

θο καὶ ἐπανερχομένη εἰς ταύτην. Κατὰ τὴν κίνησιν αὐτὴν λαμβάνει μίαν φορὰν θέσιν παράλληλον πρὸς τὴν ἐφαπτομένην τῆς ἄλλης καμπύλης τῶν σημείων θραύσεως εἰς τὸ \bar{P}_0 . ⁷ Εστω e_0 ἡ τυμὴ τοῦ τὸ εἰς τὴν ὅποιαν ἀντιστοιχεῖ τοῦτο καὶ E_0 τὸ ἀντίστοιχον εἰς τὴν τυμὴν ταύτην σημεῖον τοῦ τόξου $P_1 P_0$. ⁸ Οταν τὸ σημεῖον Q κινηται ἐπὶ τοῦ τόξου $P'_0 P_0$ ἀπὸ τοῦ σημείου P'_0 πρὸς τὸ E_0 , ἡ ἐφαπτομένη τῆς πρώτης γραμμῆς τῶν σημείων θραύσεως στρέφεται καὶ τὸ \bar{Q} συζυγὲς ἑστιακὸν σημεῖον τοῦ Q κινεῖται ἐπὶ τοῦ τόξου $\bar{P}_0 P_2$ συνεχῶς καὶ διαγράφει τὸ τόξον $\bar{E}_0 \bar{P}'_0$. ⁹ Οταν τὸ πρῶτον κινητὸν διαγράφῃ τὸ τόξον $E_0 P_0$ τὸ συζυγὲς ἑστιακὸν τούτου γράφει τὸ τόξον $\bar{P}_0 \bar{E}_0$, ἀντιστοιχεῖ δηλαδὴ **ἄλμα** διὰ τὸ δεύτερον κινητὸν εἰς τὸ σημεῖον \bar{P}'_0 , ἐνῷ τὸ σημεῖον \bar{E}_0 ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν τυμὴν $\bar{T} = e_0$, διὰ τὴν ὅποιαν ἡ ἐφαπτομένη τῆς δευτέρας καμπύλης τῶν σημείων θραύσεως εἰς τὸ P_0 λαμβάνει θέσιν κατὰ τὴν στροφὴν αὐτῆς ἐν τῷ X καὶ περὶ τὸ σημεῖον \bar{P}_0 παράλληλον πρὸς τὴν ἐφαπτομένην εἰς τὸ P_0 τῆς πρώτης καμπύλης τῶν σημείων θραύσεως. ¹⁰ Αράλογα παρατηροῦμεν καὶ διὰ τὴν κίνησιν ἐπὶ τοῦ τόξου $P_1 P_0$, τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν συνεχῆ κίνησιν τοῦ \bar{Q} ἀπὸ τοῦ σημείου \bar{P}'_0 μέχρι τοῦ \bar{P}_0 , ὅταν διέρχεται διὰ τοῦ \bar{E}_0 κατὰ τὴν κίνησιν ταύτην. Οὕτω τὰ σημεῖα θραύσεως P_0 καὶ \bar{P}_0 καὶ τὰ P'_0 , \bar{P}'_0 εἶναι καὶ σημεῖα ἄλματος τῆς κινήσεως, ἣς ταῦτοι κινητοὶ εἰς τὴν συνεχῆ κίνησιν τοῦ Q ἀπὸ τοῦ P'_0 μέχρι τοῦ P_0 (διὰ τὰ \bar{P}_0 καὶ \bar{P}'_0) καὶ τὴν τοῦ \bar{Q} ἀπὸ τοῦ \bar{P}_0 μέχρι τοῦ \bar{P}_0 (διὰ τὰ P'_0 καὶ P_0).»

ΕΠΙ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ “ΝΟΜΟΥ ΑΡΑΙΩΣΕΩΣ”, ΤΟΥ OSTWALD

ΔΙ' ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΙΝΑ ΟΞΕΑ

ΕΙΣ ΜΙΓΜΑΤΑ ΥΔΑΤΟΣ ΚΑΙ ΑΙΘΥΛΙΚΟΥ ΠΝΕΥΜΑΤΟΣ

γιπο Δ. ΤΣΑΜΑΔΟΥ

(ύποβληθεῖσα ύπὸ τοῦ κ. Βουρνάζου)

Ἐπὶ τοῦ ζητήματος τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ «γόμου ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων ἀσθενῶν ἡλεκτρολύτων ἵδιᾳ δὲ δργανικῶν δξέων ἐν μίγμασιν ὅδατος καὶ αἴθυλικοῦ πνεύματος, ἡσχολήθησαν διάφοροι κατὰ καιροὺς ἔρευνηται, καταλήξαντες εἰς συμπεράσματα ἀντιφατικά.

Ἡ διαφωνία αὕτη δφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι δ βαθμὸς ιονισμοῦ α τῶν δργανικῶν δξέων εἰς ολοπνευματικὰ διαλύματα δὲν ἔχει εἰσέτι προσδιορισθῇ μετὰ πάσης ἀκριβείας.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βαθμοῦ ιονισμοῦ α γνωρίζομεν πολλὰς μεθόδους, ἡ μόνη ὅμως μέθοδος δι' ἣς θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ ἔχωμεν σχετικῶς σαφεῖς καὶ ἀκριβεῖς

ένδειξες τοῦ βαθμοῦ ιονισμοῦ εἰνε, ἀναμφιθόλως, διὰ τὴν ἡμετέραν περίπτωσιν ἢ μέθοδος τῶν ἡλεκτρικῶν ἀγωγιμοτήτων.

