

En appliquant la méthode des Moindres carres pour la solution du système obtenu en considérant les équations des parallaxes verticales aux six points du modèle stéréoscopique on détermine les cinq éléments  $d\varphi_1$ ,  $d\varphi_2$ ,  $d\omega$ ,  $dk_1$ ,  $dk_2$  d'orientation relative.

**ΧΗΜΕΙΑ.** — Κατακρήμνισης καὶ διαχωρισμὸς ὕδροξειδίων συναρτήσῃ τοῦ pH. I. Ἡ σειρὰ βασικότητος τῶν μετάλλων, ὑπὸ Ἀντ. Δηληγιάννη καὶ Ε. Πιπέρογλου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἀλεξ. Χ. Βουρνάζου.

Αἱ συνθήκαι ὑπὸ τὰς ὁποίας παράγονται τὰ ὕδροξείδια τῶν μετάλλων ἀπετέλεσαν ἀντικείμενον ἐνδελεχοῦς μελέτης ἐκ μέρους πολλῶν ἐρευνητῶν. Ἡ σχετικὴ βιβλιογραφία μέχρι τοῦ 1936 ὑπάρχει συγκεντρωμένη εἰς τὸ κλασσικὸν σύγγραμμα τῶν Fricke καὶ Hüttig<sup>1</sup>.

Ἐφ' ὅσον κατωτέρω γίνεται λόγος περὶ ὕδροξειδίων, ὑπὸ τὴν γενικὴν των ἔννοιαν, νοεῖται ἡ ἀποβαλλομένη ἀδιάλυτος ἔνωσις ἐπιδράσει καυστικῶν ἀλκαλίων ἐπὶ ἀλάτων τῶν μετάλλων, ἀνεξαρτήτως τοῦ ἂν πρόκειται περὶ ὕδροξειδίου πραγματικοῦ ἢ ἐνύδρου ὀξειδίου ἢ καὶ βασικοῦ ἄλατος τοῦ μετάλλου.

### 1. Ἡ σειρὰ βασικότητος.

Ἀπὸ πολλοῦ εἶχε γίνῃ ἡ παρατήρησις ὅτι ἡ ἔναρξις τῆς κατακρημνίσεως τῶν ὕδροξειδίων τῶν διαφόρων μετάλλων εὐρίσκεται εἰς στενὴν σχέσιν πρὸς τὴν ἐπικρατοῦσαν εἰς τὸ διάλυμα ἐνεργὸν ὀξύτητα. Ἐν τούτοις ὅμως οὔτε τὸ σημεῖον ἐξουδετερώσεως (pH = 7), οὔτε ἡ πρὸς τοῦτο ὑπάρχουσα περισσειά ὕδρογονιόντων ἢ ἡ μετὰ τοῦτο ὑπάρχουσα περισσειά ὕδροξυλιόντων ἀποτελοῦν τὸν ἀποφασιστικὸν παράγοντα διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν ἀδιαλύτων ὕδροξειδίων. Εἰς τὴν πραγματικότητα πολλὰ μέταλλα ἀρχίζουν νὰ σχηματίζουν τὰ ὕδροξείδια των καὶ ἡ κατακρήμνισις τούτων συντελεῖται πλήρως ἐντὸς ὀξίνων διαλυμάτων. Ἄλλα μέταλλα πάλιν δὲν σχηματίζουν ἀδιάλυτα ὕδροξείδια οὔτε ἐντὸς σαφῶς ἀλκαλικῶν διαλυμάτων, ἀλλὰ μόνον ἐντὸς κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος.

Εἶναι οὕτω δυνατόν, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐνεργοῦ ὀξύτητος ὑπὸ τὴν ὁποίαν γίνεται ἡ ἀποβολὴ τοῦ ἀδιαλύτου ὑποστίματος τοῦ ὕδροξειδίου, νὰ καταταγοῦν τὰ μέταλλα εἰς μίαν σειρὰν βασικότητος, ἀνάλογον πρὸς τὴν ἐπὶ τῇ βάσει ἄλλων κριτηρίων σχηματιζομένην σειρὰν τάσεως τῶν μετάλλων.

Ἦδη ὁ Hildebrand<sup>2</sup> καὶ ὁ Atkins<sup>3</sup> μνημονεύουν ὅτι τὰ ὑδροξειδία μετᾶλλων τινῶν σχηματίζονται ἐντὸς διαφόρου περιοχῆς τοῦ pH. Σαφήνεια ὅμως ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ἀρχίζει νὰ διαγράφεται μόνον ἀφ' ὅτου ὁ Britton<sup>4,5,6,7</sup> ἐμελέτησε λεπτομερέστερον τὰς συνθήκας κατακρημνίσεως τῶν ὑδροξειδίων εἰκοσάδος ἐκ τῶν συνηθεστέρων μετάλλων καὶ σπανίων γαιῶν καὶ ἔθεσεν οὕτω τὰς βάσεις διὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς σειρᾶς βασικότητος τῶν μετάλλων. Διὰ τὴν σύνταξιν τῆς σειρᾶς ταύτης λαμβάνεται ὡς χαρακτηριστικὸν δεδομένον τὸ pH, ἀπὸ τοῦ ὁποῖου ἀρχίζει ἡ ἀποβολὴ τοῦ ἀδιάλυτου ὑδροξειδίου τοῦ μετάλλου.

