

θ_0 και *επανερχομένη* εις ταύτην. Κατά την κίνησιν αὐτήν λαμβάνει μίαν φορὰν θέσιν παράλληλον πρὸς τὴν *εφαπτομένην* τῆς ἄλλης καμπύλης τῶν σημείων θραύσεως εἰς τὸ \bar{P}_0 . Ἔστω e_0 ἡ τιμὴ τοῦ τ εἰς τὴν ὁποίαν ἀντιστοιχεῖ τοῦτο και E_0 τὸ ἀντίστοιχον εἰς τὴν τιμὴν ταύτην σημεῖον τοῦ τόξου $P_1 P_0$. Ὅταν τὸ σημεῖον Q κινῆται ἐπὶ τοῦ τόξου $P'_0 P_0$ ἀπὸ τοῦ σημείου P'_0 πρὸς τὸ E_0 , ἡ *εφαπτομένη* τῆς πρώτης γραμμῆς τῶν σημείων θραύσεως στρέφεται και τὸ \bar{Q} συζυγὲς ἔστιακὸν σημεῖον τοῦ Q κινεῖται ἐπὶ τοῦ τόξου $\bar{P}_0 P_2$ συνεχῶς και διαγράφει τὸ τόξον $\bar{E}_0 \bar{P}'_0$. Ὅταν τὸ πρώτον κινήτὸν διαγράφη τὸ τόξον $E_0 P_0$ τὸ συζυγὲς ἔστιακὸν τούτου γράφει τὸ τόξον $\bar{P}_0 \bar{E}_0$, ἀντιστοιχεῖ δηλαδὴ **ἄλμα** διὰ τὸ δεύτερον κινήτὸν εἰς τὸ σημεῖον \bar{P}'_0 , ἐνῶ τὸ σημεῖον \bar{E}_0 ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν τιμὴν $\bar{\tau} = \bar{e}_0$, διὰ τὴν ὁποίαν ἡ *εφαπτομένη* τῆς δευτέρας καμπύλης τῶν σημείων θραύσεως εἰς τὸ P_0 λαμβάνει θέσιν κατὰ τὴν *στροφὴν* αὐτῆς ἐν τῷ $x y$ και περὶ τὸ σημεῖο \bar{P}_0 παράλληλον πρὸς τὴν *εφαπτομένην* εἰς τὸ P_0 τῆς πρώτης καμπύλης τῶν σημείων θραύσεως. Ἀνάλογα παρατηροῦμεν και 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. Ὅτῳ τὰ σημεῖα θραύσεως P_0 και \bar{P}_0 και τὰ P'_0 , \bar{P}'_0 εἶναι και σημεῖα ἄλματος τῆς κινήσεως, ἣτις ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν *συνεχῆ κίνησιν* τοῦ Q ἀπὸ τοῦ P'_0 μέχρι τοῦ P_0 (διὰ τὰ \bar{P}_0 και \bar{P}'_0) και τὴν τοῦ \bar{Q} ἀπὸ τοῦ \bar{P}'_0 μέχρι τοῦ \bar{P}_0 (διὰ τὰ P'_0 και P_0)».

ΕΠΙ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ «ΝΟΜΟΥ ΑΡΑΙΩΣΕΩΣ», ΤΟΥ OSTWALD

ΔΙ' ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΙΝΑ ΟΞΕΑ

ΕΙΣ ΜΙΓΜΑΤΑ ΥΔΑΤΟΣ ΚΑΙ ΑΙΘΥΛΙΚΟΥ ΠΝΕΥΜΑΤΟΣ

ΥΠΟ Δ. ΤΣΑΜΑΔΟΥ

(ὑποβληθεῖσα ὑπὸ τοῦ κ. Βουρνάζου)

Ἐπὶ τοῦ ζητήματος τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ «νόμου ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων ἀσθενῶν ἠλεκτρολύτων ἰδίᾳ δὲ ὀργανικῶν ὀξέων ἐν μίγμασιν ὕδατος και αἰθυλικοῦ πνεύματος, ἡσχολήθησαν διάφοροι κατὰ καιροῦς ἐρευνηταί, καταλήξαντες εἰς συμπεράσματα ἀντιφατικά.

Ἡ διαφωνία αὕτη ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ὁ βαθμὸς ἰονισμοῦ α τῶν ὀργανικῶν ὀξέων εἰς οἶνοπνευματικά διαλύματα δὲν ἔχει εἰσέτι προσδιορισθῆ μετὰ πάσης ἀκριβείας.

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

ένδειξεις τοῦ βαθμοῦ ἰονισμοῦ εἶνε, ἀναμφιβόλως, διὰ τὴν ἡμετέραν περίπτωσιν ἢ μέθοδος τῶν ἠλεκτρικῶν ἀγωγιμοτήτων.