Ως γνωστὸν διάβαθμὸς ιονισμοῦ αἱ ίσοσται τῷ πηλίκῳ τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος **μυ** (δι' ἀραιώσιν ἀπὸ 32 ἕως 1024 λίτρων) διὰ τῆς δριακῆς ἀγωγιμότητος **μω** (διὰ μεγίστην ἀραιώσιν) δύποτε τὸ ἐν διαλύσει μόριον θεωρεῖται ὡς πλήρως ιονισθὲν

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \quad (\text{Arrhenius})$$

Καὶ ἡ μὲν μοριακὴ ἀγωγιμότης **μυ** καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν ἀσθενῶν ἡλεκτρολύτων εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθῇ μετὰ πάσης ἀκριβείας. Οἱ ἔμεσοι ὅμιλοι προσδιορισμὸς τῆς δριακῆς ἀγωγιμότητος **μω** εἶναι ἀδύνατος διότι δύπολογισμὸς αὐτῆς διὰ

τῆς γνωστῆς γραφικῆς παραστάσεως τυγχάνει ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ ἀνεφάρμοστος.

Μεταξὺ τῶν διαφόρων ἐρευνητῶν οἵτινες εἰργάσθησαν ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ἀναφέρομεν τοὺς: WAKEMANN, GODLEWSKI καὶ GOLDSCHMIDT.

Καὶ διὰ WAKEMANN¹ ὑπελόγισε τὴν δριακὴν ἀγωγιμότητα **μω** ἐκ τῶν «ἀριθμῶν μεταφορᾶς» τῶν ιόντων K· καὶ I· εἰς διαλύματα KI ἐκ αἰθυλικῷ πνεύματι γνωστῶν ἐκ τῶν ἐρευνῶν τοῦ LENZ. Ερ-

γασθεὶς εἰς μήγματα ὅδατος καὶ αἰθυλικοῦ πνεύματος περιεκτικότητος ἀπὸ 10 % μέχρι 50 %, ἀπεφάνθη ὅτι διάβαθμὸς τοῦ «νόμος ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD δὲν εἶναι ἐφαρμόσιμος μετὰ πάσης ἀκριβείας. Οὕτω ἡ σταθερὰ ιονισμοῦ K διὰ τὸ βρωμιοξικὸν δέξιο ἐλατοῦται κατὰ 23 % δι' ἀραιώσιν ἀπὸ 32 ἕως 1024 λίτρων. Η κολοσσαία αὕτη διαφορὰ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς K τοῦ WAKEMANN διφείλεται εἰς πειραματικὰ σφάλματα ιδίως ὅμιλος εἰς τὴν αὐθαίρετον κάπως ἐκλογὴν τῶν δριακῶν ἀγωγιμότητων **μω** διὰ τὰ ὑπὸ αὐτοῦ μελετηθέντα ἡλεκτρόλυτα.

Ο GODLEWSKI² θελήσας νὰ ἐπιθεσαιώσῃ τὰ ἔξαγόμενα τοῦ WAKEMANN εὑρετούντιον ὅτι διάβαθμὸς τοῦ «νόμος ἀραιώσεως» εἶναι ἐφαρμόσιμος διὰ πᾶσαν ἀραιώσιν καὶ διὰ πᾶσαν εἰς οινόπνευμα περιεκτικότητα τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Τὸν βαθμὸν ιονισμοῦ αἱ ὑπελόγισεν διὰ τοῦ τύπου $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Άλλα καὶ τούτου αἱ δριακαὶ ἀγωγιμότητες ἐκρίθησαν μικρότεραι τῶν πραγματικῶν.

¹ Zeitschr. für Phys. Chemie 11. 49 (1893).

² Journal de Chim. Phys. 3. 393 (1905).

Ο GOLDSCHEIDT¹ ἐπαναλαμβάνει τὰ αὐτὰ πειράματα μεταχειρισθεὶς ὡς διαλυτικὸν μέσον τὸ ἀπόλυτον οἰγόπνευμα καὶ εὑρίσκει ὅτι ὁ νόμος εἶναι ἀνεφάρμοστος.

Ο GOLDSCHEIDT ὑπολογίζει τὰς δριακὰς ἀγωγιμότητας ὡς ἀκολούθως: Λαμβάνει τὴν δριακὴν ἀγωγιμότητα I_{NaX} τινὸς δξέος καὶ τοῦ ἀντιστοίχου ἀλατος τοῦ Na, τὴν διαφορὰν δὲ αὐτῶν ($HX - NaX$) θεωρεῖ ὡς τὴν διαφορὰν Δ μεταξὺ τῶν ταχυτήτων τῶν H· καὶ Na·. Οὕτω ἡ ζητουμένη δριακὴ ἀγωγιμότης ἀσθενοῦς τινος δξέος HY ὑπολογίζεται ἐκ τῆς δριακῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἀντιστοίχου ἀλατος Na σὺν τῇ διαφορᾷ τῶν ταχυτήτων H· καὶ Na ἢτοι:

$$\mu_{\text{HY}} = (\mu_{\text{HCl}}^{\infty} - \mu_{\text{NaCl}}^{\infty} + \mu_{\text{NaY}}^{\infty})$$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω παρατηροῦμεν ὅτι οἱ ἐν λόγῳ ἔρευνηται δὲν ἡκολούθησαν ἀκριβῶς τὴν αὐτὴν πάντοτε μέθοδον διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς μω.

Ως γνωστὸν δ «νόμος ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD ἐφαρμόζεται διὰ τὴν περίπτωσιν ἀσθενῶν ἡλεκτρολύτων εἰς ὄντας διαλύματα ἡ δὲ σταθερὰ ιονισμοῦ ἐκφράζεται διὰ τοῦ τύπου:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) v}$$

(ἔνθα $\alpha = \beta \alpha \text{θιμὸς ιονισμοῦ καὶ } v = \delta \gamma \text{κος ὄντας περιέχων ἐν γραμμομόριον ἐν διαλύσει}.$).