Ἐνάλογος πρὸς τὴν χαρακτηριστικὴν ταύτην ἀρχικὴν ὀρικὴν τιμὴν τοῦ pH, ἄνω τῆς ὁποίας μόνον καθίσταται δυνατὴ ἡ ἀποβολὴ τοῦ ὑδροξειδίου, ὑφίσταται καὶ ἡ ἀντίστοιχος τελικὴ ὀρικὴ τιμὴ, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ κατακρημνίσις ἔχει συντελεσθῆ πλῆρως. Ἡ κατακρημνίσις τοῦ ὑδροξειδίου ἐκάστου μετάλλου γίνεται κατὰ ταῦτα πλῆρως ἐντὸς μιᾶς σαφῶς καθωρισμένης περιοχῆς τοῦ pH.

Αἱ συνθήκαι κατακρημνίσεως τῶν ὑδροξειδίων τῶν συνηθεστέρων μετάλλων ἐμελετήθησαν τελευταίως παρ' ἡμῶν πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς ἀπομονώσεως καθαρῶν ὑδροξειδίων ἐκ διαλυμάτων περιεχόντων δύο ἢ περισσότερα μέταλλα. Πρὸς τοῦτο ἠρευνήθη ἀρχικῶς ἡ ἰσχύουσα σειρὰ βασικότητος τῶν μετάλλων.

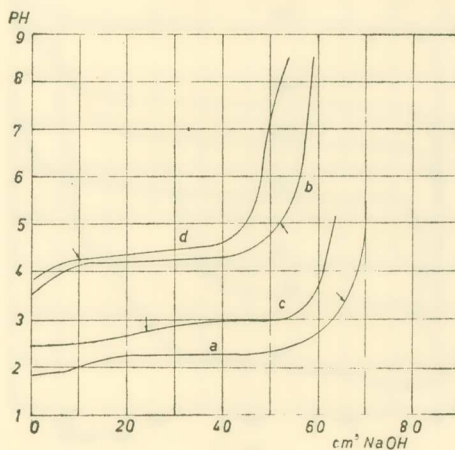
Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα συσκευὴ ἦτο κατὰ πάντα ἀνάλογος πρὸς τὰς συνθήκεις διατάξεις ἠλεκτρομετρικῆς ὀγκομετρίας. Ἡ ἐνεργὸς ὀξύτης παρηκολουθεῖτο δι' αὐτομάτου ἠλεκτρονικῆς συσκευῆς τύπου Beckmann H-2, κατασκευῆς τοῦ ἐργοστασίου National Technical Laboratories, South Pasadena, Ca, με ἠλεκτροδίων ὑάλου καὶ βοηθητικὸν ἠλεκτροδίου καλομέλανος. Τὸ ὄργανον παρεῖχε δι' ἀπ' εὐθείας ἐνδείξεως τὸ ἐκάστοτε ὑφιστάμενον pH τοῦ διαλύματος. Ἐκ προχοῖδος αὐτομάτου πληρώσεως τὸ ἄλκαλι εἰσήγετο στάγδην καὶ συνεχῶς ἐντὸς τοῦ ποτηρίου ἀντιδράσεως. Διὰ τὴν ταχεῖαν ἀποκατάστασιν ὁμοιογενείας ἐντὸς τοῦ διαλύματος καὶ τὴν ἀποσόβησιν καθυστερήσεως εἰς τὴν προσαρμογὴν τοῦ ἠλεκτροδίου ὑάλου ἐγένετο πάντοτε καλὴ ἀνατάραξις δι' ἠλεκτρικοῦ ἀναδευτήρος καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ὀγκομετρήσεως.

Ὡς ἀρχικὴ ὀρικὴ τιμὴ διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς σειρᾶς βασικότητος ἔθεωρεῖτο τὸ pH, ὑπὸ τὸ ὁποῖον ἤρχιζεν ὁ σχηματισμὸς σαφοῦς θολώματος ἐντὸς τοῦ διαλύματος, ἐφ' ὅσον τὸ θόλωμα τοῦτο δὲν εἶχε τὸν χαρακτῆρα κolloειδοῦς αἰωρήματος, ἀλλὰ ὑφίστατο ἀκολούθως καλὴν κροκιδωσιν πρὸς ἀδιάλυτον ὑπόστημα.

Μερικὰ ἐκ τῶν μετάλλων παρουσιάζουν διαφορισμὸν ὡς πρὸς τὴν ιδιότητα τοῦ νὰ σχηματίζουν καλῶς κροκιδούμενα ὑδροξειδία, ἀναλόγως τοῦ ἀνιόντος πρὸς τὸ ὁποῖον εὐρίσκονται συννεζυγμένα. Ἐντὶ τῆς ἀποβολῆς ὑδροξειδίου σχηματίζεται τότε κolloειδῆς διάλυμα αὐτοῦ, τὸ ὁποῖον παραμένει σταθερὸν καὶ συχνά-

κис διαυγές μέχρι τῆς προσθήκης τῆς ἰσοδυναμοῦ ποσότητος ἰόντων ὑδροξυλίου. Μόνον ἡ περισεΐα  $\text{OH}'$ , μετὰ τὴν πλήρη δέσμευσιν τοῦ μετάλλου, προκαλεῖ τὴν κροκιδωσιν καὶ τὴν ἀποβολὴν στερεᾶς φάσεως τοῦ μεταλλικοῦ ὑδροξειδίου. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἡ εὐρισκομένη τιμὴ τοῦ  $\text{pH}$  εἶναι διάφορος καὶ ἐνίοτε ἀρκετὰ μεγαλυτέρα τῆς ἀρχικῆς ὀρικῆς τιμῆς ἀποχωρισμοῦ τοῦ ὑδροξειδίου ἐξ ἐτέρου ἀνιόντος, παρέχοντος ἐξ ἀρχῆς ἀδιάλυτον ὑπόστημα, ἢ ἀποβολὴ τοῦ ὁποίου συνεχίζεται κανονικῶς σὺν τῇ προόδῳ τῆς ὀγκομετρήσεως.