Ὡς γνωστὸν ὁ βαθμὸς ἰονισμοῦ α ἰσοῦται τῷ πηλίκῳ τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος μ (δι' ἀραιώσιν ἀπὸ 32 ἕως 1024 λίτρων) διὰ τῆς ὀριακῆς ἀγωγιμότητος μ_{∞} (διὰ μεγίστην ἀραιώσιν) ὁπότε τὸ ἐν διαλύσει μόριον θεωρεῖται ὡς πλήρως ἰονισθὲν

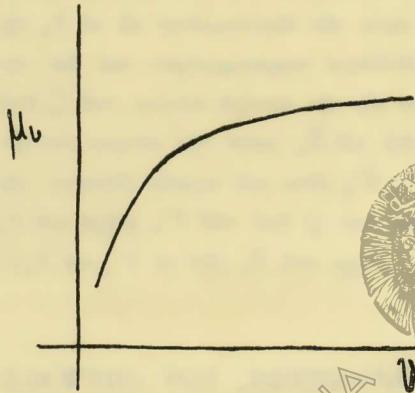
$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}} \quad (\text{Arrhenius})$$

Καὶ ἡ μὲν μοριακὴ ἀγωγιμότης μ καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν ἀσθενῶν ἠλεκτρολύτων εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθῇ μετὰ πάσης ἀκριβείας. Ὁ ἄμεσος ὅμως προσδιορισμὸς τῆς ὀριακῆς ἀγωγιμότητος μ_{∞} εἶναι ἀδύνατος διότι ὁ ὑπολογισμὸς 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 ὁ μὲν WAKEMANN¹ ὑπελόγισε τὴν ὀριακὴν ἀγωγιμότητα μ_{∞} ἐκ τῶν «ἀριθμῶν μεταφορᾶς» τῶν ἰόντων K' καὶ F' εἰς διαλύματα KI ἐν αἰθυλικῷ πνεύματι γνωστῶν ἐκ τῶν ἐρευνητῶν τοῦ LENZ. Ἐρ-



γασθεις εἰς μίγματα ὕδατος καὶ αἰθυλικοῦ πνεύματος περιεκτικότητος ἀπὸ 10% μέχρι 50%, ἀπεφάνθη ὅτι ὁ «νόμος ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD δὲν εἶναι ἐφαρμόσιμος μετὰ πάσης ἀκριβείας. Οὕτω ἡ σταθερὰ ἰονισμοῦ K διὰ τὸ βρωμιοξικόν δξὺ ἐλαττοῦται κατὰ 23% δι' ἀραιώσιν ἀπὸ 32 ἕως 1024 λίτρων. Ἡ κολοσσιαία αὕτη διαφορὰ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς K τοῦ WAKEMANN ὀφείλεται εἰς πειραματικὰ σφάλματα ἰδίως ὅμως εἰς τὴν ἀυθαίρετον κάπως ἐκλογὴν τῶν ὀριακῶν ἀγωγιμοτήτων μ_{∞} διὰ τὰ ὑπ' αὐτοῦ μελετηθέντα ἠλεκτρόλυτα.

Ὁ GODLEWSKI² θελήσας νὰ ἐπιβεβαιώσῃ τὰ ἐξαγόμενα τοῦ WAKEMANN εὔρε τὸν ἀντίον ὅτι ὁ «νόμος ἀραιώσεως» εἶναι ἐφαρμόσιμος διὰ πᾶσαν ἀραιώσιν καὶ διὰ πᾶσαν εἰς οἰνόπνευμα περιεκτικότητα τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Τὸν βαθμὸν ἰονισμοῦ α ὑπελόγισεν διὰ τοῦ τύπου $\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$. Ἀλλὰ καὶ τούτου αἱ ὀριακαὶ ἀγωγιμότητες ἐκρίθησαν μικρότεραι τῶν πραγματικῶν.

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

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

Ὁ GOLDSCHMIDT¹ ἐπαναλαμβάνει τὰ αὐτὰ πειράματα μεταχειρισθεὶς ὡς διαλυτικὸν μέσον τὸ ἀπόλυτον οἰνόπνευμα καὶ εὐρίσκει ὅτι ὁ νόμος εἶναι ἀνεφάρμοστος.

Ὁ GOLDSCHMIDT ὑπολογίζει τὰς ὀριακὰς ἀγωγιμότητας ὡς ἀκολούθως: Λαμβάνει τὴν ὀριακὴν ἀγωγιμότητα ἰσχυροῦ τινὸς ὀξέος καὶ τοῦ ἀντιστοίχου ἄλατος τοῦ Na, τὴν διαφορὰν δὲ αὐτῶν (HX—NaX) θεωρεῖ ὡς τὴν διαφορὰν Δ μεταξὺ τῶν ταχυτήτων τῶν H⁺ καὶ Na⁺. Οὕτω ἡ ζητούμενη ὀριακὴ ἀγωγιμότης ἀσθενοῦς τινος ὀξέος HY ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ὀριακῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἀντιστοίχου ἄλατος Na σὺν τῇ διαφορᾷ τῶν ταχυτήτων H⁺ καὶ Na ἦτοι:

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

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω παρατηροῦμεν ὅτι οἱ ἐν λόγῳ ἐρευνῆται δὲν ἠκολούθησαν ἀκριβῶς τὴν αὐτὴν πάντοτε μέθοδον διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς μ_{∞} .

