκ τοῦ ὁποίου εἶναι δυνατόν νά προσδιορισθοῦν αἱ τιμαὶ τών X καί α

$$1) \frac{X \cdot 2,5 \cdot 10^{-4}}{2,32 \cdot 10^{-3} - 0,5X} = \frac{(X + 4,81 \cdot 10^{-4}) 2,51 \cdot 10^{-5}}{1,71 \cdot 10^{-3} - 0,5X - 2,41 \cdot 10^{-4}\alpha}$$

$$2) \frac{(1,255 \cdot 10^{-4} - 0,5X) 2,51 \cdot 10^{-4}}{X} = \frac{(7,33 \cdot 10^{-4} - 0,5X - 2,4 \cdot 10^{-4}\alpha) 2,51 \cdot 10^{-5}}{X + 4,81 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha}$$

Δι' ἀπλοποιήσεως διὰ $2,51 \cdot 10^{-4}$ καί ἀναστροφῆς τῆς πρώτης ἀπλουστεύεται

$$1) \frac{2,32 \cdot 10^{-3} - 0,5X}{X} = \frac{1,71 \cdot 10^{-3} - 5X - 2,41 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha}{X + 4,81 \cdot 10^{-4} \alpha}$$

$$2) \frac{1,255 \cdot 10^{-4} - 0,5X}{X} = \frac{7,33 \cdot 10^{-4} - 0,5X - 2,4 \cdot 10^{-4} \alpha}{10 \cdot X + 4,81 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha}$$

Αἱ λύσεις τοῦ συστήματος εἶναι δύο :

$$1 \quad X = 0 \text{ καί } \alpha = 0$$

$$2 \quad X = 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ καί } \alpha = 2,03$$

Ἐκ τούτων ἡ πρώτη ἀποκλείεται διότι σημαίνει παντελῇ ἔλλειψιν ἰόντων $\text{Cr OH}''$. Ἐπομένως λαμβάνομεν ὡς πλέον λογικὴν τὴν λύσιν $X = 2,46 \cdot 10^{-4}$ καί $\alpha = 2,03$.

Ἄρα αἱ συγκεντρώσεις ἰόντων θὰ εἶναι, πρὸ τῆς προσθήκης NaOH :

$$\text{Cr OH}'' = 2,46 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Cr (OH)}_2' = 1,255 \cdot 10^{-4} - 0,5 \cdot 2,46 \cdot 10^{-4} = (1,255 - 1,23) \cdot 10^{-4} = 0,025 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Cr}''' = 2,32 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 2,46 \cdot 10^{-4} = (23,2 - 1,23) \cdot 10^{-4} = 22 \cdot 10^{-4} = 2,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{H}^+ = 2,51 \cdot 10^{-4}$$

Αἱ δὲ τιμαὶ τών σταθερῶν

$$K_1 = \frac{2,46 \cdot 10^{-4} \cdot 2,51 \cdot 10^{-4}}{2,2 \cdot 10^{-3}} = 2,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = \frac{2,5 \cdot 10^{-6} \cdot 2,51 \cdot 10^{-4}}{2,46 \cdot 10^{-4}} = 2,55 \cdot 10^{-6}$$

$$K_3 = 7,14 \cdot 10^{-11}$$

Μετὰ τὴν προσθήκην τών 3cc $\text{N}_{10} \text{NaOH}$

$$\text{H}^+ = 2,51 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Cr OH}'' = 2,46 \cdot 10^{-4} + 4,81 \cdot 10^{-4} \cdot 2,03 = (2,46 + 9,76) \cdot 10^{-4} = 12,22 \cdot 10^{-4} = 1,222 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Cr (OH)}_2' = 7,33 \cdot 10^{-4} - 0,5 \cdot 2,46 \cdot 10^{-4} - 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 2,03 = (7,33 - 1,23 - 4,87) \cdot 10^{-4} = 1,23 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Cr}''' = 1,71 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 2,46 \cdot 10^{-4} - 2,41 \cdot 10^{-4} \cdot 2,03 = (17,1 - 1,23 - 4,89) \cdot 10^{-4} = 11 \cdot 10^{-4} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

$$K_1 = \frac{1,222 \cdot 10^{-3} \cdot 2,51 \cdot 10^{-5}}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 2,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = 2,54 \cdot 10^{-6}$$

$$K_2 = \frac{1,23 \cdot 10^{-4} \cdot 2,51 \cdot 10^{-5}}{1,222 \cdot 10^{-3}} = 2,53 \cdot 10^{-6}$$

Λαμβάνοντας ήδη ως δεδομένας τὰς τιμὰς τῶν σταθερῶν $K_1 = 2,8 \cdot 10^{-5}$ καὶ $K_2 = 2,54 \cdot 10^{-6}$ ἃς ζητήσωμεν, πρὸς ἐπαλήθευσιν, νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ P_H μετὰ προσθήκην ἐπὶ πλεόν 2cc $N/_{10}$ $NaOH$.

"Ἐστω δτι ἀντιδρῶν κατὰ τὴν $Cr^{+++} + OH^- \rightarrow CrOH^{++}$ σ_{cc} $N/_{10}$ $NaOH$ καὶ κατὰ τὴν $Cr^{+++} + 2OH^- \rightarrow Cr(OH)_2^+$, $(2-\alpha)_{cc}$

Αἱ συγκεντρώσεις τότε γίνονται :

$$CrOH^{++} = 1,222 \cdot 10^{-3} + \frac{\alpha}{10 \cdot 210} = 1,222 \cdot 10^{-3} + 0,000476 \alpha = 1,222 \cdot 10^{-3} + 4,76 \cdot 10^{-4} \alpha$$

$$Cr(OH)_2^+ = 1,23 \cdot 10^{-4} + \frac{2-\alpha}{2 \cdot 10 \cdot 210} = 1,23 \cdot 10^{-4} + 4,76 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \alpha = 5,99 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \alpha$$

$$Cr^{+++} = 1,1 \cdot 10^{-3} - \frac{\alpha}{10 \cdot 210} - \frac{2-\alpha}{2 \cdot 10 \cdot 210} = 1,1 \cdot 10^{-3} - \frac{1}{10 \cdot 210} - \frac{\alpha}{2 \cdot 10 \cdot 210} = 1,1 \cdot 10^{-3} - 4,76 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \alpha = 6,24 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \alpha$$

καὶ αἱ σταθεραὶ :

$$K_1 = \frac{[CrOH^{++}][H^+]}{[Cr^{+++}]} = \frac{(1,222 \cdot 10^{-3} + 4,76 \cdot 10^{-4} \alpha)[H^+]}{6,24 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \alpha} = 2,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = \frac{[Cr(OH)_2^+][H^+]}{[CrOH^{++}]} = \frac{(5,99 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \alpha)[H^+]}{1,222 \cdot 10^{-3} + 4,76 \cdot 10^{-4} \alpha} = 2,54 \cdot 10^{-6}$$

Διαιροῦμεν κατὰ μέλη

$$\frac{(1,222 \cdot 10^{-3} + 4,76 \cdot 10^{-4} \alpha)^2}{(6,24 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \alpha)(5,99 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \alpha)} = 1,1 \cdot 10 = 11.$$

$$0,397 \alpha^2 - 4,366 \alpha + 2,618 = 0 \quad \alpha = \frac{4,366 \pm \sqrt{4,366^2 - 4 \cdot 0,397 \cdot 2,618}}{2 \cdot 0,397}$$

$$\alpha_1 = \frac{4,366 + 3,864}{2 \cdot 0,397} = \frac{8,23}{0,794} = 10,37 \quad \text{ἀπορρίπτεται}$$

$$\alpha_2 = \frac{4,366 - 3,864}{0,794} = \frac{0,502}{0,794} = 0,632$$

$$CrOH^{++} = 1,222 \cdot 10^{-3} + 4,76 \cdot 10^{-4} \cdot 0,632 = 1,222 \cdot 10^{-3} + 3,01 \cdot 10^{-4} = 1,523 \cdot 10^{-3}$$

$$Cr(OH)_2^+ = 5,99 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \cdot 0,632 = 5,99 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4} = 4,49 \cdot 10^{-4}$$

$$Cr^{+++} = 6,24 \cdot 10^{-4} - 2,38 \cdot 10^{-4} \cdot 0,632 = 6,24 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4} = 4,74 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = \frac{K_1 [Cr^{+++}]}{[CrOH^{++}]} = \frac{2,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4,74 \cdot 10^{-4}}{1,523 \cdot 10^{-3}} = 8,73 \cdot 10^{-6} = 10^{0,941} \cdot 10^{-6} = 10^{-5,059}$$

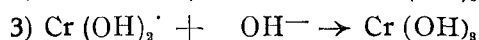
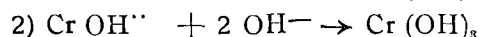
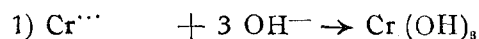
$$[H^+] = \frac{K_2 [CrOH^{++}]}{[Cr(OH)_2^+]} = \frac{2,54 \cdot 10^{-6} \cdot 1,523 \cdot 10^{-3}}{4,49 \cdot 10^{-4}} = 8,62 \cdot 10^{-6} = 10^{0,936} \cdot 10^{-6} = 10^{-5,064}$$

"Ητοι τὸ ζητούμενον εἶναι $P_H = 5,06$ ὀλίγον μικρότερον τοῦ μετρηθέντος.

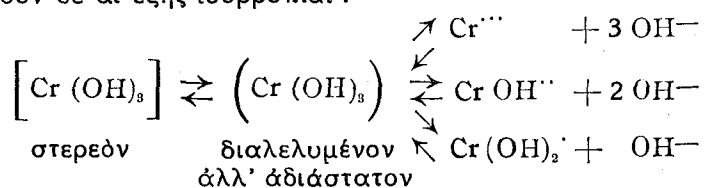
Πρὸ τῆς προσθήκης λοιπὸν NaOH τὸ χρώμιον εὐρίσκεται κατὰ 90% ὑπὸ μορφὴν Cr^{+++} καὶ κατὰ 10% ὡς Cr OH^{++} μόνον δὲ κατὰ 1% ὑπὸ μορφὴν Cr (OH)_3 .

Μετὰ τὴν προσθήκην 5 cc $\text{N}/_{10} \text{NaOH}$, ὅπερ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ $\frac{1}{3}$ τῆς ποσότητος NaOH ἢ ὁποῖα ἀπαιτεῖται πρὸς τελείαν καταβύθισιν τοῦ χρωμίου, τὸ χρώμιον εὐρίσκεται κατὰ 62% ὡς Cr OH^{++} , κατὰ 19,5% ὡς Cr^{+++} καὶ κατὰ 18,5% ὡς Cr (OH)_3 . Ἐν τούτοις ἀκόμη ἴζημα δὲν ἐμφανίζεται.

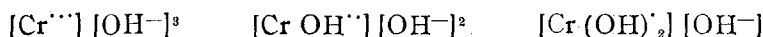
Διὰ τῆς προσθήκης περαιτέρω NaOH , ὁπότε ἄρχεται ἡ καταβύθισις, ἔστω ὅτι λαμβάνουν χώραν αἱ τρεῖς ἀντιδράσεις :



θὰ ὑπάρχουν δὲ αἱ ἐξῆς ἰσορροπία :



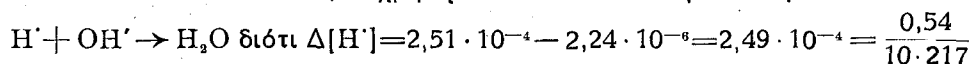
Ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλελυμένου ἀλλ' ἀδιαστάτου Cr (OH)_3 πρέπει νὰ εἶναι σταθερά λόγω τῆς ὑπάρξεως τοῦ στερεοῦ Cr (OH)_3 . Ἐπομένως θὰ ἔχομεν τρεῖς σταθεράς αἱ ὁποῖαι ἐκφράζουν τὸ γινόμενον διαλυτότητος.



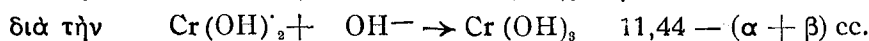
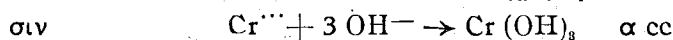
Βεβαίως ἡ μία ἐξ αὐτῶν εἶναι ἀρκετὴ διότι εἰς ἐκάστην συγκέντρωσιν τοῦ ἑνὸς τῶν χρωμιούχων ἰόντων, καὶ ὑπὸ ὠρισμένον P_H , ἀντιστοιχεῖ μία ὠρισμένη συγκέντρωσις ἐκατέρου τῶν ἄλλων δύο, λόγω τῶν δύο σταθερῶν ὕδρολύσεως.

Προσθήκη συνολικῶς 12 cc $\text{N}/_{10} \text{NaOH}$ εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα στυπτηρίας τὸ P_H ἀνέρχεται ἀπὸ 3,6 εἰς 5,65 (μετὰ παραμονὴν 5 ὥρων), σχηματίζεται δὲ καὶ ἴζημα. Ἄς ὑπολογίσωμεν τὸ γινόμενον διαλυτότητος.