Συνήθως ἡ ὑπαρξίς διαφόρων ἀνιόντων ἐντὸς τοῦ διαλύματος εὐνοεῖ τὴν καλὴν κροκιδωσιν. Ἡ παρουσία  $\text{SO}_4''$  ἔξασκεῖ κατὰ κανόνα εὐνοϊκὴν ἐπίδρασιν, εἰς πολλὰς περιπτώσεις, ὀφειλομένην εἰς τὸν σχηματισμὸν βασικῶν θεικῶν ἀλάτων, καλῶς ἀποχωριζομένων εἰς ὑπόστημα. Εἰς τὸ σχῆμα 1 παρέχονται αἱ καμπύλαι ἡλεκτρομετρήσεως καθαρῶν διαλυμάτων  $\text{FeCl}_3$  (a) καὶ  $\text{AlCl}_3$  (b), ὡς καὶ τῶν ἰδίων διαλυμάτων μετὰ προσθήκην περισεΐας  $\text{SO}_4''$  (c καὶ d). Τὰ βέλη δεικνύουν τὰ σημεῖα εἰς τὰ ὁποῖα ἤρχισεν ἡ ἀποβολὴ τοῦ ὑδροξειδίου ὡς ἀδιαλύτου ὑποστήματος.



Σχ. 1

Ἐφ' ὅσον δὲν σχηματίζεται κολλοειδὲς διάλυμα καὶ ἡ δεξύτης εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἀρχικῆς ὀρικῆς τιμῆς, τὸ τυχὸν σχηματιζόμενον ὑδροξείδιον εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἐνστάξεως τοῦ ἀλκάλειος ἀναδιαλύεται μόλις φθάσῃ διὰ τῆς ἀναδέυσεως εἰς πλεόν ὀξινον ζώνην τοῦ διαλύματος. Ἡ ἀναδιάλυσις αὕτη παύει εὐθύς, ὡς τὸ διάλυμα ἀποκτήσῃ τὸ  $\text{pH}$  ἄνω τοῦ ὁποίου ἡ μόνιμος παραμονὴ τοῦ ὑδροξειδίου εἶναι δυνατή. Ἐπίδρασιν ἔξασκεῖ ἀκόμη καὶ ἡ περιεκτικότης τοῦ διαλύματος. Εἰς ἀραιότερα διαλύματα ἡ ἀρχικὴ ὀρικὴ τιμὴ τοῦ  $\text{pH}$  μετατοπίζεται πρὸς μᾶλλον βασικὴν περιοχὴν, ἐφ' ὅσον αἱ λοιπαὶ συνθῆκαι ἐργασίας παραμένουν ἀμετάβλητοι.

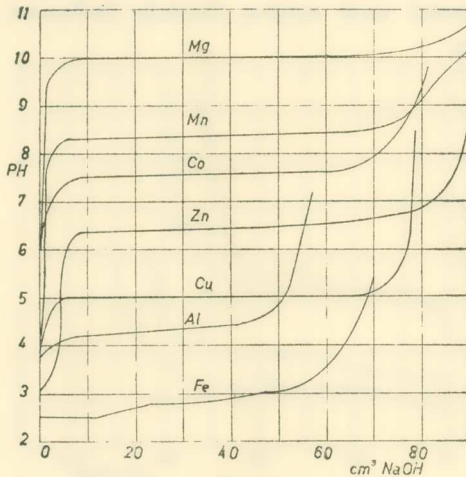
Ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε ἐκτεθεισῶν παρατηρήσεων καθίσταται ἐμφανές, ὅτι ἡ σειρά βασικότητος δὲν συνοδεύεται κατ' ἀνάγκην ἀπὸ σαφῆ καὶ τελείως καθωρισμένα δεδομένα, ὡς τοῦτο συμβαίνει εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς σειρᾶς τάσεως τῶν μετάλλων. Τὸ δυναμικὸν τῶν μετάλλων, τὸ ὁποῖον χαρακτηρίζει τὴν σειρὰν τάσεως, ἔξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς φύσεως τοῦ μετάλλου, τῆς ὑπαρχούσης περιεκτικότητος ἰόντων τοῦ ἰδίου μετάλλου ἐντὸς τοῦ διαλύματος καὶ ἐκ τῆς θερμοκρα-

σίας. Είναι οὕτω δυνατόν νὰ ληφθοῦν χαρακτηριστικοὶ ἀριθμοί, οἱ ὁποῖοι νὰ καθορίζουν ἐπακριβῶς τὴν θέσιν τοῦ μετάλλου εἰς τὴν σειρὰν τάσεως.

