

ἐπὶ ἓν ὀλόκληρον μῆνα ἐνοσηλεύετο ἐκτὸς τῆς κλινικῆς ἄνευ διαγνώσεως τῆς νόσου. Ὡς πρὸς τὸν χρόνον τῆς ἐπελεύσεως τοῦ θανάτου ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς θεραπείας, τὰ 5 ὑπέκυψαν ἐντὸς τῶν πρώτων τριῶν ἐβδομάδων ἀπὸ τῆς εἰσόδου τῶν ἐν τῇ Κλινικῇ, τὸ δὲ ἓν κατὰ τὸ τέλος τοῦ δευτέρου μηνός. Ἡ σημασία τῆς πρώτου διαγνώσεως τῆς νόσου καὶ συνεπῶς τῆς ἐγκαίρου ἐνάρξεως τῆς θεραπείας καταφαίνεται ἐκ τοῦ ὅτι ἐπὶ 57 περιστατικῶν, ἀνεξαρτήτως ἡλικίας, προσκομισθέντων εἰς τὴν Κλινικὴν εἰς σχετικῶς καλὴν ἢ καὶ βαρεῖαν ἀλλ' οὐχὶ κωματώδη κατάστασιν, οὐδὲν ἀπωλέσθη. Ἐκ τῆς ἀνωτέρω ἀναλύσεως προκύπτει ὅτι ἡ θνησιμότης κάτω τῶν 2 ἔτων εἶναι πολὺ ὑψηλὴ, καλύπτουσα τὸ σύνολον σχεδὸν τῶν θανάτων τῆς φυματιώδους μηνιγγίτιδος.

Ὅπως ἔξαιρετικὴν σημασίαν ἀποδίδομεν εἰς τὴν προληπτικὴν ἰκανότητα, τὴν ὁποίαν ἔξασκεῖ ἡ προσθήκη τοῦ νέου φαρμάκου ἐπὶ τοῦ πάσχοντος ἐκ κευχοειδοῦς φυματιώσεως ἐμποδίζουσα τὴν ἐπιλοκὴν τῆς φυματιώδους μηνιγγίτιδος. Μόνη ἡ στρεπτομυκίνη δὲν ἐπιτυγχάνει τοῦτο. Ἐὰν καὶ ἐπὶ πρωτοπαθῶν συμπλεγμάτων ἢ χορήγησις διανικοτύλης δύναται νὰ ἀποτρέψῃ εἰς τὸ ἐγγὺς ἢ ἀπώτερον μέλλον τὴν ἔκρηξιν τῆς φυματιώδους μηνιγγίτιδος, ἐπὶ τοῦ παρόντος δὲν δυνάμεθα ν' ἀποφανθῶμεν.

Ἐν τελικῷ συμπεράσματι ὁ συνδυασμὸς τῶν δύο φαρμάκων στρεπτομυκίνης, διανικοτύλης ὑπερέχει ἀναμφισβητήτως τῆς ἀπλῆς θεραπείας δι' ἑκατέρου τούτων. Τὰ καταπληκτικὰ ἀποτελέσματα τὰ ὁποῖα ἔσχομεν ἐκ τῆς ἐφαρμογῆς αὐτοῦ καὶ τὰ ὁποῖα ἀκόμη ἐπιδέχονται βελτίωσιν, ἐπιτρέπουν εἰς ἡμᾶς σήμερον νὰ θεωρήσωμεν ὡς γεγονός ἐκεῖνο, τὸ ὁποῖον ἄλλοτε ἀπλῶς ἐθίξαμεν, ὅτι δηλαδὴ τὸ πρόβλημα τῆς παιδικῆς φυματιώσεως, ἀπὸ φαρμακευτικῆς ἀπόψεως, εἰσηλθεν εἰς τὴν ὀριστικὴν του λύσιν.

ΧΗΜΕΙΑ. — Κατακρήμνις καὶ διαχωρισμὸς ὑδροξειδίων συναρτήσῃ τοῦ pH. — II. Τὰ συστήματα σιδήρου καὶ ἄλλων μετάλλων, ὑπὸ Ἀντ. Δεληγιάννη καὶ Ε. Πιπέρογλου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἀλεξ. Χ. Βουρνάζου.

Εἰς προηγουμένην ἀνακοίνωσιν ἡμῶν (13) περιεγράφησαν αἱ συνθήκαι, ὑπὸ τὰς ὁποίας εἶναι δυνατὴ ἡ συγκατακρήμνις ἢ ὁ διαχωρισμὸς ὑδροξειδίων διαφόρων μετάλλων διὰ τῆς προσεκτικῆς τηρήσεως τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Διὰ τῆς παρουσίας ἀνακοινώσεως, ὡς καὶ ἐκεῖνων αἱ ὁποῖαι θὰ ἐπακολουθήσουν, ἐξετάζονται διεξοδικώτερον τὰ συστήματα, τὰ ὁποῖα σχηματίζουν ζεύγη διαφόρων μετάλλων, ἐκ τῶν περιληφθέντων εἰς τὸν δημοσιευθέντα πίνακα τῆς σειρᾶς βασικότητος.

4. Κατακρήμνις υδροξειδίων.

Ἡ ἀπλουστέρα μέθοδος διὰ τὴν παραγωγὴν υδροξειδίων τῶν μετάλλων εἶναι ἡ κατακρήμνις αὐτῶν διὰ μιᾶς ἰσχυρᾶς ὕδατοδιαλυτῆς βίαςεως. Τὰ προϊόντα τῆς τοιαύτης κατακρήμνισης, ἐφ' ὅσον αὕτη δὲν ἔχει ἀκόμη συμπληρωθῆ, εἶναι συνήθως ἀσταθῆ βασικά ἄλατα διαφόρου μορφῆς καὶ συνθέσεως, τὰ ὅποια, κατὰ τὴν πλήρη κατακρήμνισιν ἢ μετὰ προσθήκην περισσείας ἐκ τῆς βίαςεως, μετατρέπονται πρὸς υδροξειδίων. Ἀνάλογοι ἐνώσεις ἐκ δυσδιαλύτων ὑποστημάτων βασικῶν ἀλάτων ἢ υδροξειδίου παράγονται καὶ κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν ἀραιῶν διαλυμάτων.