Ὡς γνωστὸν ὁ «νόμος ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD ἐφαρμόζεται διὰ τὴν περίπτωσιν ἀσθενῶν ἠλεκτρολύτων εἰς ὕδαρῃ διαλύματα ἢ δὲ σταθερὰ ἰονισμοῦ ἐκφράζεται διὰ τοῦ τύπου:

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

(ἐνθα α = βαθμὸς ἰονισμοῦ καὶ ν = ὄγκος ὕδατος περιέχων ἓν γραμμομόριον ἐν διαλύσει).

Ἰνα ἀποφανθῇ τις λοιπὸν μετὰ σχετικῆς πάντοτε πεποιθήσεως ὅτι ὁ νόμος οὗτος εἶναι ἐπίσης ἐφαρμόσιμος καὶ εἰς ἣν περίπτωσιν ἀντὶ ὕδατος τὸ διαλυτικὸν μέσον εἶναι αἰθυλικὸν πνεῦμα ἢ μίγματα αὐτοῦ μεθ' ὕδατος θὰ ἔπρεπε νὰ ἀκολουθήσῃ τὰς αὐτὰς μεθόδους ὡς μεταχειριζόμεθα καὶ εἰς τὰ ὕδαρῃ διαλύματα.

Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ γνωρίζομεν ὅτι ἡ ὀριακὴ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολύτου τινὸς ἰσοῦται πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν ταχυτήτων ὀδείας (Wanderungsgeschwindigkeit, vitesse de migration) τῶν ἰόντων τοῦ μορίου.

Ἡ ταχύτης ὀδείας ὑπολογίζεται ἐκ τοῦ «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» τῶν ἰόντων, εἶναι δὲ αὕτη τὸ γινόμενον τοῦ ἀριθμοῦ τούτου ἐπὶ τὴν ὀριακὴν ἀγωγιμότητα τοῦ ἠλεκτρολύτου.

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

(ἐνθα T = ἡ ζητούμενη ταχύτης ὀδείας τοῦ ἰόντος καὶ σ = ὁ «ἀριθμὸς μεταφορᾶς» αὐτοῦ).

Εἰς προγενεστέραν ἡμῶν ἐργασίαν² ἠσχολήθημεν ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου προσδιορίσαντες τὴν σταθερὰν ἰονισμοῦ K ὀργανικῶν τινῶν ὀξέων εἰς διαλύματα μιγμάτων ὕδατος καὶ αἰθυλικοῦ πνεύματος. Πρὸς τοῦτο ἀνεχωρήσαμεν ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς πυκνότητος τῶν ὑδρογονοϊόντων [H⁺] διὰ δύο διαφόρων μεθόδων:

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

² Helv. Chimica Acta. 7. 852 (1924).

α') τῆς μεταστροφῆς τοῦ σακχάρου

β') τῆς καταλυτικῆς μεθόδου τοῦ διαζωτοξικοῦ αἰθυλεστέρος, χρησιμοποιήσαντες διὰ τὸν ὑπολογισμόν τῆς σταθερᾶς ἰονισμοῦ K τὸν γνωστὸν τύπον:

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

Κατὰ τὴν ἔρευναν ταύτην ἀπεδείξαμεν ὅτι ἡ σταθερὰ K ἐλαττοῦται ἐφ' ὅσον ἡ εἰς αἰθυλικὸν πνεῦμα τοῦ διαλυτικοῦ μέσου αὐξάνει. Ἐν τούτοις ὅμως τὸ ζήτημα τῆς ἐφαρμογῆς ἢ μὴ τοῦ «νόμου ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD διὰ τὰ ἀσθενῆ ἠλεκτρόλυτα ἰδίᾳ δὲ διὰ τὰ ὀργανικὰ ὀξέα εἰς διαλύματα μιγμάτων ὕδατος καὶ αἰθυλικοῦ πνεύματος παρέμεινεν ἔκτοτε ἀκαθόριστον. Ἐκρίναμεν ὅθεν ἐνδιαφέρον νὰ ἐπαναλάβωμεν τὰς ἐρεῦνας ἡμῶν περιορίζοντες οὐχ ἤττον ταύτας εἰς τὰ ἐξῆς ὀργανικὰ ὀξέα:

Μυρμηκικόν, ὀξικόν, τρυγικόν καὶ ἰτεϋλικόν, ἐν διαλύσει εἰς μίγματα H_2O καὶ CH_3CH_2OH περιεκτικότητος 10% καὶ 20% κατ' ὄγκον.

Ὡς μέθοδον ἐργασίας ἐκρίναμεν ἐπάναγκες νὰ ἀκολουθήσωμεν τὴν αὐτὴν ἢν καὶ διὰ τὰ ἀσθενῆ ἠλεκτρόλυτα εἰς ὕδαρῆ διαλύματα ἦτοι:

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

β'. Τὸν ὑπολογισμόν τῆς ταχύτητος ὀδεῖας τῶν ἰόντων ἐκ τῆς ὀριακῆς ἀγωγιμότητος $\mu\sigma$ ἰσχυρῶν ἠλεκτρολύτων (HCl καὶ $NaCl$) καὶ τοῦ «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» τῶν ἰόντων.