Εἰς τὴν σειρὰν βασικότητος ὅμως, ὅπου τὸ χαρακτηριστικὸν φαινόμενον εἶναι ἡ ἀποβολὴ ἀδιαλύτων ἐνώσεων διαφόρου συνθέσεως εἰς ἐκάστην περίπτωσιν, ἀναλόγως τῶν ἐπικρατουσῶν συνθηκῶν, καὶ ὅπου μετρεῖται ἡ περιεκτικότης τῶν ὑδρογονιόντων καὶ οὐχὶ τοῦ ὑπὸ καταβύθισιν μετάλλου, εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ ἀρκεσθῶμεν εἰς τὸν καθορισμὸν μιᾶς περιοχῆς ὀξύτητος, ἐντὸς τῆς ὁποίας κατατάσσεται ἕκαστον μέταλλον, ἐφ' ὅσον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ δημιουργηθοῦν

δι' ὅλα τὰ μέταλλα αἱ αὐταὶ συνθήκαι ἐργασίας.

Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦ καθορισμοῦ τῆς σειρᾶς βασικότητος τῶν μετάλλων ὑπὸ συνθήκας αἱ ὁποῖαι νὰ παρουσιάζουν ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλύτεραν ὁμοιομορφίαν, προσετίθητο εἰς ὅλα τὰ διαλύματα περισσεῖα θεικοῦ ἀνιόντος, ἐξαιρέσει τοῦ ἀντιμονίου, μολύβδου καὶ ἀσβεστίου. Ἡ περιεκτικότης τῶν διαλυμάτων ἦτο πάντοτε δεκατοκανονικὴ εἰς τρόπον, ὥστε νὰ διατηροῦνται αἱ αὐταὶ συν-



Σχ. 2

θηκαὶ ἀραιώσεως καθ' ὅλας τὰς ὀγκομετρήσεις.

Εἰς τὸ σχῆμα 2 παρέχονται μερικαὶ χαρακτηριστικαὶ καμπύλαι κατακρημνίσεως διαφόρων μετάλλων διὰ  $N/10$   $NaOH$ . Τὸ ὀριζόντιον τμήμα τῆς καμπύλης ἀποτελεῖ τὴν περιοχὴν εἰς τὴν ὁποῖαν γίνεται ἡ ἀποβολὴ τοῦ ὑδροξειδίου. Ὅλον τὸ προστιθέμενον ἄλκαλι καταναλίσκεται εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην διὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀποβαλλομένης ὑδροξυλιωμένης ἐνώσεως τοῦ μετάλλου καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν παρατηρεῖται ἀξιόλογος περιορισμὸς τῆς ἐλευθέρου ὀξύτητος ἢ ἀξιόλογος αὔξησις τῆς ἀλκαλικότητος τοῦ διαλύματος. Ὑπαρξίς δύο ἢ περισσοτέρων ὀριζοντιώσεων ὑποδηλοῖ τὸν σχηματισμὸν ἐνώσεων διαφόρου ἐκάστοτε συνθέσεως. Τὰ κατακόρυφα σκέλη ἐκάστης καμπύλης μαρτυροῦν τὴν κατανάλωσιν  $OH'$  διὰ τὴν δέσμευσιν τῆς ἐλευθέρου ὀξύτητος. Ὅσον πλέον ὀξινος εἶναι ἡ περιοχὴ ἀποβολῆς τοῦ ὑδροξειδίου, τόσο μικρότερον εἶναι τὸ πρῶτον σκέλος καὶ μεγαλύτερον τὸ τρίτον σκέλος τῆς καμπύλης· ἀντιθέτως δὲ διὰ τὰ εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν ἀποβαλλόμενα ὑδροξείδια μετάλλων.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν γενομένων μετρήσεων ἔχουν συγκεντρωθῆ εἰς τὸν πί-

νακα 1 ἐν ἀντιπαραβολῇ πρὸς τὰς ἐκ τῆς βιβλιογραφίας ἀντιστοίχους τιμάς.

Τὸ σθένος παρουσιάζεται ὡς εὐρισκόμενον εἰς ἀντίστροφον σχέσιν πρὸς τὴν βασικότητα ὑπὸ τὴν ὁποίαν κατακρῆνίζεται τὸ ὕδροξείδιον. Ὅσον μικρότερον τὸ σθένος, τόσον μεγαλύτερα ἢ βασικότης ἀποβολῆς τοῦ ὕδροξειδίου.

Τὰ μονοσθενῆ ἀλκάλια καὶ ἐκ τῶν γαιαλκαλίων τὰ δισθενῆ βάριον καὶ στρόντιον εἶναι τὰ μᾶλλον βασικά ἐκ τῶν μετάλλων, ἀλλὰ τὰ ὕδροξείδιά των εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Δι' αὐτῶν καθίσταται δυνατὴ ἡ κατακρῆμνις τῶν ὕδροξειδίων ὅλων τῶν ἄλλων μετάλλων.