Ἴνα ἀποφανθῇ τις λοιπὸν μετὰ σχετικῆς πάντοτε πεποιθήσεως ὅτι δ νόμος οὗτος εἶναι ἐπίσης ἐφαρμόσιμος καὶ εἰς ἣν περίπτωσιν ἀντὶ ὄντος τὸ διαλυτικὸν μέσον εἶναι αἰθυλικὸν πνεῦμα ἡ μίγματα αὐτοῦ μεθ' ὄντας θά ἔπρεπε νὰ ἀκολουθήσῃ τὰς αὐτὰς μεθόδους ἀς μεταχειρίζεται καὶ εἰς τὰ ὄντας διαλύματα.

Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ γνωρίζομεν ὅτι ἡ δριακὴ ἀγωγιμότης ἡλεκτρολύτου τινὸς ισοῦται πρὸς τὸ ἀθροισμα τῶν ταχυτήτων ὀδείας (Wanderungsgeschwindigkeit, vitesse de migration) τῶν ιόντων τοῦ μορίου.

Ἡ ταχύτης ὀδείας ὑπολογίζεται ἐκ τοῦ «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» τῶν ιόντων, εἶναι δὲ αὕτη τὸ γινόμενον τοῦ ἀριθμοῦ τούτου ἐπὶ τὴν δριακὴν ἀγωγιμότητα τοῦ ἡλεκτρολύτου.

$$T = \mu \omega \cdot \sigma$$

(ἔνθα $T = \eta \text{ ζητουμένη ταχύτης ὀδείας τοῦ ιόντος καὶ } \sigma = \delta \text{ «ἀριθμὸς μεταφορᾶς» αὐτοῦ}.$).

Εἰς προγενεστέραν ἡμῶν ἐργασίαν² ἡσχολήθημεν ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου προσδιορίσαντες τὴν σταθερὰν ιονισμοῦ K δργανικῶν τινων δξέων εἰς διαλύματα μιγμάτων ὄντος καὶ αἰθυλικοῦ πνεύματος. Πρὸς τοῦτο ἀνεχωρήσαμεν ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς πυκνότητος τῶν ὄντος [H·] διὰ δύο διαφόρων μεθόδων:

¹ Zeitschrif. für Phys. Chem. 91. 47 (1916).

² Helv. Chimica Acta. 7. 852 (1924).

α') τῆς μεταστροφῆς τοῦ σακχάρου

β') τῆς καταλυτικῆς μεθόδου τοῦ διαζωτοξικοῦ αιθυλεστέρος,

χρησιμοποιήσαντες διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς ιονισμοῦ Κ τὸν γνωστὸν τύπον:

$$K = \frac{[H^+]^2}{C - [H]}$$

Κατὰ τὴν ἔρευναν ταύτην ἀπεδείξαμεν ὅτι ἡ σταθερὰ Κ ἐλαττοῦται ἐφ' ὅσον ἡ εἰς αιθυλικὸν πνεῦμα τοῦ διαλυτικοῦ μέσου αὐξάνει. Ἐν τούτοις δημοσίευσαν OSTWALD διὰ τὰ ἀσθενῆ ἡλεκτρόλυτα ἰδίᾳ δὲ διὰ τὰ ὀργανικὰ δξέα εἰς διαλύματα μιγμάτων ὅδατος καὶ αιθυλικοῦ πνεύματος παρέμεινεν ἔκτοτε ἀκαθόριστον. Ἐκρίναμεν δημοσίευσαν νὰ ἐπαναλάβωμεν τὰς ἔρευνας ήμῶν περιορίζοντες οὐχ ἥττον ταύτας εἰς τὰ ἐξῆς ὀργανικὰ δξέα:

Μυρμηκικόν, δξικόν, τρυγικόν καὶ λιτεύλικόν, ἐν διαλύσει εἰς μίγματα H_2O καὶ CH_3CH_2OH περιεκτικότητος 10% καὶ 20% κατ' ὅγκον.

Ως μέθοδον ἐργασίας ἐκρίναμεν ἐπάναγκες νὰ ἀκολουθήσωμεν τὴν αὐτὴν ἥν καὶ διὰ τὰ ἀσθενῆ ἡλεκτρόλυτα εἰς ὄδαρη διαλύματα ἥτοι:

α'. Τὸν προσδιορισμὸν τῶν «ἀριθμῶν μεταφορᾶς» τῶν ιόντων.

β'. Τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ταχύτητος δδείας τῶν ιόντων ἐκ τῆς δριακῆς ἀγωγιμότητος μωι ἵσχυρῶν ἡλεκτρολύτων (HCl καὶ $NaCl$) καὶ τοῦ «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» τῶν ιόντων.

γ'. Τὸν προσδιορισμὸν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος με τῶν ὡς ἄνω δξέων καὶ τῶν ἀντιστοίχων ἀλάτων Na διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἡλεκτρικῶν ἀγωγιμοτήτων.

Πάντες οἱ ἀνωτέρω προσδιορισμοὶ ἐγένοντο ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν τῶν 25° C.

α. Προσδιορισμὸς τῶν «ἀριθμῶν μεταφορᾶς» τῶν ιόντων H καὶ Na εἰς HCl καὶ $NaCl$ (HITTORF). — Ο προσδιορισμὸς «ἀριθμῶν μεταφορᾶς» τῶν ιόντων ἐγένετο ὡς ἀκολούθως: Ως ἡλεκτρολυτικὸν δοχεῖον μετεχειρίσθημεν τέσσαρας ὄντας σωλῆνας ὄντες τοποθετηθέντας κατὰ σειρὰν καὶ συνδεθέντας ἐκ τοῦ ἄνω μέρους ἀνὰ δύο διὰ ὄντας σωλῆνος σχήματος κεφαλαίου ὕψιλον ἀνεστραμμένου (λ).