Ἐκ τῶν 12 cc τὰ 0,54 χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἀντίδρασιν



Ἐκ τῶν ὑπολοίπων δὲ 11,46 cc χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἀντίδρασιν



Καί αἱ συγκεντρώσεις τῶν χρωμιούχων ἰόντων παραμένουν

$$Cr^{+++} = 2,2 \cdot 10^{-3} - \frac{\alpha}{3 \cdot 10 \cdot 217} = 2,2 \cdot 10^{-3} - 1,537 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha$$

$$Cr OH^{++} = 2,46 \cdot 10^{-4} - \frac{\beta}{2 \cdot 10 \cdot 217} = 2,46 \cdot 10^{-4} - 2,305 \cdot 10^{-4} \beta$$

$$Cr (OH)_2^+ = 2,5 \cdot 10^{-6} - \frac{11,46}{10 \cdot 217} + \frac{(\alpha + \beta)}{10 \cdot 217} = 2,5 \cdot 10^{-6} - 5,28 \cdot 10^{-8} + \\ + 4,61 \cdot 10^{-4} (\alpha + \beta)$$

Τὰ α καὶ β εὐρίσκουμεν ἐκ τῶν δύο σταθερῶν ὑδρολύσεως

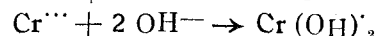
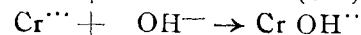
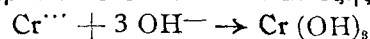
$$K_1 = \frac{[Cr OH^{++}] [H^+]}{[Cr^{+++}]} = \frac{(2,46 \cdot 10^{-4} - 2,305 \cdot 10^{-4} \beta) 2,24 \cdot 10^{-6}}{2,2 \cdot 10^{-3} - 1,537 \cdot 10^{-4} \alpha} = 2,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = \frac{[Cr (OH)_2^+] [H^+]}{[Cr OH^{++}]} = \frac{[-5,28 \cdot 10^{-8} + 4,61 \cdot 10^{-4} (\alpha + \beta)] 2,24 \cdot 10^{-6}}{2,46 \cdot 10^{-4} - 2,305 \cdot 10^{-4} \beta} = \\ = 2,54 \cdot 10^{-6}$$

Ἐκτελοῦντες τὰς πράξεις λαμβάνομεν ἐκ τῆς πρώτης $\beta = 8,35 \cdot \alpha - 118,5$ καὶ ἐκ τῆς δευτέρας $\beta = 7,71 - 0,638 \cdot \alpha$.

Ἐξισοῦντες δὲ τὰς τιμὰς τοῦ β, $8,35 \cdot \alpha - 118,5 = 7,71 - 0,638 \alpha$ ἐξ οὗ $\alpha = 14,04$ καὶ $\beta = -1,25$.

Τὸ ἐκ πρώτης ὄψεως ἀτοπον τοῦτο ἀποτέλεσμα δὲν εἶναι ἐν τούτοις χωρὶς φυσικὸν νόημα. Σημαίνει ἀπλῶς ὅτι αἱ πράγματι χωροῦσαι ἀντιδράσεις δὲν εἶναι αἱ προϋποθεθεῖσαι ἀλλὰ αἱ ἑξῆς :



δηλ. αἱ $[Cr OH^{++}]$ καὶ $[Cr (OH)_2^+]$ δὲν ἐλαττοῦνται ὡς προϋπετέθη ἀλλ' αὐξάνουν.

$$Cr^{+++} = 2,2 \cdot 10^{-3} - 1,537 \cdot 10^{-4} \cdot 14,04 = 2,2 \cdot 10^{-3} - 2,158 \cdot 10^{-3} = \\ = 0,042 \cdot 10^{-3} = 4,2 \cdot 10^{-5}$$

$$Cr OH^{++} = 2,46 \cdot 10^{-4} + 2,305 \cdot 10^{-4} \cdot 1,25 = 2,46 \cdot 10^{-4} + 2,88 \cdot 10^{-4} = \\ = 5,34 \cdot 10^{-4}$$

$$Cr (OH)_2^+ = 2,5 \cdot 10^{-6} - 5,28 \cdot 10^{-8} + 4,61 \cdot 10^{-4} \cdot 12,79 = 2,5 \cdot 10^{-6} - \\ - 5,28 \cdot 10^{-8} + 5,896 \cdot 10^{-8} = 6,18 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = 2,24 \cdot 10^{-6}$$

$$[OH^-] = 10^{-(14-5,65)} = 10^{-8,35} = 10^{0,65} \cdot 10^{-9} = 4,47 \cdot 10^{-9}$$

Καὶ τὸ γινόμενον διαλυτότητος

$$[Cr OH^{++}] [OH^-]^2 = 5,34 \cdot 10^{-4} \cdot 4,47^2 \cdot 10^{-18} = 106,7 \cdot 10^{-22} = 1,07 \cdot 10^{-20}$$

$$\text{Ἐπειδὴ δὲ } K_1 = \frac{[Cr OH^{++}] [H^+]}{[Cr^{+++}]} \cdot \frac{[OH^-]^3}{[OH^-]^3} = \frac{[Cr OH^{++}] [OH^-]^2 \cdot 10^{-14}}{[Cr^{+++}] [OH^-]^3} \text{ τὸ}$$

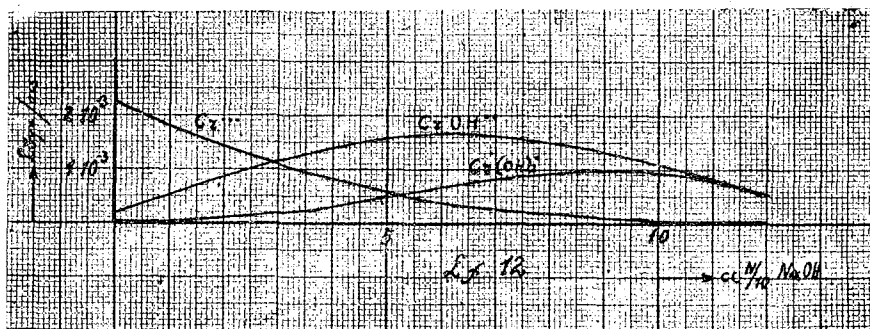
συνήθως χρησιμοποιούμενον γινόμενον διαλυτότητος θὰ εἶναι

$$[Cr^{+++}] [OH^-]^3 = \frac{[Cr OH^{++}] [OH^-]^2 \cdot 10^{-14}}{K_1} = \frac{1,07 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-14}}{2,8 \cdot 10^{-4}} = 0,382 \cdot \\ \cdot 10^{-29} = 3,82 \cdot 10^{-30}$$

Ὁ κατωτέρω πίναξ (12) καὶ τὸ ἀντίστοιχον διάγραμμα συνοψίζουν τὰς αὐξομειώσεις συγκεντρώσεων τῶν διαφόρων χρωμιούχων ἰόντων κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ ἀλκάλεως.

Πίναξ (12)

cc	0	3	5	12
Cr ⁺⁺⁺	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,74 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Cr OH ⁺⁺	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$5,34 \cdot 10^{-4}$
Cr(OH) ₃	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$6,18 \cdot 10^{-4}$



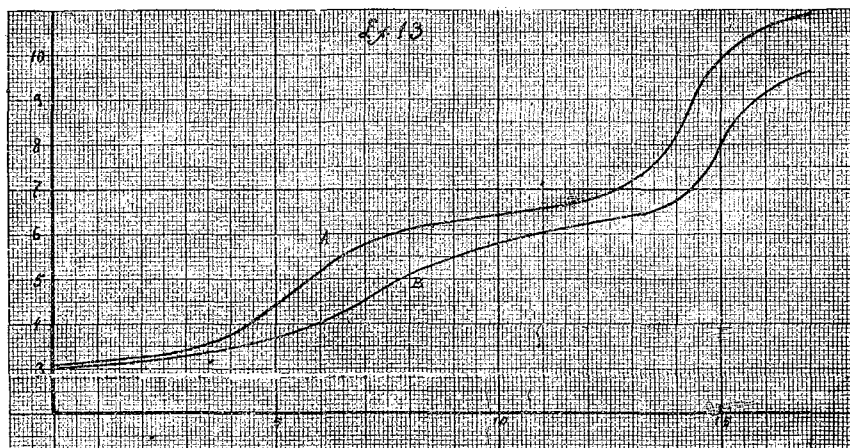
Πλὴν τῆς ἰώδους στυπτηρίας ἐμελετήθησαν καὶ διαλύματα πρασίνης τοιαύτης.

Ὡς γνωστὸν διὰ διαλύσεως τῶν ἰωδῶν κρυστάλλων τῆς στυπτηρίας διὰ χρωμίου λαμβάνονται ἰώδη διαλύματα. Ταῦτα διὰ θερμάνσεως καθίστανται πράσινα. Παραθέτομεν κατωτέρω δύο παραδείγματα ὀγκομετρήσεως τοιούτων διαλυμάτων πρασίνης στυπτηρίας (σχ. 13).

Α. 5 cc M_{/10} Cr⁺⁺⁺ (ἰώδους) βράζονται ἐπὶ 1 ὥραν. Μετὰ τρεῖς ὥρας ἀπὸ τῆς διακοπῆς τοῦ βρασμοῦ ἀραιοῦνται εἰς 200 cc καὶ ὀγκομετροῦνται διὰ N_{/10} NaOH.

Β. Ὁμοίως. Διτηρήθη ἐν βρασμῷ ἐπὶ 10 ὥρας. Μετὰ τρεῖς ἡμέρας (ἄνευ προσθήκης NaOH) ἔχει ἴζημα πράσινον. Ἐπακολουθεῖ ὀγκομέτρησης διὰ N_{/10} NaOH.

Αί καμπύλαι δεικνύουν σαφώς βαθμίδα εξουδετερώσεως ἐλευθέρου ὀξέος καὶ μάλιστα ἡ ποσότης αὐτοῦ αὐξάνει μετὰ τοῦ χρόνου θερμάνεως. Τὸ γεγονός τοῦτο ὡς καὶ ἡ δημιουργία ἰζήματος διὰ τοῦ βρασμοῦ εἶναι ἐνδείξεις ὅτι ἡ θέρμανσις εὐνοεῖ τὴν ὑδρόλυσιν τῶν Cr^{+++} , ὥστε τὸ πράσι-
νον χρῶμα πιθανῶς νὰ προέρχεται ἐκ τῆς ἠύξημένης συγκεντρώσεως τῶν $\text{Cr}(\text{OH})^{++}$ καὶ $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$.



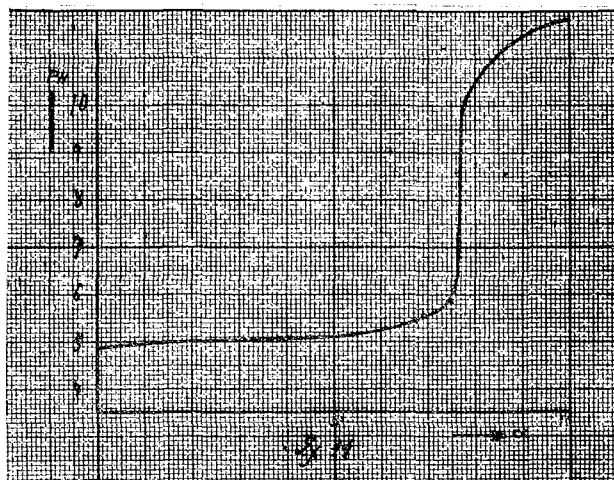
Ὡς εἶδομεν δὲ (σελ. 17) καὶ ἄνευ θερμάνσεως ἡ ἰώδης στυπτηρία καθίσταται σαφῶς πρασίνη διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος NaOH ὁπό-
τε τὸ χρῶμιον εὐρίσκεται κυρίως ὡς Cr OH^{++} . Ἀλλὰ ἡ ἐξήγησις τῆς ἀλλά-
γης χρώματος τῆς στυπτηρίας διὰ θερμάνσεως ὑπερβαίνει τὰ ὅρια τῶν
σκοπῶν τῆς παρούσης ἐργασίας.

IV. Σχηματισμός βασικῶν αλάτων.

Κατά την προσθήκην αλκάλειας ἐντὸς διαλύματος ἁλατος βαρέως μετάλλου πολλάκις ἀντὶ ὕδροξειδίου καθιζάνει βασικὸν ἅλας.

Ἐκ τῶν μελετηθέντων μετάλλων λίαν ἐπιρρεπὴς πρὸς σχηματισμὸν βασικῶν αλάτων εἶναι ὁ χαλκός. Οὕτω ἐκ διαλύματος θεικοῦ χαλκοῦ προσθήκη αλκάλειας καθιζάνει βασικὸς θεικὸς χαλκὸς ὡς λεπτόκοκκον ἴζημα χρώματος ἀνοικτοῦ γαλανοπρασίνου. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἁλατος τούτου εἶναι ἀναπόφευκτος ἔστω καὶ εἰς μικρὰς συγκεντρώσεις, ἑξακο-

5 cc M/1 Cu SO ₄ + 150 cc H ₂ O Ὅγκομέτρησης διὰ N/1 NaOH Σχ. 14			
cc NaOH	P _H	cc	P _H
0.0	4.85	7.6	6.12
1.0	4.95	7.7	8.2
5.0	5.1	7.8	10.1
6.1	5.3	10.0	11.8
6.75	5.42	15.4	12.25
7.5	5.85		

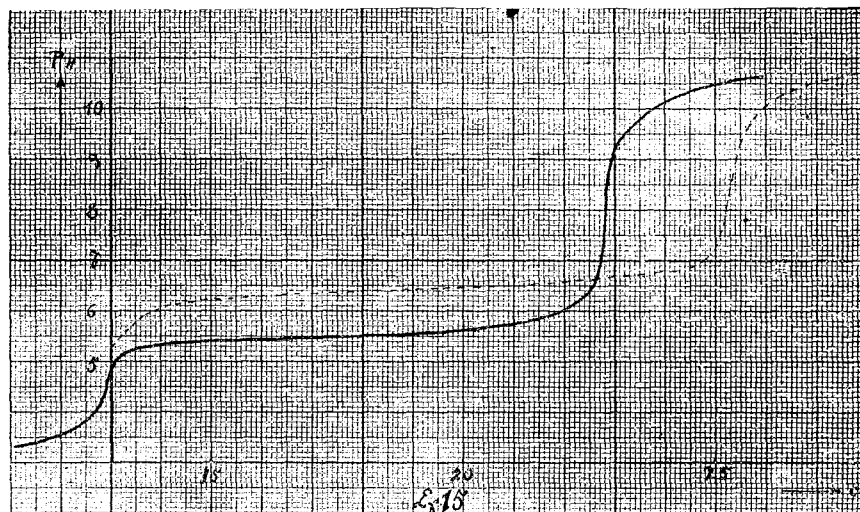


λουθεί δὲ μέχρις ἐξαντλήσεως τῶν Cu^{++} ἢ τῶν SO_4^{--} . Ἡ σύστασις τοῦ $4 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ἀναφέρεται ὑπὸ ὀδῶν τῶν ἐρευνητῶν (1).