Ἐξεταζομένη ἀπὸ ἀπόψεως ἑτερογενοῦς ἰσορροπίας ἡ ἀποβολὴ υδροξειδίου πραγματοποιεῖται, ὅταν, κατὰ τὴν προσθήκην υδροξυλιόντων εἰς διάλυμα μεταλλικοῦ ἄλατος, γίνῃ ὑπέρβασις τοῦ γινομένου διαλυτότητος, παριστωμένου διὰ τοῦ γενικοῦ τύπου (14):

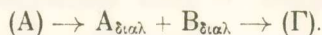
$$L = (\text{Me} \cdot \cdot) \cdot (\text{OH}')^2.$$

Ἡ ἀποβολὴ βασικοῦ ἄλατος πραγματοποιεῖται ὑπὸ ἀναλόγους συνθήκας ἰσορροπίας. Ἐὰν ὁ γενικὸς τύπος τούτου εἶναι $\text{Me}_x(\text{OH})_y(\text{X})_z$, ἡ ἀποβολὴ τούτου ἐπιτυγχάνεται καὶ πάλιν, ὅταν γίνῃ ὑπέρβασις τοῦ ἀντιστοίχου γινομένου διαλυτότητος, παριστωμένου ἐνταῦθα διὰ τοῦ τύπου:

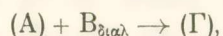
$$L = (\text{Me} \cdot \cdot)^x \cdot (\text{OH}')^y \cdot (\text{X}')^z,$$

ὅπου x , y , καὶ z δύνανται νὰ λάβουν διαφόρους τιμὰς δι' ἓν καὶ τὸ αὐτὸ μέταλλον. Κατὰ συνέπειαν τὸ αὐτὸ μέταλλον εἶναι δυνατὸν νὰ σχηματίσῃ διάφορα ἄλατα, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ὀλιγότερον βασικὸν ἄλας σχηματίζεται καὶ εἶναι μόνιμον εἰς χαμηλότερον pH, ἐνῶ τὸ μᾶλλον βασικὸν ἄλας εἰς ὑψηλότερον pH. Τὰ δισθενῆ μέταλλα σχηματίζουν πολὺ εὐκολότερον σαφῶς καθωρισμένα βασικά ἄλατα ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ μέταλλα μεγαλυτέρου σθένους.

Αἱ τελούμεναι ἀντιδράσεις κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν ἑνὸς μεταλλικοῦ διαλύματος διὰ τῆς προσθήκης δυσδιαλύτων ὀξειδίων, υδροξειδίων ἢ βασικῶν ἀλάτων ἐτέρων μετάλλων ἀποτελοῦν «μετατροπὰς στερεῶν σωμάτων ἐντὸς ὑγρῶν». Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι σπανίως μονοφασικὴ διὰ βαθμιαίας μετατροπῆς τῆς ἀρχικῆς εἰς τὴν νέαν ἔνωση ἀνευ μεταβολῆς τῆς φάσεως. Συνήθως αἱ ἀντιδράσεις τῆς μορφῆς ταύτης εἶναι διφασικαί, ὅποτε ἡ σχηματιζομένη νέα ἔνωσις ἐμφανίζεται, ἔστω καὶ ἐπὶ μικρὸν διάστημα, ὡς ἰδίᾳ φάσις. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας τὸ στερεὸν σῶμα A ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ διαλελυμένου σώματος B, σχηματιζομένης τελικῶς τῆς νέας στερεᾶς ἐνώσεως Γ, κατὰ τὸ σχῆμα:



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη θεωρεῖται ὡς μετατροπὴ ἐντὸς τοῦ ἐλευθέρου διαλυτικοῦ μέσου. Εἶναι ὅμως δυνατὸν νὰ χωρήσῃ ἡ ἀντίδρασις δι' ἀπ' εὐθείας ἐπιδράσεως τοῦ ἀδιαλύτου σώματος A ἐπὶ τοῦ B κατὰ τὸ σχῆμα :



ὁπότε ἡ συμβαίνουσα δρασὶς ἔχει τοποχημικὸν χαρακτῆρα (14).

Ἡ τοιαύτη ὑδρόλυσις τῶν ἀλάτων μετάλλου τινὸς ἐπιτυγχάνεται μόνον διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ὀξειδίων ἢ ὑδροξειδίων ἢ βασικῶν ἀλάτων ἐκ πλέον βασικῶν μετάλλων. Ὁ βαθμὸς διασπορᾶς αὐτῶν εἶναι πολλακίς ἀποφασιστικῆς σημασίας διὰ τὴν πλήρη ἀποβολὴν τοῦ ὑδροξειδίου ἐκ τοῦ μεταλλικοῦ διαλύματος.

Ὁ W. Feitknecht διὰ μακρᾶς σειρᾶς δημοσιευμάτων εἶναι ὁ κυρίως ἐργασθεὶς ἐπὶ τῆς μορφῆς καὶ τῆς συνθέσεως τῶν οὕτω παραγομένων ὑδροξειδίων. Αἱ ἐργασίαι του ἀπέβλεπαν, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, εἰς τὴν μελέτην τῆς συνθέσεως καὶ τῆς κρυσταλλικῆς ὑφῆς διαφόρων βασικῶν ἀλάτων τῶν μετάλλων ἢ μεικτῶν ὑδροξειδίων ἐκ δύο μετάλλων. Ἡ τελευταία αὕτη ἐπιδιώξις ἐπιτυγχάνετο διὰ τῆς χρησιμοποίησεως περισσεΐας τοῦ καυστικοῦ ἀλκάλους μέχρι 5 % ἄνω τοῦ ἰσοδυνάμου διὰ τὴν καταβύθισιν τῶν ὑδροξειδίων καὶ τῶν δύο μετάλλων. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας τὰ ἀκτινογραφήματα ἔδειξαν εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων, ὅτι ἐσχηματίσθησαν μεικτὰ ὑδροξειδία διαφόρου κρυσταλλικῆς ὑφῆς.