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἀποφεύγεται πᾶσα ἀνάμεξις τῶν ὑγρῶν τῆς τε ἀνόδου καὶ καθόδου μετὰ τοῦ ἐνδιαμέσου στρώματος τὸ δποῖον οὕτω παραμένει ἀμετάβλητον. Ως ἄνοδος ἐχρησιμοποιήθη ἡλεκτρόδιον ἐκ Cd , ὡς κάθοδος ἡλεκτρόδιον ἐξ Ag , ὡς βιοτάμετρον δὲ σύνηθες τοιοῦτον ὁγκομετρικὸν μὲ ἡλεκτρόδια ἐξ Ag τοῦ τύπου KISTIACOWSKY. Η ἐντασίς τοῦ ρεύματος ἥτο περίπου 15 milliamp. ή δὲ διάρκεια τοῦ πειράματος ἐποίκιλεν μεταξὺ μιᾶς καὶ τριῶν ώρων. Μετὰ τὴν διακοπὴν τοῦ ρεύματος ἐλαμβάνετο ὡρισμένη ποσότης ἐκ τοῦ ἀνοδικοῦ ὑγροῦ καὶ ἐτελεῖτο ὁ προσδιορισμὸς τῶν Cl^- κατὰ τὴν συνήθη δγκομετρικὴν μέθοδον τοῦ VOLHARD. Επίσης διὰ

της αύτης μεθόδου έτελετο καὶ δ προσδιορισμὸς τῶν Ag⁺ ἐν τῷ βολταμέτρῳ πρὸς ακθορισμὸν τῆς κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν διελθούσης ποσότητος ἡλεκτρισμοῦ.

I. HCl 0,1 K: διαλυτικὸν μέσον: H₂O + 10% CH₃CH₂OH t=25° C.

*Ανάλυσις τοῦ ἀνοδικοῦ ὑγροῦ.

a. Πρὸ τῆς ἡλεκτρολύσεως.

Διὰ 10 κ.έ. HCl κατηγαλώθησαν 58,11 κ.έ. AgNO₃ 0,02 K

58,11. 0,00002 = 0,0011622 γραμμοϊσοδύναμα Cl.

b. Μετὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν.

Διὰ 10 κ.έ. HCl κατηγαλώθησαν 63,05 κ.έ. AgNO₃ 0,02 K

63,05. 0,00002 = 0,0012610 γρ. ίσοδ. Cl.

*Αρα μετὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν ἔχομεν:

0,0012610 - 0,0011622 = 0,0000988 γρ. ίσοδ. Cl ἐν περισσείᾳ ἦτις παριστᾶ τὴν ὑπὸ τῶν Cl' μεταφερθεῖσαν ποσότητα ἡλεκτρισμοῦ = u.

c. Βολτάμετρον (Προσδιορισμὸς Ag⁺).

Διὰ τὸ ἐν τῷ βολταμέτρῳ ὑγρὸν κατηγαλώθησαν 32,62 κ.έ. NH₄CNS 0,02 K

32,62. 0,00002 = 0,0006534 γρ. ίσοδ. Ag ἦτις εἶναι ἡ ὑπὸ τῶν H· καὶ Cl' μεταφερθεῖσα ποσότης ἡλεκτρισμοῦ = u + v.

Συμφώνως πρὸς τὸν νόμον HITTORF ἔχομεν:

$$\frac{v}{u+v} = \frac{0,0000988}{0,0006534} = \frac{988}{6534} = 0,151$$

$$2^{\text{ον}} \text{ Πείραμα:} \quad 0,150$$

$$3^{\text{ον}} \quad \gg \quad : \quad 0,147$$

$$\text{μέσος όρος} \quad 0,149$$

$$\frac{u}{u+v} = 1 - 0,149 = 0,851$$

$$\text{«Ἀριθμὸς μεταφορᾶς» σ:} \quad H\cdot = 0,851$$

$$\gg \quad \gg \quad \gg \quad Cl' = 0,149$$

II. HCl 0,1 K, διαλυτικὸν μέσον H₂O + 20% CH₃CH₂OH t=25° C.

Διὰ τῆς αὐτῆς ὡς ἀνω μεθόδου εὑρομεν:

$$\frac{v}{u+v} \begin{cases} 1^{\text{ον}} \text{ Πείραμα:} & 0,128 \\ 2^{\text{ον}} \quad \gg & 0,124 \\ 3^{\text{ον}} \quad \gg & 0,127 \end{cases}$$

$$\text{μέσος όρος} \quad 0,126$$

$$\frac{v}{u+v} = 1 - 0,126 = 0,874$$

$$\text{«Ἀριθμὸς μεταφορᾶς» 6:} \quad H\cdot = 0,874$$

$$\gg \quad \gg \quad \gg \quad Cl' = 0,126$$

III. NaCl, 0,05 K: διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 10\% CH_3CH_2OH$ $t=25^\circ C$.

* Ανάλυσις ἀνοδικοῦ ύγρου.

a. Πρὸ τῆς ἡλεκτρολύσεως.

Διὰ 19,6205 γρ. ἀνοδικοῦ ύγρου κατηγαλώθησαν 19,09 x.έ. $AgNO_3$ K₂₀

$$19,09 \cdot 0,002923 = 0,0558 \text{ γρ. NaCl}$$

$$19,09 \cdot 0,00005 = 0,000954 \text{ γραμμοῖσοδ. Cl.}$$

b. Μετὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν:

Διὰ 19,6246 γρ. ἀνοδικοῦ ύγρου κατηγαλώθησαν 20,91 x.έ. $AgNO_3$ K₂₀

$$20,91 \times 0,001773 = 0,03707 \text{ γρ. Cl.}$$

$$20,91 \times 0,00005 = 0,0010455 \text{ γραμμοῖσοδύναμα Cl.}$$

* Άλλὰ μετὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν ἐν τῷ ἀνοδικῷ ύγρῳ ἔχομεν: NaCl, CdCl₂, ἢτοι Na, Cd καὶ Cl.