Ἐκ τῆς καμπύλης ταύτης (Σχ. 14) προκύπτει διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ βασικοῦ ἁλατος ἡ στοιχειομετρικὴ ἀναλογία $1 \text{Cu} : 1,5 \text{OH}$.

Ἐπίσης

5 cc M/10 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 13 \text{cc N/10 H}_2\text{SO}_4 + 200 \text{cc H}_2\text{O}$					
Ὅγκομέτρησις διὰ N/10 NaOH Σχ. 15					
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0.0	2.4	13.15	5.55	22.0	6.1
10.0	3.12	13.3	5.72	22.2	6.3
11.0	3.3	13.5	5.82	22.4	6.4
12.0	3.6	14.0	5.35	22.65	7.15
12.25	3.7	18.0	5.5	22.8	8.8
12.5	3.85	19.0	5.6	23.0	9.45
12.65	4.0	20.0	5.68	23.5	10.0
12.75	4.2	20.5	5.75	24.0	10.3
12.85	4.43	21.0	5.8	25.1	10.6
13.0	5.15	21.55	5.95	26.0	10.75

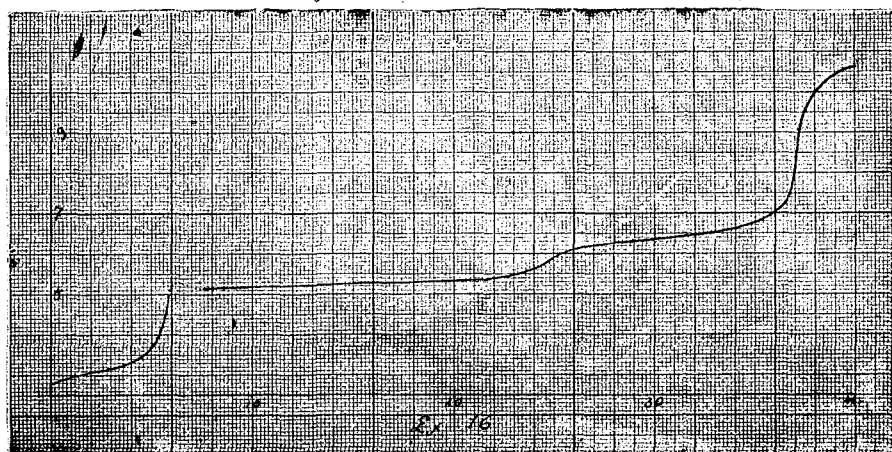


Ἡ διακεκομμένη εἶναι ἡ καμπύλη τὴν ὁποίαν θὰ παρῆχε τὸ αὐτὸ διάλυμα ἄνευ H_2SO_4 ὡς ἐξετέθη εἰς τὴν σελίδα 13. Ἡ αὕτη δηλ. ποσότης Cu^{++} ἀπουσία SO_4^{--} καταναλίσκει κατὰ τὸ $1/3$ μεγαλυτέραν ποσότητα NaOH .

(1) Britton J. Ch. Soc. L. 127, 2110.

Εἰς τὸ προηγούμενον παράδειγμα ὑπῆρχε περίσσεια SO_4^{--} ἔναντι τῶν Cu^{++} . Εἰς τὸ ἐπόμενον ὁμῶς ἀντιθέτως ἡ ποσότης SO_4^{--} εἶναι περιορισμένη, οὕτως ὥστε ὁ σχηματισμὸς τοῦ βασικοῦ ἁλατος θὰ προχωρήσῃ μέχρις ἐξαντλήσεως αὐτῶν. Περαιτέρω, μὴ ὑπαρχόντων SO_4^{--} , ἐπακολουθεῖ σχηματισμὸς ὕδροξειδίου $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

15 cc M/10 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ cc N/10 } \text{H}_2\text{SO}_4 + 200 \text{ cc H}_2\text{O}$ 'Ογκομέτρησις διὰ N/10 NaOH Σχ. 16					
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0.0	2.75	21.0	5.45	36.8	7.8
4.1	3.3	23.0	5.52	36.9	8.15
5.0	3.6	24.0	5.62	37.0	8.5
5.5	4.05	25.0	5.9	37.1	8.85
5.7	4.4	25.5	6.05	37.2	9.1
5.8	4.75	26.0	6.1	37.3	9.35
5.9	5.03	28.1	6.28	37.4	9.5
6.0	5.2	32	6.5	38.0	10.0
6.5	5.3	35.5	6.9	40.0	10.65
7.0	5.2	36.0	7.05		
16.0	5.3	36.5	7.3		



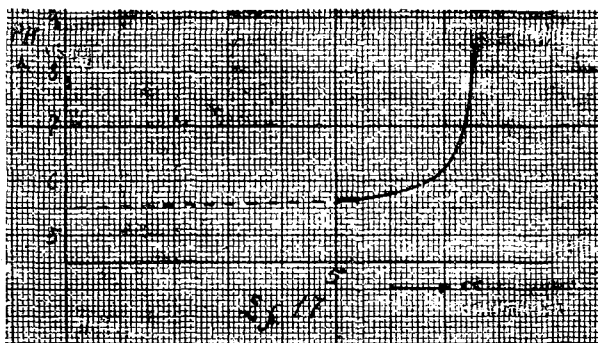
Ἐκ τῆς καμπύλης ταύτης προκύπτει ἀναλογία $\text{SO}_4^{--} : \text{OH}^-$ διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ βασικοῦ ἁλατος $\frac{3}{18.5} = \frac{1}{6.1} \approx \frac{1}{6}$. Ἐπειδὴ δὲ ὡς ἀπε-

δείχθη $\text{Cu} : \text{OH} = 1 : 1,5$ ή σύστασις τοῦ βασικοῦ ἁλατος πρέπει νὰ εἶναι $\text{Cu}^{++} : \text{OH}^- : \text{SO}_4^{--} = 4 : 6 : 1$ ἥτοι $\text{Cu}_4 (\text{OH})_6 \text{SO}_4$. Ἡ δὲ τιμὴ τοῦ Γινομένου Διαλυτότητος αὐτοῦ ἢ προκύπτουσα ἐκ τῶν ἐκτεθεισῶν μετρήσεων εἶναι $K = [\text{Cu}^{++}]^4 [\text{OH}^-]^6 [\text{SO}_4^{--}] = 3,7 \cdot 10^{-68}$.

Τὸ βασικὸν τοῦτο ἅλας σχηματίζεται ἀκόμη καὶ ἐὰν ἡ προσθήκη τοῦ ἀλκάλεως συντελεσθῇ ἐντὸς ὀλίγων λεπτῶν.

Ἐκ διαλυμάτων ὅμως CuCl_2 ὑπάρχει διαφορὰ ἐὰν ἡ προσθήκη τοῦ ἀλκάλεως γίνῃ ταχέως ἢ βραδέως. Οὕτω ἐκ 0,025 M CuCl_2 προσθήκη NaOH βραδέως, σχηματίζεται βασικὸν ἅλας ἀνάλογον τοῦ θειικοῦ.

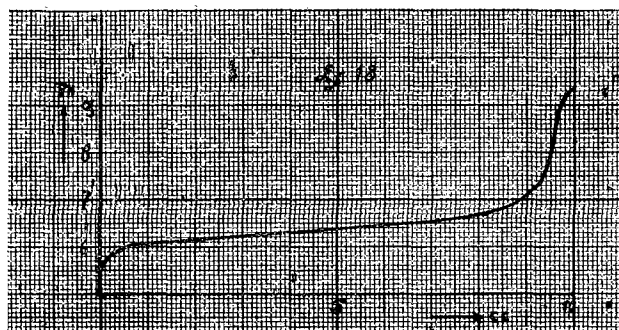
5 cc M/10 CuCl_2 + 200 cc H_2O Ὀγκομέτρησις διὰ N/10 NaOH			
cc NaOH	P_H	cc NaOH	P_H
0.0	5.5	7.3	7.7
5.0	5.6	7.4	7.15
6.1	5.75	7.5	7.75
7.0	6.15	7.6	8.45



Τὸ δείγμα τοῦτο παρέμεινεν ἐπὶ 24 ὥρας εἰς τὸ σημεῖον 5 cc NaOH πρὸς πραγματοποιήσιν τῆς ἰσορροπίας. Ἐκ τοῦ ἐπιτευχθέντος δὲ $P_H = 5,6$ τοῦ σημείου τούτου ὑπολογίζεται τὸ Γινόμενον Διαλυτότητος $[\text{Cu}]^2 [\text{Cl}] [\text{OH}]^8 = 1,57 \cdot 10^{-84}$.

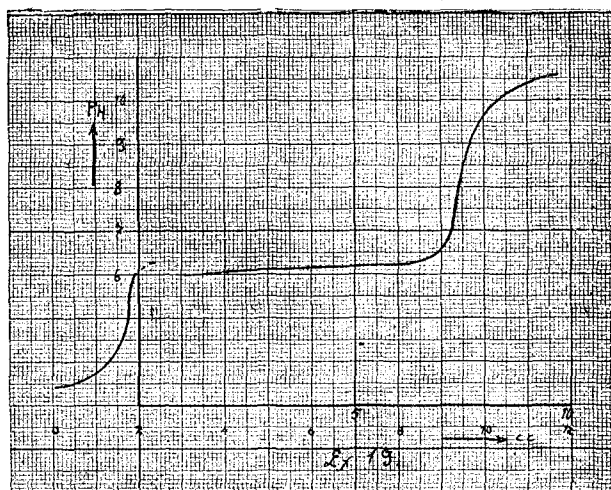
Εἰς τὸ ἐπόμενον ὁμῶς παράδειγμα ἡ προσθήκη NaOH γίνεται τα-
χέως ὥστε ἡ καμπύλη ἀκολουθεῖ τὴν πορείαν τοῦ εὐκολώτερον σχηματι-
ζομένου $\text{Cu}(\text{OH})_2$

5 cc $\text{M}/_{10} \text{Cu Cl}_2 + 200 \text{ cc H}_2\text{O}$ Ὀγκομέτρησις διὰ $\text{N}/_{10} \text{NaOH}$ Σχ. 18					
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0.0	5.4	0.9	6.06	8.5	6.82
0.1	5.65	1.0	6.07	9.0	7.02
0.2	5.75	2.0	6.12	9.3	7.4
0.3	5.83	3.0	6.18	9.4	7.75
0.4	5.9	4.1	6.3	9.5	8.0
0.5	5.95	5.1	6.35	9.6	8.5
0.6	5.99	6.0	6.5	9.7	8.9
0.7	6.03	7.0	6.6	10.0	9.45
0.8	6.05	8.0	6.7		



Ἄλλὰ καὶ νιτρικὸν βασικὸν ἄλας εἶναι δυνατόν νὰ σχηματισθῇ πε-
ρισσεὶα NO_3^- π.χ.

5 cc $\text{M}/_{10} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 200 \text{ cc H}_2\text{O} + 7.5 \text{ gr NaNO}_3 \text{ κρυστ.}$ Ὀγκομέτρησις διὰ $\text{N}/_{10} \text{NaOH}$ Σχ. 19					
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0.0	3.4	7.8	6.2	9.45	8.1
1.1	3.8	8.3	6.3	9.6	9.0
1.5	4.4	8.7	6.5	10.0	9.75
1.65	4.8	9.0	6.65	10.5	10.2
1.75	5.53	9.2	6.95	11.0	10.4
1.85	5.88	9.3	7.45	12.0	10.65
2.9	5.9	9.35	7.85		
7.0	6.1	9.4	7.9		



Διὰ τὸν βασικὸν
χλωριοῦχον χαλκὸν ὁ
Feitknecht ⁽¹⁾ ἀναφέρει
τέσσαρα ἅλατα τῆς συ-
στάσεως $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$
διαφέροντα ὡς πρὸς τὸ
πλέγμα καὶ τὴν σταθε-
ρότητα. Ὁ δὲ Näsänen ⁽²⁾
ὕπολογίζει ἐπίσης τὸ
 $[\text{Cu}]^2 \cdot [\text{Cl}] [\text{OH}]^3 =$
 $= 2,2 \cdot 10^{-34}$.

Τὴν διαπίστωσιν δ-
λων τῶν ἀνατέρω ἀνα-
λόγου συστάσεως βασι-
κῶν ἀλάτων τοῦ χαλ-

κοῦ δι' ἡλεκτρομετρικῆς ὁδοῦ σημειώνει ἤδη ὁ Britton ⁽³⁾.

Ὡστε ἐκ CuSO_4 σχηματίζεται ὅπωςδήποτε βασικὸν ἄλας μέχρις
ἐξαντλήσεως τῶν SO_4^{--} . Ἐκ διαλυμάτων CuCl_2 (ἀραιῶν) σχηματίζεται τὸ
βασικὸν ἄλας δυσκόλως δηλ. κατόπιν πολυῶρου ἀναμονῆς. Ἐκ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
εἰς ἀραιὰ μὲν διαλύματα σχηματίζεται $\text{Cu}(\text{OH})_2$ μόνον δὲ εἰς μεγάλας
συγκεντρώσεις NO_3^- σχηματίζεται βασικὸν ἄλας.