Τὸ ἤδη ὅμως τιθέμενον πρόβλημα εἶναι, ἂν τὰ μεικτὰ ταῦτα ὑδροξειδία σχηματίζονται πρωτογενῶς καὶ ταυτοχρόνως ἢ ἐὰν προηγήται ὁ σχηματισμὸς καὶ ἡ πλήρης κατακρήμνισις τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ὀλιγώτερον βασικοῦ μετάλλου καὶ ἀκολουθῇ ἀνεξαρτήτως ἡ κατακρήμνισις τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ περισσότερον βασικοῦ μετάλλου. Τὸ τελευταῖον τοῦτο ὑδροξείδιον εὐρίσκεται ἤδη ἐντὸς τοῦ συστήματος καὶ προκαλεῖ τὸν σχηματισμὸν τῶν μεικτῶν ὑδροξειδίων τοῦ Feitknecht διὰ δευτερογενοῦς τοποχημικῆς ἀντιδράσεως.

Εἰς τὰς περιπτώσεις, ὅπου γίνεται διαδοχικὴ ἢ κατακρήμνισις τῶν ὑδροξειδίων, θὰ ἦτο δυνατὸς καὶ ὁ ποσοτικὸς διαχωρισμὸς των, ἐὰν ἡ προσθήκη τοῦ ἀλκάλους παύσῃ μετὰ τὴν κατακρήμνισιν τοῦ ὀλιγώτερον βασικοῦ ἐκ τῶν δύο μετάλλων, χωρὶς νὰ ἐπιτραπῇ ἡ ἀνύψωσις τοῦ pH τοῦ διαλύματος μέχρις ἐπιπέδου ἐπιτρέποντος τὴν ἀποβολὴν τοῦ βασικωτέρου μετάλλου. Κατ' ἐπέκτασιν εἰς τὰς ἰδίας αὐτὰς περιπτώσεις θὰ ἦτο δυνατὴ ἡ κατακρήμνισις τοῦ πλέον ὀξίνου ὑδροξειδίου διὰ τινος πλέον βασικοῦ ὑδροξειδίου ἐν στερεᾷ καταστάσει, ἐφ' ὅσον δὲν πραγματοποιεῖται ταυτόχροнос ἀποβολὴ μεικτοῦ ὑδροξειδίου.

Ἡ ἔρευνα τῶν φαινομένων τούτων ἐγένετο διὰ τῆς προσεκτικῆς παρακολουθήσεως τοῦ pH τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν πρῶδον τῆς κατακρήμνισεως. Τὰ πει-

ράματά μας εξετάθησαν μᾶλλον κατὰ πλάτος παρὰ κατὰ βάθος. Τὸ διαφέρον μας δηλαδή ἐξεδηλώθη κυρίως εἰς τὴν ἔρευναν ὄλων τῶν συνδυασμῶν τῶν μετάλλων, τῶν ὁποίων ὁ χωρισμὸς καθίσταται δυνατὸς κατὰ τὴν ἐκτεθεισάν μέθοδον, ἀντὶ τῆς διερευνήσεως τῆς μορφῆς καὶ τῆς συνθέσεως τῶν ἀποβαλλομένων ἐνώσεων, ὡς ἡ κυρία κατεύθυνσις τῶν ἐργασιῶν τοῦ Feitknecht.

5. Τὰ συστήματα σιδήρου καὶ ἄλλων μετάλλων.

Ἐκ τῶν σιγνότερον ἀπαντωμένων μετάλλων ὁ τρισθενὴς σίδηρος παρουσιάζει τὴν μικροτέραν βασικότητα κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὑδροξειδίου του καὶ ἐμφανίζεται ὡς τὸ μέταλλον τὸ κατ' ἐξοχὴν δυνάμενον νὰ χωρισθῇ ἀπὸ τὰ ὑδροξείδια τῶν ἄλλων μετάλλων.

Ἡ βιομηχανικὴ σημασία τοῦ φαινομένου τούτου ἔχει ἤδη ἐξαρθῆ εἰς τὴν προηγουμένην ἀνακοίνωσιν ἡμῶν (13). Εἰς βιομηχανίας, ὅπου ἡ λήψις καθαρῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων διαφόρων μετάλλων, ἀπηλλαγμένων σιδήρου, εἶναι ἀπαραίτητος προϋπόθεσις διὰ τὴν παραγωγὴν προϊόντων καλῆς ποιότητος, ἔχει ἤδη ἀρχίσει νὰ ἐφαρμόζεται ὁ ἔλεγχος τοῦ pH κατὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ σιδήρου, καὶ ὁ ἔλεγχος οὗτος θὰ διαδίδεται μελλοντικῶς εἰς ὄλοεν καὶ μεγαλυτέραν κλίμακα. Ἰδιαιτέραν θέσιν μεταξὺ τῶν βιομηχανιῶν τούτων κατέχουν ἡ τῆς παραγωγῆς μετάλλων δι' ἠλεκτρομεταλλουργικῶν μεθόδων, ἡ βιομηχανία παραγωγῆς λιθοποῦ καὶ ἡ βιομηχανία ἐκχυλίσεως χλωριωθέντων ὑπολειμμάτων καύσεως σιδηροπυρίτου.