* Εν τῷ βολταμέτρῳ κατόπιν ἀναλύσεως εὑρομεν 0,0001715 γρ. ισοδ. Ag ἀτινα ἀντιστοιχοσι καὶ πρὸς ἵσην ποσότητα Cd.

* Επομένως ἐν τῷ ἀνοδικῷ ύγρῳ ἔχομεν: 0,0001715.56,2 = 0,00963 γρ. Cd

$$Na = 0,0010455 - 0,0001715 = 0,000874 \text{ γρ. ισοδ. Na ἢτοι:}$$

$$0,000874.23 = 0,0201 \text{ γρ. Na.}$$

$$\begin{aligned} \text{"Αρα ἐν τῷ ἀνοδικῷ ύγρῳ ἔχομεν ἐν συνόλῳ:} & \left| \begin{array}{l} 0,03707 \text{ γρ. Cl} \\ 0,00963 \quad » \quad Cd \\ 0,02010 \quad » \quad Na \end{array} \right. \\ & \hline \\ & 0,0668 \end{aligned}$$

* Επομένως ποσότης διαλυτικοῦ μέσου ἵση πρὸς 19,6246 - 0,0668 = 19,5578 γρ. περιέχει 0,0010455 γρ. ισοδύναμα Cl.

* Η αὐτὴ ποσότης διαλυτικοῦ μέσου περιεῖχε πρὸ τῆς ἡλεκτρολύσεως 0,000954 γραμμοῖσοδύναμα Cl.

* Η διαφορὰ 0,0010455 - 0,000954 = 0,0000915 παριστᾶ τὴν ὑπὸ τῶν Cl' μεταφερθεῖσαν ποσότητα ἡλεκτροισμοῦ v.

* Εν τῷ βολταμέτρῳ ἔχομεν, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, 0,0001715 γρ. ισοδ. Ag = u + v.

$$\frac{v}{u+v} = \frac{0,0000915}{0,0001715} = \frac{915}{1715} = 0,533$$

$$\frac{u}{u+v} = 1 - 0,533 = 0,467$$

Δύο εἰσέτι πειράματα ἔδωσαν τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα.

$$\text{«Ἀριθμὸς μεταφορᾶς» σ: } Na = 0,467$$

$$\gg \qquad \gg \qquad \gg \qquad Cl = 0,533$$

IV. NaCl 0,05 K. Διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 20\% CH_3CH_2OH$ $t=25^\circ C$.
Διὰ τῆς αὐτῆς ὡς ἄνω μεθόδου εὕρομεν:

$$\frac{v}{u+v} = \begin{cases} 0,429 & 1^{\text{o}} \text{ν} \text{ Πείραμα} \\ 0,427 & 2^{\text{o}} \text{ν} \text{ »} \\ \hline 0,428 & \text{μέσος δρος} \end{cases}$$

$$\frac{u}{u+v} = 1 - 0,428 = 0,572$$

Ἐπομένως:

$$\begin{array}{lll} \text{«'Αριθμὸς μεταφορᾶς» σ:} & \text{Na} = 0,572 \\ \text{»} & \text{»} & \text{Cl} = 0,428 \end{array}$$

β. Προσδιορισμὸς τῶν ἡλεκτρικῶν ἀγωγιμοτήτων HCl καὶ NaCl εἰς τὰ ὡς ἄνω μίγματα H_2O καὶ CH_3CH_2OH .—Ο προσδιορισμὸς οὗτος ἐγένετο διὰ τῆς συνήθους μεθόδου τῆς γεφύρας τοῦ WHEASTONE. Διὰ τὰς μετρήσεις ταύτας μετεχειρίσθημεν ὅπωρ ἀπόστακτον τὸ δποῖον εἴχομεν ἀπαλλάξη προηγουμένως τοῦ CO_2 διὰ προσθήκης $Ba(OH)_2$ καὶ τῶν δργανικῶν οὔσιῶν διὰ $KMnO_4$.

Τοῦτο ἀπεστάζετο ἐκ νέου ἐξ ἀποστακτῆρος ἐξ ὑάλου JENA καὶ ψυκτῆρος ἐκ πυριτίας ὑάλου. Ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης τοῦ οὕτω παρασκευαζομένου ὅπατος ἦτο κατὰ μέσον δρον $2 \cdot 10^{-6}$.

Τὸ αἰθυλικὸν πνεῦμα ὅπερ ἐχρησιμοποιήσαμεν διὰ τὰς ἔρεύνας ἡμῶν ἦτο περιεπικότητος $99,9 - 99,8\%$ τοῦ οἴκου «KAHLBAUM» ἢ δὲ εἰδικὴ ἀγωγιμότης $0,3 \cdot 04 \cdot 10^{-6}$. Αἱ δριακαὶ ἀγωγιμότητες μὲν HCl, NaCl ὡς καὶ τῶν λοιπῶν ἡλεκτρολύτων ὑπελογίσθησαν γραφικῶς διὰ παρεκδολῆς (extrapolation) τῶν καμπυλῶν τῶν μοριακῶν ἀγωγιμοτήτων μν.

ΠΙΝΑΞ 1.

HCl, διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 10\% CH_3CH_2OH$ $t=25^\circ C$.

υ.:	16,4	32,8	65,6	131,2	∞
μ.:	317,5	321,9	329,8	333,2	335

ΠΙΝΑΞ 2.

HCl, διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 20\% CH_3CH_2OH$ $t=25^\circ C$.

υ.:	16	32	64	128	∞
μ.:	254,8	258,3	260,9	263,9	273

ΠΙΝΑΞ 3.

NaCl, διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 10\% CH_3CH_2OH$ $t=25^\circ C$.

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	87,6	90,4	93	95,2	99,1	104

ΠΙΝΑΞ 4.