Ἐκ τῶν ἄλλων μετάλλων διεπιστώθη μᾶλλον σαφῶς ὁ σχηματισμὸς

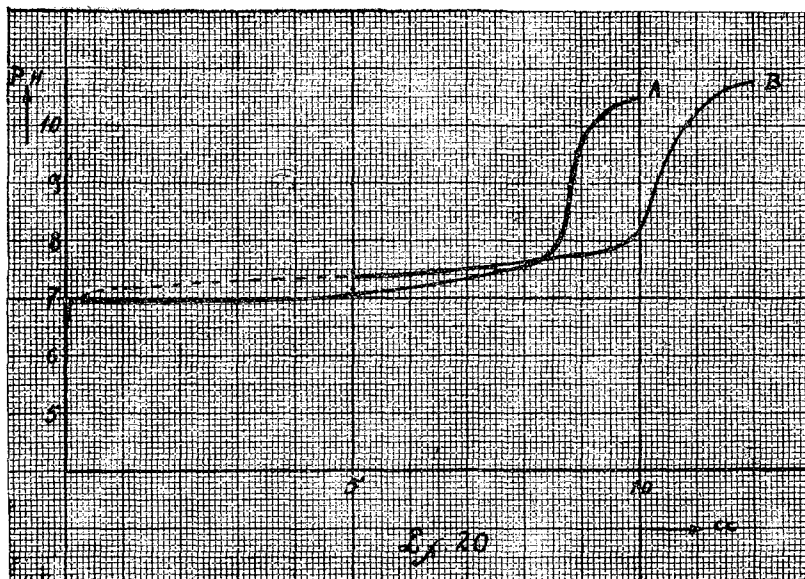
Α. Βασικὸν ἄλας 5 cc $M_{/10}$ $\text{ZnSO}_4 + 100$ cc H_2O Ὀγκομέτρησις διὰ $N_{/10}$ NaOH				Β. Ὑδροξείδιον 5 cc $M_{/10}$ $\text{ZnSO}_4 + 150$ cc H_2O Ὀγκομέτρησις διὰ $N_{/10}$ NaOH			
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc NaOH	P_H	cc	P_H
0	6,5	7,5	7,45	0.	5,95	10,2	8,7
0,1	6,95	8,5	7,85	5.	7,45	10,4	9,2
0,2	7	8,6	8	6	7,4	10,6	9,7
0,3	6,95	8,7	8,25	7	7,5	10,8	10
0,4	6,95	8,8	8,95	8,25	7,65	11	10,3
0,5	6,95	8,9	9,55	9	7,75	11,5	10,65
1	6,95	9	9,75	9,5	7,85	12	10,7
2	6,95	9,55	10,35	9,8	8	15	11,05
5	7,15	10	10,5	10	8,2		

⁽¹⁾ (Helv. Ch. Acta 32, 1639)

⁽²⁾ (Annal. Ac. Scien Fennicae A 59, 7, 3)

⁽³⁾ J. Chem. Soc. L. 127 2796 (1925)

βασικού τινός άλατος εκ $ZnSO_4$. Ούτω εξ άραιών διαλυμάτων $ZnSO_4$ (συγκεντρώσεων 0,0033 και κάτω) προσθήκη $NaOH$ σχηματίζεται $Zn(OH)_2$ ως άνεφέρθη και εις την σελίδα 9. Έκ πυκνοτέρων όμως διαλυμάτων (συγκεντρώσεων 0,005 και άνω) σχηματίζεται βασικόν άλας ως φαίνεται εκ της συγκρίσεως των κατωτέρω δύο παραδειγμάτων (σχ. 20).



Έκ της συγκρίσεως των δύο προκύπτει ότι καταναλίσκονται 1,7 ισοδύναμα αλκάλειας ανά γραμμοάτομον ψευδαργύρου διά τόν σχηματισμόν του βασικού άλατος. Ο Britton⁽¹⁾ άναφέρει τό βασικόν άλας $ZnSO_4 \cdot 4ZnO$. Δι' ένα τοιοϋτον άλας όμως άντιστοιχεί κατανάλωσις $NaOH$ 1,6 και όχι 1,7 ως άνωτέρω. Έξ άλλου ο Britton δέν άναφέρει ότι κάτω ένός όρίου συγκεντρώσεως δέν σχηματίζεται τό βασικόν άλας.

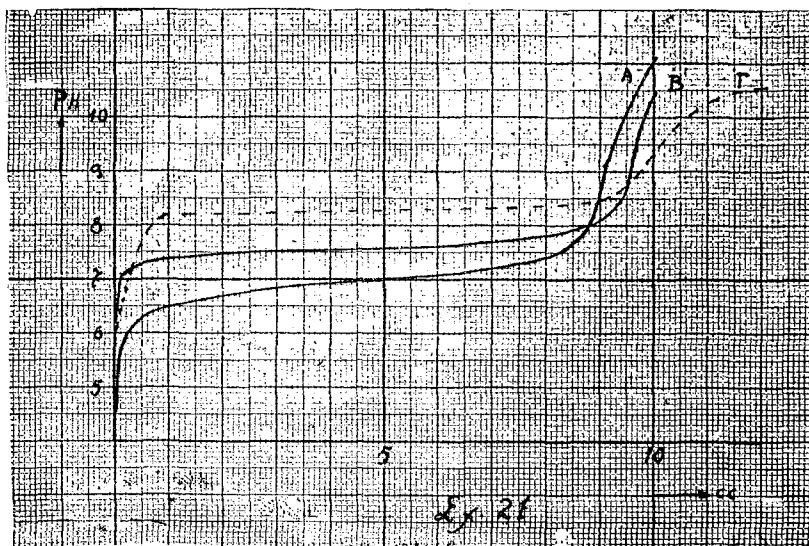
Έκ των άλλων δύο μετάλλων Ni και Cr δέν διεπιστώθη ό σχηματισμός βασικών άλάτων, τουλάχιστον εξ άραιών διαλυμάτων.

Δυνάμεθα όμως νά παρατηρήσωμεν γενικώς ότι τό σχηματιζόμενον υδροξειδιον συγκρατεί κατά κάποιον τρόπον ξένα άνιόντα πρό παντός εάν ταϋτα υπάρχουν εις μεγάλην συγκέντρωσιν. Ούτω π.χ. εξ άραιού διαλύματος $NiCl_2$ προσθήκη αλκάλειας σχηματίζεται $Ni(OH)_2$ ή δέ κατανάλωσις $NaOH$ είναι όση προβλέπεται: $Ni^{++}/OH^- = 1/2$ (βλ. σελίς 12). Εάν όμως χρησιμοποιήσωμε πυκνότερα διαλύματα, ως κατωτέρω, ή κατανάλωσις $NaOH$ έλαττοϋται.

⁽¹⁾ J. Ch. Soc. L. 127 (1925) 2110

Πίναξ 21.

Α. Αρχική συγκέντρωση $\text{Ni}^{++} = 1$ 50 cc $\text{M}_{/1} \text{Ni Cl}_2$ Όγκομέτρησης διὰ $\text{N}_{/1} \text{NaOH}$				Β. Αρχική συγκέντρωση $\text{Ni}^{++} = 0,1$ 50 cc $\text{M}_{/10} \text{Ni Cl}_2$ Όγκομέτρησης διὰ $\text{N}_{/10} \text{NaOH}$			
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc NaOH	P_H	cc	P_H
0.0	4.45	50.0	7.0	0.0	6.2	41.0	7.5
0.1	5.7	60.0	7.12	0.1	6.55	50.0	7.57
0.2	5.78	70.0	7.25	0.2	6.85	60.0	7.65
0.3	5.85	75.0	7.35	0.3	6.95	70.0	7.68
0.4	5.88	80.0	7.48	0.4	7.0	75.0	7.75
0.5	5.92	85.0	7.75	0.5	7.02	80.0	7.8
1.0	6.03	86.5	7.95	1.0	7.15	85.0	8.0
2.0	6.1	87.0	8.0	2.0	7.18	90.0	8.15
3.0	6.17	88.0	8.15	3.0	7.20	92.0	8.35
5.0	6.25	89.0	8.45	4.0	7.22	93.0	8.5
10.0	6.43	90.0	8.9	5.0	7.25	94.0	8.65
15.0	6.55	91.0	9.3	8.0	7.3	95.0	8.95
21.0	6.66	92.0	9.65	10.0	7.38	96.0	9.4
30.0	6.8	93.0	9.9	15.0	7.42	97.0	9.8
40.0	6.95	95.0	10.5	25.0	7.45	98.0	10.2
				30.0	7.55	100.0	10.6
				35.0	7.48		



Ἡ διακεκομένη καμπύλη Γ εἶναι ἡ ἀναφερθεῖσα εἰς τὴν σελίδα 12.
Αὕτη ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀρχικὴν συγκέντρωσιν 0,0025.

Παρατηρούμεν ότι ὅσον πυκνότερον διάλυμα NiCl_2 χρησιμοποιούμεν τόσον ἡ κατανάλωσις NaOH καθίσταται μικροτέρα, δηλ. τόσον ἡ περιεκτικότης τοῦ ἰζήματος εἰς Cl^- αὐξάνει. Τοῦτο ὁμῶς δὲν σημαίνει σχηματισμὸν βασικοῦ ἁλατος καθωρισμένης συστάσεως.

Διὰ τὸν ZnSO_4 ὁμῶς δὲν παρατηρεῖται ἡ βαθμιαία αὕτη ἐλάττωσις τῆς καταναλώσεως NaOH . Οὕτω διαλύματα ZnSO_4 συγκεντρώσεως 0,0025 καὶ 0,0033 ὁγκομετρούμενα διὰ NaOH παρέχουν τὴν καμπύλην Β (σχ. 20). Ὀλίγον ὁμῶς πυκνότερα διαλύματα ἥτοι ἀρχικῆς συγκεντρώσεως 0,005, 0,033 καὶ 0,1 παρέχουν ὅλα τὴν καμπύλην Α.

Ὁ σχηματισμὸς βασικοῦ ἁλατος δύναται νὰ διαπιστωθῇ καὶ ἐκ τῆς μορφῆς τῆς καμπύλης. Παρατηροῦμεν δηλ. εἰς ὅλα τὰ ἀναφερθέντα παραδείγματα (Cu καὶ Zn) ὅτι ὅπου σχηματίζεται βασικὸν ἅλας ἡ καμπύλη περὶ τὸ τέλος τῆς ὁγκομετρήσεως ἀνέρχεται σχεδὸν καθέτως πρὸς τὸν ἄξονα τῶν Χ. Ἐνῶ κατὰ τὸν σχηματισμὸν ὕδροξειδίου αἱ καμπύλαι παρουσιάζουν μικροτέραν κλίσιν κατὰ τὴν ἄνοδον.

Τὸ γεγονός τοῦτο εἶναι ἄλλη μία ἐνδειξις ὅτι σχηματίζεται Ni(OH)_2 ἐκ τῶν ἀμέσως ἀνωτέρω παραδειγμάτων (σχ. 21) καὶ ὅχι βασικὸν ἅλας, ἡ δὲ μικροτέρα κατανάλωσις NaOH ὀφείλεται εἰς συγκράτησιν NiCl_2 ὑπὸ τοῦ ἰζήματος, εἰς ἀναλογίαν ποικίλουσαν. Ἐνῶ ἀντιθέτως διὰ τὸν Zn ἡ καμπύλη Α (σχ. 20) φαίνεται καμπύλη βασικοῦ ἁλατος.

V. Καταβύθισης εκ διαλυμάτων περιεχόντων δύο βαρέα μέταλλα.

I. Cr · Zn

Ἡ πλέον οὐσιώδης διαπίστωσις τοῦ κεφαλαίου τούτου ἀφορᾷ τὸ χρώμιον. Ἐκ διαλυμάτων περιεχόντων ἰώδη στυπτηρίαν καὶ Zn SO_4 , προσθήκη NaOH καθιζάνει στερεὰ φάσις τῆς ὁποίας ἡ σύστασις ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$ ἢ $\text{Zn}_3(\text{CrO}_3)_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$.

Οὕτω ἡ καμπύλη ἢ λαμβανομένη ἐκ διαλύματος περιέχοντος $\text{Cr}^{+++}/\text{Zn}^{++} = 2/3$ παρουσιάζει μίαν μόνον βαθμίδα καταβυθίσεως ὥς ἐὰν ἐπρόκειτο περὶ διάλυμα ἑνὸς μόνου μετάλλου (βλ. καμπύλη β σχ. 22).