Τὰ ἄλατα τοῦ σιδήρου, σταθερὰ εἰς ἐπαρκῶς ὄξιν διαλύματα, ὑφίστανται ὑδρόλυσιν σὺν τῇ προόδῳ τοῦ χρόνου ἐξ ὀλιγότερον ὀξίνων διαλυμάτων. Ὁ Atkins, ἐρευνῶν τὰς συνθήκας ἐπιδράσεως ὕδατος ἐπὶ μετάλλων, προσδιορίζει εἰς $\text{pH} = 3,5$ τὸ σημεῖον ἀπὸ τοῦ ὁποίου ἀρχίζει ἡ ὑδρόλυσις τῶν εἰς τὸ ὕδωρ διαλελυμένων ἀλάτων τοῦ σιδήρου καὶ εἰς $\text{pH} = 5,5 - 6,0$ τὴν περιοχὴν, ὅπου αὕτη συμβαίνει εἰς μεγαλυτέραν κλίμακα. Ὁ Britton προσδιώρισεν ὅτι, κατὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου διὰ καυστικῶν ἀλκαλίων, ἡ κροκιδωσις ἀρχίζει εἰς $\text{pH} = 3,0$ καὶ ὅτι εἰς $\text{pH} = 6,6$ κατακρημνίζεται βασικὸν χλωρίδιον τοῦ σιδήρου τῆς μορφῆς $\text{Fe}(\text{OH})_{2,85} \text{Cl}_{0,15}$. Ἐν τούτοις τόσον ἡ ὑπὸ τοῦ Atkins ἀναφερομένη περιοχὴ ἐκ $5,5 - 6,0$, ὅσον καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ Britton διδομένη τιμὴ $6,6$ φαίνονται πολὺ ὑψηλαί, διότι ἐξ ἄλλων βιβλιογραφικῶν πηγῶν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον διεπιστώθη καὶ παρ' ἡμῶν τῶν ἰδίων, προκύπτει ὅτι εἰς $\text{pH} = 4,0$ ἔχει πραγματοποιηθῆ ἤδη ἡ πλήρης καὶ ποσοτικὴ κατακρήμνισις τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου.

Κατὰ τὸν Arden (15) ἡ ὑδρόλυσις τῶν θεικῶν διαλυμάτων τοῦ σιδήρου

γίνεται εις τρία στάδια με σχηματισμὸν τῶν ἐνώσεων $\text{Fe}(\text{OH}) \cdot$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ καὶ μιᾶς ἐνώσεως τῆς ὁποίας ἡ σύνθεσις ποικίλλει ἀναλόγως τῆς ἀραιώσεως. Ἡ ἀρχικῶς σχηματιζομένη ἐνωσις ἔχει πιθανῶς τὸν τύπον $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HSO}_4)_2$, ἐνῶ ὅταν ἡ σχέσις $\text{NaOH}:\text{Fe}$ ὑπερβῇ τὸν λόγον 0,5:1 σχηματίζεται ἡ ἐνωσις $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$. Ἡ κατακρήμνισις συμπληροῦται, ὅταν ὁ λόγος φθάσῃ εἰς 2,5:1 καὶ ἡ περισσεΐα NaOH ὀδηγῆι εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ καθαροῦ ὑδροξειδίου $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Κατὰ τὰς παρ' ἡμῶν γενομένας μετρήσεις ἡ κατακρήμνισις ἐγένετο διὰ K/10 NaOH εἰς διαλύματα περιέχοντα K/10 FeCl_3 ἢ μείγματα τούτου καὶ K/10 διαλυμάτων τῶν ἄλλων μετάλλων. Πρὸς παρεμπόδισιν τῆς ὑδρολύσεως τὸ διάλυμα τοῦ χλωριούχου σιδήρου εἶχεν ἐλαφρῶς ὀξεινισθῆ. Κατὰ τὴν βραδείαν προσθήκην τοῦ καυστικοῦ ἀλκάλειος, τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος μεταβάλλεται βραδύτατα καὶ συνεχῶς ἀπὸ τοῦ κιτρίνου πρὸς τὸ παρτοκαλλιόχρουν καὶ τὸ ἐρυθρὸν, καθιστάμενον τελικῶς βαθέως ἐρυθρὸν. Ἡ μεταβολὴ αὕτη τοῦ χρώματος ὀφείλεται εἰς τὸν προοδευτικὸν σχηματισμὸν κολλοειδοῦς ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου, τὸ ὅποιον εἰς ἀνωτέραν βασικότητα ἀποβάλλεται ὡς ὑπόστημα, κροκιδούμενον λόγῳ τῆς περισσεΐας τῶν ἰόντων ὑδροξυλίου.

Εἰς τὴν προηγουμένην ἀνακοίνωσιν ἡμῶν (13) ἐγένετο ἤδη μνεΐα περὶ τῆς εὐνοϊκῆς ἐπιδράσεως τῶν θεικῶν ἰόντων εἰς τὴν ταχύτεραν κροκίδωσιν τοῦ ὑποστήματος, ὡς ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ βασικοῦ θεικοῦ ἄλατος (βλ. καμπύλας α καὶ γ). Λόγῳ τοῦ γεγονότος τούτου προσετίθετο περισσεΐα θεικοῦ καλίου εἰς ἀπάσας τὰς μετρήσεις, ὅπου ἡ κροκίδωσις τοῦ σιδήρου εἰς χαμηλότερον pH ἠδύνατο νὰ εἶναι ἀποφασιστικῆς σημασίας.

Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας τὸ σημεῖον κροκιδώσεως τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου, ἐκ διαλυμάτων περιεχόντων μόνον σίδηρον, ἔκειτο εἰς $\text{pH} = 2,8 - 2,9$. Ἐφ' ὅσον συνυπάρχουν εἰς τὸ διάλυμα καὶ ἄλλα μέταλλα, σχηματιζομένον οὕτω ζεύγους ἐκ δύο ἢ καὶ περισσοτέρων μετάλλων παρατηρεῖται μικρὰ καθυστέρησις εἰς τὴν κροκίδωσιν τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου πρὸς περιοχὴν περισσότερον βασικὴν καὶ κειμένην περίπου εἰς $\text{pH} = 3,0 - 3,2$. Ἡ καταβίθισις τοῦ σιδήρου συμπληροῦται ὀλοκληρωτικῶς, ὅταν ἡ ἀλκαλικότης τοῦ διαλύματος φθάσῃ εἰς $\text{pH} = 4,0$ περίπου. Ἐφ' ὅσον ἡ ἀλκαλικότης τοῦ διαλύματος ὑπερβῇ τὴν τιμὴν ταύτην, δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς βέβαιον ὅτι τὸ διάλυμα δὲν περιέχει ἄλλον σίδηρον πλὴν τῆς ὑπὸ τῆς διαλυτότητος τοῦ ὑδροξειδίου καθοριζομένης ἐλαχίστης ποσότητος.