Ἐπὶ κεφαλῆς τῆς κλίμακος τῶν βασικῶν μετάλλων παρουσιάζεται τὸ ἀσβέστιον, τοῦ ὁποίου τὸ ὕδροξείδιον εἶναι σχετικῶς δυσδιάλυτον, καὶ τὸ μαγνήσιον. Τὰ δισθενῆ μέταλλα τοποθετοῦνται, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν τοῦ pH, ἐνῶ τὰ ἀνωτέρου σθένους εὐρίσκονται ὅλα εἰς τὴν ὀξινοὺν περιοχὴν. Ἡ ἄκρως ὀξινος σειρὰ τῶν τρισθενῶν καὶ ἐν μέρει ἡ ἄκρως ὀξινος σειρὰ τῶν δισθενῶν κατέχονται ἀπὸ μέταλλα, τῶν ὁποίων τὰ διαλύματα ὑπόκεινται εἰς ὑδρόλυσιν. Τὸ φαινόμενον τῆς ὑδρολύσεως εἶναι τόσον μᾶλλον ἔντονον, ὅσον πλεον ὀξινος εἶναι ἡ περιοχὴ εἰς τὴν ὁποίαν ἀποβάλλεται τὸ ὕδροξείδιον.

Ἐπὶ μετάλλων τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν διάφορα σθένη, τὸ ὕδροξείδιον τοῦ χαμηλοτέρου σθένους ἐμφανίζεται περισσότερον βασικὸν ἀπὸ τὸ ὕδροξείδιον μεγαλύτερου σθένους τοῦ αὐτοῦ μετάλλου.

Τὰ ὕδροξείδια τῶν πλεον βασικῶν μετάλλων δρῶσιν ὡς βάσεις ἔναντι διαλυμάτων τῶν ὀλιγώτερον βασικῶν μετάλλων εἰς οἵανδήποτε περιοχὴν τοῦ pH καὶ ἂν εὐρίσκειται ἕκαστον ἐξ αὐτῶν ἀντιστοίχως. Οὕτω καθίσταται δυνατὴ ἡ κατακρῆμνις τοῦ ὕδροξειδίου ἐνὸς μετάλλου ἔχοντος μικρὰν βασικότητα διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ὕδροξειδίων ἐν στερεᾷ καταστάσει ἄλλων μετάλλων, τὰ ὁποῖα χαρακτηρίζονται ὑπὸ μεγαλύτερας βασικότητος. Ἡ δρᾶσις αὕτη ἐμφανίζεται ἐντονωτέρα ἐφ' ὅσον καθίσταται μεγαλύτερα ἢ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν δύο μετάλλων εἰς τὴν σειρὰν βασικότητος.

Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὑφίσταται πλήρης ἀναλογία μεταξὺ τῆς σειρᾶς βασικότητος καὶ τῆς σειρᾶς τάσεως τῶν μετάλλων, κατὰ τὴν ὁποίαν εἶναι δυνατὴ ἡ κατακρῆμνις ἠλεκτροθετικῶν μετάλλων ἐκ τῶν διαλυμάτων των διὰ τῆς ἐμβαπίσεως ἐντὸς αὐτῶν ἄλλων μετάλλων ὀλιγώτερον ἠλεκτροθετικῶν.

## ΠΙΝΑΞ 1.

Σειρά βασικότητας τῶν μετάλλων.

ΚΑΤΙΟΝ	Ἐπικρατοῦν σθένος		Βιβλιογραφικά δεδομένα	
	III	II		
Βισμούθιον . . . . .	1,00	—	—	
Ἀντιμόνιον . . . . .	1,00	—	—	
Σίδηρος . . . . .	2,80	—	3,00	[7]
Ἀργίλιον . . . . .	4,20	—	4,14	[5]
Χαλκός . . . . .	—	5,00	—	
Σίδηρος . . . . .	—	5,20	5,77	[4]
Χρόμιον . . . . .	5,25	—	5,34	[5]
Μόλυβδος . . . . .	—	5,40	—	
Κοβάλτιον . . . . .	5,90	—	—	
Ψευδάργυρος . . . . .	—	6,00	5,20	[5]
Υδράργυρος . . . . .	—	6,15	7,40	[7]
Μαγγάνιον . . . . .	6,20	—	—	
Κάδμιον . . . . .	—	7,00	—	
Νικέλιον . . . . .	—	7,30	6,81	[4]
Κοβάλτιον . . . . .	—	7,50	6,92	[4]
Μαγγάνιον . . . . .	—	8,20	8,85	[4]
Μαγνήσιον . . . . .	—	9,80	10,61	[4]
Ἀσβέστιον . . . . .	—	11,0	—	

## 2. Συγκατακρήμνις υδροξειδίων.

Ἐφ' ὅσον περιέχονται εἰς τὸ διάλυμα περισσότερα μέταλλα, εἶναι προφανές ὅτι ἡ καταβύθισις ὅλων τῶν υδροξειδίων των εἶναι τότε μόνον ἐφικτή, ὅταν ἡ προσθήκη ἀλκάλους ἀνυψώσῃ τὸ pH τοῦ διαλύματος εἰς σημεῖον ἀνώτερον τῆς τελικῆς ὀρικῆς τιμῆς κατακρημνίσεως τοῦ πλέον βασικοῦ ἐκ τῶν περιεχομένων μετάλλων. Κατὰ συνέπειαν πρέπει νὰ εἰσαχθῇ εἰς τὸ σύστημα περισσειά ἀλκάλους ἐπὶ πλέον τοῦ ἀντιστοιχοῦντος ἰσοδυναμοῦ ποσοῦ διὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ συνόλου τῶν υδροξειδίων.