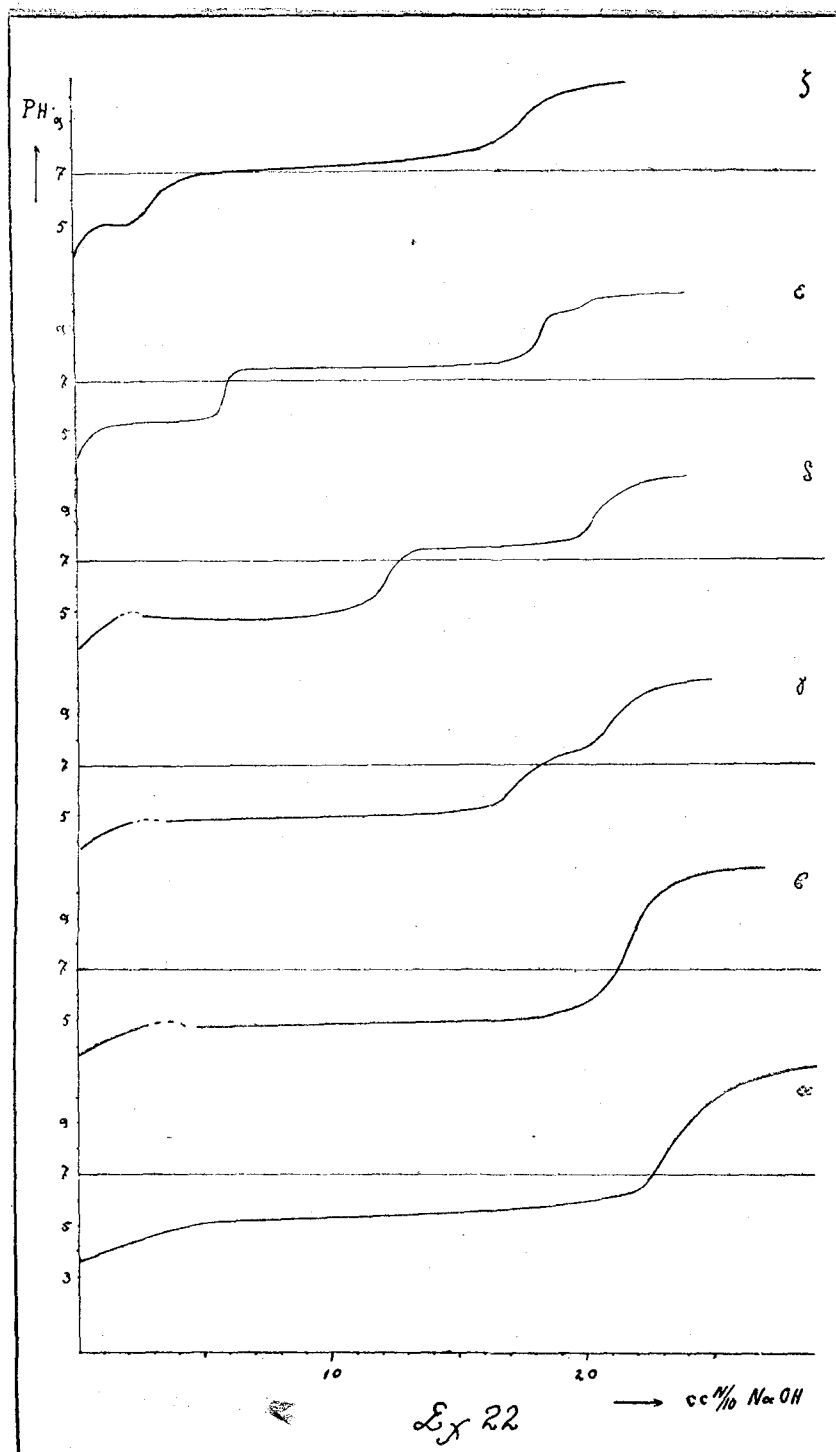
Ἐκ διαλυμάτων μὲ μικροτέραν ἀναλογίαν εἰς χρώμιον, ἢ πρῶτον καθιζάνουσα φάσις ἔχει ἐπίσης τὴν ἀνωτέρω σύστασιν ὡς φαίνεται ἐκ τῆς ἀπαιτουμένης ποσότητος NaOH ($\text{Cr}^{+++}/\text{OH}^- = 1/6$). Ἀλλ' ἐπειδὴ μετὰ τὴν συμπλήρωσιν τῆς καθιζήσεως τοῦ μικτοῦ τούτου ἰζήματος ὑπολείπονται ἀκόμη εἰς τὸ διάλυμα ἰόντα Zn^{++} , τὸ P_H ἀνέρχεται μέχρι τοῦ δέοντος ἵνα ἐπακολουθήσῃ καταβύθισις τοῦ καθαροῦ πλέον $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Ἀνάλογον βεβαίως πρέπει νὰ συμβαίνει καὶ ἐκ διαλυμάτων μὲ μεγαλύτεραν ἀναλογίαν εἰς χρώμιον. Ἀλλ' ἐπειδὴ μετὰ τὴν συμπλήρωσιν τῆς καθιζήσεως τοῦ μικτοῦ ἰζήματος ὑπολείπονται εἰς τὸ διάλυμα ἰόντα Cr^{+++} , δὲν εἶναι ἀνάγκη νὰ ἀνέλθῃ τὸ P_H πρὸς ἐπακολούθησιν τῆς καταβυθίσεως τοῦ $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Διότι τὸ P_H τῆς καταβυθίσεως τοῦ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ἐλάχιστον διαφέρει ἀπὸ τὸ τοῦ μικτοῦ ἰζήματος. Διατοῦτο εἰς καμπύλας ἐκ τοιούτων διαλυμάτων (πλουσίων εἰς Cr^{+++}) δὲν διακρίνεται σχηματισμὸς δύο στερεῶν φάσεων.

Ίωδης Στυπτηρία Cr + ZnSO₄

Πίναξ μετρήσεων 22

Τὰ cc αναφέρονται εις M/10 ZnSO ₄ καὶ M/10 Cr ⁺⁺⁺ (Ίωδης στυπτηρία). Πρὸ τῆς ὀγκομετρήσεως διὰ N/10 NaOH προηγείται ἀραίωσις διὰ 200 cc H ₂ O													
α. 5 cc Cr ⁺⁺⁺ 5 cc Zn ⁺⁺		β. 4 cc Cr ⁺⁺⁺ 6 cc Zn ⁺⁺		γ. 3cc Cr ⁺⁺⁺ 7 cc Zn ⁺⁺		δ. 2cc Cr ⁺⁺⁺ 8 cc Zn ⁺⁺		ε. 1cc Cr ⁺⁺⁺ 9 cc Zn ⁺⁺		ζ. 0,5cc Cr ⁺⁺⁺ 9,5 cc Zn ⁺⁺			
cc	P _H	cc	P _H	cc	P _H	cc	P _H	cc	P _H	cc	P _H		
0.0	3.6	0.0	3.65	0.0	3.75	0.0	3.75	0.0	4.15	0.0	4.3		
3.0	4.7	0.75	4.0	1.0	4.3	0.5	4.02	0.5	4.7	0.25	4.85		
5.0	5.1	1.5	4.3	2.0	4.75	1.0	4.4	1.0	5.0	0.5	5.0		
5.95	5.12	2.35	4.62	3.0	4.8	1.5	4.77	1.8	5.13	1.0	5.05		
10.2	5.2	3.0	4.85	4.0	4.8	2.0	5.02	2.5	5.2	2.0	5.05		
15.0	5.4	3.6	4.9	6.0	4.8	2.5	4.92	4.1	5.3	2.5	5.5		
18.1	5.7	4.1	4.8	12.0	5.0	3.4	4.9	5.0	5.4	3.0	6.15		
20.9	6.3	7.5	4.85	14.5	5.15	5.0	4.85	5.55	5.5	3.5	6.65		
22.0	6.7	11.0	4.9	16.0	5.3	8.2	4.9	5.75	5.9	4.0	6.8		
22.75	7.4	15.0	5.0	16.7	5.7	10.1	5.05	6.0	6.8	5.0	6.9		
23.2	8.1	18.0	5.25	17.0	6.0	11.0	5.2	6.2	7.1	9.55	7.15		
23.75	9.0	19.7	5.55	17.3	6.4	11.75	5.6	6.6	7.15	15.0	7.6		
24.7	9.85	20.5	6.15	17.6	6.7	12.0	6.1	10.5	7.2	16.5	7.95		
25.6	10.65	21.0	6.75	18.0	7.0	12.35	6.7	16.0	7.55	17.3	8.55		
27.0	11.0	21.35	7.5	19.0	7.4	12.65	7.0	17.5	8.0	17.6	9.3		
30.0	11.3	21.45	7.95	20.0	7.7	13.5	7.25	18.0	8.3	17.9	9.7		
		21.6	8.35	20.4	8.0	18.0	7.35	18.5	9.3	18.2	9.85		
		21.85	8.95	20.7	8.5	19.05	7.6	19.05	9.65	18.45	10.0		
		22.2	9.6	21.0	8.95	19.8	7.95	19.5	9.75	18.7	10.1		
		22.6	9.95	21.6	9.5	20.2	8.6	20.0	9.9	18.95	10.05		
		23.0	10.2	23.0	10.0	20.45	9.0	20.5	10.2	19.25	10.2		
		24.0	10.55	25.0	10.3	21.0	9.45	21.0	10.25	19.6	10.27		
		26.0	10.95	30.0	10.6	21.5	9.7	21.5	10.25	20.0	10.35		
		30.0	11.25			22.0	9.87	22.0	10.25	23.0	10.7		
						22.5	10.0	24.0	10.4	26.0	10.85		
						23.6	10.17	26.0	10.5	30.0	10.85		
						24.7	10.3	30.0	10.65				
						30.0	10.6						



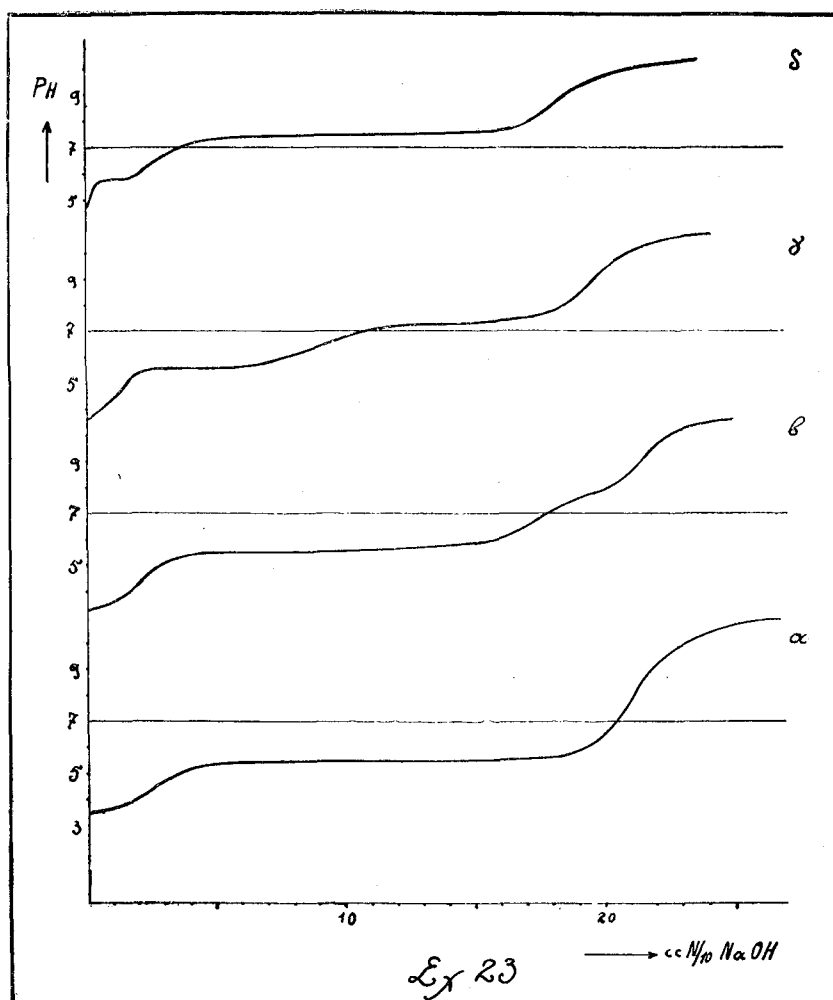
Ἐνάλογον μικτὸν ἵζημα σχηματίζεται καὶ ἐκ διαλυμάτων περιεχόντων πρασίνην στυπτηρίαν καὶ ZnSO_4 .

Μέρος τοῦ χρησιμοποιηθέντος κατὰ τὰς προηγουμένας μετρήσεις διαλύματος $\text{M}_{/10}$ ἰώδους στυπτηρίας ἐτέθη ἐντὸς ζέοντος ὕδατος ἐπὶ 24 ὥρας. Μετὰ τὴν ψύξιν καὶ συμπλήρωσιν εἰς τὸν αὐτὸν ὄγκον ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὰς κατωτέρω μετρήσεις, αἱ ὁποῖαι κατὰ τὰ ἄλλα δὲν διαφέρουν ἀπὸ τὰς προηγουμένας.

Πρασίνη στυπτηρία $\text{Cr} + \text{ZnSO}_4$

Πίναξ μετρήσεων 23

α		β		γ		δ	
4 cc Cr		3,5 cc Ca		2 cc Cr		0,5 cc Cr	
6 cc Zn		6,5 cc Zn		8 cc Zn		9,5 cc Zn	
cc NaOH	P _H	cc	P _H	cc	P _H	cc	P _H
0.0	3.45	0.0	3.3	0.0	3.6	0.0	4.55
1.0	3.63	1.0	3.63	0.6	4.0	0.1	4.85
1.6	3.85	2.0	4.35	1.0	4.35	0.25	5.25
1.9	4.0	2.5	4.85	1.55	5.15	0.4	5.56
2.4	4.45	3.0	5.18	2.0	5.45	0.55	5.65
3.0	4.95	3.5	5.3	5.0	5.65	1.0	5.7
3.5	5.2	5.05	5.4	7.0	5.95	1.55	5.75
4.0	5.32	12.0	5.7	8.0	6.12	2.0	6.05
5.0	5.4	15.0	5.9	8.5	6.27	2.4	6.35
18.0	5.4	16.0	6.0	9.0	6.48	2.6	6.5
19.0	5.7	16.5	6.3	9.5	6.7	3.0	7.1
20.0	6.65	17.0	6.65	10.0	6.83	4.0	7.0
21.0	7.75	17.5	7.0	10.5	7.1	16.05	7.65
22.0	9.35	18.0	7.25	11.05	7.4	17.0	8.1
23.0	10.1	18.5	7.54	12.0	7.35	18.0	8.65
25.0	10.6	19.0	7.7	13.0	7.35	18.5	9.15
30.0	11.25	19.5	7.82	16.8	7.5	19.0	9.45
		20.0	8.01	17.5	7.6	20.0	9.75
		20.5	8.25	18.0	7.75	21.0	9.95
		21.0	8.75	18.6	7.9	22.0	10.15
		21.5	9.38	19.1	8.4	23.5	10.3
		22.0	10.0	19.5	9.05	25.0	10.35
		22.5	10.3	20.0	9.7		
		23.0	10.5	20.5	10.1		
		24.0	10.8	21.0	10.3		
		25.0	11.0	22.0	10.5		
				25.0	10.65		