NaCl, διαλυτικόν μέσον: $H_2O + 20\% CH_3CH_2OH \quad t=25^\circ C.$

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	68,6	71,2	72,9	74,6	76,6	79,5

γ. Υπολογισμὸς τῶν ταχυτήτων ὀδείας τῶν H· καὶ Na·.—Ἐκ τῶν δύο ἀνωτέρω προσδιορισμῶν τοῦ τε «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» καὶ τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος τοῦ HCl καὶ NaCl εἰς τὰ ὡς ἐνω μίγματα ὅδατος καὶ αἱθυλικοῦ πνεύματος δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν ἥδη τὰς ταχύτητας ὀδείας τῶν H· καὶ Na·: Συνωδὴ τῷ νόμῳ KOHLRAUSCH ἡ ταχύτης ὀδείας ἴοντος ἴσοπται τῷ γινομένῳ τοῦ «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» αὐτοῦ ἐπὶ τὴν δριακὴν ἀγωγιμότητα μιᾶς τῶν ἐνώσεων αὐτοῦ ἀποτελούσης ἵσχυρὸν ἥλεκτρόλυτον.

$$T = \mu_{\infty} \cdot \sigma.$$

I. Ταχύτης ὀδείας H· εἰς μῖγμα $H_2O + 10\% CH_3CH_2OH$
 $\sigma H \cdot = 0,851$

$$\mu_{\infty} (\piναξ 1) = 335 \quad T_{H \cdot} = 0,851 \cdot 335 = 285$$

II. Ταχύτης ὀδείας H· εἰς μῖγμα $H_2O + 20\% CH_3CH_2OH$
 $\sigma H \cdot = 0,874$

$$\mu_{\infty} (\piναξ 2) = 273 \quad T_{H \cdot} = 0,874 \cdot 273 = 238,6$$

III. Ταχύτης ὀδείας Na· εἰς μῖγμα $H_2O + 10\% CH_3CH_2OH$
 $\sigma Na \cdot = 0,467$

$$\mu_{\infty} (\piναξ 3) = 104 \quad T_{Na \cdot} = 0,467 \cdot 104 = 48,5$$

IV. Ταχύτης ὀδείας Na· εἰς μῖγμα $H_2O + 20\% CH_3CH_2OH$
 $\sigma Na \cdot = 0,572$

$$\mu_{\infty} (\piναξ 4) = 79,5 \quad T_{Na \cdot} = 0,572 \cdot 79,5 = 45,5$$

δ. Προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος τῶν ἀλάτων Na τῶν ὑπὸ ἔξετασιν ὄξεων.

ΠΙΝΑΞ 5.

HCOONa: διαλυτικὸν μέσον $H_2O + 10\% CH_3CH_2OH \quad t=25^\circ C.$

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	73,7	76,1	78,6	81,2	83,9	87 ¹

¹ Αἱ δριακοὶ ἀγωγιμότητες μω ὑπελογίσθησαν, ὡς καὶ ἀνωτέρω ἐλέχθη, γραφικῶς διὰ παρεκθολῆς (extrapolation) τῶν καμπυλῶν τῶν μοριακῶν ἀγωγιμοτήτων μω.

ΠΙΝΑΞ 6.

HCOONa: διαλυτικὸν μέσον $H_2O + 20\%$ CH_3CH_2OH $t=25^\circ C$.

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	57,5	60	61,8	63	63,7	67

ΠΙΝΑΞ 7.

CH_3COONa , διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 10\%$ CH_3CH_2OH $t=25^\circ C$.

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	61,7	64,8	67	68,7	70,84	74

ΠΙΝΑΞ 8.

CH_3COONa , διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 20\%$ CH_3CH_2OH $t=25^\circ C$.

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	49,6	51,6	52,8	54,5	56,3	63

ΠΙΝΑΞ 9.

COONa

$(CHOH)_2$ Ισοδύναμος ἀγωγιμότης. Διαλυτικὸν μέσον:

COONa

$H_2O + 10\%$ CH_3CH_2OH $t=25^\circ C$

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	66,5	72,4	75,9	76,7	80,8	85

ΠΙΝΑΞ 10.

COONa

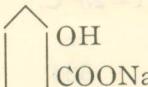
$(CHOH)_2$ Ισοδύναμος ἀγωγιμότης. Διαλυτικὸν μέσον:

COONa

$H_2O + 20\%$ CH_2CH_2OH $t=25^\circ C$.

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	51,2	55,8	59,1	62,2	63,8	65

ΠΙΝΑΞ 11.

 διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 10\%$ CH_3CH_2OH $t=25^\circ C$.

υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	58,4	60,1	62,1	64,2	67,1	70

ΠΙΝΑΞ 12.

	διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 10\% C_2H_5OH \quad t=25^\circ C.$
$\nu.$:	32 64 128 256 512 ∞
$\mu.$:	46,6 48 49,4 50,8 51,5 54

ε. Υπολογισμὸς τῶν ὁριακῶν ἀγωγιμοτήτων μω τῶν ὑπὸ ἔξετασιν ὁξέων.—Ἐκ τῆς ὡς ἄνω πειραματικῆς τιμῆς τῶν μω τῶν ἀλάτων Νατρίου δυνάμεθα, ἀφαιροῦντες τὴν ταχύτητα ὀδείας τοῦ Na^+ , νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ταχύτητα ὀδείας τῆς ρίζης τοῦ ὁξέος. Οὕτω ὡς ταχύτητα ὀδείας τῆς ρίζης τοῦ μυρμηκικοῦ ὁξέος ἔχομεν:

$HCOOH$, διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 10\% C_2H_5OH$

μ_∞ $HCOONa$ (πίναξ 5)	87
T_{Na^+}	48,5
T_{HCOO^-}	38,5

Ἐπομένως ἡ μ_∞ τοῦ μυρμηκικοῦ ὁξέος ἐν μίγματι $H_2O + 10\% C_2H_5OH$ ἰσοῦται τῷ ἀθροίσματι τῶν ταχυτήτων ὀδείας τῶν H^+ καὶ $HCOO^-$

$$\mu_\infty HCOOH = 285 + 38,5 = 323,5$$

Οὕτω ὑπολογίζοντες τὰς ὁριακὰς ἀγωγιμότητας καὶ τῶν ἄλλων ὁξέων ἔχομεν τὰς ἀκολούθους τιμάς:

$\% C_2H_5OH$	$HCOOH$	CH_3COOH	$(CHOH)_2COOH$	
μ_∞	10 20	324 260	310 256	320 258
				307 252

στ. Προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος μω τῶν ὑπὸ μελέτην ὁξέων καὶ ὑπολογισμὸς τῆς σταθερᾶς ιονισμοῦ K διὰ τοῦ τύπου:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) v} \quad \text{«νόμος ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD.}$$

ΠΙΝΑΞ 13.

$HCOOH$, διαλυτικὸν μέσον: $H_2O + 10\% C_2H_5OH \quad t=25^\circ C.$

$v.$:	32	64	128	256	∞
$\mu.$:	22,8	31,4	43,1	58,9	324
$\alpha.$:	0,07034	0,097	0,133	0,1815	
α^2 :	16,6	16,2	16	15,7	
$(1-\alpha) v$					K μέσος ὅρος $16,1 \cdot 10^{-5}$

ΠΙΝΑΞ 14.

HCOOH, διαλυτικὸν μέσον: H₂O + 20% C₂H₅OH

υ.	32	64	128	256	512	∞
μ.	15,3	21,2	28,7	39,1	56,1	260
$\alpha.$	0,0588	0,0815	0,1104	0,1504	0,216	
α^2	11,4	11,3	10,7	(10,4)	11,4	

$$(1-\alpha)\nu \quad K \text{ μέσος } \delta\rho \text{ os } 11,2 \cdot 10^{-5}$$

ΠΙΝΑΞ 15.

CH₃COOH, διαλυτικὸν μέσον: H₂O + 10% C₂H₅OH t = 25° C.

υ.	32	64	128	256	512	∞
μ.	5,9	8,2	11,6	16	22	310
$\alpha.$	0,019	0,026	0,0373	0,0516	0,073	
α^2	1,15	1,12	1,13	1,09	1,1	

$$(1-\alpha)\nu \quad K \text{ μέσος } \delta\rho \text{ os } 1,12 \cdot 10^{-5}$$

ΠΙΝΑΞ 16.

CH₃COOH, διαλυτικὸν μέσον: HO + 20% C₂H₅OH t = 25° C.

υ.	32	64	128	256	∞
μ.	4,3	6,1	8,5	12	256
$\alpha.$	0,0167	0,0238	0,0332	0,0468	
α^2	0,886	0,900	0,888	0,900	

$$(1-\alpha)\nu \quad K \text{ μέσος } \delta\rho \text{ os } 0,893 \cdot 10^{-5}$$

COOH

ΠΙΝΑΞ 17.

(CHOH)₂, διαλυτικὸν μέσον: H₂O + 10% C₂H₅OH t = 25° C.

COOH

υ.	32	64	128	256	512	∞
μ.	44,5	60,8	81,6	108,9	141,6	320
$\alpha.$	0,139	0,19	0,255	0,343	0,442	
α^2	70	70	69	70	68	

$$(1-\alpha)\nu \quad K \text{ μέσος } \delta\rho \text{ os } 69,4 \cdot 10^{-5}$$

COOH

ΠΙΝΑΞ 18.

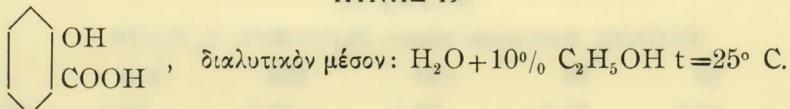
(CHOH)₂, διαλυτικὸν μέσον: H₂O + 20% C₂H₅OH t = 25° C.

COOH

υ.	32	64	128	256	512	∞
μ.	29,3	40,04	54,6	72,86	96,2	258
$\alpha.$	0,113	0,155	0,212	0,283	0,373	
α^2	45	44,6	44,6	43,6	43,5	

$$(1-\alpha)\nu \quad K \text{ μέσος } \delta\rho \text{ os } 44,2 \cdot 10^{-5}$$

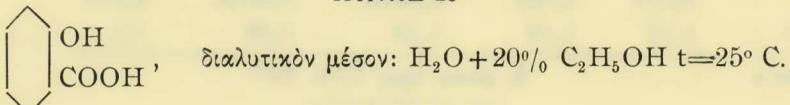
ΠΙΝΑΞ 19.



v.	64	128	256	512	∞
μ .	65,5	88	114	147	307
α :	0,213	0,286	0,371	0,479	
α^2 :	90	89	86	86	

$$(1-\alpha)v \quad K \text{ μέσος όρος } 88. 10^{-5}$$

ΠΙΝΑΞ 20.



v.	64	128	256	512	1024	∞
μ .	47,9	64,7	85,8	111	143	252
α :	0,19	0,257	0,34	0,44	0,567	
α^2 :	70	69,4	68	67,3	72	

$$(1-\alpha)v \quad K \text{ μέσος όρος } 69,3. 10^{-5}$$

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έάν συγκρίνωμεν τάξις άνωτάτας και κατωτάτας τιμάς της σταθερᾶς ιονισμοῦ K διάχομεν ἐκ τῶν άνωτέρω πειραματικῶν μετρήσεων παρατηροῦμεν ὅτι ή διαφορὰ μεταξὺ αὐτῶν οὐδέποτε ὑπερέδη τὰ 6%. Ή διαφορὰ μεταξὺ τῆς μέσης τιμῆς της σταθερᾶς K μετά τῆς άνωτάτης ἀφ' ἐνὸς και τῆς κατωτάτης ἀφ' ἐτέρου εἶναι ἔτι μικροτέρα. Σημειώτεον ὅτι αἱ διαφοραὶ αὗται εἶναι αἱ μέγισται παρατηρηθεῖσαι καὶ δι' ἐν μόνον δξύ, τὸ μυρμηκικόν. Διὰ τὰ λοιπὰ δξέα αἱ παρατηρηθεῖσαι διαφοραὶ εἰσὶ κατὰ πολὺ μικρότεραι.