Ἐὰν ἐπομένως περιέχωνται εἰς τὸ σιδηροῦχον διάλυμα καὶ ἄλλα μέταλλα καὶ ἡ προσθήκη τοῦ ἀλκάλειος γίνῃ βαθμιαία κατὰ τρόπον, ὥστε τὸ pH τοῦ διαλύματος νὰ ὑπερβῇ κατὰ τι τὴν προηγουμένως μνημονευθεῖσαν ἀνωτάτην ὀρικὴν τιμὴν τοῦ $\text{pH} = 4,0$ διὰ τὸν σίδηρον, καταπίπτει, πλὴν ὀλίγων περιπτώσεων, κα-

θαρόν υδροξειδίου του σιδήρου, ἐνῶ τὰ ἄλλα μέταλλα, ἐφ' ὅσον χαρακτηρίζονται ἀπὸ μεγαλύτεραν βασικότητα, παραμένουν ἐν διαλύσει.

Εἰς ζεύγη σιδήρου — ἀργιλίου ἐκ γλωριούχων διαλυμάτων παρατηρεῖται κατ' ἀρχὰς σχηματισμὸς κολλοειδοῦς διαλύματος υδροξειδίου τοῦ σιδήρου, τὸ ὁποῖον δὲν ἀποχωρίζεται ὡς ὑπόστημα καὶ μετὰ τὴν προσθήκην ὄλου τοῦ ἰσοδύναμου ἀλκάλους διὰ τὴν δέσμευσιν τοῦ σιδήρου. Ὅταν συντελεσθῇ αὕτη τὸ pH ὑφίσταται ἀπότομον πήδημα πρὸς μᾶλλον βασικὴν περιοχὴν, εἰς τὴν ὁποίαν ἄρχεται ὁ σχηματισμὸς τοῦ υδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Καὶ τὰ δύο ταῦτα υδροξειδία παραμένουν ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν μέχρις ὅτου προστεθῇ ὅλη ἡ ἰσοδύναμος ποσότης ἀλκάλους διὰ τὸν πλήρη σχηματισμὸν καὶ τοῦ υδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Ὅταν ἀκολούθως δημιουργηθῇ περισσεῖα ἀλκάλους γίνεται ἡ ταυτόχρονος κροκιδώσις καὶ τῶν δύο υδροξειδίων καὶ ὁ ἀποχωρισμὸς ἐκ τοῦ διαλύματος μείγματος αὐτῶν.

Εἰς ζεύγη σιδήρου — ἀργιλίου, παρουσία θεικῶν ἰόντων, σχηματίζεται κατ' ἀρχὰς καὶ πάλιν μόνον κολλοειδὲς διάλυμα υδροξειδίου τοῦ σιδήρου, τὸ ὁποῖον βαθμιαίως προσλαμβάνει ζελατινώδη μορφήν καὶ τελικῶς κροκιδούται, προτοῦ εἰσαχθῇ εἰς τὸ σύστημα ὅλη ἡ ἰσοδύναμος ποσότης ἀλκάλους, ἡ ἀπαιτουμένη διὰ τὴν πλήρη δέσμευσιν τοῦ σιδήρου (διαφορὰ ἀπὸ τὰ γλωριούχα). Τὸ κροκιδούμενον ὑπόστημα εἶναι ἐλεύθερον προσμείξεων ἀργιλίου. Συνεχιζομένης τῆς προσθήκης τοῦ ἀλκάλους ἐξακολουθεῖ νὰ καταπίπτῃ καθαρὸν υδροξειδίου σιδήρου εἰς ποσότητα ὑπερβαίνουσαν τὰ 90% τοῦ συνολικῶς περιεχομένου σιδήρου. Ἐφ' ὅσον συνεχίζεται ἡ προσθήκη τοῦ ἀλκάλους πραγματοποιεῖται πλέον ταυτόχρονος κατακρήμνισις μείγματος ἐξ υδροξειδίων σιδήρου καὶ ἀργιλίου, μέχρις ὅτου καταπέση τὸ σύνολον τοῦ σιδήρου. Τὸ ἀπομένον διάλυμα περιέχει μόνον τὸ ἀργίλιον καὶ εἰς ποσότητα ὑπερβαίνουσαν τὰ 90% τῆς ἀρχικῶς ὑπαρχούσης. Διὰ διαδοχικῶν διηθήσεων εἶναι δυνατὸν νὰ χωρισθοῦν τὰ δύο ταῦτα μέταλλα, ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς καθαρὸν υδροξειδίου σιδήρου καὶ καθαρὸν υδροξειδίου ἀργιλίου κατὰ ποσότητας ὑπερβαίνουσας τὰ 90% τῶν περιεχομένων ἀρχικῶς μετάλλων, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς εἰς μείγμα τῶν δύο υδροξειδίων ἐκ μικροῦ μόνον μέρους αὐτῶν.