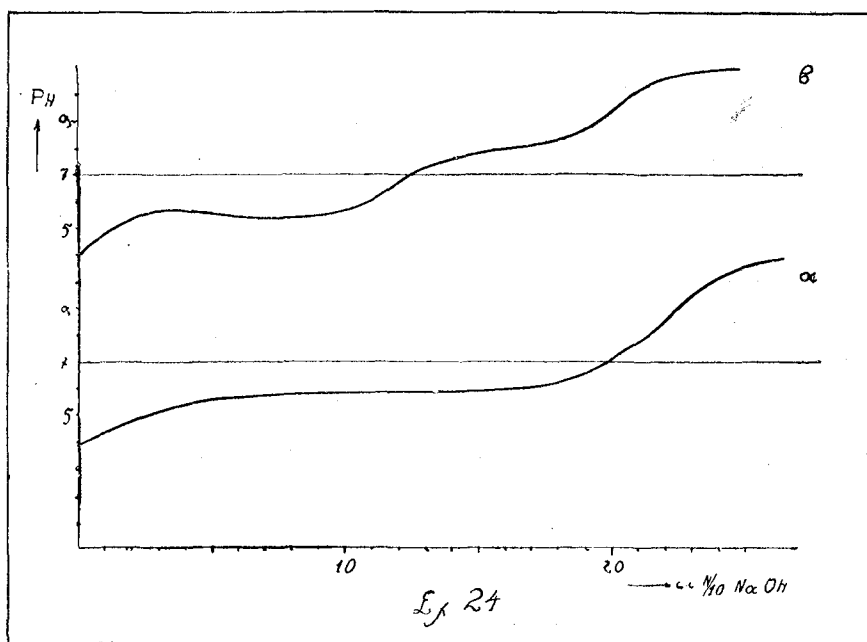


Αί καμπύλαι διαφέρουν από τὰς προηγουμένας κατὰ τὸ ὅτι ἐμφανίζουν βαθμίδα ἐλευθέρου ὀξέος προελθόντος ὡς ἀνεφέρθη (σελ. 24) ἐκ τῆς παρατεταμένης θερμάνσεως τῆς στυπτηρίας. Ἡ ἐκ τῆς θερμάνσεως προελθοῦσα ὑδρόλυσις καθιστᾷ ὀλιγώτερον σαφῆ τὸν σχηματισμὸν τοῦ $Zn_3(CrO_4)_2$. Δὲν παρατηρεῖται ὅμως διαφορὰ.

2. Cr · Ni

Ἐκ τῶν κατωτέρω δύο μετρήσεων προκύπτει ὅτι τὸ χρώμιον σχηματίζει καὶ μετὰ τοῦ νικελίου ἀνάλογον μικτὸν ὕδροξείδιον τοῦ τύπου $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{Ni}(\text{OH})_2$ ἢ $\text{Ni}_3(\text{CrO}_3)_2$.

α. 4 cc M/10 Cr ⁺⁺⁺ (λῶδους στ.) 6 cc M/10 NiSO ₄ 200 H ₂ O Ὅγκομέτρησης διὰ N/10 NaOH				β. 2 cc M/10 Cr ⁺⁺⁺ (λῶδους στ.) 8 cc M/10 NiSO ₄ 200 cc H ₂ O Ὅγκομέτρησης διὰ N/10 NaOH			
cc NaOH	P _H	cc	P _H	cc NaOH	P _H	cc	P _H
0.0	3.9	20.8	7.7	0.0	4.1	10.95	6.3
0.5	4.12	21.3	8.0	0.25	4.3	11.4	6.5
0.95	4.3	21.6	8.25	0.55	4.53	12.0	6.95
1.95	4.75	21.9	8.55	1.0	4.85	12.5	7.15
2.8	5.1	22.0	8.66	1.55	5.25	12.95	7.35
3.4	5.3	22.2	8.92	2.0	5.5	19.15	8.9
4.0	5.45	22.4	9.1	2.55	5.65	19.8	9.3
4.9	5.55	22.7	9.37	3.05	5.75	20.05	9.55
6.0	5.6	23.0	9.6	3.5	5.75	20.55	10.0
8.0	5.5	23.2	9.77	4.0	5.8	21.05	10.25
15.0	5.9	23.5	9.96	5.0	5.65	21.55	10.47
16.0	5.92	23.7	10.11	6.0	5.55	22.0	10.6
18.0	6.2	24.1	10.22	8.5	5.5	23.0	10.8
18.5	6.45	24.6	10.4	10.5	5.9	25.0	11.12
19.0	6.65	25.2	10.55				
19.5	6.92	26.0	10.75				
19.9	7.2	27.1	10.85				
20.1	7.36	28.0	11.0				
20.4	7.53						



‘Ο W. Feitknecht ¹ αναφέρει ότι κατά την προσθήκην NaOH εις μίγματα αλάτων δισθενών μετά τρισθενών μετάλλων σχηματίζονται διπλά υδροξείδια του τύπου $4 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$. Έκ των Mg και Cr σχηματίζεται διπλούν υδροξείδιον του όποιου ή κρυσταλλική δομή ως λέγει είναι άκαθόριστος. ‘Ο Zn σχηματίζει παρομοίαν ένωσην με το Al, αλλά έκ μιγμάτων μετά Cr κατακρημνίζεται ως ZnO διά NaOH.

3. Cu - Ni

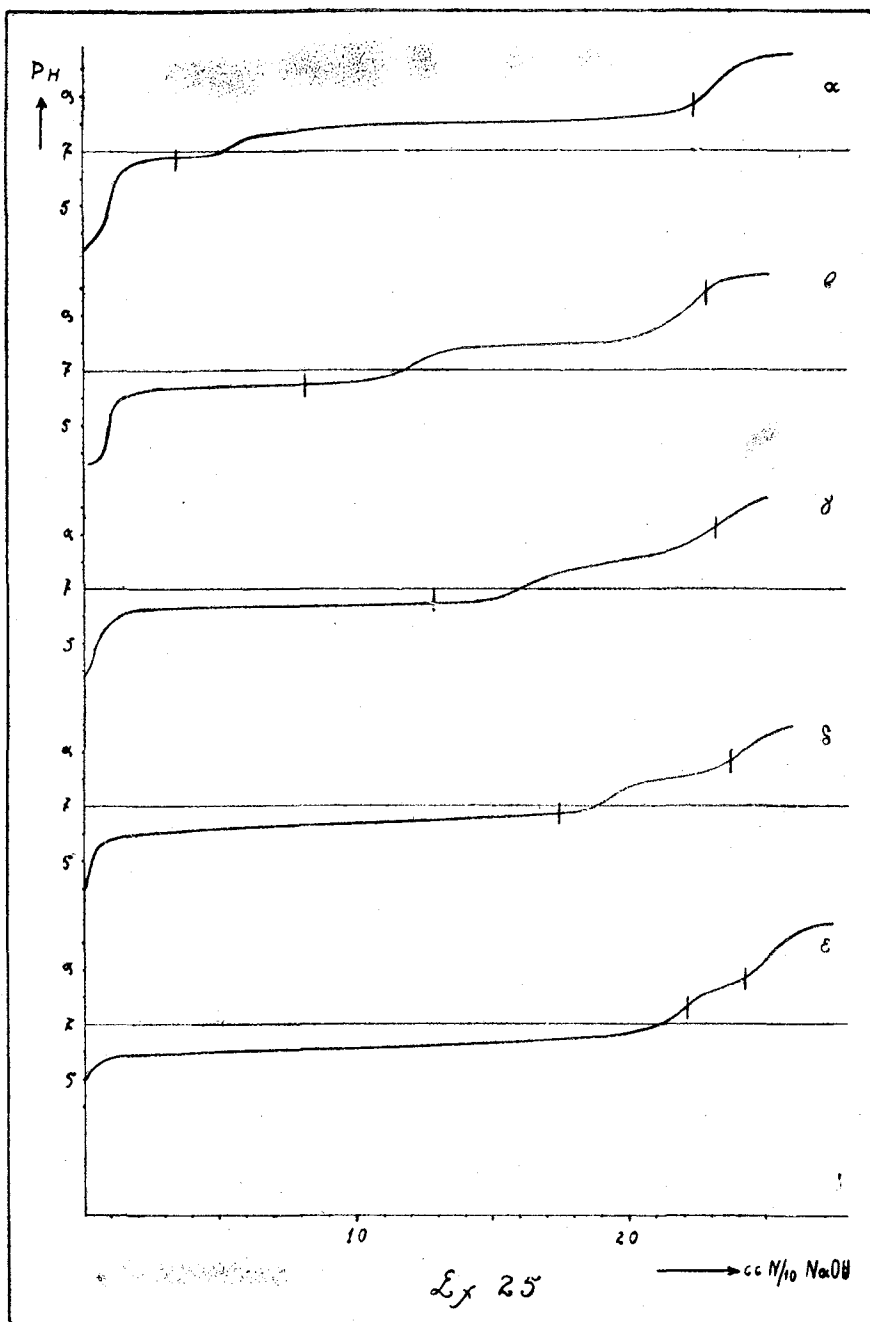
Γενικόν συμπέρασμα προκύπτον και έκ των τριών κατωτέρω σειρών μετρήσεων είναι ότι το $\text{Cu}(\text{OH})_2$ σχηματιζόμενόν παρουσιάζ Ni^{++} συγκρατεί μεθ’ έαυτοϋ και $\text{Ni}(\text{OH})_2$ εις άναλογίαν όμως άκαθόριστον.

Πρώτον παραθέτομεν τά άποτελέσματα των μετρήσεων επί της σειράς μιγμάτων έκ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Λόγω της χρησιμοποίησεως άραιών διαλυμάτων δέν υπάρχει ή περιπλοκή του σχηματισμοϋ βασικών αλάτων.

Πίναξ μετρήσεων 25

Τά cc αναφέρονται εις $\text{M}/_{10}$ διαλύματα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Πρό της όγκομετρήσεως διά $\text{N}/_{10}$ NaOH προηγείται άραίωσις διά 200 cc H_2O									
α		β		γ		δ		ϵ	
1 cc 9 cc	Cu Ni	3 cc 7 cc	Cu Ni	5 cc 5 cc	Cu Ni	7 cc 5 cc	Cu Ni	9 cc 1 cc	Cu Ni
ccNaOH	P_H	cc	P_H	cc	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0.0	3.4	0.0	3.5	0.0	3.78	0.0	3.95	0.0	4.85
0.5	3.7	0.3	3.7	0.2	4.0	0.1	4.15	0.05	5.05
0.8	4.05	0.5	3.9	0.4	4.4	0.2	4.55	0.1	5.2
0.9	4.31	0.7	4.3	0.5	4.95	0.3	5.15	0.15	5.3
1.0	5.0	0.8	4.8	0.6	5.5	0.4	5.42	0.2	5.38
1.1	5.65	0.9	5.5	0.8	5.8	0.5	5.55	0.25	5.43
1.2	6.0	1.0	5.73	1.0	5.95	1.0	5.8	0.3	5.48
1.5	6.3	1.2	5.95	2.0	6.2	2.5	6.05	1.0	5.78
2.0	6.5	2.0	6.22	5.05	6.35	5.15	6.2	11.0	6.35
5.05	6.95	5.0	6.45	13.05	6.62	10.0	6.4	19.0	6.65
5.5	7.1	8.0	6.6	14.1	5.7	15.1	6.6	20.0	6.8
6.0	7.45	10.0	6.75	15.1	6.8	17.4	6.8	21.0	7.0
6.5	7.5	11.25	6.95	15.7	6.95	18.5	7.0	21.5	7.15
9.5	7.8	12.0	7.25	16.0	7.05	19.2	7.28	22.0	7.5
16.65	8.15	12.5	7.5	16.6	7.3	19.5	7.55	22.5	8.0
18.0	8.28	13.0	7.7	17.05	7.55	19.85	7.75	23.0	8.2
19.0	8.3	13.75	7.85	17.5	7.75	20.5	7.9	23.5	8.4
19.5	8.35	15.0	7.95	18.1	7.88	21.5	8.0	24.0	8.7
20.0	8.4	20.0	8.4	18.5	7.91	22.5	8.2	24.5	9.05
20.5	8.42	20.5	8.55	19.5	8.05	23.0	8.5	25.0	9.65
21.0	8.5	21.0	8.65	20.5	8.2	23.5	8.7	25.5	10.05
21.5	8.55	22.1	9.3	21.5	8.4	24.0	9.2	26.0	10.3
22.0	8.7	22.5	9.8	22.4	8.9	24.5	9.55	27.1	10.5
22.5	9.15	23.0	10.1	23.0	9.5	25.0	9.75		
23.0	9.7	24.0	10.4	23.2	9.65	26.0	10.0		
23.5	10.0	25.0	10.6	23.5	9.82				
24.0	10.18			24.0	10.1				
25.0	10.45			25.1	10.4				

¹ Helv. Chim. Acta 25,555-69 (1942).



Αί κάθετοι γραμμαί επί των καμπυλών δεικνύουν τὰ σημεία, εἰς τὰ ὁποῖα, συμφώνως πρὸς τὴν περιεκτικότητα τῶν διαλυμάτων θὰ ἔπρεπε νὰ ἔχη περατωθῇ ὁ σχηματισμὸς ἑκατέρου ὕδροξειδίου.