Έάν ἡδη παραβάλωμεν τάξις τιμάς της σταθερᾶς K τάξις διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἀγωγιμοτήτων ληφθεῖσας πρὸς ἐκείνας αἴτινες προκύπτουσιν ἐκ τῶν μετρήσεων διὰ τῆς καταλυτικῆς μεθόδου τοῦ διαζωτοξικοῦ αἰθυλεστέρος, παρατηροῦμεν ὅτι αἱ μεταξὺ αὐτῶν διαφοραὶ εἰσὶν ἀσήμαντοι.

Π Ι Ν Α Ζ 21.

Όξεα	Διαλυτικόν μέσον	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ (ήλεκτρ. διγωγιμ.)	$K = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$ μεθ. διαζωτ. αιθυλ.	Έλάττωσις τῆς παθερᾶς K %
Μυρμηχικόν	H ₂ O	20,7. 10 ⁻⁵	21,4. 10 ⁻⁵	
	H ₂ O + 10% CH ₃ CH ₂ OH	16,1. 10 ⁻⁵	15,3. 10 ⁻⁵	22 %
	H ₂ O + 20% CH ₃ CH ₂ OH	11,2. 10 ⁻⁵	11,6. 10 ⁻⁵	46 %
Οξεικόν	H ₂ O	1,87. 10 ⁻⁵	1,8. 10 ⁻⁵	
	H ₂ O + 10% CH ₃ CH ₂ OH	1,120. 10 ⁻⁵	1,17. 10 ⁻⁵	35 %
	H ₂ O + 20% CH ₂ CH ₃ OH	0,893. 10 ⁻⁵	0,85. 10 ⁻⁵	52 %
Τρυγικόν	H ₂ O	97. 10 ⁻⁵	97. 10 ⁻⁵	
	H ₂ O + 10% CH ₃ CH ₂ OH	69,4. 10 ⁻⁵	70. 10 ⁻⁵	27 %
	H ₂ O + 20% CH ₃ CH ₂ OH	44,2. 10 ⁻⁵	46. 10 ⁻⁵	54 %
Ιτεϊλικόν	H ₂ O	100. 10 ⁻⁵	100. 10 ⁻⁵	
	H ₂ O + 10% CH ₃ CH ₂ OH	88. 10 ⁻⁵	77. 10 ⁻⁵	12 %
	H ₂ O + 20% CH ₃ CH ₂ OH	69,3. 10 ⁻⁵	52. 10 ⁻⁵	31 %

Άφ' ένδος μὲν ή μικρὰ σχετικῶς διαφορὰ μεταξὺ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς Ιονισμοῦ K, ἀφ' ἔτερου δὲ ή συμφωνία τῶν ἀποτελεσμάτων ἀτινα ἐπετύχομεν διὰ δύο ἐντελῶς διαφορετικῶν μεθόδων, ἐπιτρέπουσιν ἡμῖν, νομίζομεν, νὰ θεωρήσωμεν τὰ πειραματικὰ ἡμῶν ἐξαγόμενα ως ἱκανοποιητικὰ καὶ νὰ συμπεράνωμεν:

α. Ἡ σταθερὰ Ιονισμοῦ K ἐλαττοῦται, ἐφ' ὅσον ή εἰς αἰθυλικὸν πνεῦμα περιεκτικότης τοῦ διαλυτικοῦ μέσου αὐξάνει.

β. Ἡ ἐλάττωσις αὕτη εἶναι ποσοτική: Διὰ περιεκτικότητα 10% κατ' ὅγκον εἰς αἰθυλικὸν πνεῦμα αὕτη εἶναι κατὰ μέσον δρον 24%, διὰ δὲ περιεκτικότητα 20% αὕτη ἀνέρχεται εἰς 46%.

Τὰ αὐτὰ ἀλλώς τε ἀποτελέσματα ἔσχομεν καὶ ἐν τῇ προγενεστέρᾳ ἡμῶν ἐργασίᾳ.

γ. Ἡ καταλυτικὴ μέθοδος τοῦ διαζωτοξικοῦ αἰθυλεστέρος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς Ιονισμοῦ K δύναται νὰ θεωρηθῇ ως μέθοδος εὐαίσθητος καὶ ἀκριβείας. Ἐπίσης τὴν μέθοδον ταύτην δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ως μέθοδον προσαντολισμοῦ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς K τῶν δργανικῶν δξέων εἰς διαλυτικὰ μέσα διάφορα τοῦ ὅδατος, τὰ ἐξαγόμενα δὲ τῆς μεθόδου ταύτης νὰ ἐπιβεβαιώσωμεν διὰ τῆς λίαν εὐαίσθητου μεθόδου τῶν ἀγωγιμοτήτων καὶ τοῦ «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» τῶν Ιόντων.

δ. Τέλος δ «νόμος ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν δργανικῶν δξέων, ἀτινα ἐμελετήσαμεν, ἐν διαλύσει εἰς μίγματα ὅδατος καὶ αἰθυλικὸν πνεῦματος περιεκτικότητος 10% καὶ 20% κατ' ὅγκον, δύναται νὰ θεωρηθῇ ως ἐφαρμόσιμος.