Ἡ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη εὐρεῖα ἐφαρμογὴ τῶν μεικτῶν υδροξειδίων, ἰδίᾳ ὡς καταλυτῶν ἐν τῇ βιομηχανίᾳ, προσεῖλκυσε τὴν προσοχὴν πολλῶν ἐρευνητῶν εἰς τὴν μελέτην τῶν συνθηκῶν παραγωγῆς των καὶ τῶν ἰδιοτήτων των. Ἐξέχουσα μνεῖα μεταξὺ τούτων ὀφείλεται εἰς τὸν W. Feitknecht καὶ τοὺς συνεργάτας του, οἱ ὅποιοι, ἐργαζόμενοι πάντοτε μὲ περισσειάν ἀλκάλους, ἀσχολοῦνται

εις πολυαριθμους ανακοινώσεις των με διάφορα συστήματα μεικτών υδροξειδίων. Τελευταίως ησχολήθησαν και παρ' ημῖν ὁ Γ. Χατζηπαυλῆς καὶ ὁ Κ. Πολυδωρόπουλος ἐπὶ παρομοίων θεμάτων.

Ἄπαντα τὰ δημοσιεύματα ταῦτα, ἐφ' ὅσον εισέρχονται εἰς τὸ πλαίσιον τῆς παρ' ημῶν γενομένης ἐργασίας, θέλουν τύχει εὐρυτέρας μνείας εἰς προσεχεῖς ανακοινώσεις μας.

### 3. Διαχωρισμὸς υδροξειδίων.

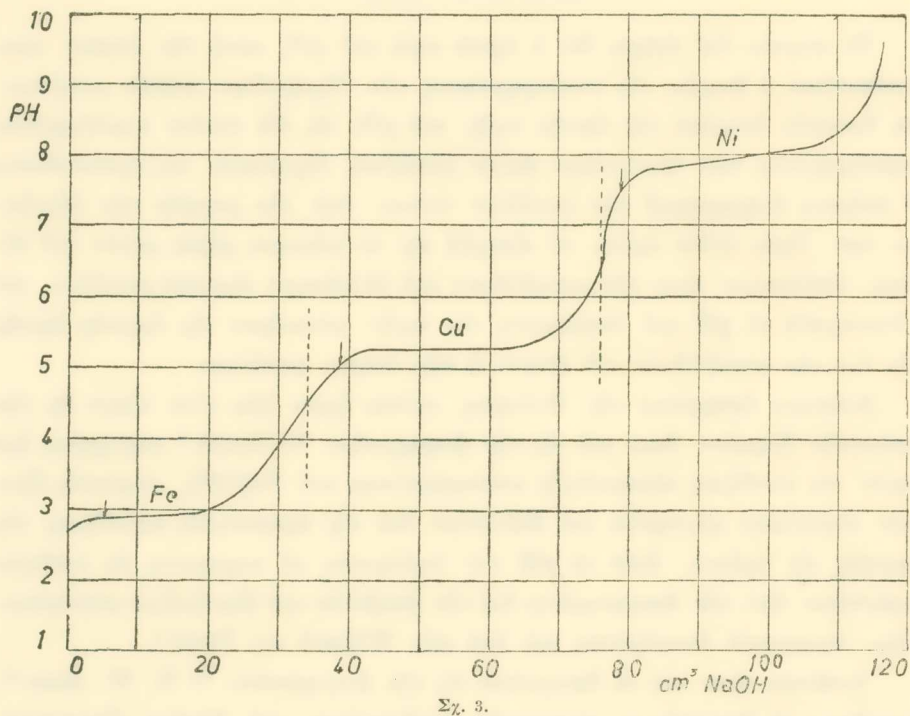
Τὸ γεγονός ἀφ' ἑτέρου ὅτι ἡ ὀρική τιμὴ τοῦ pH, κατὰ τὴν ὁποίαν πραγματοποιεῖται ἡ ἔναρξις τῆς κατακρημνίσεως τῶν υδροξειδίων πολλῶν μετάλλων, εἶναι ἐπαρκῶς ἀνωτέρα τῆς ὀρικής τιμῆς τοῦ pH, εἰς τὴν ὁποίαν συμπληροῦται ἡ κατακρημνίσις τῶν υδροξειδίων ἄλλων μετάλλων, δημιουργεῖ τὰς προϋποθέσεις τοῦ πλήρους διαχωρισμοῦ τῶν μετάλλων τούτων ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν υδροξειδίων των. Πρὸς τοῦτο πρέπει νὰ εἰσαχθῆ εἰς τὸ σύστημα μέρος μόνον τοῦ ἀλκάλους, ἰσοδύναμον πρὸς τὴν καταβύθισιν τοῦ ὀλιγότερον βασικοῦ μετάλλου, καὶ νὰ διατηρηθῆ τὸ pH τοῦ διαλύματος εἰς τιμὴν κατωτέραν τῆς ἀρχικῆς ὀρικής τιμῆς διὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ ἑτέρου ἢ τῶν ἑτέρων μετάλλων.