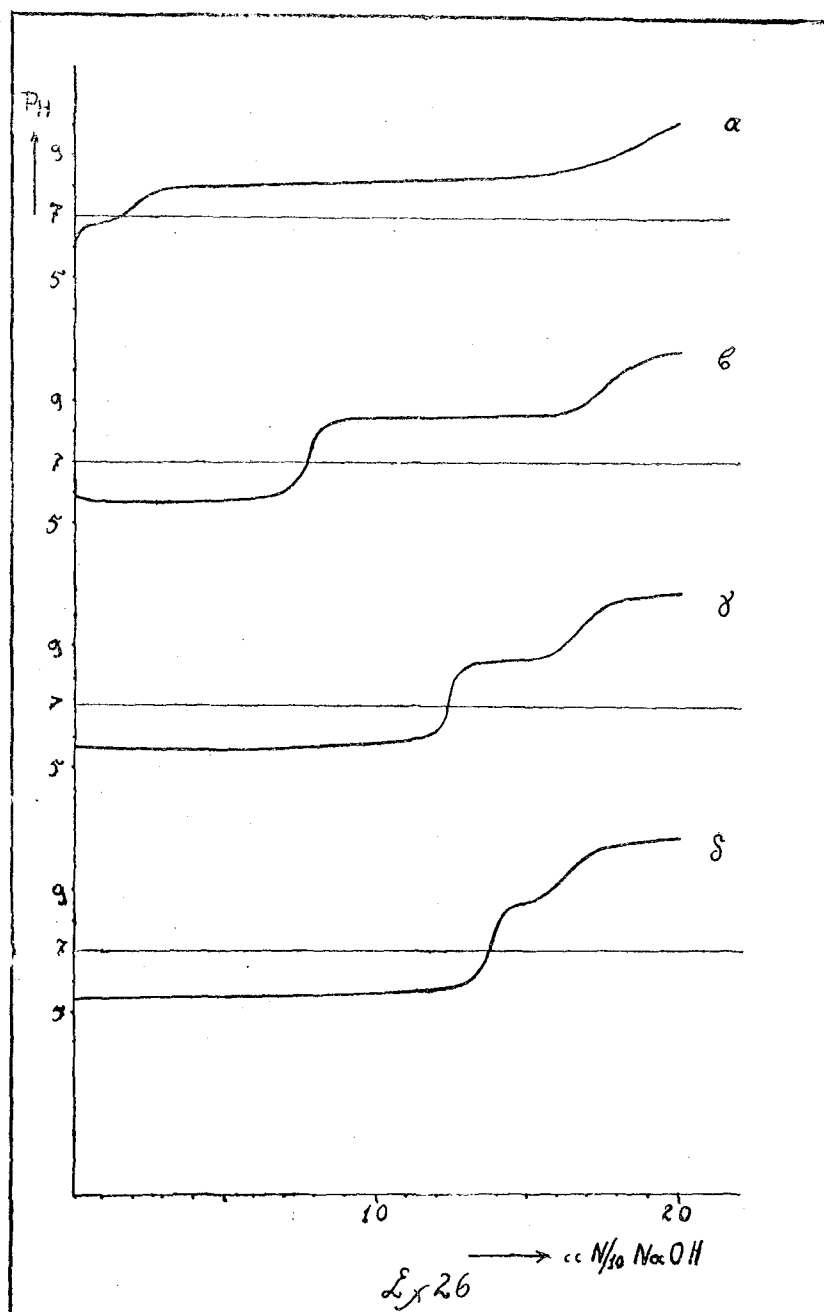
Παρατηρούμεν ότι γενικῶς σχηματίζονται δύο στερεαί φάσεις. Διὰ τὸν σχηματισμὸν ὅμως τῆς πρώτης φάσεως καταναλίσκεται ποσότης NaOH μεγαλύτερα τῆς προβλεπομένης ἐκ τῆς περιεκτικότητος τοῦ μίγματος εἰς Cu^{++} .

Ἡ πλέον λογικὴ ἐρμηνεία εἶναι ὅτι τὸ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ προκαλεῖ τὸν σχηματισμὸν ὀλίγου $\text{Ni}(\text{OH})_2$ τὸ ὁποῖον καὶ κατακρατεῖ. Τοῦτο ὅμως δὲν φαίνεται νὰ συμβαίνει εἰς τὴν τελευταίαν καμπύλην διὰ τὴν ὁποίαν $\text{Cu}^{++} : \text{Ni}^{++} = 9 : 1$. Εἰς τόσον μικράς δηλ. ἀναλογίας εἰς Ni φαίνεται ὅτι καταβυθίζονται μᾶλλον χωριστὰ τὰ δύο ὑδροξείδια.

Τὴν ικανότητα ταύτην τοῦ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ πρὸς συγκράτησιν $\text{Ni}(\text{OH})_2$ δὲν τὴν ἔχουν τὰ βασικά ἅλατα τοῦ χαλκοῦ. Ἐκ τῆς κατωτέρω σειρᾶς ἐκ μίγμάτων CuSO_4 καὶ NiSO_4 προκύπτει ὅτι ὁ βασικὸς θεικὸς χαλκὸς (βλ. σελ. 25) σχηματίζεται ὥς νὰ μὴ ὑπῆρχε τὸ νικέλιον. Μετὰ τὴν ἐξάντησιν δὲ τῶν Cu^{++} ἐπακολουθεῖ ἡ καταβύθισις $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Πίναξ μετρήσεων 26

Τὰ cc ἀναφέρονται εἰς $\text{M}/_{10}$ διαλύματα CuSO_4 καὶ NiSO_4 Πρὸ τῆς ὀγκομετρήσεως διὰ $\text{N}/_{10}$ NaOH προηγείται ἀραίωσις διὰ 200 cc H_2O							
α 0.5 cc Cu 9.5 cc Ni		β 5.1 cc Cu 5.1 cc Ni		γ 8 cc Cu 2.1 cc Ni		δ 9.5 cc Cu 0.5 cc Ni	
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0.0	6.27	0.0	5.77	0.0	5.45	0.0	5.4
0.1	6.43	5.0	5.78	5.45	5.5	5.0	5.4
0.2	6.51	6.0	5.88	10.0	5.75	10.0	5.55
0.3	6.55	7.0	6.12	11.0	5.9	13.0	5.9
0.4	6.58	7.5	6.5	12.0	6.3	14.0	6.2
0.5	6.6	7.6	6.62	12.3	6.8	14.2	6.5
0.6	6.63	7.7	6.85	12.4	7.55	14.3	6.55
0.7	6.65	7.8	7.35	12.5	8.0	14.4	6.73
0.8	6.68	7.9	7.77	13.0	8.25	14.5	7.1
0.9	6.7	8.0	7.95	15.0	8.6	14.6	7.9
1.0	6.71	8.1	8.03	16.0	9.0	14.7	8.25
1.4	6.9	8.5	8.16	16.5	9.6	15.0	8.6
1.5	6.95	9.0	8.2	17.0	10.05	15.5	9.0
1.8	7.15	10.0	8.23	18.0	10.5	16.0	9.75
2.0	7.4	12.0	8.3	20.0	10.85	16.5	10.15
2.1	7.52	15.0	8.5	22.0	11.05	17.5	10.5
2.2	7.63	15.5	8.6	25.0	11.2	20.25	10.95
2.3	7.72	16.0	8.65				
2.4	7.8	16.5	8.8				
2.5	7.85	17.0	9.0				
3.0	7.95	17.2	9.25				
4.1	8.05	17.3	9.38				
5.0	8.08	17.4	9.45				
10.1	8.15	17.5	9.5				
15.0	8.4	17.7	9.73				
16.75	8.65	18.0	9.95				
17.7	8.95	18.5	10.25				
18.05	9.15	19.0	10.45				
18.5	9.5	20.0	10.67				
19.0	9.8						
20.1	10.3						



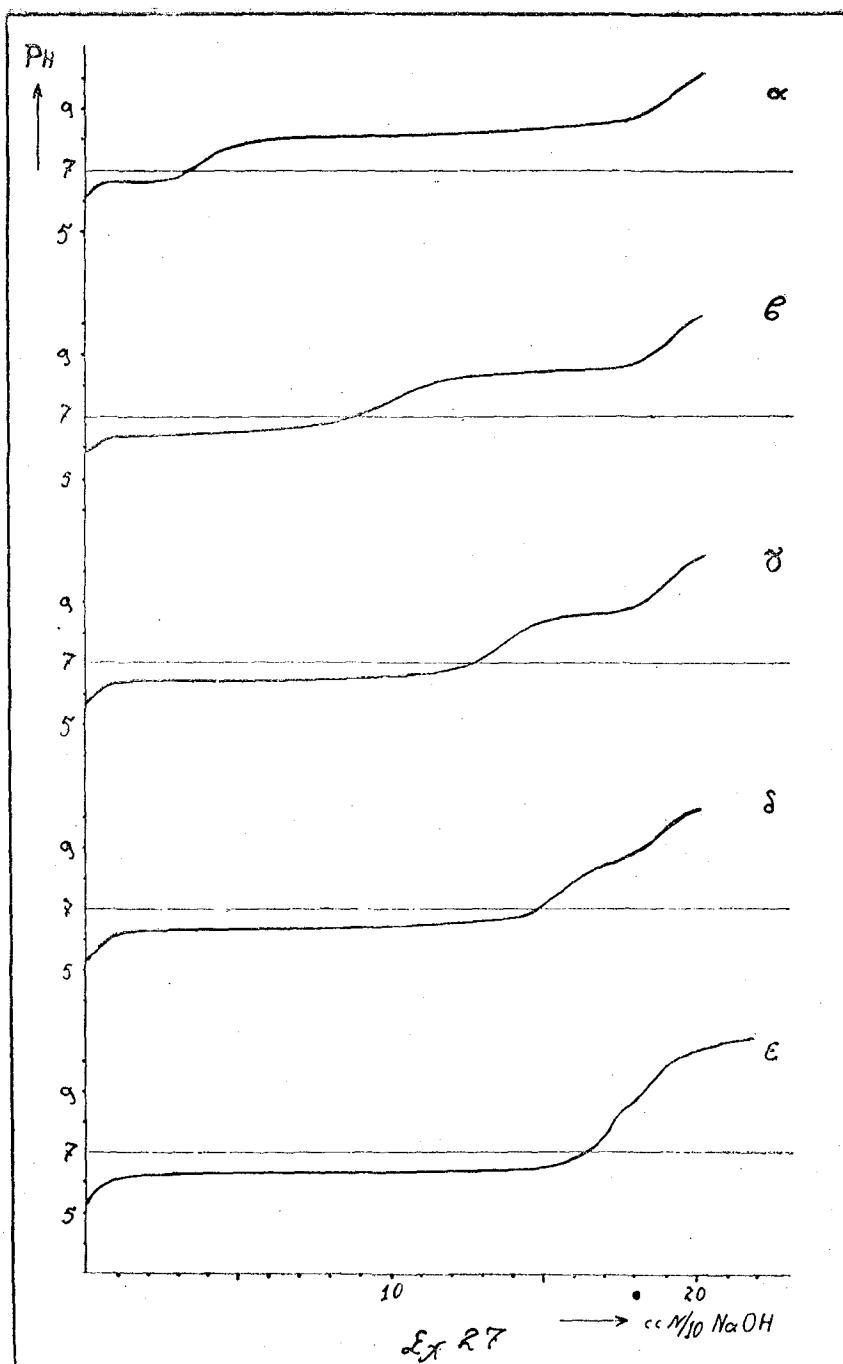
Μόνον εάν ή περιεκτικότης εις Cu^{++} είναι πολύ μικρά (καμπύλη α) δέν σχηματίζεται βασικός θειικός χαλκός αλλά $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Πάλιν όμως το $\text{Cu}(\text{OH})_2$ φαίνεται να συγκρατή και $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Τέλος τὸ ἴζημα τὸ λαμβανόμενον ἐκ διαλυμάτων περιεχόντων CuCl_2 καὶ NiCl_2 ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς συνθήκας τῆς καθιζήσεως. Ἐάν δηλ. αἱ συνθήκαι εὐνοοῦν τὸν σχηματισμὸν βασικοῦ χλωριούχου χαλκοῦ (βραδεία προσθήκη ἀλκάλειας ἢ μεγάλη συγκέντρωσις Cl^-) αἱ καμπύλαι ὁμοιάζουν πρὸς τὰς ἐκ θεικῶν διαλυμάτων, ἄλλως πρὸς τὰς ἐκ νιτρικῶν.

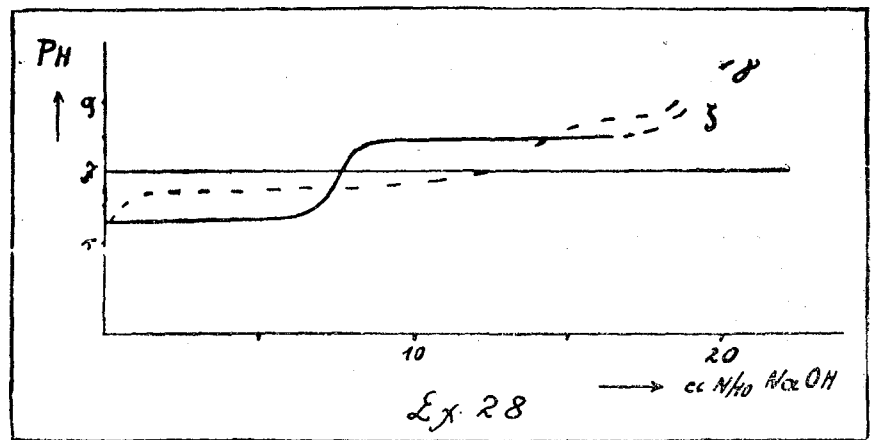
Εἰς τὴν ἀμέσως κατωτέρω σειρὰν τὸ ἄλκαλι προστίθεται ταχέως ὥστε νὰ μὴ προλαμβάνῃ νὰ σχηματισθῇ βασικὸς χλωριούχος χαλκός.