Τὸ σχ. 4 παρέχει τὰς καμπύλας κατακρημνίσεως τοῦ ζεύγους σιδήρου — ἀργιλίου ἐκ γλωριούχου διαλύματος (καμπύλη α καὶ παρουσία θεικῶν καμπύλη β). Αἱ δύο σαφεῖς ὀριζοντιώσεις τῆς καμπύλης α δεικνύουν ὅτι ἕκαστον ἐκ τῶν δύο υδροξειδίων κατακρημνίζεται κεχωρισμένως εἰς διαφορετικὴν περιοχὴν τοῦ pH. Ἐν τούτοις ἢ εἰς ὑψηλὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν ταυτόχρονος κροκιδώσις καὶ τῶν δύο υδροξειδίων ἐμποδίζει τὸν χωρισμὸν τῶν ἐκ γλωριούχου διαλύματος. Κατὰ τὴν κατακρήμνισιν παρουσία θεικῶν (καμπύλη β) τὸ πήδημα τοῦ pH εἶναι ὀλιγώτερον ἀπότομον καὶ ὡς ἐκ τούτου παρὰ τὴν καλὴν κεχωρισμένην κροκιδώσιν τῶν

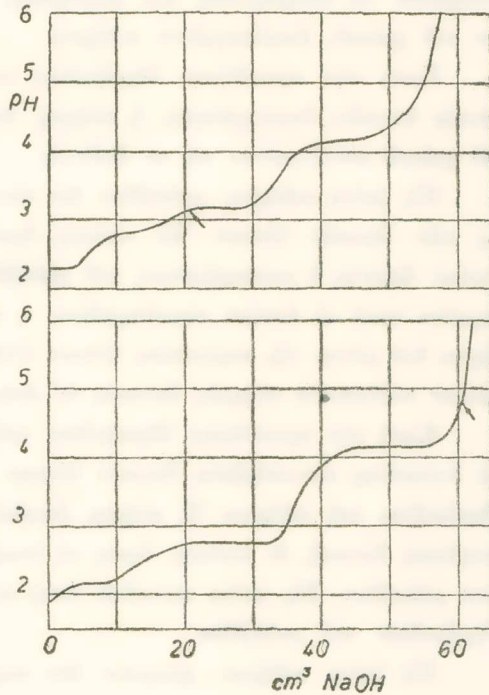
υποστημάτων, δὲν ἐπιτυγχάνεται ὁ πλήρης διαχωρισμὸς τῶν δύο ὑδροξειδίων. Αἱ σχηματιζόμεναι βαθμίδες κατὰ τὴν κατακρήμνισιν τοῦ σιδήρου μαρτυροῦν τὸν σχηματισμὸν τῶν διαφόρων βασικῶν ἀλάτων αὐτοῦ.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἐπιτυγχάνεται ἡ κατακρήμνισις τοῦ σιδήρου ἐκ διαλυμάτων περιεχόντων θεικὸν ἀνιὸν διὰ τῆς εἰσαγωγῆς στερεοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου ὑπὸ ἔντονον ἀνάδευσιν. Τὸ ἐν ἀρχῇ λαμβανόμενον ὑπόστημα εἶναι καθαρὸν ὑδροξείδιον τοῦ σιδήρου, παραγόμενον διὰ τοποχημικῆς ἀντικαταστάσεως ὑπὸ τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Ἐφ' ὅσον συνεχίζεται ἡ προσθήκη τοῦ τελευταίου παρατηρεῖται ἀνύψωσις τοῦ pH τοῦ διαλύματος, ἡ ὁποία φθάνει βαθμιαίως μέχρι τοῦ σημείου ἰσορροπίας μεταξὺ διαλύματος καὶ ὑδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Ἡ μικρὰ διαφορὰ βασικότητος μεταξὺ τῶν δύο μετάλλων δὲν ἐπιτρέπει τὴν λήψιν μέχρι τέλους καθαρῶ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου καὶ ἡ τελευταία βαθμὶς τούτου περιέχει μικρὰ ποσὰ ἀργιλίου, παραμένοντα ἐν περισσεΐα, χωρὶς νὰ μεταστῶν εἰς τὸ διάλυμα.

Τὴν κατακρήμνισιν τῶν ζευγῶν σιδήρου - χαλκοῦ ἐκ χλωριούχων καὶ νιτρικῶν διαλυμάτων ἐμελέτησεν ἐσχάτως παρ' ἡμῖν καὶ ὁ Σ. Χατζηπανιλῆς (16), ὁ ὁποῖος ἔλαβε καμπύλας κατακρήμνισεως συναρτήσεως διαφόρων παραγόντων πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς παραγωγῆς μεικτῶν ὑδροξειδίων.

Εἰς ζεύγη σιδήρου - χαλκοῦ, ἐκ χλωριούχων διαλυμάτων, παρατηρεῖται τελείως ἀνάλογον φαινόμενον, ὡς συμβαίνει καὶ εἰς τὰ ζεύγη σιδήρου - ἀργιλίου. Οὐδεμία κροκίδωσις γίνεται καὶ ἐπομένως οὐδεὶς διαχωρισμὸς αὐτῶν εἶναι δυνατός, ἐφ' ὅσον ἡ προστιθεμένη ποσότης ἀλκάλειος δὲν εἶναι ἀνωτέρα τοῦ ἀπαιτουμένου ἰσοδυνάμου ποσοῦ διὰ τὴν κατακρήμνισιν ἀμφοτέρων τῶν μετάλλων. Περισσεΐα ἀλκάλειος κατακρημνίζει ταυτοχρόνως ἀμφότερα τὰ ὑδροξείδια.

Παρουσία ὅμως θεικῶν ἰόντων, τὸ ζεῦγος σιδήρου - χαλκοῦ εἶναι δυνατὸν



Σχ. 4.