Διάφοροι ἐφαρμογαὶ τῆς ιδιότητος ταύτης ἔχουν ἤδη γίνει τόσον εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημεῖαν, ὅσον καὶ εἰς τὴν βιομηχανίαν. Ὁ Smith<sup>8</sup> περιγράφει διὰ μακρῶν τὰς συνθήκας κλασματικῆς κατακρημνίσεως τοῦ  $Fe(OH)_3$  παρουσίᾳ ἀξιολόγων ποσοτήτων μαγνησίου καὶ ἀσβεστίου, διὰ τῆς προσεκτικῆς προσθήκης τῆς ἀμμωνίας εἰς τρόπον, ὥστε τὸ pH τοῦ διαλύματος νὰ παραμείνῃ εἰς στάθμην χαμηλοτέραν ἀπὸ τὴν ἀπαιτουμένην διὰ τὴν ἀποβολὴν τοῦ υδροξειδίου μαγνησίου. Ἄλλαι ἐφαρμογαὶ ἀναφέρονται καὶ ὑπὸ τῶν Willard καὶ Diehl<sup>9</sup>.

Ἀνάλογοι εἶναι καὶ αἱ ἐφαρμογαὶ εἰς τὴν βιομηχανίαν. Ὁ S. W. Ross<sup>10</sup>, περιγράφων τὸ ἐργοστάσιον παραγωγῆς ψευδαργύρου τοῦ Risdon (Τασμανία), μνημονεύει ὅτι μεταξὺ τῶν νεωτερισμῶν, οἱ ὁποῖοι ἐφηροδόθησαν ἀπὸ τοῦ 1936, εἶναι καὶ ὁ ἀκριβὴς ἔλεγχος τῆς τιμῆς τοῦ pH κατὰ τὸν καθαρισμὸν τῶν διαλυμάτων πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ σιδήρου. Εἰς ἀναλόγους ὑποδείξεις προβαίνουν ὁ H. Hey<sup>11</sup> κατὰ τὴν περιγραφὴν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς βιομηχανίας ψευδαργύρου τῆς Μεγάλης Βρετανίας καὶ ὁ εἰς ἑξ ἡμῶν<sup>12</sup> προκειμένης τῆς ἀπαλλαγῆς διαλυμάτων χλωριούχου ψευδαργύρου ἀπὸ τοῦ περιεχομένου σιδήρου.

Αἱ καμπύλαι διαδοχικῆς κατακρημνίσεως τῶν υδροξειδίων, ὅταν περιέχονται εἰς τὸ διάλυμα περισσότερα μέταλλα, ὁμοιάζουν πολὺ πρὸς τὰς πολυρογραφικὰς καμπύλας. Ἐκάστη ὀριζοντίωσις ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν καταβύθισιν τοῦ υδροξειδίου ἑνὸς μετάλλου. Τὸ μέγεθος τῆς ὀριζοντίωσεως ἀποτελεῖ μέτρον τῆς περι-

εχομένης ἐντὸς τοῦ διαλύματος ποσότητος τοῦ μετάλλου καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν κατανάλωσιν ἀλκάλειος διὰ τὴν καταβύθισιν τῆς ἀδιαλύτου ὑδροξυλιωμένης ἐνώσεώς του. Ἡ ἐνώσις αὕτη δὲν εἶναι κατ' ἀνάγκην τὸ κανονικὸν ὑδροξείδιον, ἐπομένως δέ, ἀκόμη καὶ εἰς περιπτώσεις λίαν δυσδιαλύτων ἐνώσεων, ἡ κατανάλωσις τοῦ ἀλκάλειος δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμεύσῃ διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ μετάλλου, ἐκτὸς ἐὰν εἶναι ἐπακριβῶς γνωστὴ ἡ σύνθεσις τῆς ἐνώσεως ταύτης.



Τὸ σχῆμα 3 παριστᾷ τὴν καμπύλην τῆς διαδοχικῆς κατακρημνίσεως τῶν ὑδροξειδίων σιδήρου, χαλκοῦ καὶ νικελίου. Εἰς τὰς θέσεις τῶν δύο κατακορύφων γραμμῶν ἐγένετο διακοπὴ τῆς ὀγκομετρούσεως καὶ διήθησις. Τὰ οὕτω ληφθέντα τρία ὑδροξείδια ἦσαν καθαρότατα, μὴ ἀνευρεθέντος ἐντὸς αὐτῶν οὐδὲ ἕχνους ἐκ τῶν ἑτέρων δύο μετάλλων κατὰ τὰς εὐπαθειστέρας τῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν ὑδροξειδίων δὲν εἶναι πάντοτε δυνατός, καὶ ἂν ἀκόμη ὑφίσταται σημαντικὴ διαφορὰ μεταξὺ τῆς τελικῆς τιμῆς κατακρημνίσεως τοῦ ἑνὸς ὑδροξειδίου καὶ τῆς ἀρχικῆς ὀρικῆς τιμῆς τοῦ pH διὰ τὴν ἀποβολὴν τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ἑτέρου μετάλλου. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν τάσιν ὀρισμένων μετάλλων νὰ σχηματίζουν μεικτὰ ὑδροξείδια, τὰ ὁποῖα ἀποβάλλονται ὡς τοιαῦτα πρὶν ἀκόμη



είσαχθῆ εἰς τὸ σύστημα ἢ ποσότης τοῦ ἀλκάλειος, ἢ ἰσοδυναμοῦσα πρὸς τὴν κατακρήμνισιν τοῦ ὑδροξειδίου καὶ αὐτοῦ ἀκόμη τοῦ μᾶλλον ὀξίνου ἐκ τῶν δύο μετάλλων.

Ἡ περιοχὴ κατακρημνίσεως τῶν μεικτῶν τούτων ὑδροξειδίων δύναται νὰ εἶναι διάφορος τῶν περιοχῶν τοῦ pH, ὅπου κατακρημνίζονται τὰ καθαρὰ ὑδροξείδια τῶν ἀποτελούντων τὸ σύστημα μετάλλων. Συνήθως κεῖται αὕτη εἰς τινα ἐνδιάμεσον περιοχὴν. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις παρατηρεῖται εἴτε καθυστέρησις τῆς κατακρημνίσεως τοῦ ὀλιγότερου βασικοῦ ὑδροξειδίου μέχρι περιοχῆς ἀνωτέρας ἀλκαλικότητος, εἴτε καὶ ἀντιθέτως ταχύτερα κατακρήμνισις τοῦ μᾶλλον βασικοῦ ὑδροξειδίου.

Αἱ περιπτώσεις σχηματισμοῦ μεικτῶν ὑδροξειδίων κατὰ τὴν συνύπαρξιν δύο ἢ περισσοτέρων μετάλλων ἐντὸς τοῦ διαλύματος εἶναι ὀλιγότερον συχναὶ ἀπὸ τὰς περιπτώσεις καλοῦ χωρισμοῦ αὐτῶν. Ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, ἐφ' ὅσον ὑφίσταται μεταξὺ τῶν δύο μετάλλων ἐπαρκῆς ἀπόστασις εἰς τὴν σειρὰν βασικότητος, ὁ διαχωρισμὸς τῶν ὑδροξειδίων των εἶναι καλῶς ἐφικτός, ὅταν ἡ τροφοδότησις τοῦ ἀλκάλειος γίνῃ μετὰ προσοχῆς, ὥστε τὸ pH τοῦ διαλύματος νὰ παραμείνῃ κάτω τῆς ἀρχικῆς ὀρικῆς τιμῆς διὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ἐτέρου μετάλλου.

Εἰς ζεύγη μετάλλων, τὰ ὁποῖα δὲν παρουσιάζουν μεγάλην διαφορὰν εἰς τὴν σειρὰν βασικότητος καὶ δὲν σχηματίζουν μεικτὰ ὑδροξείδια, παρατηροῦνται τρεῖς διακεκριμέναι περιοχαὶ κατακρημνίσεως. Κατὰ τὴν πρώτην περιοχὴν κατακρημνίζεται τὸ ὀλιγότερον βασικὸν ὑδροξείδιον, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ ἀποχωρισθῆ ἐν καθαρᾷ καταστάσει. Πρὸ τῆς συμπληρώσεως ὅμως τῆς καταβύθισεως τούτου, ἀρχίζει ἡ κατακρήμνισις καὶ τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ δευτέρου μετάλλου, λαμβανομένου οὕτως ἐπὶ τι διάστημα μείγματος ἐκ τῶν δύο ὑδροξειδίων. Συμπληρουμένης ταχέως τῆς ποσοτικῆς κατακρημνίσεως τοῦ πρώτου ὑδροξειδίου, ἀκολουθεῖ ἡ τρίτη περιοχὴ εἰς τὴν ὁποίαν ἀποβάλλεται μόνον τὸ μᾶλλον βασικὸν ὑδροξείδιον ἐν καθαρᾷ καταστάσει. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας τὰ δύο ἀκραῖα κλάσματα ἀποτελοῦνται ἀπὸ καθαρὰ ὑδροξείδια καὶ τὸ μέσον ἐκ μείγματος τῶν δύο ὑδροξειδίων.

Τέλος εἰς ζεύγη μετάλλων, τὰ ὁποῖα ἔχουν παραπλήσιον βασικότητα, ὁ διαχωρισμὸς τῶν ὑδροξειδίων των διὰ κλασματικῆς κατακρημνίσεως δὲν εἶναι δυνατός.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. Fricke und G. F. Huettig, Hydroxyde und Oxyhydrate, Leipzig, 1937.

2. *J. H. Hildebrand*, Journ. Amer. Chem. Soc., **35**, 847, 1913.
3. *W. R. G. Atkins*, Trans. Far. Soc., **18**, 310, 1923.
4. *H. T. St. Britton*, J. Chem. Soc. London, **127**, 2110, 1925.
5. *H. T. St. Britton*, J. Chem. Soc. London, **127**, 2120, 1925.
6. *H. T. St. Britton*, J. Chem. Soc. London, **127**, 2142, 1925.
7. *H. T. St. Britton*, J. Chem. Soc. London, **127**, 2148, 1925.
8. *T. B. Smith*, Analytical Processes, A. physico-chemical Interpretation.
9. *H. Willard and H. Diehl*, Advanced Quantitative Analysis, New York, 1943.
10. *S. W. Ross*, Journ. of Metals, (Metals Transactions AIME), **1949**, 211.
11. *H. Hey*, Fourth Empire Mining and Metallurgical Congress, Great Britain, London July 1949, Paper No H-I 3.
12. Ἐπιθ. Δελφινίου καὶ *Kloeckner-Humboldt-Deutz A. G., Koeln-Kalk*, D. R. P. a., 1951.