Πίναξ μετρήσεων 27

Τὰ cc ἀναφέρονται εἰς M_{10} διαλύματα CuCl_2 καὶ NiCl_2 Πρὸ τῆς ὀγκομετρήσεως διὰ N_{10} NaOH προηγείται ἀραίωσις διὰ 200 cc H_2O									
α		β		γ		δ		ε	
1 cc Cu		3 cc Cu		5 cc Cu		7 cc Cu		9 cc Cu	
9 cc Ni		7 cc Ni		5 cc Ni		3 cc Ni		1 cc Ni	
cc NaOH	P_H	cc	P_H	cc	P_H	cc	P_H	cc	P_H
0.0	6.15	0.0	5.8	0.0	5.55	0.0	5.4	0.0	5.2
0.2	6.4	0.5	6.15	0.2	5.9	1.1	6.05	1.0	6.0
0.5	6.5	1.0	6.3	0.4	6.0	13.0	6.7	15.0	6.75
1.0	6.55	1.5	6.35	0.6	6.1	14.0	6.8	16.0	6.95
2.0	6.65	6.0	6.6	0.8	6.15	15.0	7.15	16.5	7.1
3.0	6.83	7.0	6.7	1.0	6.2	16.0	8.0	17.5	7.55
4.0	7.3	8.0	6.85	2.0	6.27	17.0	8.5	17.0	8.4
5.0	7.8	9.0	7.05	3.0	6.32	18.0	8.85	18.0	8.9
6.0	7.95	10.0	7.7	4.0	6.37	19.0	9.8	18.5	9.4
7.0	8.05	11.0	8.0	5.0	6.4	20.0	10.35	19.0	10.05
8.0	8.1	12.0	8.1	6.0	6.42			20.2	10.55
10.0	8.2	13.0	8.15	7.0	6.45			22.0	10.85
15.0	8.45	14.0	8.4	8.0	6.5				
17.0	8.6	15.0	8.48	9.0	6.58				
18.0	8.8	16.0	8.5	10.0	6.65				
18.5	8.95	17.0	8.65	11.0	6.75				
19.0	9.3	18.0	8.9	12.0	6.9				
19.5	9.85	19.0	9.75	13.0	7.35				
20.0	10.15	20.0	10.35	14.2	8.05				
				15.0	8.25				
				16.0	8.42				
				17.1	8.65				
				18.1	9.05				
				19.0	9.85				
				20.1	10.45				



Αί καμπύλαι συμπίπτουν με τὰς ἐκ νιτρικῶν διαλυμάτων. Δὲν ἀντιπροσωπεύουν ὅμως καταστάσεις ἰσορροπίας. Διότι ἐὰν ἐπὶ παραδείγματι ἢ προσθήκη ἀλκάλεως εἰς τὸ μίγμα 5 cc Cu + 5 cc Ni γίνῃ ἀρκετὰ βραδέως ὥστε νὰ προλαμβάνῃ νὰ σχηματίζεται τὸ βασικὸν ἄλας, ἀντὶ τῆς καμπύλης γ λαμβάνεται ἡ κατωτέρω ζ (σχ. 28).



Διὰ τοῦτο ἐὰν κατὰ τὴν ταχεῖαν προσθήκην NaOH (ὁπότε τὸ διάλυμα ἀκολουθεῖ τὴν καμπύλην γ) διακόψωμεν εἰς τι σημεῖον, παρατηροῦμεν ὅτι τὸ P_H βραδέως μεταβάλλεται ἵνα μεταπέσῃ (αὐξανόμενον ἢ ἐλαττούμενον) εἰς τὸ προβλεπόμενον ὑπὸ τῆς καμπύλης ζ.

Ὡστε ἐνῶ τὸ $Cu(OH)_2$ παρασύρει μετ' αὐτοῦ καὶ μίαν ἔστω καὶ μικρὰν ποσότητα $Ni(OH)_2$, τὰ βασικὰ ἄλατα τοῦ χαλκοῦ καταπίπτουν ἀμύγη. Ἐν τούτοις, ὡς φαίνεται, ἡ παρουσία $Ni(OH)_2$, ἔστω καὶ ἐὰν τοῦτο ἐσχηματίσθῃ μεταγενεστέρως, ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν βασικῶν ἀλάτων τοῦ χαλκοῦ.

Οὕτω, ὡς ἀνεφέρθη, προσθήκη NaOH εἰς διάλυμα $CuSO_4$ σχηματίζεται βασικὸς τοιοῦτος, ἀπαιτεῖται δὲ 1,5 ἰσοδύναμον NaOH κατὰ γραμμοάτομον Cu. Ἐὰν ἐξακολουθήσωμεν ἤδη τὴν προσθήκην NaOH μέχρι 2 ἰσοδυνάμων παρατηροῦμεν μίαν ταχεῖαν μεταβολὴν χρώματος εἰς τὸ βασικὸν ἄλας. Τοῦτο ἀπὸ ἀνοικτὸν γαλανοπράσινον, ἐντὸς μιᾶς ὥρας καθίσταται τεφρὸν καὶ μετὰ 24 ὥρας καστανόχρουν. Προφανῶς πρόκειται περὶ ἀντιδράσεως μεταξὺ τοῦ ἰζήματος καὶ τοῦ ἀλκάλεως, καὶ μετατροπῆς τοῦ πρώτου εἰς Cu O.

Διὰ μικροτέρας περισσείας NaOH ἡ ταχύτης τῆς ἀνωτέρω μεταβολῆς εἶναι μικροτέρα. Οὕτω ἐὰν προσθέσωμεν συνολικῶς μόνον 1,8 ἰσοδύναμα NaOH, τὸ ἴζημα διατηρεῖ τὸ χρῶμα του ἐπὶ ἓνα μῆνα, μετὰ 40 ἡμέρας καθίσταται τεφρὸν κ.ο.κ.

Ἡ ταχύτης ὅμως ἀποσυνθέσεως τοῦ βασικοῦ θεικοῦ χαλκοῦ δι' ὠρισμένης περισσείας NaOH εἶναι σημαντικῶς μικροτέρα παρουσίᾳ μικρᾶς ἔστω ποσότητος Ni(OH)_2 . Οὕτω ἐνῶ ὡς ἀνωτέρω, ὁ βασικὸς θεικὸς χαλκὸς διὰ περισσείας 0,5 NaOH ἀποσυντίθεται ἐντὸς 24 ὥρων, παρουσίᾳ Ni(OH)_2 εἰς ἀναλογίαν $\text{Cu/Ni} = 10/1$ καὶ μὲ τὴν αὐτὴν περίσσειαν ἀλκάλεως διατηρεῖ τὸ χρῶμα τοῦ ἐπὶ 3 μηνᾶς. Ὡς δὲ εἶναι φυσικὸν ἢ ἐλάττωσις τῆς ταχύτητος τῆς ἀναφερθείσης ἀντιδράσεως εἶναι τόσον μεγαλυτέρα ὅσον μεγαλυτέρα ἢ ἀναλογία εἰς Ni(OH)_2 .

Ἡ παρουσία τοῦ Ni(OH)_2 σταθεροποιεῖ ἀναλόγως καὶ τὸ Cu(OH)_2 τὸ ὁποῖον σχηματίζεται (ἐλλείψει SO_4^{--}) ἐκ τῶν χλωριδίων ἢ ἐκ τῶν νιτρικῶν ἀλάτων. Ἀλλὰ εἰς αὐτάς τὰς περιπτώσεις, ὡς ἀπεδείχθη, ὑπάρχει κάποια συγχώνευσις τῶν δύο ὕδροξειδίων. Θὰ ἡδυνάμεθα λοιπὸν νὰ φαντασθῶμεν ὅτι καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ βασικοῦ θεικοῦ χαλκοῦ, σχηματίζεται μὲν οὗτος κατ' ἀρχὰς ἀμιγῆς νικελίου, κατόπιν ὅμως τὸ Ni(OH)_2 ἔρχεται εἰς στενωτέραν συνάφειαν μετὰ τοῦ προϋπάρχοντος βασικοῦ θεικοῦ χαλκοῦ καὶ οὕτω προκαλεῖται ἡ σταθεροποίησις αὐτοῦ ἔναντι τοῦ ἀλκάλεως.

Τὴν ὑπαρξίν μικτοῦ ὕδροξειδίου χαλκοῦ καὶ νικελίου πιστοποιεῖ καὶ ὁ W. Feitknecht (1) δι' ἀκτίνων X.

(1) Z. Anorg. Chem. 258, 150-6 (1949).

VI Άνακεφαλαίωσις

Ὡς ἀνεφέρθη ἐν ἀρχῇ σκοπὸς τῆς παρούσης ἐργασίας ἦτο ἡ διαπίστωσις τοῦ ἐάν, προσθήκη ἀλκάλεως εἰς διαλύματα περιέχοντα ἅλατα δύο βαρέων μετάλλων, τὰ σχηματιζόμενα ὕδροξειδια ἀποτελοῦν κεχωρισμένας στερεάς φάσεις ἢ ὄχι. Τὰ ἐκτεθέντα ἀποτελέσματα τῶν γενομένων μετρήσεων ἐλπίζομεν ὅτι ἀποτελοῦν ἐπαρκῆ ἀπόδειξιν τῶν κατωτέρω συμπερασμάτων.

1. Ἡ καταβύθισις τοῦ χρωμίου παρουσίᾳ διοθενδῶν μετάλλων συνεπάγεται τὸν σχηματισμὸν μικτῶν ἱζημάτων καθωρισμένης συστάσεως $M^{II}_2 (CrO_4)_2 \cdot X H_2O$.

2. Τὸ $Cu(OH)_2$ σχηματιζόμενον παρουσίᾳ Ni^{++} προκαλεῖ τὸν σχηματισμὸν ἀκαθορίστου ποσότητος $Ni(OH)_2$ μετὰ τοῦ ὁποῦ καὶ συγχωνεύεται. Τὰ βασικά ἅλατα τοῦ χαλκοῦ σχηματίζονται μὲν κατ' ἀρχὰς καθαρὰ, ἔρχονται ὅμως εἰς κάποιαν συνάφειαν μετὰ τοῦ $Ni(OH)_2$, ἔστω καὶ ἐάν τοῦτο σχηματισθῇ μεταγενεστέρως.

3. Κατὰ συνέπειαν οἱ παρασκευαζόμενοι δι' ἀναγωγῆς μικτῶν ὕδροξειδίων μεταλλικοὶ καταλύται $Zn-Cr$ καὶ $Cu-Ni$ εἶναι πράγματι μικτοὶ καὶ οὐχὶ μίγματα δύο μετάλλων. Καὶ εἰς μὲν τὴν πρώτην περίπτωσιν ὁ μικτὸς καταλύτης θὰ ἔχει τὰ δύο μέταλλα ὑπὸ τὴν ἀναλογίαν $2 Cr \cdot 3 Zn$, ἐνῶ περίσσεια τοῦ ἑνὸς ἢ τοῦ ἄλλου θὰ ἀποτελεῖ ἰδιαιτέραν φάσιν. Ὁ μικτὸς ὅμως καταλύτης ἐκ τοῦ δευτέρου ζεύγους, ὑπὸ οἵανδήποτε ἀναλογίαν καὶ ἂν παρασκευασθῇ, θὰ συνοδεύεται ἀναποφεύκτως καὶ ἀπὸ καθαρὰ μέταλλα Cu καὶ Ni , προτιμωτέρᾳ δὲ εἶναι ἡ παρασκευὴ αὐτοῦ ἐκ νιτρικῶν ἁλμάτων.

Τέλος παραθέτομεν κατωτέρω πῖνακα τῶν τιμῶν διαφόρων σταθερῶν ὡς προκύπτουν ἐκ τῶν εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν ἐκτιθεμένων μετρήσεων.

Πίναξ Σταθερών

	Τιμαί σταθερών προ- κύπτουσαι εκ της πα- ρούσης εργασίας	Τιμαί αναφε- ρόμεναι υπό άλλων έρευνητών
Zn OH ⁺	$K_b = \frac{[Zn^{++}] [OH^+]}{[ZnOH^+]} = 2 \times 10^{-8}$	
Ni OH ⁺	» = 10^{-8}	
Cu OH ⁺	» = 10^{-8}	
Cr OH ⁺⁺	$K_{h1} = \frac{[CrOH^{++}] [H^+]}{[Cr^{+++}]} = 2.8 \times 10^{-8}$	
Cr (OH) ₂ ⁺	$K_{h2} = \frac{[Cr(OH)_2^+] [H^+]}{[CrOH^{++}]} = 2.54 \times 10^{-6}$	
Cr (OH) ₃	$K = [Cr^{+++}] [OH^+]^3 = 3.82 \times 10^{-30}$	
Zn (OH) ₂	» = 4×10^{-17}	10^{-21} Britton (1925)
Zn(OH) ₂ αμορφ.		4×10^{-16} Feitknecht (1950)
Zn (OH) ₂ β1		5×10^{-17} » »
Zn O		1.6×10^{-16} » »
Ni (OH) ₂	» = 3×10^{-16}	8.7×10^{-19} Britton (1925)
»		6.2×10^{-16} Näsänen (1943)
Cu (OH) ₂	» < 10^{-18}	0.39×10^{-18} » »
Cu ₂ (OH) ₂ Cl	$K = [Cu^{++}]^2 [OH^+]^2 [Cl^-] = 1.57 \times 10^{-34}$	2.2×10^{-34} » »
Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄	$K = [Cu^{++}]^4 [OH^+]^6 [SO_4^{--}] = 3.7 \times 10^{-33}$	

Britton J. Chem. Soc. L 127 (1925) 2110, 2148, 2796
 Feitknecht Helv. Chim. Acta 33, 922 — 36 (1950)
 Näsänen Ann. Acad. Sci. Fennicae A 59, No 2, 3 — 9 και
 » » » A 59, No 7, 3 — 15 (1943)

ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ

Σελίς	Στίχος	Ἀντί	Νά γραφῇ
3	17	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$
4	5	κολοειδές	κολλοειδές
5	15	ἥττον	ἥττον
6	6	σελ. 7	σελ. 5
6	20	25 % Cu	2,5 % Cu
14	16	ZnOH ⁺	[ZnOH ⁺]
23	6	13 ⁻³	10 ⁻³
25	6	ἀκλάλεως	ἀλκάλεως
37	11	Ca	Cr
41	1	κάθεται	κάθετοι