νά διαχωρισθῆ πλήρως καὶ ποσοτικῶς. Ὅπως ἐμνημονεύθη καὶ προηγουμένως σχηματίζεται κατὰ τὴν βραδείαν προσθήκην ἀλκάλεος ἀρχικῶς κολλοειδῆς διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου, μεταβαλλόμενον ταχέως εἰς πήκτωμα καὶ κροκιδούμενον, ὅταν προστεθῆ περίπου τὸ ἥμισυ τῆς ἰσοδυνάμου ποσότητος ἀλκάλεος διὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ σιδήρου. Συνεχιζομένης τῆς προσθήκης τοῦ ἀλκάλεος μέχρι περιόπου $\text{pH} = 4,50$ ἀποβάλλεται τὸ σύνολον τοῦ σιδήρου ὡς καθαρὸν ὑδροξειδίου, δυνάμενον νὰ ἀποχωρισθῆ διὰ διηθήσεως. Εἰς τὸ διάλυμα παραμένει τὸ σύνολον τοῦ χαλκοῦ, ἀπηλλαγμένον σιδήρου.

Κατὰ τὴν προσθήκην ὑδροξειδίου τοῦ χαλκοῦ εἰς διαλύματα σιδήρου παρουσίᾳ θεικῶν, ἐπιτυγχάνεται ἡ πλήρης ἀποβολὴ τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου, τοῦ χαλκοῦ μεταγομένον εἰς τὸ διάλυμα.

Εἰς ζεύγη σιδήρου - μολύβδου δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ βοηθητικὴ χρησιμοποίησις τῶν θεικῶν ἰόντων. Ἐν τούτοις ὅμως, λόγῳ τοῦ ὅτι τὸ σημεῖον ἀπὸ τοῦ ὁποῦ ἀρχεται ἡ κατακρήμνισις τοῦ μολύβδου εἶναι σημαντικῶς ὑψηλότερον τοῦ σημείου κατὰ τὸ ὁποῖον συμπληροῦνται ἡ καταβύθισις καὶ ἡ κροκιδώσις τοῦ σιδήρου διὰ μόνης τῆς περισεύσεως ἰόντων OH' , ὁ διαχωρισμὸς τῶν δύο τούτων μετὰλλων καθίσταται εὐχερῶς δυνατὸς δι' ἐνδιαμέσου διηθήσεως.

Κατὰ τὴν προσθήκην ὑδροξειδίου τοῦ μολύβδου εἰς διαλύματα σιδήρου, ἡ μὴ δυνατότης συνυπάρξεως θεικῶν ἰόντων ἐμποδίζει τὴν ταχείαν κροκιδώσιν τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου. Ἡ πλήρης ἀποβολὴ τοῦ σιδήρου καθίσταται μὲν τοιούτοτρόπως δυνατὴ, ἐν τούτοις ὅμως τὰ λαμβανόμενα ὑποστήματα περιέχουν πάντοτε μολύβδον. Εἰς τοῦτο συντείνει ἴσως καὶ ὁ δυσμενῆς βαθμὸς διασπορᾶς τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ μολύβδου.

Εἰς ζεύγη σιδήρου - χρωμίου δὲν παρουσιάζεται δυνατὸς ὁ ἱκανοποιητικὸς διαχωρισμὸς αὐτῶν. Διὰ τῆς προσθήκης ἀλκάλεος εἴτε εἰς χλωριούχα διαλύματα τῶν δύο μετάλλων περιέχοντα καὶ θεικὰ, εἴτε εἰς διαλύματα στυπτηρίας χρωμίου καὶ χλωριούχου σιδήρου, σχηματίζεται κατ' ἀρχὰς κολλοειδῆς διάλυμα ὑδροξειδίων, εἰς τὸ ὁποῖον πιθανώτατα περιέχονται τὰ ὑδροξείδια ἀμφοτέρων τῶν μετάλλων. Τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος τούτου εἶναι πολὺ βαθύτερον καὶ σκοτεινότερον ἀπὸ ὅτι τῶν ἀντιστοιχῶν διαλυμάτων καθαροῦ σιδήρου ἢ σιδήρου καὶ ἄλλων μετάλλων. Ἡ κροκιδώσις ἐπιτελεῖται μετὰ προσθήκην μεγαλυτέρας ποσότητος ἀλκάλεος, ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ προηγουμένως μνημονευθέντα ζεύγη μετάλλων καὶ εἰς σχετικῶς ὑψηλοτέραν περιοχὴν τοῦ pH . Τὸ ἀποβαλλόμενον ὑπόστημα δὲν συνίσταται ἀπὸ καθαρὸν ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου, ἀλλὰ ἀπὸ μείγμα τούτου μετὰ ὑδροξειδίου τοῦ χρωμίου, ὅπου ὅμως ὑπερτερεῖ ὁ σίδηρος. Ἡ ἀκριβὴς σύστασις τοῦ ὑποστήματος, ἂν δηλαδὴ τοῦτο ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀπλοῦν μείγμα τῶν δύο ὑδροξειδίων ἢ ἐκ

μεικτοῦ ὑδροξειδίου ἢ ἄλλης ἐνώσεως τῶν δύο μετάλλων δὲν ἠρευνήθη ἀκόμη.

Συνεχιζομένης τῆς προσθήκης ἀλκάλους ἐξακολουθεῖ ἡ κατακρήμνις τῶν δύο ὑδροξειδίων μὲ διαρκῶς ἐλαττουμένην τὴν ἀναλογίαν τοῦ σιδήρου καὶ αὐξοῦσαν τὴν ἀναλογίαν τοῦ χρωμίου. Ἡ κατακρήμνις τοῦ σιδήρου συμπληροῦται μὲ κατανάλωσιν ἀλκάλους κατὰ περίπου 50% μεγαλυτέραν ἀπὸ τὴν ἀντιστοιχοῦσαν ἰσοδύναμον ποσότητα διὰ τὸν ὑπάρχοντα σίδηρον. Τὸ pH τοῦ διαλύματος, κατὰ τὸ ὅποιον συμπληροῦται ἡ κατακρήμνις τοῦ σιδήρου φθάνει περίπου τὴν τιμὴν 5,40, ἥτοι εὐρίσκεται σχεδὸν κατὰ μίαν μονάδα ὑψηλότερον ἀπὸ τὴν περιοχὴν, ὅπου ἐπιτυγχάνεται ὁ καλὸς χωρισμὸς τοῦ σιδήρου καὶ τῶν ἄλλων μετάλλων. Τὸ ἀπομένον διάλυμα περιέχει τὸ ὑπόλοιπον χρώμιον, ἀπηλλαγμένον σιδήρου.