γ'. Τὸν προσδιορισμὸν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος $\mu\upsilon$ τῶν ὡς ἄνω ὀξέων καὶ τῶν ἀντιστοίχων ἀλάτων Na διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἠλεκτρικῶν ἀγωγιμοτήτων.

Πάντες οἱ ἄνωτέρω προσδιορισμοὶ ἐγένοντο ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν τῶν $25^\circ C$.

α. Προσδιορισμὸς τῶν «ἀριθμῶν μεταφορᾶς» τῶν ἰόντων H καὶ Na εἰς HCl καὶ $NaCl$ (HITTORF). — Ὁ προσδιορισμὸς «ἀριθμῶν μεταφορᾶς τῶν ἰόντων ἐγένετο ὡς ἀκολούθως: Ὡς ἠλεκτρολυτικὸν δοχεῖον μετεχειρίσθημεν τέσσαρας ὕαλινους σωλήνας ὕοειδεῖς τοποθετηθέντας κατὰ σειρὰν καὶ συνδεθέντας ἐκ τοῦ ἄνω μέρους ἀνὰ δύο διὰ ὕαλινου σωλήνος σχήματος κεφαλαίου ὕψιλον ἀνεστραμμένου (Λ).

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἀποφεύγεται πᾶσα ἀνάμιξις τῶν ὑγρῶν τῆς τε ἀνόδου καὶ καθόδου μετὰ τοῦ ἐνδιαμέσου στρώματος τὸ ὅποιον οὕτω παραμένει ἀμετάβλητον. Ὡς ἄνοδος ἐχρησιμοποιήθη ἠλεκτρόδιον ἐκ Cd , ὡς κάθοδος ἠλεκτρόδιον ἐξ Ag , ὡς βολτάμετρον δὲ σύνθητες τοιοῦτον ὀγκομετρικὸν μετὰ ἠλεκτρόδια ἐξ Ag τοῦ τύπου KISTIACOWSKY. Ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος ἦτο περίπου 15 millamp. ἡ δὲ διάρκεια τοῦ πειράματος ἐποίκιλεν μετὰξὺ μιᾶς καὶ τριῶν ὥρων. Μετὰ τὴν διακοπὴν τοῦ ρεύματος ἐλαμβάνετο ὠρισμένη ποσότης ἐκ τοῦ ἀνοδικοῦ ὑγροῦ καὶ ἐτελεῖτο ὁ προσδιορισμὸς τῶν Cl' κατὰ τὴν συνήθη ὀγκομετρικὴν μέθοδον τοῦ VOLHARD. Ἐπίσης διὰ

τῆς αὐτῆς μεθόδου ἐτελείτο καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῶν Ag⁺ ἐν τῷ βολταμέτρῳ πρὸς καθορισμὸν τῆς κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν διελθούσης ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ.

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

Ἀνάλυσις τοῦ ἀνοδικοῦ ὑγροῦ.

a. Πρὸ τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Διὰ 10 κ.έ. HCl κατηναλώθησαν 58,11 κ.έ. AgNO₃ 0,02 K
58,11. 0,00002 = 0,0011622 γραμμοῖσοδύναμα Cl.

b. Μετὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν.

Διὰ 10 κ.έ. HCl κατηναλώθησαν 63,05 κ.έ. AgNO₃ 0,02 K
63,05. 0,00002 = 0,0012610 γρ. ἰσοδ. Cl.

Ἄρα μετὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἔχομεν:

0,0012610 - 0,0011622 = 0,0000988 γρ. ἰσοδ. Cl ἐν περίσσειᾳ ἥτις παριστᾷ τὴν ὑπὸ τῶν Cl' μεταφερθεῖσαν ποσότητα ἠλεκτρισμοῦ = *v*.

c. Βολτάμετρον (Προσδιορισμὸς Ag⁺).

Διὰ τὸ ἐν τῷ βολταμέτρῳ ὑγρὸν κατηναλώθησαν 32,62 κ.έ. NH₄CNS 0,02 K
32,62. 0,00002 = 0,0006534 γρ. ἰσοδ. Ag ἥτις εἶναι ἡ ὑπὸ τῶν H⁺ καὶ Cl'
μεταφερθεῖσα ποσότης ἠλεκτρισμοῦ = *u + v*.

Συμφώνως πρὸς τὸν νόμον HITTORF ἔχομεν:

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

2^{ον} Πείραμα: 0,150

3^{ον} » : 0,147

μέσος ὄρος 0,149

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

«Ἀριθμὸς μεταφορᾶς» σ: H⁺ = 0,851

» » » Cl' = 0,149

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

Διὰ τῆς αὐτῆς ὡς ἄνω μεθόδου εὔρομεν:

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

μέσος ὄρος 0,126

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

«Ἀριθμὸς μεταφορᾶς» β: H⁺ = 0,874

» » » Cl' = 0,126

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

a. Πρὸ τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Διὰ 19,6205 γρ. ἀνοδικοῦ ὑγροῦ κατηναλώθησαν 19,09 κ.έ. $AgNO_3$ $K/_{20}$
 $19,09 \cdot 0,002923 = 0,0558$ γρ. NaCl
 $19,09 \cdot 0,00005 = 0,000954$ γραμμοῖσοδ. Cl.

b. Μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν:

Διὰ 19,6246 γρ. ἀνοδικοῦ ὑγροῦ κατηναλώθησαν 20,91 κ.έ. $AgNO_3$ $K/_{20}$
 $20,91 \times 0,001773 = 0,03707$ γρ. Cl.
 $20,91 \times 0,00005 = 0,0010455$ γραμμοῖσοδύναμα Cl.

Ἄλλὰ μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν ἐν τῷ ἀνοδικῷ ὑγρῷ ἔχομεν: NaCl, $CdCl_2$
 ἤτοι Na, Cd· καὶ Cl.

Ἐν τῷ βολταμέτρῳ κατόπιν ἀναλύσεως εὔρομεν 0,0001715 γρ. ἰσοδ. Ag ἄτινα
 ἀντιστοιχοῦσι καὶ πρὸς ἴσην ποσότητα Cd.

Ἐπομένως ἐν τῷ ἀνοδικῷ ὑγρῷ ἔχομεν: $0,0001715 \cdot 56,2 = 0,00963$ γρ. Cd
 $Na = 0,0010455 - 0,0001715 = 0,000874$ γρ. ἰσοδ. Na ἤτοι:
 $0,000874 \cdot 23 = 0,0201$ γρ. Na.

Ἄρα ἐν τῷ ἀνοδικῷ ὑγρῷ ἔχομεν ἐν συνόλῳ:

0,03707	γρ. Cl
0,00963	» Cd
0,02010	» Na
0,0668	

Ἐπομένως ποσότης διαλυτικοῦ μέσου ἴση πρὸς $19,6246 - 0,0668 = 19,5578$ γρ.
 περιέχει 0,0010455 γρ. ἰσοδύναμα Cl.

Ἡ αὐτὴ ποσότης διαλυτικοῦ μέσου περιεῖχε πρὸ τῆς ἠλεκτρολύσεως 0,000954
 γραμμοῖσοδύναμα Cl.

Ἡ διαφορά $0,0010455 - 0,000954 = 0,0000915$ παριστᾷ τὴν ὑπὸ τῶν Cl
 μεταφερθεῖσαν ποσότητα ἠλεκτρισμοῦ v .

Ἐν τῷ βολταμέτρῳ ἔχομεν, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, 0,0001715 γρ. ἰσοδ. 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.

« Ἀριθμὸς μεταφοράς » σ: Na = 0,467
 » » » Cl = 0,533

IV. NaCl 0,05 K. Διαλυτικόν μέσον: $H_2O + 20\% CH_3CH_2OH$ $t=25^\circ C$.

Διὰ τῆς αὐτῆς ὡς ἄνω μεθόδου εὗρομεν:

$$\frac{v}{u+v} = \begin{cases} 0,429 & 1^{ον} \text{ Πείραμα} \\ 0,427 & 2^{ον} \text{ } \end{cases}$$

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

0,428 μέσος ὄρος

Ἐπομένως:

«Ἀριθμὸς μεταφορᾶς» σ: Na = 0,572
 » » » Cl = 0,428

β. Προσδιορισμὸς τῶν ἠλεκτρικῶν ἀγωγιμοτήτων HCl καὶ NaCl εἰς τὰ ὡς ἄνω μίγματα H_2O καὶ CH_3CH_2OH .—Ὁ προσδιορισμὸς οὗτος ἐγένετο διὰ τῆς συνήθους μεθόδου τῆς γεφύρας τοῦ WHEASTONE. Διὰ τὰς μετρήσεις ταύτας μετεχειρίσθημεν ὕδρω ἀπόστακτον τὸ ὅποιον εἶχομεν ἀπαλλάξει προηγουμένως τοῦ CO_2 διὰ προσθήκης $Ba(OH)_2$ καὶ τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν διὰ $KMnO_4$.

Τοῦτο ἀπεστάζετο ἐκ νέου ἐξ ἀποστακτήρος ἐξ ὑάλου JENA καὶ ψυκτῆρος ἐκ πυριτίας ὑάλου. Ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης τοῦ οὗτω παρασκευαζομένου ὕδατος ἦτο κατὰ μέσον ὄρον $2 \cdot 10^{-6}$.

Τὸ αἰθυλικὸν πνεῦμα ὅπερ ἐχρησιμοποίησαμεν διὰ τὰς ἐρεῦνας ἡμῶν ἦτο περιεκτικότητος 99,9-99,8% τοῦ οἴκου «KAHLBAUM» ἡ δὲ εἰδικὴ ἀγωγιμότης 0,3-04. 10^{-6} . Αἱ ὀριακαὶ ἀγωγιμότητες μ_{∞} HCl, NaCl ὡς καὶ τῶν λοιπῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολύτων ὑπελογίσθησαν γραφικῶς διὰ παρεκβολῆς (extrapolation) τῶν καμπυλῶν τῶν μοριακῶν ἀγωγιμοτήτων μ .