Κατὰ τὴν προσθήκην ὑδροξειδίου τοῦ χρωμίου εἰς διαλύματα σιδήρου παρᾶγεται ἀνάλογον φαινόμενον, τὸ ὅποιον μαρτυρεῖ περὶ τοῦ σχηματισμοῦ μεικτοῦ ὑποστίματος ἐκ τῶν δύο μετάλλων. Ἐνῶ δηλαδὴ δὲν παρατηρεῖται ἀντικατάστασις καὶ τὸ χρώμιον δὲν μεθίσταται εἰς τὸ διάλυμα, ἀλλὰ παραμένει μέχρι τέλους εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν, ἀποβάλλεται βαθμιαίως καὶ ὅλος ὁ σίδηρος, τοῦ διαλύματος παραμένοντος τελικῶς ἀπηλλαγμένου ἀπὸ σίδηρον καὶ χρώμιον. Τὸ pH τοῦ διαλύματος ἀνυψοῦται βαθμιαίως μέχρι τῆς τιμῆς τοῦ 5,2 — 5,3, κατὰ τὴν ὁποίαν εὐρέθη ἤδη ἡ πλήρης ἀποβολὴ τοῦ σιδήρου διὰ τῆς προσθήκης ἀλκάλους.

Ἐκ μειγμάτων σιδήρου - ψευδαργύρου ὁ Feitknecht (17) παρεσκεύασε διπλοῦν ὑπόστημα, ὅπου ὁ μὲν ψευδάργυρος περιείχετο ὑπὸ μορφὴν ὀξειδίου, ὁ δὲ σίδηρος ὡς ὑδροξειδίου. Ἐν τούτοις ὁ χωρισμὸς τῶν δύο μετάλλων κατὰ τὴν παρ' ἡμῶν περιγραφεῖσαν μέθοδον ἐπιτυγχάνεται πλήρως. Ὅμοιως πραγματοποιεῖται ἡ ποσοτικὴ κατακρήμνις τοῦ σιδήρου δι' ὀξειδίου ἢ ὑδροξειδίου τοῦ ψευδαργύρου.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἐπιτυγχάνεται ὁ διαχωρισμὸς εἰς ζεύγη σιδήρου - ὑδραργύρου, ὡς καὶ ἡ κατακρήμνις τοῦ σιδήρου τῆ βροθεῖα ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου.

Ἐκ μειγμάτων σιδήρου-καδμίου καὶ σιδήρου-μαγγανίου ὁ Feitknecht (17) παρεσκεύασε διπλᾶ ὑδροξείδια τῆς μορφῆς $4Cd.1Fe$ ἢ $4Mn.1Fe$, τῶν ὁποίων ἡ κρυσταλλικὴ ὑφή εἶναι ἐλαφρῶς διάφορος τῶν κατωτέρω μνημονευομένων. Ἐκ μειγμάτων σιδήρου-μαγνησίου, καὶ σιδήρου-κοβαλτίου παρήχθησαν παρὰ τοῦ ἰδίου μεικτὰ ὑδροξείδια τῆς αὐτῆς ἀναλογίας συνθέσεως, ἀλλὰ ἡ κρυσταλλικὴ ὑφή των ἀπετελεῖτο ἀπὸ τὸ κανονικὸν πλέγμα ἐξ ἐναλλασσομένων δικτυωτῶν στιβάδων τῶν δύο ὑδροξειδίων. Τέλος ἐκ μειγμάτων σιδήρου-ἄσβεστιοῦ παρήχθη διπλοῦν ὑδροξείδιον τῆς μορφῆς $2Ca.1Fe$.

Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις τῶν ἀνωτέρω ζευγῶν, ὡς καὶ εἰς τὴν περιπτῶσιν

τοῦ ζεύγους σιδήρου-νικελίου ἐπετεύχθη παρ' ἡμῶν πάντοτε καλὴ καὶ πλήρης κροκίδωσις τοῦ σιδήρου, παρέχοντος καθαρὸν ὕδροξειδιον, ἐνῶ τὸ δεύτερον μέταλλον παραμένει ἐν τελείως καθαρᾷ καταστάσει εἰς τὸ διάλυμα, ὅταν ἡ κατακρήμνισις γίνεται διὰ καυστικοῦ ἀλκάλους. Ἡ κατακρήμνισις τοῦ σιδήρου διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ ἐτέρου μετάλλου ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης πλήρως εἰς ὅλας τὰς ἀνωτέρω περιπτώσεις, πλὴν τοῦ μαγγανίου. Ἡ ὕπαρξις θεικῶν εἶναι ἀνευ ἐνδιαφέροντος, διότι ἡ κροκίδωσις γίνεται διὰ μόνης τῆς περισσεΐας τοῦ ἀλκάλους εἰς πολὺ χαμηλὸν ἐπίπεδον ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν περιοχὴν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ὕδροξειδίων τῶν ἄλλων μετάλλων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

13. *A. Δεληγιάνης καὶ E. Πιέρογλου*, Κατακρήμνισις καὶ διαχωρισμὸς ὕδροξειδίων συναρτήσει τοῦ pH. - I. Ἡ σειρὰ βασικότητος τῶν μετάλλων. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, τόμ. 27 (1952) σ. 427 — 436.
14. *W. Feitknecht*, Kolloid-Zschr. **92**, 257, 1940 καὶ **93**, 66, 1940.
15. *T. V. Arden*, Journ. Chem. Soc. London, **1951**. 350.
16. *Σ. Χατζηπανυλῆς*, Διατριβὴ ἐπὶ διπλώματι εἰς τὸ Ε. Μ. Πολυτεχνεῖον, 1951.
17. *W. Feitknecht*, Helv. Chim. Acta, **25**, 555, 1942.