ΠΙΝΑΞ 1.

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

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

ΠΙΝΑΞ 2.

HCl, διαλυτικὸν μέσον: $H_2 + 20\% CH_3CH_2OH$ $t=25^\circ C$.

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

ΠΙΝΑΞ 3.

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

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

ΠΙΝΑΞ 4.

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

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

γ. Ὑπολογισμὸς τῶν ταχυτήτων ὁδείας τῶν H^+ καὶ Na^+ .—Ἐκ τῶν δύο ἀνωτέρω προσδιορισμῶν τοῦ τε «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» καὶ τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος τοῦ HCl καὶ NaCl εἰς τὰ ὡς ἄνω μίγματα ὕδατος καὶ αἰθυλικοῦ πνεύματος δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν ἤδη τὰς ταχύτητας ὁδείας τῶν H^+ καὶ Na^+ : Συνωδᾷ τῇ νόμῳ KOHLRAUSCH ἡ ταχύτης ὁδείας ἰόντος ἰσοῦται τῇ γινομένῳ τοῦ «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» αὐτοῦ ἐπὶ τὴν ὀριακὴν ἀγωγιμότητα μιᾶς τῶν ἐνώσεων αὐτοῦ ἀποτελοῦσης ἰσχυρὸν ἠλεκτρόλυτον.

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

I. Ταχύτης ὁδείας H^+ εἰς μίγμα $H_2O + 10\% CH_3CH_2OH$

$$\sigma_{H^+} = 0,851$$

$$\mu_{\infty} (\text{πίναξ 1}) = 335$$

$$T_{H^+} = 0,851 \cdot 335 = 285$$

II. Ταχύτης ὁδείας H^+ εἰς μίγμα $H_2O + 20\% CH_3CH_2OH$

$$\sigma_{H^+} = 0,874$$

$$\mu_{\infty} (\text{πίναξ 2}) = 273$$

$$T_{H^+} = 0,874 \cdot 273 = 238,6$$

III. Ταχύτης ὁδείας Na^+ εἰς μίγμα $H_2O + 10\% CH_3CH_2OH$

$$\sigma_{Na^+} = 0,467$$

$$\mu_{\infty} (\text{πίναξ 3}) = 104$$

$$T_{Na^+} = 0,467 \cdot 104 = 48,5$$

IV. Ταχύτης ὁδείας Na^+ εἰς μίγμα $H_2O + 20\% CH_3CH_2OH$

$$\sigma_{Na^+} = 0,572$$

$$\mu_{\infty} (\text{πίναξ 4}) = 79,5$$

$$T_{Na^+} = 0,572 \cdot 79,5 = 45,5$$

δ. Προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος τῶν ἀλάτων Na τῶν ὑπὸ ἐξέτασιν ὀξεῶν.

ΠΙΝΑΞ 5.

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

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

¹ Αἱ ὀριακαὶ ἀγωγιμότητες μ_{∞} ὑπελογίσθησαν, ὡς καὶ ἀνωτέρω ἐλέχθη, γραφικῶς διὰ παρεκβολῆς (extrapolation) τῶν καμπυλῶν τῶν μοριακῶν ἀγωγιμοτήτων μ .

ΠΙΝΑΞ 6.

HCOONa: διαλυτικόν μέσον H₂O+20⁰/₀ CH₃CH₂OH t=25° C.

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

ΠΙΝΑΞ 7.

CH₃COONa, διαλυτικόν μέσον: H₂O+10⁰/₀ CH₃CH₂OH t=25° C.

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

ΠΙΝΑΞ 8.

CH₃COONa, διαλυτικόν μέσον: H₂O+20⁰/₀ CH₃CH₂OH t=25° C.

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

ΠΙΝΑΞ 9.

COONa
(CHOH)₂ Ίσοδύναμος αγωγιμότης. Διαλυτικόν μέσον:
COONa

H₂O+10⁰/₀ CH₃CH₂OH t=25° C

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

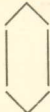
ΠΙΝΑΞ 10.

COONa
(CHOH)₂ Ίσοδύναμος αγωγιμότης. Διαλυτικόν μέσον:
COONa

H₂O+20⁰/₀ CH₂CH₃OH t=25° C.

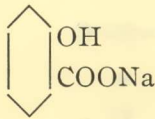
υ.:	32	64	128	256	512	∞
μ.:	51,2	55,8	59,1	62,2	63,8	65

ΠΙΝΑΞ 11.

 διαλυτικόν μέσον: H₂O+10⁰/₀ CH₃CH₂OH t=25° C.

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

ΠΙΝΑΞ 12.



διαλυτικόν μέσον: $\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$ $t=25^\circ \text{C}$.

ν :	32	64	128	256	512	∞
μ :	46,6	48	49,4	50,8	51,5	54

ε. Ὑπολογισμὸς τῶν ὀριακῶν ἀγωγιμοτήτων μ_∞ τῶν ὑπὸ ἐξέτασιν ὀξέων. — Ἐκ τῆς ὡς ἄνω πειραματικῆς τιμῆς τῶν μ_∞ τῶν ἀλάτων Νατρίου δυνάμεθα, ἀφαιροῦντες τὴν ταχύτητα ὀδείας τοῦ Na, νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ταχύτητα ὀδείας τῆς ρίζης τοῦ ὀξέος. Οὕτω ὡς ταχύτητα ὀδείας τῆς ρίζης τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος ἔχομεν:

HCOOH, διαλυτικόν μέσον: $\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

μ_∞ HCOONa (πίναξ 5)	87
TNa	48,5
THCOO'	38,5

Ἐπομένως ἡ μ_∞ τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος ἐν μίγματι $\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ἰσοῦται τῷ ἀθροίσματι τῶν ταχυτήτων ὀδείας τῶν H' καὶ HCOO'

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

Οὕτω ὑπολογίζοντες τὰς ὀριακὰς ἀγωγιμότητας καὶ τῶν ἄλλων ὀξέων ἔχομεν τὰς ἀκολούθους τιμὰς:

	$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	HCOOH	CH_3COOH	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CHOH})_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
μ_∞	10	324	310	320	307
	20	260	256	258	252

στ. Προσδιορισμὸς τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος μ_ν τῶν ὑπὸ μελέτην ὀξέων καὶ ὑπολογισμὸς τῆς σταθερᾶς ἰονισμοῦ K διὰ τοῦ τύπου:

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

ΠΙΝΑΞ 13.

HCOOH, διαλυτικόν μέσον: $\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $t=25^\circ \text{C}$.

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

ΠΙΝΑΞ 14.

HCOOH, διαλυτικόν μέσον: H₂O + 20% C₂H₅OH

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

(1-α)υ Κ μέσος ὄρος 11,2. 10⁻⁵

ΠΙΝΑΞ 15.

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

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

(1-α)υ Κ μέσος ὄρος 1,12. 10⁻⁵

ΠΙΝΑΞ 16.

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

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

(1-α)υ Κ μέσος ὄρος 0,893. 10⁻⁵

COOH

ΠΙΝΑΞ 17.

(CHOH)₂, διαλυτικόν 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
α.	0,139	0,19	0,255	0,343	0,442	
α ²	70	70	69	70	68	

(1-α)υ Κ μέσος ὄρος 69,4. 10⁻⁵

COOH

ΠΙΝΑΞ 18.

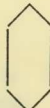
(CHOH)₂, διαλυτικόν μέσον: H₂O + 20% C₂H₅OH t=25° C.

COOH

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


(1-α)υ Κ μέσος ὄρος 44,2 10⁻⁵

ΠΙΝΑΞ 19.


 OH
 COOH
, διαλυτικόν μέσον: $\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $t = 25^\circ \text{ C}$.

ν .	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	
$(1-\alpha)\nu$	K μέσος ὄρος $88 \cdot 10^{-5}$				

ΠΙΝΑΞ 20.


 OH
 COOH
, διαλυτικόν μέσον: $\text{H}_2\text{O} + 20\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $t = 25^\circ \text{ C}$.

ν .	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	
$(1-\alpha)\nu$	K μέσος ὄρος $69,3 \cdot 10^{-5}$					

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἐὰν συγκρίνωμεν τὰς ἀνωτάτας καὶ κατωτάτας τιμὰς τῆς σταθερᾶς ἰονισμοῦ K ὡς ἔχομεν ἐκ τῶν ἀνωτέρω πειραματικῶν μετρήσεων παρατηροῦμεν ὅτι ἡ διαφορὰ μεταξὺ αὐτῶν οὐδέποτε ὑπερέβη τὰ 6% . Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῆς μέσης τιμῆς τῆς σταθερᾶς K μετὰ τῆς ἀνωτάτης ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς κατωτάτης ἀφ' ἑτέρου εἶναι ἔτι μικροτέρα. Σημειωτέον ὅτι αἱ διαφοραὶ αὗται εἶναι αἱ μέγιστα παρατηρηθεῖσαι καὶ δι' ἓν μόνον ὄξύ, τὸ μυρμηκικόν. Διὰ τὰ λοιπὰ ὄξέα αἱ παρατηρηθεῖσαι διαφοραὶ εἰσὶ κατὰ πολὺ μικρότεραι.

Ἐὰν ἤδη παραβάλλωμεν τὰς τιμὰς τῆς σταθερᾶς K τὰς διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἀγωγιμοτήτων ληφθεῖσας πρὸς ἐκείνας αἰτινες προκύπτουσιν ἐκ τῶν μετρήσεων διὰ τῆς καταλυτικῆς μεθόδου τοῦ διαζωτοξικοῦ αἰθυλεστέρος, παρατηροῦμεν ὅτι αἱ μεταξὺ αὐτῶν διαφοραὶ εἰσὶν ἀσήμαντοι.

ΠΙΝΑΞ 21.

Όξέα	Διαλυτικών μέσων	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\nu}$ (ήλεκτρ. άγωγιμ.)	$K = \frac{[H^+]^2}{C-[H^+]}$ μεθ. διαζωτ. αιθυλ.	Έλάττωσις τής σταθεράς K %
Μυρμηκιόν	H ₂ O ¹	20,7. 10 ⁻⁵	21,4. 10 ⁻⁵	
	H ₂ O+10 ⁰ / ₀ CH ₃ CH ₂ OH	16,1. 10 ⁻⁵	15,3. 10 ⁻⁵	22 %
	H ₂ O+20 ⁰ / ₀ CH ₃ CH ₂ OH	11,2. 10 ⁻⁵	11,6. 10 ⁻⁵	46 %
Όξιόν	H ₂ O ¹	1,87. 10 ⁻⁵	1,8. 10 ⁻⁵	
	H ₂ O+10 ⁰ / ₀ CH ₃ CH ₂ OH	1,120. 10 ⁻⁵	1,17. 10 ⁻⁵	35 %
	H ₂ O+20 ⁰ / ₀ CH ₃ CH ₂ OH	0,893. 10 ⁻⁵	0,85. 10 ⁻⁵	52 %
Τρυγικόν	H ₂ O ¹	97. 10 ⁻⁵	97. 10 ⁻⁵	
	H ₂ O+10 ⁰ / ₀ CH ₃ CH ₂ OH	69,4. 10 ⁻⁵	70. 10 ⁻⁵	27 %
	H ₂ O+20 ⁰ / ₀ CH ₃ CH ₂ OH	44,2. 10 ⁻⁵	46. 10 ⁻⁵	54 %
Ίτεϊλικόν	H ₂ O ¹	100. 10 ⁻⁵	100. 10 ⁻⁵	
	H ₂ O+10 ⁰ / ₀ CH ₃ CH ₂ OH	88. 10 ⁻⁵	77. 10 ⁻⁵	12 %
	H ₂ O+20 ⁰ / ₀ CH ₃ CH ₂ OH	69,3. 10 ⁻⁵	52. 10 ⁻⁵	31 %

Ἐφ' ἐνός μὲν ἢ μικρὰ σχετικῶς διαφορὰ μεταξὺ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς ἰονισμοῦ K, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἢ συμφωνία τῶν ἀποτελεσμάτων ἅτινα ἐπετύχονεν διὰ δύο ἐντελῶς διαφορετικῶν μεθόδων, ἐπιτρέπουσιν ἡμῖν, νομίζομεν, νὰ θεωρήσωμεν τὰ πειραματικά ἡμῶν ἐξαγόμενα ὡς ἱκανοποιητικά καὶ νὰ συμπεράνωμεν:

α. Ἡ σταθερὰ ἰονισμοῦ K ἐλαττοῦται, ἐφ' ὅσον ἢ εἰς αιθυλικόν πνεῦμα περιεκτικότης τοῦ διαλυτικοῦ μέσου αὐξάνει.

β. Ἡ ἐλάττωσις αὕτη εἶναι ποσοτική: Διὰ περιεκτικότητα 10⁰/₀ κατ' ὄγκον εἰς αιθυλικόν πνεῦμα αὕτη εἶναι κατὰ μέσον ὅρον 24⁰/₀, διὰ δὲ περιεκτικότητα 20⁰/₀ αὕτη ἀνέρχεται εἰς 46⁰/₀.

Τὰ αὐτὰ ἄλλως τε ἀποτελέσματα ἔσχονεν καὶ ἐν τῇ προγενεστέρᾳ ἡμῶν ἐργασίᾳ.

γ. Ἡ καταλυτικὴ μέθοδος τοῦ διαζωτοξικοῦ αιθυλεστέρος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς ἰονισμοῦ K δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς μέθοδος εὐαίσθητος καὶ ἀκριβείας. Ἐπίσης τὴν μέθοδον ταύτην δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὡς μέθοδον προσανατολισμοῦ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς K τῶν ὀργανικῶν ὀξέων εἰς διαλυτικά μέσα διάφορα τοῦ ὕδατος, τὰ ἐξαγόμενα δὲ τῆς μεθόδου ταύτης νὰ ἐπιβεβαιώσωμεν διὰ τῆς λίαν εὐαίσθητου μεθόδου τῶν ἀγωγιμοτήτων καὶ τοῦ «ἀριθμοῦ μεταφορᾶς» τῶν ἰόντων.

δ. Τέλος ὁ «νόμος ἀραιώσεως» τοῦ OSTWALD εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὀργανικῶν ὀξέων, ἅτινα ἐμελετήσαμεν, ἐν διαλύσει εἰς μίγματα ὕδατος καὶ αιθυλικοῦ πνεύματος περιεκτικότητος 10⁰/₀ καὶ 20⁰/₀ κατ' ὄγκον, δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἐφαρμόσιμος.