

Α. ΦΑΒΡΙΚΑΝΟΥ  
*Δρος Χημικού*

ΡΑΔΙΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙ ΤΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ  
ΔΥΣΔΙΑΛΥΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΚΑΙ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΥΦΗΓΕΣΙΑ

ΑΘΗΝΑΙ 1964



Τὸ πειραματικὸν μέρος τῆς παρούσης ἐργασίας διεξήγαγον εἰς τὸ ἐργαστήριον Πυρηνικῆς Χημείας τοῦ Πολυτεχνείου Darmstadt (Δ. Γερμανίας) ὡς ὑπότροφος τῆς *Deutsche Forschungsgemeinschaft*.

Εἰς τὸν διευθυντὴν τοῦ ὡς ἄνω ἐργαστηρίου καθηγητὴν κ. *K. H. Lieser* ἐκφράζω τὰς θερμὰς μου εὐχαριστίας διὰ τὴν συμπαράστασίν του.

Τὸν διευθυντὴν τοῦ ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας καθηγητὴν κ. *Θ. Γιαννακόπουλον* εὐχαριστῶ θερμῶς διὰ τὰς ὑποδείξεις του κατὰ τὴν συγγραφὴν τῆς παρούσης διατριβῆς.



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την πορείαν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, αἵτινες συνοδεύονται καὶ ὑπὸ ἐμφανίσεως νέας φάσεως (π. χ. ἐμφάνιςις ἰζήματος) παρατηροῦνται, φαινομενολογικῶς, δύο στάδια <sup>1) 2)</sup>. Τὸ στάδιον ἐπώσεως καὶ τὸ στάδιον ἀξήσεως.

Κατὰ τὸ στάδιον ἐπώσεως ἐμφανίζονται, διὰ σημαντικὴν περίοδον χρόνου, μετασταθῆ ὑπέρκροτα συστήματα χαρακτηριζόμενα ἐκ τῆς ἐλλείψεως ἰζήματος. Ἀκολουθεῖ εἶτα τὸ στάδιον τῆς ἀξήσεως, καθ' ὃ λαμβάνει χώραν, σχετικῶς ταχέως, ἐμφάνιςις τοῦ ἰζήματος, τὰ σωματίδια ἀξιώνονται καὶ ὁ ὑπερκορεσμὸς αἴρεται.

Ἡ κινητικὴ ἀλλὰ καὶ ὁ μηχανισμὸς τοιούτων ἀντιδράσεων εἶναι λίαν πολὺπλοκοὶ ἐκ τῆς δημιουργίας τῆς νέας φάσεως, τῶν ἀντιδράσεων ἐπὶ τῆς μεσεπιφανείας καὶ τῶν φαινομένων διαχύσεως.

Αἱ ἔννοιαι αἱ σχετιζόμεναι μὲ τὴν θεωρίαν σχηματισμοῦ νέας φάσεως γίνονται καλλίτερον ἀντιληπτὰ διὰ θεωρήσεως τῶν θερμοδυναμικῶν συνθηκῶν σταθερότητος.

Θεωρήσωμεν ὁμογενὲς σύστημα εὐρισκόμενον εἰς κατάστασιν P, χαρακτηριζομένην διὰ τῆς μεταβλητῆς  $\xi_P$  ἔνθα  $\xi_P$  ὁ βαθμὸς προόδου αὐτῆς. Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι λαμβάνει χώραν μεταβολή, καθ' ἣν τὸ σύστημα μεταβαίνει εἰς τὴν κατάστασιν P', χαρακτηριζομένην ὑπὸ τῆς μεταβλητῆς  $\xi_{P'}$  τότε ἢ κατὰ Clausius μὴ ἀντισταθμιζομένη θερμότης  $Q'_{PP'}$  ἢ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν μεταβολὴν ταύτην εἶναι <sup>3)</sup>

$$Q'_{PP'} = \int_{\xi_P}^{\xi_{P'}} A(\xi) d\xi \quad (1)$$

ἔνθα  $A(\xi)$  ἡ χημικὴ συγγένεια (Affinity) χαρακτηριστικὴ τῆς ἀντιδράσεως καὶ στενῶς συνδεδεμένη μὲ τὴν μὴ ἀντιστρεπτότητα τῆς καταστάσεως. Ἡ χημικὴ συγγένεια δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἡ κατευθύνουσα «δύναμις» τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ μὴ ἀντισταθμιζομένη θερμότης συνδέεται μετὰ τῆς παραγωγῆς ἔντροπίας (production of entropy) διὰ τῆς σχέσεως

$d_i S = \frac{dQ'}{T}$ . Ἡ παραγωγή ἔντροπίας ἥτις λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἀντίδρα-  
 σιν ταύτην δύναται νὰ ἐκφρασθῆ συναρτήσει τῆς παραμέτρου  $\xi$ . Ἐὰν ἡ κατά-  
 στασις P τοῦ συστήματος εἶναι κατάστασις ἰσορροπίας, τότε ἡ θεωρουμένη  
 μεταβολὴ χαρακτηρίζεται ὡς διατάραξις (perturbation) τοῦ συστήματος.

Ἡ κατάστασις P θεωρεῖται σταθερὰ ἐν σχέσει πρὸς τὴν μεταβολὴν  
 ταύτην, ἐὰν ἡ παραγωγή ἔντροπίας ἢ συνοδεύουσα τὴν μεταβολὴν εἶναι ἀρ-  
 νητική. Συνεπῶς, τὸ κριτήριον τῆς σταθερότητος εἶναι  $Q'_{pp} < 0$ . (2)

Ἡ ἀντίθετος ἀντίδρασις, δηλαδὴ ἡ μεταβολὴ ἀπὸ τὴν κατάστασιν P'  
 εἰς τὴν κατάστασιν P εἶναι αὐθόρμητος μεταβολὴ συνοδευομένη ὑπὸ θετι-  
 κῆς παραγωγῆς ἔντροπίας  $Q'_{pp} > 0$ .

Ἡ διατάραξις χαρακτηρίζεται κατ' ἀρχὴν ἐκ τῆς μεταβολῆς δξ καὶ ἐκ  
 τῶν συνθηκῶν ὑπὸ τὰς ὁποίας αὕτη διεξάγεται. Δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν  
 μεταβολὴν εἰς ἦν (P, T) διατηροῦνται σταθεραί.

Ἡ σπουδαιότης τῶν συνθηκῶν σταθερότητος ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός  
 ὅτι δι' αὐτῆς δύναται νὰ προβλεφθῆ τί θὰ συμβῆ εἰς τὸ σύστημα ἐὰν τοῦτο  
 ὑποστῇ διατάραξιν.

Ἐὰν τὸ σύστημα εἶναι σταθερόν, ἐπανέρχεται εἰς τὴν ἀρχικὴν κατά-  
 στασιν ἰσορροπίας. Ἐὰν εἶναι ἀσταθές, ἡ διατάραξις προχωρεῖ περαιτέρω.

Ἡ διατάραξις δὲν συνδέεται ἀναγκαιῶς μὲ οἰανδήποτε ἐξωτερικὴν δρᾶ-  
 σιν ἐπὶ τοῦ συστήματος. Μοριακαὶ διακυμάνσεις στατιστικοῦ χαρακτήρος  
 συνιστοῦν διατάραξιν τοῦ συστήματος.

Διὰ νὰ εὔρωμεν τὴν συνθήκην ἰσορροπίας πρέπει νὰ εὔρωμεν τὰς συν-  
 θήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν κατάστασιν P εἶ-  
 ναι μηδέν. Λόγω τῆς φύσεως τοῦ δξ ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως δξ/dt πρέπει  
 νὰ εἶναι εἴτε μηδέν, εἴτε θετική. Ἐκ τῆς σχέσεως De Donder  $dQ' = A d\xi \geq 0$   
 ἥτις χαρακτηρίζει αὐθόρμητον διεργασίαν, προκύπτει ὅτι τὸ σύστημα θὰ εἶ-  
 ναι ἐν ἰσορροπία ἐὰν  $A_p = 0$ .

Ἐκ τῆς  $Q'_{pp} < 0$  καὶ τῆς  $Q'_{pp} = \int_{\xi_p}^{\xi_p'} A(\xi) d\xi =$   
 $= A(\xi_p) \Delta\xi + \frac{1}{2} \left( \frac{dA}{d\xi} \right)_p (\Delta\xi)^2 + \dots$ , ἐνθα  $\Delta\xi = \xi_p - \xi_p'$ , τότε διὰ μικρὰς με-  
 ταβολὰς θὰ εἶναι  $Q'_{pp} = A(\xi_p) \delta\xi$  ἐὰν  $A(\xi_p) \neq 0$  (3)

ἢ  $Q'_{pp} = \frac{1}{2} \left( \frac{dA}{d\xi} \right)_p (\delta\xi)^2$ , ἐὰν  $A(\xi_p) = 0$ ,  $\left( \frac{dA}{d\xi} \right)_p \neq 0$  (4)

ὅτε  $A = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 0$  (5) καὶ  $\alpha_{p,T} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p,T} < 0$  (6)

Αί συνθήκαι αὐται ἐκφράζουσι ὅτι, ἐὰν ἡ κατάστασις P εἶναι σταθερά (ὑπὸ P, T = σταθερὸν) τότε ἡ ἐλευθέρω ἐνέργεια κατὰ Gibbs ( $dG = -SdT + Vdp - Ad\xi$ ) εἶναι ἐλαχίστη εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο <sup>4)</sup>. Ὡς ἐκ τούτου δύνανται νὰ ἐφαρμοσθοῦν καὶ εἰς τὰ προβλήματα τῆς σταθερότητος τῶν φάσεων.

Κατ' ἀρχὴν πρέπει νὰ καθορισθῇ σαφῶς ἡ ἀκριβὴς φύσις τῆς θεωρουμένης διαταράξεως. Σύστημα μὴ διαταραχθὲν συνίσταται ἐκ μιᾶς φάσεως, ἐνῶ διαταραχθὲν σύστημα περιέχει, ἐκτὸς τῆς ἀρχικῆς φάσεως, καὶ ποσότητα νέας φάσεως.

Πρὸς τούτοις πρέπει νὰ καθορισθῇ ἡ φύσις τῆς νέας φάσεως. Αἱ ἀκόλουθοι δύο δυνατότητες προκύπτουσι: α) Αἱ ἐντατικά ἰδιότητες τῆς νέας φάσεως διαφέρουσι ἀπειροστῶς τῆς ἀρχικῆς φάσεως καὶ β) διαφέρουσι κατὰ πεπερασμένην, μὴ μηδενικὴν, ποσότητα.

Συνεπῶς ἔχομεν τὰς ἑξῆς δυνατὰς περιπτώσεις:

1) Ἡ ἀρχικὴ φάσις εἶναι σταθερὰ ἐν σχέσει πρὸς ὅλας τὰς ἄλλας φάσεις διαφερούσας ταύτης ἀπειροστῶς ἢ μή.

2) Ἡ ἀρχικὴ φάσις εἶναι σταθερὰ ἐν σχέσει πρὸς ὅλας τὰς φάσεις, αἵτινες διαφέρουσι ἀπειροστῶς ταύτης, ὑπάρχει ὅμως τουλάχιστον μία ἄλλη φάσις ἐν σχέσει πρὸς τὴν ὁποίαν ἡ ἀρχικὴ φάσις δὲν εἶναι σταθερὰ.

3) Ἡ ἀρχικὴ φάσις εἶναι ἀσταθῆς ἐν σχέσει πρὸς φάσεις ἀπειροστῶς διαφερούσας ταύτης.

Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἡ ἀρχικὴ φάσις εἶναι σταθερὰ, εἰς τὴν δευτέραν μετασταθῆς καὶ εἰς τὴν τρίτην ἀσταθῆς.

Ἐὰν ἡ φάσις εἶναι ἀσταθῆς ἐν σχέσει πρὸς φάσεις ἀπειροστῶς διαφερούσας ταύτης, θὰ ἐξαφανισθῇ αὕτη δημιουργουμένης ἐτέρας σταθερᾶς φάσεως.

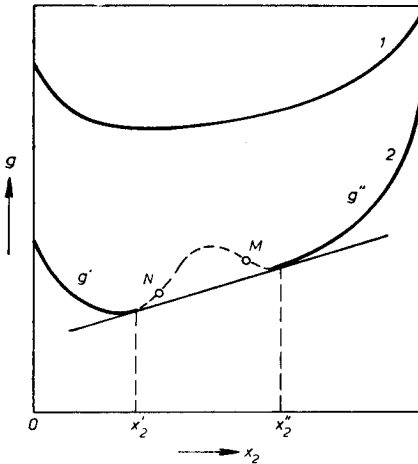
Εἰς τὴν περίπτωσιν μετασταθοῦς φάσεως, τὸ σύστημα θὰ παραμείνῃ ἐν ἰσορροπία ἄνευ σχηματισμοῦ νέας φάσεως. Ἐὰν ὅμως εἰσαχθῇ πυρὴν νέας, πλεόν σταθερᾶς φάσεως, τότε τὸ σύστημα θὰ μεταπέσῃ εἰς τὴν νέαν ταύτην φάσιν. Τοῦτο συμβαίνει π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν ὑπερκόρων διαλυμάτων ἢ ὑγρῶν ἐν ὑποψύξει, τὰ ὅποια παραμένουν μὲν ἀμετάβλητα, κρυσταλλοῦνται ὅμως, ὅταν ἐμβολιασθοῦν, διὰ κρυστάλλων τῆς στερεᾶς φάσεως.

Τέλος ἐκ σταθερᾶς φάσεως δὲν θὰ ἐμφανισθῇ ποτὲ νέα φάσις.

Αἱ μετασταθεῖς φάσεις ἀπὸ ἀπόψεως θερμοδυναμικῶν κριτηρίων ἀνήκουσι εἰς τὰς σταθερὰς φάσεις. Οὔτω ἔχουσι κοινὸν τὸ κριτήριον σταθερότητος τὸ διατυπούμενον ὑπὸ τῆς ἀνισότητος (6). Ἡ ἀνισότης αὕτη, ἐὰν ἀντὶ τῆς παραμέτρου  $\xi$  εἰσαχθῇ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα  $x$  γράφεται <sup>7)</sup>

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{p,T} > 0 \text{ ὅπου } g = \text{ἡ μέση γραμμομοριακὴ ἐλευθέρω ἐνέργεια.}$$

Ἡ ἀνισότης αὕτη ἔχει ἀπλῆν γεωμετρικὴν ἐρμηνεΐαν. Εἰς περιπτώσιν σταθερῶν τιμῶν P, T, ἡ καμπύλη  $g=f(x_2)$  ἔνθα  $x =$  τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα, συμφώνως πρὸς τὴν ἀνισότητα (7) πρέπει νὰ εἶναι κυρτὴ ὡς πρὸς τὸν ἄξονα τῶν  $x$  (Σχ. 1, καμπ. 1).



Σχ. 1. Μεταβολὴ μέσης ἐλευθέρως ἐνεργείας, ( $g=G/n$ ) μετὰ τῆς συνθέσεως (καμπ. α) εἰς σταθερὸν σύστημα, (καμπ. β) κατὰ τὴν ἐμφάνισιν νέας φάσεως.

Ἐὰν ὅμως μεταξὺ ὀρισμένων τιμῶν τοῦ  $x_2$ , ἡ καμπύλη εἶναι κοίλη ὡς πρὸς τὸν ἄξονα τῶν  $x$ , τὸ σύστημα εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην παύει νὰ εἶναι σταθερὸν καὶ διαχωρίζεται εἰς δύο φάσεις (Σχ. 1, καμπ. 2).

Τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα  $x_2'$  καὶ  $x_2''$  τοῦ συστατικοῦ 2 εἰς τὰς δύο φάσεις ὑπολογίζονται ὡς ἑξῆς :

Ἐὰν  $\mu_1$  καὶ  $\mu_2$  εἶναι τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῶν συστατικῶν 1 καὶ 2, ἡ μέση γραμμομοριακὴ ἐλευ-

θέρα ἐνέργεια δίδεται ὑπὸ τῆς ἑξισώσεως

$$g = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 \quad (8)$$

ἐκ ταύτης καὶ δεδομένου ὅτι :

$$x_1 \frac{d\mu_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\mu_2}{dx_2} = 0, \quad \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{P,T} = \mu_1 - \mu_2 \quad (9)$$

ἔχομεν :

$$\mu_2 = g - x_1 \left( \frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{P,T} \quad (10)$$

Ἡ συνθήκη ἰσοροπίας διὰ τὸ συστατικὸν 2 μεταξὺ τῶν φάσεων εἶναι

$$\mu_2' - \mu_2'' = 0 \quad (11)$$

ἦτοι :

$$g' - x_1' \frac{\partial g'}{\partial x_1'} = g'' - x_1'' \frac{\partial g''}{\partial x_1''} \quad (12)$$

Διὰ τὸ συστατικὸν 1 ἔχομεν ἀντιστοίχως  $\mu_1' - \mu_1'' = 0$

$$g' - x_2' \frac{\partial g'}{\partial x_2'} = g'' - x_2'' \frac{\partial g''}{\partial x_2''} \quad (13)$$

δεδομένου ὅτι  $x_1 = 1 - x_2$  καὶ ἐπομένως  $\frac{\partial g}{\partial x_1} = - \frac{\partial g}{\partial x_2}$

ἡ ἑξίσωσις (12) λαμβάνει τὴν μορφήν :



$$g' + \frac{\partial g'}{\partial x_2'} - x_2' \cdot \frac{\partial g'}{\partial x_2'} = g'' + \frac{\partial g''}{\partial x_2''} - x_2'' \cdot \frac{\partial g''}{\partial x_2''} \quad (14)$$

Δι' αφαιρέσεως τῆς (13) ἀπὸ τὴν (14) προκύπτει εἰς περίπτωσιν ἰσορροπίας

$$\left( \frac{\partial g'}{\partial x_2'} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial g''}{\partial x_2''} \right)_{P,T} \quad (15)$$

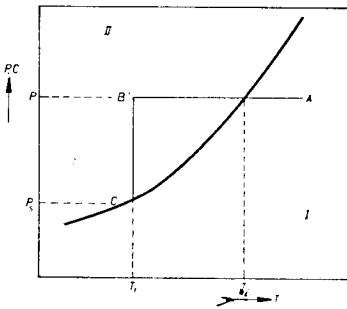
Ἐκ τῆς τελευταίας ἐν συνδυασμῶ μετὰ τὴν (13) ἔχομεν :

$$g' - g'' = \left( \frac{\partial g'}{\partial x_2'} \right)_{P,T} (x_2' - x_2'') \quad (16)$$

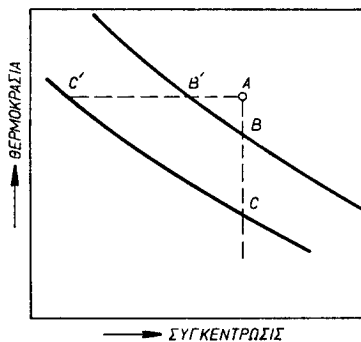
Αἱ ἐξισώσεις (15) καὶ (16) ἔχουν ἀπλῆν γεωμετρικὴν ἐρμηνείαν. Αἱ τιμαὶ  $x_2'$  καὶ  $x_2''$  αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὰς δύο ἐν ἰσορροπία φάσεις, εἶναι τοιαῦτα ὥστε, αἱ συναρτήσεις  $g'$  καὶ  $g''$  ἔχουν κοινὴν ἐφαπτομένην AB. Ἐξ ἄλλου τὰ τμήματα AN καὶ MB ἀντιστοιχοῦν εἰς κατάστασιν μετασταθοῦς ἰσορροπίας, ἣτις τείνει νὰ μεταπέσῃ εἰς τὸ διφασικὸν σύστημα A+B.

Ἡ κατάσταση ὑπερκορεσμοῦ εἶναι μετασταθῆς κατάσταση, μὴ ἐξαρτωμένη ἐκ τοῦ χρόνου. Ἡ μετασταθῆς κατάσταση ἱκανοποιεῖ τὸ γενικὸν κριτήριον τοῦ Gibbs, εἶναι δὲ ἀντιστρεπτὴ ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι δύνανται νὰ λάβῃ χώραν καὶ πρὸς τὰς δύο διευθύνσεις. Ἐν τούτοις ἐπ' αὐτοῦ ὑπάρχον ἀντιρροφίαις. Μία περίπτωσις μονοδρόμου φύσεως τῆς μετασταθείας εἶναι ἡ μετατροπὴ ὑγροῦ - στερεοῦ. Παρατηρήθη δηλαδὴ ὅτι μολονότι μία ὑπέρψυξις ὑγροῦ εἶναι συνήθως δυνατὴ, ἀντιθέτως εἶναι ἀδύνατος νὰ υπερθερμανθῇ στερεὸν ὑπεράνω τοῦ σημείου τήξεως αὐτοῦ εἰς τὰς συνήθεις περιπτώσεις.

Τὰ διαγράμματα φάσεων (2) καὶ (3) παρέχουν μίαν παραστατικὴν εἰκόνα τοῦ ὑπερκορεσμοῦ <sup>5) 6)</sup>.



Σχ. 2. Διάγραμμα φάσεων. Καμπύλη τάσεως ἀτμῶν ἢ διαλυτότητος. I ἀέριος ἢ ὑγρὰ φάσις II στερεὰ φάσις.



Σχ. 3. Διάγραμμα φάσεων. Καμπύλη διαλυτότητος θερμοκρασίας.

Ὁ ὑπερκορεσμός  $\alpha$  ἰσοῦται, ἐξ ὀρισμοῦ, μὲ  $P-P_s$  ἢ  $C-C_o$  ἥτοι :

$$\alpha = P - P_s, \quad \alpha = C - C_o$$

καὶ ὁ σχετικὸς ὑπερκορεσμός  $\beta$  ἰσοῦται μέ :  $\beta = \frac{C - C_o}{C_o}, \quad \beta = \frac{P - P_s}{P_s}$

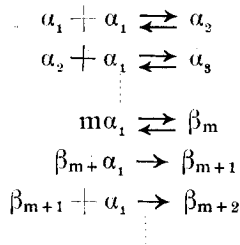
ἔνθα  $P$  ἢ τάσις ἀτμῶν τῆς ἀερίου φάσεως (ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν) μεγαλυτέρα τῆς  $P_s$ , ἥτις εἶναι ἡ τάσις κορεσμοῦ,  $C$  ἢ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος καὶ  $C_o$  ἢ συγκέντρωσις ἰσορροπίας. Ἐνῶ δηλαδὴ εἰς τὸ διαγρ. 2 δι' ἑλαττώσεως τῆς θερμοκρασίας θὰ ἔπρεπε νὰ ὀδεύσωμεν κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης ἑξατμίσεως, ἐν τούτοις εἶναι δυνατὴ ἡ μετάβασις μέχρι τοῦ σημείου  $B$ , ἄνευ μεταβολῆς τῆς πίεσεως, ἥτοι ἔχομεν ὑπέρκορον ἀτμὸν (μετασταθῆς κατάστασις).

Εἰς τὸ διάγραμμα (2) ὁ ὑπερκορεσμός  $\Delta P = P - P_s$  θὰ εἶναι μηδὲν εἰς τὸ σημεῖον  $C$ . Εἰς τὸ διάγραμμα (3),  $A$  παριστᾷ σημεῖον εἰς τὴν ἀκόρεστον περιοχὴν, ἥτις δύναται νὰ παραμείνη ὡς μία ἀπλή φάσις ἐπ' ἄπειρον.  $B, B',$  ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς συνθήκας ἰσορροπίας (κορεσμοῦ) καὶ τὰ σημεῖα  $C, C'$  εἰς τὴν μετασταθῆ κατάστασιν τοῦ ὑπερκορεσμοῦ.

Θεωρήσωμεν τὸν σχηματισμὸν ὑγρᾶς φάσεως ἐκ τῶν ὑπερκόρων ἀτμῶν. Ὁ ἀτμὸς δύναται νὰ συμπιεσθῆ ἰσοθέρμως πέραν τῆς πίεσεως ἰσορροπίας μέχρις ἐπιτεύξεως μιᾶς κρισίμου τιμῆς ὑπερκορεσμοῦ (κρισίμος ὑπερκορεσμός), ὅτε ἀρχίζει ὁ σχηματισμὸς σταγόνων τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Εἰς τὴν κατάστασιν ὑπερκορεσμοῦ τὸ διάλυμα ἢ ὁ ἀτμὸς ἀποτελεῖ σύστημα μετασταθῆς, ὁ δὲ σχηματισμὸς τῆς νέας φάσεως (ὑγρᾶς, στερεᾶς) παρεμποδίζεται ἐκ τῆς ἠϋξημένης ἑλευθέρως ἐνεργείας τῆς συνδεδεμένης μὲ τὸν σχηματισμὸν τῶν κρισίμου μεγέθους πυρήνων. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὑπάρχει μία ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως, ἥτις πρέπει νὰ ὑπερπηδηθῆ προτοῦ ἀποκατασταθῆ ἡ τελικὴ κατάστασις ἰσορροπίας τῶν δύο φάσεων. Ἡ ἐνέργεια αὕτη ἐνεργοποίησεως ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἡ νέα φάσις ἐμφανίζεται ἀρχικῶς ὑπὸ μορφὴν μικροσκοπικῶν σταγόνων, τῶν ὁποίων ἡ ἐπιφανειακὴ ἐνέργεια θὰ πρέπη νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν.

Εἰς ἓν ὑπέρκορον διάλυμα ἢ ἀτμὸν, διακυμάνσεις στατιστικῆς φύσεως, προκαλοῦν σχηματισμὸν συσσωματωμάτων (aggregates) περιεχόντων διάφορον ἀριθμὸν μορίων ἢ ἀτόμων.

Ἡ διεργασία τῆς συσσωματώσεως λαμβάνει χώραν διὰ διαδοχικῶν προσθηκῶν ἀπλῶν μορίων ἢ ἀτόμων κατὰ τὸ ἀκόλουθον σχῆμα :



ἔνθα  $\alpha_1$  παριστᾶ ἄτομον ἢ μόριον τῆς φάσεως  $\alpha$  καὶ  $\beta_i$  πυρῆνα τῆς φάσεως  $\beta$  περιέχοντα  $i$  ἄτομα ἢ μόρια, ἔνθα  $\beta_m$  εἶναι ὁ μικρότερος πυρῆν (nucleus) τῆς φάσεως  $\beta$ . Ἡ συγκέντρωσις τῶν  $\beta$ -πυρῆνων ὀφείλει νὰ ἔλαττοῦται πρὸς τὸ μηδὲν ὅταν τὸ μέγεθος τοῦ πυρῆνος αὐξάνεται <sup>7)</sup>

$$\lim[\beta_i] = 0$$

$$i \rightarrow \infty$$

καθ' ὅσον ἄλλως τὸ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ποσοστὸν τῶν μὴ μετασηματισθέντων  $\alpha$  μορίων ἢ ἀτόμων δὲν θὰ διαφέρει τοῦ μηδενός.

Τὰ συσσωματώματα ταῦτα δέον ὅπως θεωρηθοῦν ὡς μικροσκοπικὰ σωματίδια ἢ μικροσκοπικαὶ σταγόνες, ἢ τάσις τῶν ἀτμῶν ἢ διαλυτότης τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μεγέθους των συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν Gibbs-Thomson <sup>8) 9)</sup>.

Ἡ γενικὴ συνθήκη ἰσορροπίας εἰς σύστημα εὐρισκόμενον ὑπὸ σταθερᾶν θερμοκρασίαν  $T$  καὶ ὀλικὴν πίεσιν  $P$  εἶναι

$$dG_{P,T} = \sum \mu_i dN_i + \sum \gamma d\sigma = 0 \quad (17)$$

ἔνθα τὸ πρῶτον ἄθροισμα ἀναφέρεται εἰς ὅλα τὰ συστατικὰ καὶ φάσεις, τὸ δὲ δεύτερον εἰς ὅλας τὰς μεσεπιφανείας. Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς συνθήκης ταύτης δι' ἓν συστατικὸν καὶ δύο φάσεις εἶναι

$$dG_{P,T} = \mu_g dN_g + \mu_L dN_L + \gamma d\sigma = 0 \quad (18)$$

ἔνθα ὁ δείκτης  $g$  ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ὁ δὲ δείκτης  $L$  εἰς τὴν ὑγρὰν ἢ στερεὰν φάσιν.

Εἰς κλειστὸν σύστημα, ὁ ὀλικὸς ἀριθμὸς τῶν μορίων εἶναι σταθερός, οὕτως ὥστε :

$$dN_g + dN_L = 0$$

καὶ συνεπῶς :

$$\mu_g = \mu_L + \gamma \left( \frac{d\sigma}{dN_L} \right)_{P,T} \quad (19)$$

Ἐὰν θεωρήσωμεν ὅτι ἡ ἀέριος φάσις εἶναι συνεχῆς, καὶ ὅτι ἡ ὑγρὰ φάσις εὐρίσκεται ἐν διασπορᾷ ἀποτελουμένη ἐκ  $n$  ὁμοίων σφαιρῶν ἀκτίνος  $r$ , τότε ἡ ὀλικὴ μεσεπιφάνεια καὶ ὁ ὀλικὸς ὄγκος τῆς ἐν διασπορᾷ ὑγρᾶς φάσεως εἶναι ἀντιστοίχως :

$$\sigma = M \cdot 4\pi r^2 \text{ και } N_L v_L = M \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (20)$$

ἔνθα  $v_L$  ὁ μοριακὸς ὄγκος τοῦ ὑγροῦ.

Συνεπῶς ἡ ὀλικὴ μεσεπιφάνεια δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως

$$\sigma = \frac{3N_L v_L}{r} \quad (21)$$

Δεδομένου ὅτι ἡ μεσεπιφάνεια  $\sigma$  εἶναι συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν  $N_L$  καὶ  $r$ , δηλαδὴ τῆς ποσότητος τῆς ὑγρᾶς φάσεως καὶ τῆς ἀκτίνος τῶν σφαιρῶν, ἔχομεν

$$\left( \frac{d\sigma}{dN_L} \right)_G = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial N_L} \right)_r + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right)_{N_L} \left( \frac{dr}{dN_L} \right)_G, \quad (22)$$

ἥτις ἐν συνδυασμῷ καὶ μὲ τὴν ἐξίσωσιν (21) δίδει

$$\frac{d\sigma}{dN_L} = \frac{3v_L}{r} - \frac{3N_L v_L}{r^2} \frac{dr}{dN_L} \quad (23)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως 20 ἔχομεν ὅτι

$$\frac{dN_L}{dr} = \left( \frac{M}{v_L} \right) 4\pi r^2 = \frac{3N_L}{r}$$

ἄρα

$$\frac{d\sigma}{dN_L} = \frac{3v_L}{r} - \frac{v_L}{r} = \frac{2v_L}{r} \quad (24)$$

Βάσει τῶν ἀνωτέρω ἡ ἐξίσωσις (19) γράφεται

$$\mu_g = \mu_L + \frac{2\gamma v_L}{r} \quad (25)$$

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἀέριον φάσιν ἰδανικὴν θὰ ἔχομεν

$$\mu_g = \mu_L + KT \ln \frac{P}{P_0} \quad (26)$$

ἔνθα  $P_0$  ἡ τάσις κορεσμοῦ ἐπὶ ὑγροῦ ἐπιπέδου ἐπιφανείας.

Ἄρα

$$KT \ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma v_L}{r} \quad (27)$$

Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ τάσις ἀτμῶν τῶν σφαιρικῶν σταγόνων ἐλαττοῦται μὲ ἀΐξιν τῆς ἀκτίνος  $r$ .

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξὺ κεκορεσμένου διαλύματος καὶ σφαιρικῶν κρυστάλλων ἡ ὡς ἄνω συνθήκη ἰσορροπίας γράφεται

$$\mu_{\text{κεκ. διαλ.}} = \mu_{\text{κρ}} + \frac{2\gamma v_{\text{κρ}}}{r} \quad (28)$$

Ἄλλ' εἰς ἀραιὰ διαλύματα, χωρὶς διάστασιν ἢ πολυμερισμὸν ἔχομεν

$$\mu_{\text{κεκ. διαλ.}} = \mu_0 + K T \ln C \quad (29)$$

ἔνθα  $C$  ἡ συγκέντρωσις κορεσμοῦ καὶ  $\mu_0$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλυομένου εἰς τὴν μονάδα συγκεντρώσεως.

$$\text{Ἄρα ἔχομεν} \quad K T \ln C = \mu_{\text{κεκ}} - \mu_0 + \frac{2\gamma v_{\text{κε}}}{r} \quad (30)$$

$$\text{Διὰ } r \rightarrow \infty \quad K T \ln C_0 = \mu_{\text{κε}} - \mu_0 \quad (31)$$

$$\text{καὶ ἔπομένως} \quad K T \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{2\gamma v_{\text{κε}}}{r} \quad (32)$$

ἥτις δηλοῖ ὅτι ἡ διαλυτότης τοῦ στερεοῦ εἶναι τόσο μεγαλύτερα ὅσον περισσότερον εἶναι τοῦτο διαμοιρασμένον. Μολονότι συνήθως τοιαῦτα μεταβολαὶ εἶναι ἀμελητέαι, καθίστανται σοβαραὶ κατὰ τὴν ἐξέτασιν καταστάσεων λεπτοτάτου διαμερισμοῦ. Ἡ ἐξίσωσις Gibbs-Thomson ἐπαρκεῖ διὰ τὴν ἐξήγησιν τῆς μετασταθείας. Ἡ νέα φάσις ἀρχικῶς, δηλ. ὅταν δημιουργεῖται, ἔχει ἠϋξημένην τάσιν ἀτμῶν ἢ διαλυτότητα λόγῳ τοῦ ἐλαχίστου μεγέθους. Ὡς ἐκ τούτου τείνει νὰ ἐξαφανισθῆ παρὰ νὰ ἀξιεθῆ περαιτέρω, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ καθυστερῇ ὁ σχηματισμὸς τῆς νέας φάσεως.

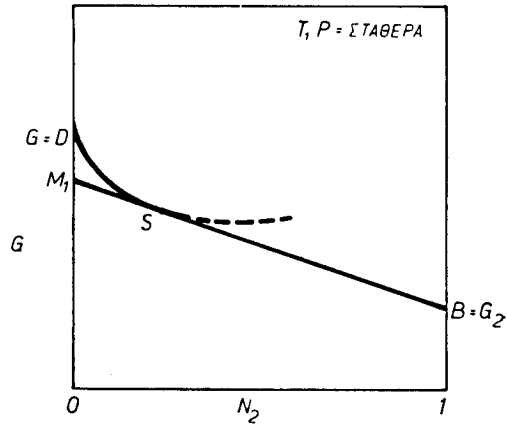
Εἰς περιπτώσεις σχηματισμοῦ ἰζήματος ἐξ ὑγρᾶς φάσεως (ὡς π.χ. διὰ συνήθως κρυσταλλούμενα διαλύματα), διὰ θερμοκρασίας κάτω τῆς κρισίμου, οἱ δύο κλάδοι τοῦ σχήματος 1 δὲν δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς συνεχεῖς <sup>10)</sup>.

Ἡ καμπύλη ἐλευθέρου ἐνεργείας-συνθέσεως παρίσταται ὑπὸ τοῦ σχ. 4. Ἴσορροπία ἀποκαθίσταται ὅταν τὸ χημικὸν δυναμικὸν ἐκάστου συστατικοῦ εἶναι τὸ αὐτὸ εἰς τὰς δύο φάσεις.

$$\text{Ἐφ' ὅσον} \quad \mu_A = \left[ G - x \frac{dG}{dx} \right] / N$$

$$\mu_B = \left[ G + (1-x) \frac{dG}{dx} \right] / N$$

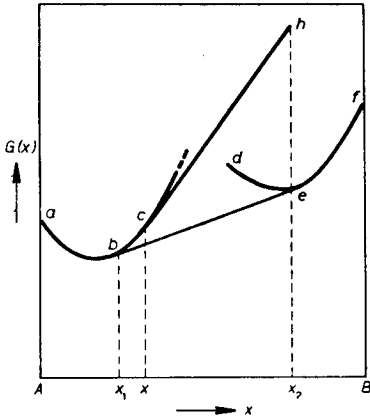
καὶ  $\mu_{A1} = \mu_{A2}$ ,  $\mu_{B1} = \mu_{B2}$ , ἡ συνθήκη ἰσορροπίας εἶναι



Σχ. 4. Διάγραμμα ἐλευθέρου ἐνεργείας διαλύματος κεκορεσμένου ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν 2.

$$\frac{dG_I}{dx} = \frac{dG_{II}}{dx} \quad (33)$$

ἥτις ικανοποιεῖται διὰ τῆς κοινῆς ἐφαπτομένης *bc* εἰς τὴν καμπύλην τοῦ σχήματος 5. Τὰ τμήματα τῆς καμπύλης *bc* καὶ *de* παριστοῦν ὑπέροχα διαλύματα, *ab* καὶ *fe* ἀκόρεστα διαλύματα, ἐνῶ τὰ σημεῖα ἐπὶ τῆς *bc* παριστοῦν τὴν σταθερὰν συνύπαρξιν τῶν δύο φάσεων.



Σχ. 5. Διάγραμμα ἐλευθέρου ἐνεργείας συνθέσεως.

Ἐὰν ἡ ὑπέροχος φάσις I, συνθέσεως  $x_1$ , καὶ ὀλίκοῦ ἀριθμοῦ μορίων  $N$  διαχωρίζεται εἰς δύο φάσεις I καὶ II, θεωροῦντες ὅτι οἱ πυρήνες τῆς φάσεως II εἶναι συνθέσεως  $x_2$ , ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων εἰς τὴν φάσιν II εἶναι  $i$  καὶ ὅτι ἡ σύνθεσις τῆς μητρικῆς φάσεως εἶναι  $x_1$  τότε ἡ μεταβολὴ τῆς μέσης ἐλευθέρου ἐνεργείας, μὴ λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργείας, θὰ εἶναι <sup>11) 12)</sup>.

$$\Delta G'_i = \left(1 - \frac{i}{N}\right) G(x') + \frac{i}{N} G(x_2) - G(x) \quad (34)$$

Ἐὰν ὑποτεθῆ ὅτι  $i \ll N$  καὶ ἐπομένως  $x \rightarrow x_1$  ἀναπτύσσοντες κατὰ Taylor λαμβάνομεν

$$G(x') = G(x) - \left(\frac{dG}{dx}\right)_x (x - x') \quad (35)$$

ἐνθα  $\left(\frac{dG}{dx}\right)_x$  εἶναι ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τῆς μέσης ἐλευθέρου ἐνεργείας εἰς τὸ σημεῖον  $x$ .

Ἄλλὰ

$$N_x = (N - i)x' + ix_2$$

ἄρα

$$x - x' = \frac{i(x_2 - x)}{N - i} \quad (36)$$

Ἐκ τῶν ὡς ἄνω σχέσεων προκύπτει ὅτι

$$\Delta G'_i = -\frac{i}{N} \left[ G(x) - G(x_2) + \left(\frac{dG}{dx}\right)_x (x_2 - x) \right] \quad (37)$$

ἥτις δύναται νὰ γραφῆ

$$\Delta G_i = - \left( \frac{i}{N} \right) \Delta G \quad (38)$$

Τὸ  $\Delta G$  ἔχει ἀπλὴν γεωμετρικὴν ἐρμηνείαν. Ἰσοῦται μὲ τὸ μῆκος τῆς εὐθείας  $eh$ .

Ἡ ἐλευθέρου ἐνέργεια πυρῆνος ἀποτελουμένον ἐκ  $i$  μορίων ἢ ἀτόμων, συνίσταται ἐκ τῆς ἀναφορθεΐσης ἐλευθέρου ἐνεργείας καὶ τῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργείας. Ἐὰν  $\sigma$  εἶναι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ πυρῆνος τῆς νέας φάσεως καὶ  $\gamma$  ἡ μεσεπιφανειακὴ ἐνέργεια τότε ἡ ἐλευθέρου ἐνέργεια σχηματισμοῦ τοῦ πυρῆνος θὰ εἶναι

$$\Delta G_i = - \left( \frac{i}{N} \right) \Delta G + \sigma \gamma \quad (39)$$

Ἐὰν  $v$  εἶναι ὁ μέσος μοριακὸς ὄγκος τῆς νέας φάσεως, τότε διὰ πυρῆνας

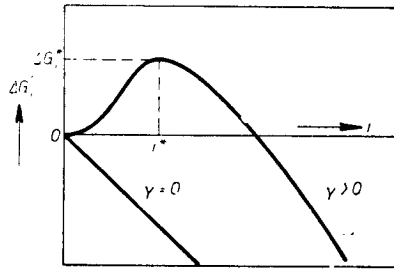
$$\sigma \text{ φαιρικοῦ σχήματος θὰ εἶναι } i = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{v}$$

ἐνθα  $r$  εἶναι ἡ ἀκτίς τοῦ πυρῆνος.

$$\begin{aligned} \text{Ἄρα} \quad \Delta G_i &= - \left( \frac{i}{N} \right) \Delta G + 4\pi r^2 \gamma \\ &= - \left( \frac{i}{N} \right) \Delta G + \gamma \cdot (3\sigma \pi v)^{2/3} i^{2/3} \\ &= A i^{2/3} - B i \end{aligned} \quad (40)$$

ἐνθα  $A$  εἶναι ἀνάλογον τῆς μεσεπιφανειακῆς ἐνεργείας, καὶ  $B$  ἀνάλογον τῆς διαφορᾶς τῆς μέσης ἐλευθέρου ἐνεργείας μεταξὺ τῶν δύο φάσεων. Τὸ σχῆμα ὅ παρατίθεται παρέχει τὴν μεταβολὴν  $\Delta G_i$  συναρτήσει τοῦ  $i$ .

Ἡ ἐξίσωσις δεικνύει ὅτι τὸ  $\Delta G_i$  διέρχεται δι' ἐνὸς μεγίστου καὶ εἶτα ἐλαττοῦται συνεχῶς. Εἰς τὸ μέγιστον ἀντιστοιχοῦν πυρῆνες μὲ κρίσιμον ἀριθμὸν μορίων ἐν ἰσορροπία μὲ τὴν ἐτέραν φάσιν. Πυρῆνες περιέχοντες ὀλιγώτερα τῶν  $i^*$  ἀτόμων ἢ μορίων ἀπαιτοῦν ἐνέργειαν διὰ περαιτέρω αὐξήσιν, ἐνῶ πυρῆνες περιέχοντες περισσότερα τῶν  $i^*$  ἀτόμων ἢ μορίων αὐξάνονται ἐλευθέρως ὑπὸ ἐλάττωσιν τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας. Συνεπῶς περαιτέρω ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν τῶν δύο φάσεων καὶ δὲν ὀδηγεῖ εἰς σχηματισμὸν νέων πυρῆνων.



Σχ. 6. Διάγραμμα μεταβολῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας συναρτήσει τοῦ ἀριθμοῦ μορίων τῶν πυρῆνων.

Ἐκ τῆς (40) διὰ διαφορίσεως ὡς πρὸς  $i$  ἔχομεν διὰ τὸ μέγιστον

$$\left( \frac{\partial \Delta G_i}{\partial i} \right)_{i=i^*} = 0$$

$$= -\Delta G + 4\pi\gamma \left( \frac{3v}{4\pi} \right)^{2/3} \cdot i^{-1/3} \quad (41)$$

$$\text{ἢ } i^{1/3} = \frac{2\gamma(4\pi)^{1/3}(3v)^{2/3}}{3(-\Delta G)} \quad (42)$$

ἔξ αὐτῆς προκύπτει

$$r_i^* = \frac{\gamma(3v)^{2/3}}{(3v)^{1/3} \cdot 3 \cdot (-\Delta G)} = \frac{2\gamma v}{-\Delta G} = \frac{2\gamma v}{KT \ln \frac{P_i}{P_x}} \quad (43)$$

Ἡ σχέσηis αὕτη ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἐξίσωσιν Gibbs-Thomson.

Ἡ ἐξίσωσις (43) δύναται νὰ γραφῆ περαιτέρω

$$r_i^* = \frac{2\gamma v}{KT \ln a} \quad (44)$$

Ἐνθα  $a$  ἐκφράζει τὸν ὑπερκορεσμόν ὡς λόγον πιέσεως ἢ συγκεντρώσεων·  $r_i^*$  εἶναι ἡ ἀκτίς ἰσοτρόπου πυρῆνος ἐν ἰσορροπία μὲ τὴν ὑπέρκορον κατάστασιν.

Εἰς τὸ σύστημα δύο συστατικῶν ἐκ  $N_x$  μορίων B καὶ  $N(1-x)$  μορίων A, ἐὰν εἶναι  $v_A$  καὶ  $v_B$  οἱ μοριακοὶ ὄγκοι τῶν δύο συστατικῶν τότε θὰ ἔχωμεν

$$v = x_2 v_B + (1-x_2) v_A$$

Συνεπῶς ἡ τιμὴ τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας ἢ συνοδεύουσα τὸν σχηματισμὸν κρυσίμου πυρῆνος εἶναι

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma^3 N^2 [x_2 v_B + (1-x_2) v_A]^2}{3(\Delta G)^2} \quad (45)$$

Ἐὰν ἡ φάσις II συνίσταται ἐκ καθαροῦ B, τότε  $x_2=1$  καὶ ἄρα θὰ ἔχωμεν

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma^3 N^2 v_B^2}{3(\mu_{B1} - \mu_{BII})^2} \quad (46)$$

Διὰ πυρῆνας εἰς τοὺς ὁποίους εἶναι  $i > i^*$  θὰ ἔχωμεν ἐλευθέραν αὐξησην αὐτῶν. Πυρῆνες μὲ  $i < i^*$  τείνουν νὰ ἐξαφανισθοῦν χωρὶς νὰ φθάσουν τὸ κρυσίμον μέγεθος. Ὁ ἀριθμὸς συνεπῶς τῶν κρυσίμων πυρῆνων, ἐκάστου περιοχόντος  $i$  μόρια, εἶναι

$$n_i \simeq n_1 \exp(-\Delta G_i^*/KT) \quad (47)$$

καὶ ἡ ταχύτης μὲ τὴν ὁποίαν οἱ κρυσίμοι πυρῆνες ἀποκοτῶν νέα μόρια καὶ αὐξάνονται ἐλευθέρως κατὰ τὴν ἀντίδρασιν





καὶ συνεπῶς ἡ ταχύτης τῆς πυρηνοποιήσεως θὰ δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσως

$$F = g_i n_i = g_i n_i \exp(-\Delta G_i^*/KT) \quad (49)$$

ὅπου  $g_i$  ἡ σταθερὰ ταχύτητος.

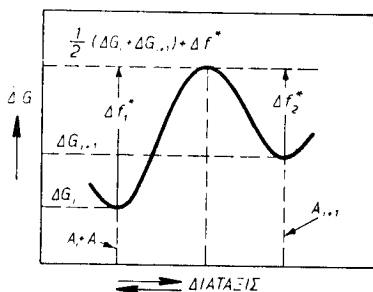
Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ  $g_i$  θέτει τὸ ἐρώτημα τοῦ μηχανισμοῦ τῆς αὐξήσεως. Εἰς συμπεπυκνωμένα συστήματα ἀπαιτεῖται διὰ τὴν μεταφορὰν τῶν μορίων ἐκ τῆς μητρικῆς φάσεως εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τῶν πυρήνων, ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως, ἡ ὁποία συνδέεται συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τῆς ἀπολύτου ταχύτητος ἀντιδράσεων τοῦ Eyring μὲ τὴν  $g_i$  κατὰ τὴν ἐξίσωσιν

$$g_i = K^* \frac{KT}{h} \exp(-\Delta G_A/KT) \quad (50)$$

ἐνθα  $K^*$  εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ κρισίμου πυρήνος καὶ  $\Delta G_A$  ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως μεταφορᾶς.

Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν φάσιν  $A$  ὡς κατάστασιν ἀναφορᾶς, τότε ἡ ἐλευθέρη ἐνέργεια τῶν ἀντιδρώντων  $A_i + A$  εἶναι  $\Delta G_i$  καὶ τῶν προϊόντων  $A_{i+1}$  θὰ εἶναι  $\Delta G_{i+1}$ .

Θεωροῦντες ὅτι τὸ ἐνδιάμεσον σύμπλοκον μεταξὺ  $A_i + A$  καὶ  $A_{i+1}$  ἀντιστοιχεῖ εἰς ἐνέργειαν μεγαλυτέραν καὶ τῶν δύο ἤτοι τῶν  $\Delta G_i$  καὶ  $\Delta G_{i+1}$  ἐκάστη διάταξις, καθ' ἣν τὸ  $A_i$  ἐνοῦται μὲ τὸ  $A$  διὰ τὴν δώσιν τὸ  $A_{i+1}$  θὰ ἀντιστοιχῇ εἰς κατάστασιν μεγαλυτέρας ἐλευθέρως ἐνεργείας. Μία ἐνδιάμεσος ὅμως διάταξις θὰ ἀντιστοιχῇ εἰς τὴν ἐλαχίστην δυνατὴν τιμὴν ἐκ τῶν τιμῶν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας καὶ τὸ ἀντιστοιχοῦν σύμπλοκον θὰ εἶναι τὸ καλούμενον ἐνεργὸν σύμπλοκον. Ἡ διαφορὰ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας μεταξὺ τοῦ ἐνεργοῦ συμπλόκου καὶ τοῦ μέσου τῶν  $\Delta G_i$  καὶ  $\Delta G_{i+1}$  παρίσταται ὑπὸ  $\Delta f^*$ . Τὸ σχῆμα (7) ἀποδίδει σχηματικῶς τὴν μεταβολὴν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τῆς σχετιζομένης μὲ τὸν Σχ. 7. Σχηματικὸν διάγραμμα ἐλευθέρως ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως.

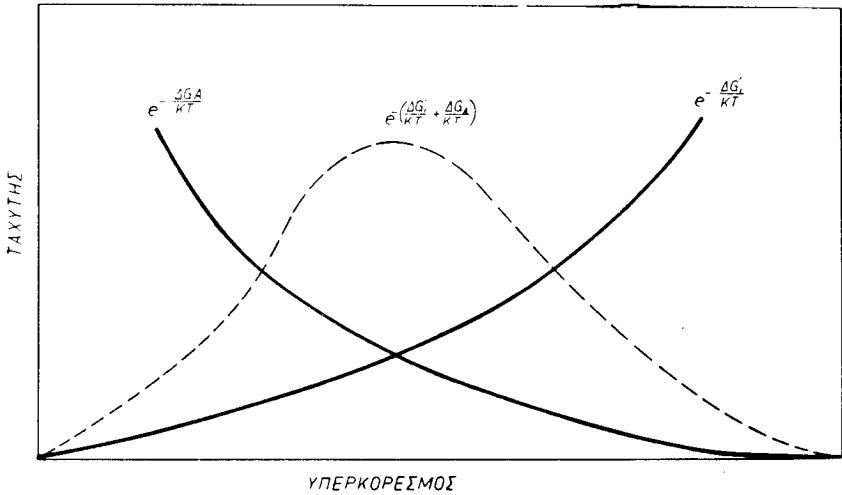


Βάσει τῶν ἀνωτέρω ἡ ταχύτης πυρηνοποιήσεως λαμβάνει τὴν μορφήν

$$F = n_i K^* \frac{KT}{h} \exp(-\Delta G_A/KT) \exp(-\Delta G_i/KT) \quad (51)$$

Ἐφ' ὅσον ὅμως  $\exp(-\Delta G_A/KT)$  ἐλαττοῦται μὲ αὐξήσιν τοῦ ὑπερκορεσμοῦ ἐνῶ  $\exp(-\Delta G_i/KT)$  μεταβάλλεται ἀντιστρόφως, τότε ἡ καμπύλη τα-

χυτήτων διὰ τὴν πυρηνοποίησιν καὶ αὐξήσιν θὰ διέρχεται δι' ἑνὸς μεγίστου (σχ. 8) ὡς διεπιστώθη ὑπὸ τοῦ Tammann <sup>13)</sup>.



Σχ. 8. Καμπύλη ταχύτητος αὐξήσεως — ὑπερκορεσμοῦ.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω θὰ ἔχωμεν δύο διεργασίας, α) ὑπερνίκησιν τοῦ φράγματος ἐνεργείας, ἣτις καθορίζεται ἀπὸ τὸν βαθμὸν μετασταθείας καὶ β) μετάβασιν εἰς κατάστασιν μικροτέρας ἐνεργείας καὶ συνεπῶς μεγαλυτέρας σταθερότητος. Αἱ δύο αὐτὰ διεργασίαι, εἰς ὑπέροχρα διαλύματα, ταυτίζονται μὲ τὰ στάδια πυρηνοποίησεως καὶ αὐξήσεως ἀντιστοίχως.

Πειραματικῶς τὰ πλέον κατάλληλα συστήματα διὰ τὴν μελέτην τῆς πυρηνοποίησεως καὶ αὐξήσεως εἶναι ἐκεῖνα εἰς τὰ ὅποια αἱ διεργασίαι αὐτὰ διαχωρίζονται καλῶς. Καθιζήσεις τοῦ  $\text{BaSO}_4$  ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας ἱκανοποιῦν σχετικῶς τὰς προϋποθέσεις ταύτας καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ ἄλλας τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη εὐρέως διὰ μελέτας κινητικῆς <sup>14) 15) 16)</sup>.

Ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως πυρηνοποίησεως ἐνέχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν μέθοδον τῆς ἐπιτεύξεως τοῦ ἀρχικοῦ ὑπερκορεσμοῦ. Ἐὰν τὰ ἀντιδρῶντα ἐνωθοῦν δι' ἀπ' εὐθείας μίξεως, τίθεται τὸ πρόβλημα τοῦ ἀριθμοῦ τῶν πυρήνων, οἱ ὅποιοι δημιουργοῦνται ἀπὸ στιγμιαίαν τοπικὴν ἑτερογένειαν, προκύπτουσαν κατὰ τὴν διεργασίαν μίξεως, ἐν σχέσει πρὸς τοὺς πυρήνας, οἵτινες δημιουργοῦνται μετὰ τὴν ὁμογενοποίησιν. Ἐὰν ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως πυρηνοποίησεως εἶναι μικρά, ὁ ἀριθμὸς τῶν πυρήνων, οἱ ὅποιοι δημιουργοῦνται λόγῳ τῆς ἑτερογενείας, δὲν ἀναμένεται νὰ εἶναι πολὺ μέγας ἐν σχέσει πρὸς τοὺς δημιουργουμένους μετὰ τὴν ὁμογενοποίησιν. Εἰς μερικὰ πειράματα αἱ διαταραχαὶ λόγῳ μίξεως ἀποφεύγονται διὰ τῆς

δημιουργίας, διὰ χημικοῦ τρόπου, ἐνὸς τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν <sup>17)</sup>. Ἄλλὰ αἱ περιπλοκαὶ λόγῳ τῆς συνεχοῦς μεταβολῆς τῆς πυρηνοποιήσεως δημιουργοῦν μεγαλύτερας δυσκολίας ἀπὸ τὰς ἀβεβαιότητας λόγῳ διαταραχῶν ἐκ τῆς ἀναμίξεως. Ὡς ἐκ τούτου ἀπ' εὐθείας μῆξις διὰ τὴν σπουδὴν τῶν δυσδιαλύτων ἰζημάτων, κινητικῶς, εἶναι προτιμότερα <sup>18)</sup>.

Δυνατότης καταλυτικῆς δράσεως κατὰ τὴν πυρηνοποίησιν ὑφίσταται εἰς ἕκαστον σύστημα, σπουδαιότερα δὲ περίπτωσις εἶναι ὁ ἐμβολιασμός. Ἡ ἀποτελεσματικότης ὅμως τοῦ ἐμβολιασμοῦ συνδέεται στενῶς μὲ ὁμοιότητα τῶν κρυσταλλικῶν πλεγμάτων τοῦ καθιζάνοντος συστατικοῦ καὶ τοῦ συστατικοῦ ἐμβολιασμοῦ <sup>19)</sup>.

Εἰδικὴ περίπτωσις καταλυτικῆς δράσεως δύναται νὰ θεωρηθῆ καὶ ἡ παλαιώσεις ἢ μὴ τῶν ἀντιδρώντων διαλυμάτων. Ἐχει δειχθῆ ὅτι, ἐὰν χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν καθίζησιν τοῦ  $BaSO_4$  διάλυμα  $BaCl_2$ , τότε ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματίων τὰ ὁποῖα σχηματίζονται εἶναι συνάρτησις τῆς παλαιώσεως τοῦ διαλύματος, καὶ δὴ ἐλαττοῦται μὲ τὴν παλαιώσιν τοῦ διαλύματος.

Ἄρκεται πειραματικαὶ ἐργασίαι ἀναφερόμεναι εἰς τὸ στάδιον τῆς πυρηνοποιήσεως ἔχουν διεξαχθῆ μέχρι σήμερον. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἐμετρήθη ὁ χρόνος ἐπαφάσεως (induction period) δηλαδὴ ὁ χρόνος ὅστις παρέρχεται ἀπὸ τῆς δημιουργίας τοῦ ὑπερκορεσμοῦ μέχρι τῆς ἐμφανίσεως τοῦ ἰζήματος <sup>20) 21) 22) 23)</sup>.

Οἱ Christiansen καὶ Nielsen <sup>23)</sup> ἐξετάζουν τὸ πρόβλημα τόσον ἀπὸ κινητικῆς πλευρᾶς, ὅσον καὶ ἀπὸ ἀπόψεως μονίμου καταστάσεως (steady state). Ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων περιγράφεται διὰ τῆς ἐξισώσεως

$$\frac{dc}{dt} = \lambda C^p \quad (52)$$

ἐνθα  $c$  εἶναι ἡ συγκέντρωσις τῶν πυρήνων,  $C$  ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα καὶ  $\lambda$  καὶ  $p$  σταθεραί.

Ἡ σχετικὴ ταχύτης πυρηνοποιήσεως

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{C_0} \frac{dc}{dt} \quad (53)$$

καθίσταται  $\lambda C_0^{p-1}$  ἐφ' ὅσον ἡ πυρηνοποίησις δὲν μεταβάλλει σημαντικῶς τὴν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν. Τοῦτο ἰσχύει γενικῶς διὰ τὴν περίπτωσιν καθιζήσεως δυσδιαλύτων ἀλάτων καὶ ὁ χρόνος ἐπαφάσεως,  $t_f$  δίδεται ἐμπειρικῶς ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως

$$\lambda t_f = C_0^{1-p} \quad (54)$$

Ἡ σχέσις αὕτη ἐπιτρέπει τὸν κατ' ἐκτίμησιν ὑπολογισμόν τῆς σταθερᾶς  $p$ , ἡ ὁποία εὐρέθη διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ  $BaSO_4$ , κυμαινομένη μεταξὺ 7-8. Αὕτη ἐκφράζει τὸν ὅλικὸν ἀριθμὸν ἰόντων καὶ συνεπῶς ἀντιστοιχεῖ εἰς 4 μόρια  $BaSO_4$ .

Κατὰ τοὺς Johnson καὶ O'Rourke <sup>24)</sup> ἡ ταχύτης ἀξήσεως τῶν κρυστάλλων παρίσταται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$a_0 - a = \frac{k^3 K a^{2q+p}}{108 \gamma^2} t^3 \quad (55)$$

ἔνθα  $a_0$ ,  $a$  ἡ μέση ἰοντική ἐνεργότης εἰς χρόνον 0 καὶ  $t$ ,  $k$ ,  $K$ ,  $q$ ,  $p$  σταθεραὶ ἀναφερόμεναι εἰς τὰς διεργασίας ἀξήσεως ( $k, q$ ) καὶ πυρηνοποιήσεως ( $K, p$ ) καὶ  $\gamma$  ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος.

Ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος  $\gamma$  εἰς συγκέντρωσιν  $C$  εἶναι βασικῶς ἡ αὐτὴ μὲ τὴν τιμὴν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος εἰς συγκέντρωσιν  $C_0$ .

Ἡ σχέσις αὕτη ἰσχύει διὰ μικρὸν χρόνον ἀπὸ τῆς λήξεως τῆς περιόδου ἐπάσεως, δηλαδὴ ἀπὸ τῆς διαπιστώσεως μεταβολῆς εἰς τὴν ἐνεργότητα τοῦ διαλύματος.

Διὰ τὸ σύστημα  $BaSO_4$  καὶ δι' ἀρχικὰς ἐνεργότητος  $0,9 - 2,3 \cdot 10^{-4}$  εὐρέθη  $p = q = 4$  ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῶν Christiansen καὶ Nielsen.

Γενικῶς διὰ τὴν μελέτην τῆς πορείας τῆς καθιζήσεως, οἰαδήποτε εὐαίσθητος μέθοδος παρακολουθήσεως τῆς συνθέσεως τοῦ μητρικοῦ ὑγροῦ, δύναται νὰ θεωρηθῆ ἱκανοποιητικῆ. Οὕτω μετρήσεις ἀγωγιμότητος, θολώσεως, δείκτου διαθλάσεως, pH εἰς ἀντιδράσεις ὑδρολύσεως, πυκνότητος, χρωματομετρικαί, πολωσιμετρικαὶ κλπ. ἔχουν χρησιμοποιηθῆ εὐρέως.

Αἱ μέθοδοι ὅμως αὗται δύνανται νὰ περιγράψουν τὴν γενικὴν πορείαν μόνον τοῦ φαινομένου τῆς καθιζήσεως. Δὲν δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν δι' αὐτῶν πληροφορίας διὰ τὰς ἐνδιάμεσους διεργασίας τῆς καθιζήσεως, αἱ ὅποια συνίστανται εἰς μεταφορὰν ὕλης ἐκ τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν καὶ ἀντιστρόφως. Αἱ ραδιοχημικαὶ μέθοδοι ἔχουν τὸ πλεονέκτημα τῆς μεγάλης εὐαισθησίας. Πρὸς τούτους δὲ λόγῳ τῆς δυνατότητος ἐπισημάνσεως διὰ ραδιενεργοῦ, εἰς τὰ ἐνδιάμεσα στάδια, ἐπιτρέπουν τὴν μελέτην τῶν ἐπιμέρους διεργασιῶν τῆς καθιζήσεως. Ἐπὶ πλέον διὰ τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς εἶναι δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἰζήματος, ὡς καὶ ἡ παρακολούθησις τοῦ φαινομένου τῆς ἐπανακρυσταλλώσεως τοῦ ἰζήματος.

Ὡς ἐκ τούτου μὲ βάσιν τὰς ραδιοχημικὰς μεθόδους, συμπληρουμένας μὲ ἑτέρας μεθόδους (ἀγωγιμότητος, ἠλεκτρονικοῦ μικροσκοπίου, θολότητος κλπ.) δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν σημαντικὰς πληροφορίας ἐπὶ τῶν ἐπιμέρους διεργασιῶν τῆς καθιζήσεως ἀπὸ κινητικῆς πλευρᾶς.

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν δυσκολίαν ἀνιχνεύσεως μετὰ σχετικῆς ἀκριβείας τῆς ἀρχικῆς ἐμφανίσεως τοῦ ἰζήματος, ἐμελετήθη ἡ ἔκτασις τῆς καθιζήσεως διὰ τῆς χρησιμοποιοῦσεως τῆς μεθόδου τῆς ραδιοχρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου εἰς ὕδατικά συστήματα. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης κατέστη δυνατὴ

ή ανίχνευσις τῆς πρώτης ἐμφανίσεως τοῦ ἰζήματος, εἰς λίαν ἀραιὰ ὕδατικά διαλύματα, ὡς καὶ ἡ μέτρησις τῆς ραδιενεργείας συγχρόνως εἰς τὴν ὑγρὰν καὶ στερεὰν φάσιν.

Ἡ μέθοδος αὕτη βασίζεται ἐπὶ τῆς μεταφορᾶς τὸν ἰόντων διὰ τοῦ ἀνερχομένου μετώπου ὕδατος, ἐνῶ ἡ στερεὰ φάσις (ὑπὸ κolloειδῆ ἢ μὴ μορφήν) παραμένει εἰς τὴν ἀφετηρίαν. Ἡ μέθοδος αὕτη πρέπει νὰ διακριθῆ ἀπὸ τὴν συνήθη χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου ἣτις βασίζεται ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τῆς κατανομῆς τῶν ἰόντων μεταξὺ ὀργανικῆς καὶ ὕδατινῆς φάσεως<sup>25</sup>).

Ἡ χρησιμοποίησις ἰχνηθετῶν καθιστοῦν τὴν μέθοδον ταύτην εὐχρηστον καὶ λίαν εὐαίσθητον εἰς τὴν μέτρησιν τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας. Ἐπὶ πλέον ἐπιτρέπει τὴν διάκρισιν μεταξὺ ραδιενεργῶν ἰσοτόπων διαφόρου ἀκτινοβολίας.

Ἐν προφανῆς μειονέκτημα τῆς ἀνερχομένης χρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου εἶναι ἡ συνεχὴς μείωσις τῆς ταχύτητος τῆς ἀνερχομένης φάσεως μέχρι μηδενισμοῦ. Ὁ χρωματογραφικὸς χάρτης ἀποτελεῖ τριχοειδὲς σύστημα διὰ τὸ ὁποῖον ἡ συνθήκη τριχοειδοῦς ἀνυψώσεως ὑγρᾶς φάσεως εἶναι<sup>26</sup>)

$$\frac{2\gamma\cos\theta}{r} = gh(\rho - \rho') \quad (56)$$

ἐνθα  $r$  ἡ ἀκτίς (λίαν μικρὰ) τοῦ τριχοειδοῦς,  $h$  τὸ ὕψος,  $\rho$  ἡ πυκνότης τῆς ὑγρᾶς,  $\rho'$  ἡ πυκνότης τῆς ἀερίου φάσεως,  $\gamma$  ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις καὶ  $\theta$  ἡ γωνία διαβροχῆς.

Ἡ σχέσις 56 διὰ  $\theta \rightarrow 0$  καὶ  $r$  μικρὸν δύναται νὰ γραφῆ

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \quad (57)$$

Ἐὰν  $h_\infty$  εἶναι τὸ τελικὸν ὕψος,  $h$  τὸ ὕψος εἰς χρόνον  $t$  ἢ «κινουῦσα πίεσις»  $P$  εἶναι  $\rho g (h_\infty - h)$ , ἡ δὲ πτώσις πίεσεως

$$\frac{P}{h} = \frac{\rho g (h_\infty - h)}{h} \quad (58)$$

καὶ δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἔξιωσεως τοῦ Poiseuille διὰ τὴν ταχύτητα ἐκροῆς (παροχὴ διὰ τῆς διατομῆς τοῦ τριχοειδοῦς)

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\rho g r^2}{8\eta} \left( \frac{h_\infty - h}{h} \right) \quad (59)$$

ἣτις ἀποτελεῖ τὴν ἔξιωσιν Lucas<sup>27</sup>).

Ἐπομένως ἡ ταχύτης ἀνόδου τοῦ διαλυτικοῦ εἶναι μεγαλυτέρα εἰς τὴν ἀρχὴν, μειουμένη μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου.

Ἡ μέθοδος τῆς ραδιοχρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου ἀποδεικνύεται κατάλληλος διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς καθιζήσεως, δυσδιαλύτων ἀλάτων, ὡς

του  $\text{BaSO}_4$ , ως επίσης και διαφόρων υδροξειδίων υπό διάφορα pH ἔξ ἀραιῶν ἀρχικῶς διαλυμάτων.

Τὸ λαμβανόμενον χρωματογράφημα ἀποτυπῶνται ἐπὶ καταλλήλου φωτογραφικῆς πλακῶς (αὐτοραδιογραφία).

Κύριος σκοπὸς εἰς τὴν αὐτοραδιογραφίαν εἶναι ἡ ἐπίτευξις μεγίστης διαχωριστικότητος καὶ εὐαισθησίας <sup>28)</sup>. Ἡ αὔξησις τῆς εὐαισθησίας ἐπιβάλλεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, λόγω τοῦ μικροῦ ὄγκου τοῦ δείγματος, ἡ ποσότης τῆς ραδιενεργοῦ οὐσίας εἶναι μικρά. Ἐκ μελετῶν ἀπεδείχθη ὅτι τόσον διὰ τὴν διαχωριστικότητα ὅσον καὶ τὴν εὐαισθησίαν εἶναι ἀπαραίτητος ἡ καλὴ ἐπαφὴ μεταξὺ δείγματος καὶ φωτογραφικῆς πλακῶς.

Ἡ τεχνικὴ τῆς αὐτοραδιογραφίας συνίσταται εἰς τὴν ἐπίθεσιν καταλλήλου φωτογραφικῆς πλακῶς ἐπὶ τοῦ ληφθέντος ραδιοχρωματογραφήματος δι' ἐπαρκῆς χρονικὸν διάστημα. Ἡ προσβληθεῖσα πλάξ ὑφίσταται ἀκολούθως ἐμφάνισιν καὶ στερέωσιν. Ἡ ἀμάρωσις τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς ἀποτελεῖ τὸ μέτρον τῆς ποσότητος τοῦ ραδιενεργοῦ ὕλικου εἰς τὸ ραδιοχρωματογράφημα.

Ἡ μελέτη τῆς καθιζήσεως τοῦ  $\text{BaSO}_4$  συμπληροῦται μὲ ἄλλας φυσικοχημικὰς <sup>29)</sup> <sup>30)</sup> καὶ ραδιοχημικὰς μεθόδους <sup>31)</sup>.

Ἡ ἀναφερθεῖσα ραδιοχρωματογραφικὴ μέθοδος ἐπὶ χάριτος ἐφηρημένη καὶ εἰς καθιζήσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι συνάρτησις τοῦ pH τοῦ διαλύματος, ὡς ἡ ὑδρολύσις ἀλάτων τοῦ δημητρίου (III) καὶ σιδήρου (III).

Καθιζήσεις υδροξειδίων τῶν μετάλλων ἀποτελοῦν σήμερον καθιερωμένην μέθοδον ραδιοχημικῶν διαχωρισμῶν <sup>32)</sup> <sup>33)</sup>.

Ἐφ' ὅσον ἡ ὑδρολύσις ὑδατικῶν διαλυμάτων ἀλάτων μεταβάλλῃ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ὑδρογονιόντων εἰς τιμὰς διαφόρους τῆς τοῦ ὕδατος, μετρήσεις τῆς συγκέντρωσεως τῶν  $\text{H}^+$  ἀποτελοῦν μέτρον τῆς ὑδρολύσεως.

Διὰ τὸ  $\text{Ce}^{3+}$  δὲν ὑπάρχουν πολλὰ τοιαῦτα μετρήσεις. Ὁ Bodländer <sup>34)</sup> προσδιώρισεν τὰς συγκεντρώσεις  $\text{H}^+$  εἰς N/10 καὶ N/32 διαλύματα τοῦ  $\text{CeCl}_3$  εἰς 25°C, τῇ βοηθείᾳ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου. Οἱ Neish καὶ Burns <sup>35)</sup> ἐμέτρησαν ἐπίσης τὴν συγκέντρωσιν  $\text{H}^+$  εἰς διάφορα N/100 διαλύματα σπανίων γαιῶν, τῇ βοηθείᾳ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου, εἰς 25°C. Τὰ ἀποτελέσματα τούτων εὐρίσκονται ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὰ ἀποτελέσματα τοῦ Bodländer. Οἱ Kleinhessel καὶ Kremers <sup>36)</sup> ἐμέτρησαν τὸ pH διαλυμάτων ἀνύδρων χλωριούχων ἀλάτων τῶν σπανίων γαιῶν εἰς 25°C, τῇ βοηθείᾳ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου. Αἱ τιμαὶ τῶν ἦσαν ἀρκετὰ διάφοροι λόγω ἐκτεταμένης ὑδρολύσεως.

Εἰς μερικὰ πειράματα ὁ Denham εὔρεν ὅτι ἡ συγκέντρωσις  $\text{H}^+$  διαλυμάτων  $\text{CeCl}_3$  μεταβάλλεται ἀπὸ ἡμέραν εἰς ἡμέραν.

Ἡλεκτρομετρικαὶ τιτλοδοτήσεις ἀλάτων τοῦ  $\text{Ce}^{3+}$  δι' ἀλκάλεως, τῇ βοηθείᾳ ἠλεκτροδίων ὑδρογόνου, δευγόνου, ὑάλου ἢ ἄλλων, ἐπιτρέπουν ὄχι μό-

νον τὸν προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν γινομένου διαλυτότητος ἀλλὰ καὶ τοῦ pH τῆς καθιζήσεως τούτων.

Ἐομοίως ὁ Charlot <sup>37)</sup> δίδει τιμὰς pH = 7,1—7,4 διὰ τὴν ὑδρολύσιν διαλυμάτων ἀλάτων  $Ce^{3+}$  συγκεντρώσεως  $10^{-2}M$ .

Ἐομοίως ὁ Britton <sup>38)</sup> ἐργαζόμενος μὲ ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου εἰς διαλύματα ἀλάτων  $Ce^{3+}$  συγκεντρώσεως 0,01 M, ἐμέτρησεν τὴν ἐπίδρασιν NaOH ἐπὶ χλωριούχων καὶ νιτρικῶν ἀλάτων εἰς θερμοκρασίαν 18° C. Οὗτος διεπίστωσεν ἕναρξιν τῆς καθιζήσεως εἰς pH = 7,4.

Χρησιμοποιοῦντες ἠλεκτρόδιον ὑάλου καὶ ἐργαζόμενοι μὲ διαλύματα ἀναδευόμενα διὰ  $N_2$ , πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ  $CO_2$ , οἱ Bowles καὶ Patridge <sup>39)</sup> εὔρον, κατὰ τὴν τιτλοδότησιν μὲ NaOH διαλυμάτων ἀλάτων τοῦ  $Ce^{3+}$  συγκεντρώσεως 0,001 M καὶ εἰς 25° C, ἀρχικὴν τιμὴν καθιζήσεως pH = 7,07.

Ἐομοίως ὁ Oka <sup>40)</sup> κατὰ τὴν τιτλοδότησιν 0,005M διαλύματος  $Ce(NO_3)_3$  μὲ NaOH εἰς 25° C τῇ βοήθειᾳ ἠλεκτροδίου ὑάλου, εὔρε τιμὴν ἐνάρξεως καθιζήσεως μεγαλυτέραν τῶν ἄλλων (pH = 8,1).

Οἱ Moeller καὶ Kremers <sup>41)</sup>, καθ' ὅμοιον τρόπον, εὔρον διὰ διαλύματα ἀλάτων  $Ce^{3+}$  συγκεντρώσεως 0,1 M ἕναρξιν καθιζήσεως:  $Ce(NO_3)_3$  pH=7,6,  $Ce_2(SO_4)_3$  pH=7,35 καὶ  $Ce(C_2H_3O_3)_3$  pH=7,77.

Ἡ τιμὴ pH τῆς καθιζήσεως ἀξιάζει κατὰ τὴν σειρὰν  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , ὀξεικῆ, τῆς ὀλίγον ὑψηλοτέρας τιμῆς διὰ τὰς ὀξεικὰ ἰόντα ὀφειλομένης εἰς τὴν τάσιν τούτων πρὸς σχηματισμὸν συμπλόκου. Ἡ χαμηλότερα τιμὴ ὡς πρὸς τὰ θεικὰ ἀποδίδεται εἰς κροκκιδωτικὴν δρασίν τοῦ ἀνιόντος τούτου ἐπὶ τοῦ ἐνδιαμέσως σχηματιζομένου κολλοειδοῦς.

Διάφορος μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ pH ἐνάρξεως τῆς καθιζήσεως ἀναφέρεται ὑπὸ τοῦ Trombe <sup>42)</sup>. Διὰ βραδείας προσθήκης ἀερίου  $NH_3$  εἰς σχετικῶς μεγάλον ὄγκον διαλυμάτων νιτρικῶν ἀλάτων τῶν σπανίων γαιῶν παρατηρεῖται γενικῶς αὔξησις τοῦ pH. Διὰ περαιτέρω προσθήκης  $NH_3$  λαμβάνει χώραν κροκκιδώσις καὶ πτώσις τοῦ pH, ἡ ἐλαχίστη τιμὴ τοῦ ὁποίου ἀναφέρεται ὡς κατώφλιον (threshold) καθιζήσεως. Αἱ εὔρεθεῖσαι, διὰ τὰ ἄλατα τοῦ  $Ce^{3+}$  τιμαὶ εἶναι γενικῶς ἀνώτεροι κατὰ 0,3 — 0,5 τῶν τιμῶν τοῦ Britton, διὰ τὰς αὐτὰς συγκεντρώσεις. Αὔξησις τῆς συγκεντρώσεως ὀδηγεῖ γενικῶς εἰς ἐλάττωσιν τοῦ pH.

Ἡ φύσις τοῦ ζελατινώδους ἰζήματος τοῦ σχηματιζομένου κατὰ τὴν δρασίν ἀλκαλίων ἐπὶ ὕδατικῶν διαλυμάτων τοῦ δημητρίου καὶ σιδήρου <sup>43)</sup> ἀποτελεῖ πολὺπλοκὸν πρόβλημα. Εἰς πολλὰς καθιζήσεις δι' ἀλκαλίων διαχωρίζονται ἀρχικῶς βασικά ἄλατα <sup>44)</sup>. Ἀνεξαρτήτως ὅμως τῆς φύσεως τοῦ ἰζήματος ὅπερ καθιζάνει, ἡ ραδιοχρωματογραφικὴ μέθοδος ἐπὶ χάρτου εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, ἡ χρησιμοποιηθεῖσα εἰς ὕδατικά διαλύματα, ἐπι-

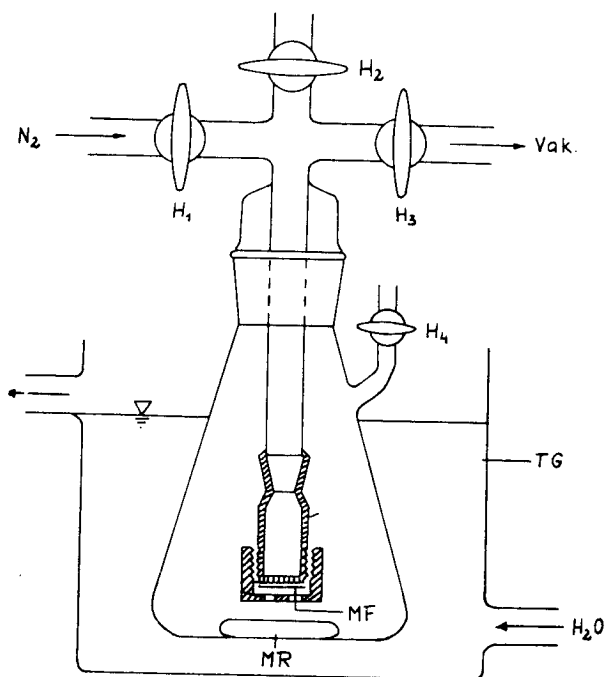
τρέπει τὸν προσδιορισμὸν τοῦ καθιζάνοντος συστατικοῦ, ὡς καὶ τῆς ὑγραῶς φάσεως.

Πληροφορίας ἐπὶ τῆς συνθέσεως τοῦ ἰζήματος δύναται νὰ δώσῃ ἡ ραδιοηλεκτροφόρησις ὑψηλῆς τάσεως ἐπὶ χάρτου, μέθοδος ἀνάλογος τῆς ἐφηρομοσθείσης ὑφ' ἡμῶν ραδιοχρωματογραφίας ἐπὶ χάρτου. Πρὸς τοῦτο διεξήχθησαν ὑφ' ἡμῶν προκαταρκτικὰ πειράματα.



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

2.1. Τὸ σχ. 9 παριστᾶ τὴν συσκευὴν, ἣτις ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς καταβυθίσεως τοῦ  $\text{BaSO}_4$ . Ἡ φιάλη Erlenmeyer εὐ-



Σχ. 9. Συσκευή ραδιοχημικῶν μετρήσεων.

MF = μεμβράνη

MR = μαγνητικὸς ἀναδευτήρ

TG = θερμοστατικὸν δοχεῖον

$H_1, H_2, H_3, H_4$  = στρόφιγγες.

ρίσκεται εἰς τὸ δοχεῖον TG εἰς τὸ ὁποῖον ἐκυκλοφορεῖ ὕδωρ σταθερᾶς θερ-

μοκρασίας. Ἡ θερμοκρασία παρέμενε κατά τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος σταθερὰ εἰς  $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .

Εἰς τὴν φιάλην Erlennmeyer ἐβυθίζετο κατάλληλος διάταξις διὰ τὴν λήψιν δειγμάτων. Ἡ διάταξις αὕτη ἦτο ἐκ Plexiglas δυναμένη, εἰς τὸ κάτω μέρος, νὰ περιλάβῃ εἰδικὴν μεμβράνην MF (μέσης διαμέτρου πόρων  $\sim 300$   $\mu\text{m}$ ) στερεομένην διὰ κοχλιωτοῦ ἐπιθέματος. Διὰ τῆς στρόφιγγος  $\text{H}_3$  εἶναι δυνατὴ ἡ ἀναρρόφησις εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα, μέσῳ ἀντλίας κενοῦ, ὠρισμένου ὄγκου ὑγροῦ. Διὰ τῆς στρόφιγγος  $\text{H}_2$  εἰσήγετο μικρὸν σιφώνιον τῶν 0,2 ml καὶ ἐλαμβάνετο δεῖγμα. Τὸ ὑπόλοιπον ὑγρὸν ἐπανήρχετο εἰς τὸ διάλυμα διὰ διαβιβάσεως ἀζώτου μέσῳ τῆς στρόφιγγος  $\text{H}_1$  καταλλήλως συνδεομένης μετὰ φιάλην ἀζώτου. Διὰ τῆς στρόφιγγος  $\text{H}_4$  ἤρετο ἡ ὑπερπίεσις ὑπεράνω τοῦ διαλύματος.

Τὸ εἰς τὴν φιάλην Erlennmeyer εὑρισκόμενον διάλυμα ἀνεδεύετο συνεχῶς διὰ μαγνητικοῦ ἀναδευτήρος.

Διὰ τῆς τοιαύτης διατάξεως ἡ λήψις δειγμάτων ἦτο ἀρκετὰ ταχεῖα <sup>45)</sup> Τὸ πλεονέκτημα τοῦ ἐπιθέματος ἐκ Plexiglas ἔναντι ὑαλίνων ἡθμῶν <sup>31)</sup>, συνίσταται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ἀφ' ἑνὸς μὲν ὁ χρόνος λήψεως δειγμάτων ἦτο μικρότερος, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ διάρκεια ζωῆς τῆς μεμβράνης ἦτο πολὺ μεγαλύτερα.

### 2.2.1. Ἀντιδραστήρια.

Διὰ τὴν καθίζησιν τοῦ  $\text{BaSO}_4$  ἐχρησιμοποιήθη  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  καὶ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  P.A τοῦ ἐργοστασίου Merck (Darmstadt). Πρὸ τῆς χρησιμοποιήσεώς των τὰ διαλύματα παρέμενον πρὸς παλαιώσιν ἐπὶ μίαν ἑβδομάδα.

Διὰ τὴν μελέτην τῆς ὑδρολύσεως τῶν ἰόντων δημητρίου καὶ σιδήρου ἐχρησιμοποιήθησαν  $\text{CeCl}_3$  καὶ  $\text{FeCl}_3$  P.A τοῦ ἐργοστασίου Merck.

Τὸ διάλυμα τοῦ  $\text{CeCl}_3$ , 0,1 M, παρεσκευάσθη διὰ διαλύσεως ὠρισμένης ποσότητος  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  εἰς  $\text{HCl}$  (2,4 M).

Ὅλα τὰ πειράματα ἐγένοντο διὰ νέων διαλυμάτων  $\text{CeCl}_3$ . Ὅμοίως τὸ διάλυμα τοῦ  $\text{FeCl}_3$ , 0,01 M, παρεσκευάσθη διὰ διαλύσεως ὠρισμένης ποσότητος  $\text{FeCl}_3$  εἰς  $\text{HCl}$  (1 M).

Ὡς διαλύτης χρωματογραφίσεως ἐχρησιμοποιήθη μίγμα διαλυμάτων  $\text{NH}_4\text{OH}$  καὶ  $\text{HCl}$  διαφόρων τιμῶν pH.

### 2.2.2. Ἐμφανιστὴς φιλμ (δι' ἐν λίτρον).

Metol	3,5 gr
Θειῶδες Νάτριον	60,0 »
Ἀνθρακικὸν Νάτριον	40,0 »
Βρωμιούχον Κάλιον	3,5 »

### 2.2.3. Στερεωτής φιλμ (δι' εν λίτρον).

Θειοθεικόν Νάτριον κρυστ. 400,0 gr  
Πυροθειῶδες Κάλιον 38,0 »

### 2.3. Ραδιενεργά Ισότοπα.

Διὰ τὰ πειράματα ὑδρολύσεως τοῦ δημητρίου ἐχρησιμοποιήθη τὸ ἰσότοπον  $^{144}\text{Ce}$ . Τοῦτο λαμβάνεται ὡς προϊὸν διαστάσεως τοῦ οὐρανίου ἔχει δὲ χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ 285 d.

Ἐλήφθη ἐξ Ἀγγλίας ἐλεύθερον φορέως ὡς διάλυμα  $^{144}\text{CeCl}_6$  (2mC/mg) εἰς 1 N - HCl.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σιδήρου ἐχρησιμοποιήθη τὸ ἰσότοπον  $^{59}\text{Fe}$ . Τοῦτο λαμβάνεται διὰ τῆς ἀντιδράσεως  $^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$  ἔχει δὲ χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ 45d. Ἐλήφθη ἐξ Ἀγγλίας ἐλεύθερον φορέως ὡς διάλυμα  $^{59}\text{FeCl}_3$  εἰς 1 N - HCl.

Ὡς ἰσότοπον τοῦ χλωρίου ἐχρησιμοποιήθη τὸ  $^{36}\text{Cl}$ . Τοῦτο ἔχει χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ  $4,4 \cdot 10^3$  y. Ἐλήφθη ἐξ Ἀγγλίας ὡς  $\text{H}^{36}\text{Cl}$  (1 N).

Ἡ μελέτη τῆς καθιζήσεως τοῦ  $\text{BaSO}_4$  ἐγένετο διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ ἰσοτόπου  $^{35}\text{S}$ . Τοῦτο ἐπροτιμήθη ἔναντι τοῦ  $^{38}\text{S}$  λόγω τοῦ μεγαλύτερου χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ. Τὸ  $^{35}\text{S}$  ἔχει χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ 87d καὶ λαμβάνεται διὰ τῆς ἀντιδράσεως  $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ . Ἐλήφθη ἐξ Ἀγγλίας ἐλεύθερον φορέως ὡς διάλυμα  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ . Τὸ  $^{35}\text{S}$  ἔχει καθαρὰν β- ἀκτινοβολίαν ἐνεργείας 0,17 MeV.

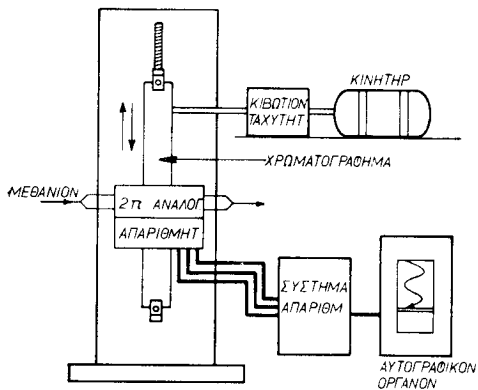
### 2.4. Χρωματογραφικὸς χάρτης.

Ὡς χρωματογραφικὸς χάρτης ἐχρησιμοποιήθη ὁ χάρτης SS 2043bb τοῦ ἐργοστασίου Carl Schleicher καὶ Schüll (Dassel, Γερμανία).

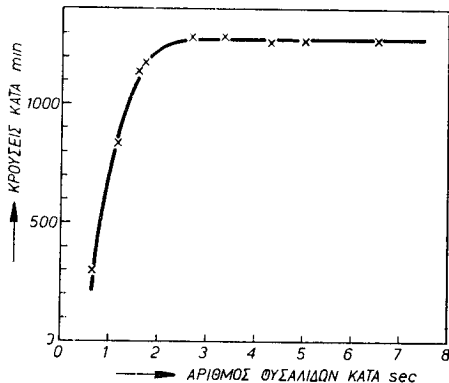
### 2.5. Μέτρησις τῶν ραδιενεργῶν παρασκευασμάτων.

Τὰ ληφθέντα κατὰ τὴν πορείαν τῆς καθιζήσεως τοῦ  $\text{BaSO}_4$  δείγματα ἐμετρούθησαν ὡς στερεά, κατόπιν ἐπιφανειακῆς θερμοάνσεως, τῆ βοήθεια G.M. ἀπαριθμητοῦ, τὸ παράθυρον τοῦ ὁποίου ἦτο  $1,5\text{mg}/\text{cm}^2$ . Εἰς ὅλας τὰς μετρήσεις ἐγένετο διόρθωσις, λόγω τῆς ραδιενεργείας τοῦ περιβάλλοντος. Διόρθωσις λόγω νεκροῦ χρόνου, μετρηθέντος διὰ τῆς μεθόδου τῆς διπλῆς πηγῆς, δὲν ἦτο ἀπαραίτητος.

Ἡ μέτρησις τῶν ξηρανθέντων χρωματογραφημάτων ἐγένετο τῆ βοήθεια ἀναλογικοῦ 2π-ἀπαριθμητοῦ. Τὸ μεθάνιον μετὰ δίοδον ὑπὸ μορφὴν φυσαλίδων διὰ παγίδος ἐκ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  διήρχετο διὰ τοῦ ἀπαριθμητοῦ μὲ μικρὰν ταχύτητα. Ἡ διάταξις τοῦ ἀπαριθμητοῦ καὶ τῆς κινήσεως τοῦ χρωματογραφήματος παρίσταται εἰς τὸ σχ. 10. Ἡ κίνησις τοῦ χρωματογραφήματος διὰ τοῦ ἀπαριθμητοῦ ἐγένετο ὑπὸ σταθερὰν ταχύτητα τῆ βοήθεια κινητήρος



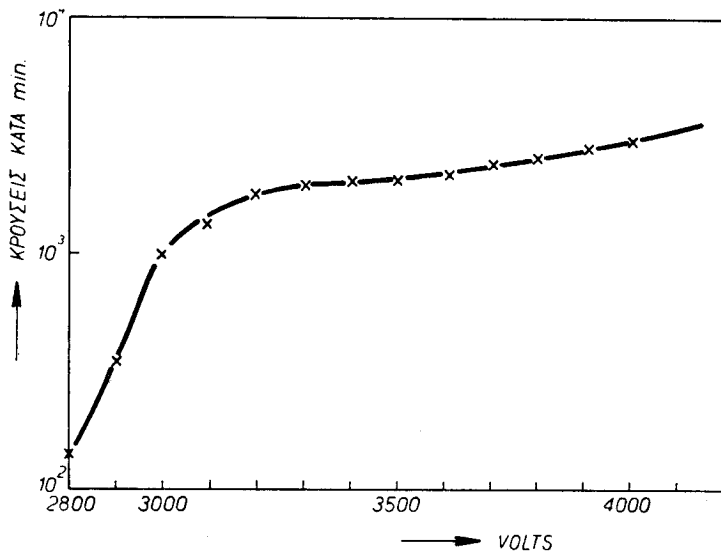
Σχ. 10. Σχηματική παράσταση του αναλογικού άπαριθμητού και της διατάξεως κινήσεως του χρωματογραφήματος.



Σχ. 11. Ξεάρτησις αριθμού κρούσεων εις τόν αναλογικόν άπαριθμητήν εκ τής ροής του μεθανίου.

μέ κατάλληλον διάταξιν. Ο αριθμός τών κρούσεων κατεγράφετο εις αυτόγραφικόν όργανον.

Η ξεάρτησις του αριθμού κρούσεων εκ του αριθμού τών φυσαλίδων παρίσταται εις τó σχ. 11. Εκ τούτου καταφαίνεται ότι διά ροήν μεθανίου μεγαλύτεραν τών δύο φυσαλίδων κατά δευτερόλεπτον ό αριθμός τών κρούσεων είναι σταθερός. Βάσει τών μετρήσεων τούτων ό άπαριθμητής ειργάζετο με ροήν 4 περίπου φυσαλίδων μεθανίου κατά δευτερόλεπτον. Τό plateau του άπαριθμητού παρίσταται εις τó σχ. 12. Αί μετρήσεις ήσαν άναπαραγωγίσιμοι.



Σχ. 12. Plateau του αναλογικού άπαριθμητού.

## 2.6. Προετοιμασία διὰ τὴν καθίζησιν.

Διὰ τὴν ἐπίτευξιν συγκρισίμων ἀποτελεσμάτων ἦτο ἀναγκαῖον, ὅπως τὰ πειράματα διεξάγονται ὑπὸ τὰς αὐτὰς πάντοτε συνθήκας καὶ κατὰ τὸν αὐτὸν πάντοτε τρόπον. Τὰ δοχεῖα ἐπλύνοντο μὲ πυκνὸν  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , πρὸς ἀπομάκρυνσιν τυχόν ὑπάρχοντος ἰζήματος, εἶτα δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ τέλος διὰ διόδου ἀτμοῦ ἐπὶ 15 λεπτά. Ἀκολούθως ἐφυλάσσοντο εἰς ξηραντῆρα.

Διὰ τὴν καθίζησιν τοῦ  $\text{BaSO}_4$  ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ κάτωθι διαλύματα :

Διάλυμα  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $4 \cdot 10^{-4}$  M

Διάλυμα  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $4 \cdot 10^{-4}$  M

Διὰ τὴν ἐπίτευξιν μιᾶς ἐλαχίστης καθωρισμένης περισσείας  $\text{Ba}^{++}$  ἐπιλέγη ἡ κάτωθι ἀναλογία :

51 ml  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $4 \cdot 10^{-4}$  M + 50 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $4 \cdot 10^{-4}$  M.

Κατὰ τὴν χρωματογραφικὴν μέθοδον ἐχρησιμοποιήθησαν ἀνά 2 ml τῶν ἐν λόγῳ διαλυμάτων μὲ 0,03 ml περίσσειαν  $\text{Ba}^{++}$ .

Ὅλα τὰ διαλύματα πρὸ τῆς χρησιμοποιήσεώς των εὑρίσκοντο εἰς θερμοστάτην θερμοκρασίας  $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$ .

## 2.7. Διεξαγωγή πειραμάτων.

Ἡ καθίζησις διεξήγετο κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε τὸ διάλυμα τοῦ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ἔχυνετο ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν εἰς τὰ διάλυμα τοῦ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , τὸ δὲ προκῦπτον διάλυμα ἐπανεφέρετο εἰς τὴν φιάλην τοῦ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Ἀκολούθως ἐφέρετο εἰς τὴν φιάλην Erleinpnyer τῆς συσκευῆς ἢ εἰς φιαλίδιον, προκειμένου περὶ χρωματογραφίας, εὑρισκομένων εἰς θερμοκρασίας  $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$ . Ὡς ἀρχικὸς χρόνος ἐλαμβάνετο ἡ στιγμή καθ' ἣν τὸ ἥμισυ τοῦ διαλύματος τοῦ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  εἶχε μεταφερθῆ εἰς τὸ δοχεῖον τοῦ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ ἔναρξις τῆς καθιζήσεως καθωρίζετο μὲ σφάλμα 2-3 δευτερολέπτων. Ὅλαι αἱ ἀνωτέρω ἐργασίαι διεξήγοντο ταχέως.

Ἀναλόγως τῆς εἰδικῆς ραδιενεργότητος τοῦ διαλύματος τοῦ ἰσοτόπου προσετίθεντο ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν 1-2 σταγόνες αὐτοῦ, εἴτε πρὸ τῆς καθιζήσεως εἴτε καθ' ὄρισμένα χρονικὰ διαστήματα μετὰ τὴν ἔναρξιν ταύτης. Εἰς χρόνον  $t = 0$  ἐλαμβάνετο δεῖγμα 0,2 ml τοῦ διαλύματος, ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἐγένετο ἀναγωγή ὄλων τῶν ὑπολοίπων μετρήσεων.

Διὰ τὴν λήψιν τῶν δειγμάτων ἐχρησιμοποιήθη μικροσιφώνιον 0,2 ml, ἐφωδιασμένον μὲ μικρομετρικὸν κοχλίαν. Τὰ δείγματα ἐλαμβάνοντο δι' ἀναρροφήσεως διὰ μέσου τῆς μεμβράνης. Ἡ διάρκεια λήψεως ἀνήρχετο εἰς 5-6 δευτερόλεπτα.

Λόγῳ τῶν μικρῶν συγκεντρώσεων καὶ πρὸς ἀποφυγὴν, κατὰ τὸ δυνατόν, φαινομένων προσροφήσεως ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων, ἐπλύνοντο, τὸ μὲν

μικροσιφώνιον διά διαλύματος  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ενεργούντος ὡς φορέως, ἡ δὲ διάταξις δειγματοληψίας δι' ἐπανεπιλημμένων ἀναρροφήσεων μέρος τοῦ διαλύματος πρὸ τῆς λήψεως τοῦ δείγματος.

Τὰ λαμβανόμενα δείγματα ἐκ 0,2 ml διαλύματος ἐτίθεντο εἰς δίσκους ἐξ ἀργιλίου καί, μετὰ τὴν ἐξάτμισιν δι' ἐπιφανειακῆς θερμάνσεως, ἐφέροντο εἰς τὸν ἀπαριθμητὴν πρὸς μέτρησιν τῆς ραδιενεργότητος.

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς καθιζήσεως τοῦ  $\text{BaSO}_4$  διὰ τῆς χρωματογραφικῆς μεθόδου, προσετίθεται μία σταγὼν τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου πρὸ τῆς καθιζήσεως. Εἰς χρόνον  $t = 0$  καὶ εἰς διάφορα ἐν συνεχείᾳ χρονικὰ διαστήματα ἐλαμβάνοντο δείγματα 10 μl, τὰ ὅποια ἐφέροντο εἰς καθωρισμένην θέσιν ἐπὶ τοῦ χρωματογραφικοῦ χάρτου. Ὁ χρωματογραφικὸς χάρτης, ὑπὸ μορφὴν λωρίδων πλάτους 2 cm, ἐφέρετο εἰτα πρὸς ἀνάπτυξιν εἰς κυλινδρικοῦ δοχείου ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὐρίσκετο διάλυμα  $\text{NaNO}_3$   $4 \cdot 10^{-4}$  M, ἐστερεοῦτο δὲ ἄνωθεν διὰ δύο τεμαχίων φελλοῦ καταλλήλου σχήματος, ἐνῶ κάτωθεν ἀνηγατο βάρος ἐξ υἰαλίνου ἀγκίστρου. Ἡ διάρκεια ἀναπτύξεως τοῦ χρωματογραφήματος ἦτο 20 λεπτά. Μετὰ ταῦτα ἐξηραίνεται καὶ ἔμετρεῖτο ἡ ραδιενεργότης τῶν ζωνῶν διὰ τοῦ ἀναλογικοῦ ἀπαριθμητοῦ. Ἡ ἐπιφάνεια τῶν ζωνῶν ἔμετρεῖτο διὰ πλανιμέτρου.

## 2.8. Λήψις αὐτοραδιογραφῶν.

Διὰ τὴν λήψιν τῶν αὐτοραδιογραφῶν, τὰ ἐπισημανθέντα διὰ τῶν ραδιενεργῶν ἰσοτόπων  $^{35}\text{S}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  χρωματογραφήματα φέρονται εἰς καλὴν ἐπαφήν, τῇ βοηθεῖα μολυβδίνων πλακῶν, ἐντὸς σκοτεινοῦ θαλάμου μετὰ κάλληλον φωτογραφικὸν φιλμ (Agfa - Radiofix, klar), δι' ἐπαρκῆς χρονικὸν διάστημα. Μετὰ ταῦτα τὸ φωτογραφικὸν φιλμ ὑφίσταται ἐμφάνισιν καὶ στερέωσιν ἐντὸς τῶν καταλλήλων λουτρῶν.

## 2.9. Νεφελομετρήσεις.

Κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ  $\text{BaSO}_4$ , ἐξ ἀραιῶν διαλυμάτων, προκύπτει αἰώρημα αἰ ὀπτικαὶ ιδιότητες τοῦ ὁποίου μεταβάλλονται μετὰ τὴν συγκέντρωσιν τῆς ἐν διασπορᾷ φάσεως. Οὕτω ἡ μέτρησις τῆς ἐντάσεως τοῦ ἀνακλωμένου φωτός, συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἐν διασπορᾷ φάσεως ἀποτελεῖ τὴν βᾶσιν τῶν νεφελομετρικῶν προσδιορισμῶν.

Αἱ νεφελομετρικαὶ μετρήσεις ἐγένοντο τῇ βοηθεῖα νεφελομέτρου τοῦ ἐργοστασίου Zeiss.

Πρὸς τοῦτο ἀναμιγνύονται 51 cc διαλύματος  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  συγκεντρώσεως  $4 \cdot 10^{-4}$  M καὶ 50 cc διαλύματος  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  συγκεντρώσεως  $4 \cdot 10^{-4}$  M ἐντὸς τοῦ εἰδικοῦ δοχείου τοῦ νεφελομέτρου καὶ παρακολουθεῖται ἡ ἔντασις τοῦ ἀνακλωμένου φωτός συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

## 2.10. Παρατηρήσεις δι' ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Ἡ καθίζησις διεξάγεται καθ' ὅμοιον τρόπον ὡς περιεγράφη προηγουμένως. 51cc διαλύματος  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  συγκεντρώσεως  $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$  ἀνemiχθησαν ὑπὸ ἀνάδευσιν μὲ 50cc διαλύματος  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  συγκεντρώσεως  $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$  καὶ εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα ἐλήφθησαν δείγματα. Ταῦτα ἐφέροντο ἐπὶ τῶν ἀντικειμενοφόρων πλακιδίων τοῦ ηλεκτρονικοῦ μικροσκοπίου (Formvar-Trägerfolie), τὰ ὁποῖα εὐρίσκοντο ἐπὶ ἐνὸς καταλλήλου ὑποδοχέως ἕξ ἀλουμινίου ψυχομένου δι' ὑγροῦ ἀέρος. Διὰ τῆς τοιαύτης διατάξεως ἡ διεργασία καθίζησεως διεκόπτετο ἀμέσως. Μετὰ ταῦτα, ἀπεμακρύνετο ὁ στερεὸς διαλύτης, δι' ἐξαχνώσεως ὑπὸ κενὸν μὴ ἐπηρεαζομένης οὕτω περαιτέρω τῆς καθίζησεως. Τὰ παρασκευάσματα μετὰ ταῦτα ἐξητάζοντο εἰς τὸ ηλεκτρονικὸν μικροσκόπιον.

## 2.11 Καθίζησις ἰόντων δημητρίου (III)

Εἰς 10 ml διαλύματος δημητρίου (III) συγκεντρώσεως 0,1 M εὐρισκόμενου εἰς ἀνοικτὸν δοχεῖον ἐντὸς θερμοστάτου θερμοκρασίας  $20^\circ\text{C}$  προστίθενται 0,03 ml ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου  $^{141}\text{Ce}^{3+}$ . Ἡ μέτρησις τοῦ pH τοῦ διαλύματος γίνεται τῇ βοηθείᾳ ἠλεκτροδίου ὑάλου καὶ καλομέλανος. Τὸ διάλυμα ἀναδεύεται συνεχῶς διὰ μαγνητικοῦ ἀναδευτήρος. Διὰ βραδείας προσθήκης διαλύματος  $\text{NH}_4\text{OH}$  διαφόρων συγκεντρώσεων, ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν, πρὸς ἀποφυγὴν καθίζησεως λόγῳ ἑτερογενείας, τὸ pH τοῦ διαλύματος φέρεται εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν τιμὴν. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο καὶ εἰς διάφορα ἐν συνεχείᾳ χρονικὰ διαστήματα λαμβάνονται δείγματα 0,01 ml, φέρονται εἰς κενωρισμένην θέσιν ἐπὶ τοῦ χρωματογραφικοῦ χάρτου ὁ ὁποῖος ἀκολούθως βυθίζεται εἰς διάλυμα  $\text{NH}_4\text{OH}$  καὶ  $\text{HCl}$  δεδομένου pH. Μετὰ 60 min. ὁ χάρτης ξηραίνεται καὶ ἡ κατανομὴ τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου  $^{141}\text{Ce}$  μετρεῖται εἰς τὸν ἀναλογικὸν ἀπαιρῆμητὴν, ὡς περιεγράφη προηγουμένως.

## 2.12 Καθίζησις ἰόντων σιδήρου (III).

Εἰς ἀνοικτὸν δοχεῖον εὐρισκόμενον εἰς θερμοστάτην  $20^\circ\text{C} \pm 0,2$ , τίθενται 1 ml διαλύματος  $\text{FeCl}_3$  συγκεντρώσεως 0,01 M, 0,3 ml  $^{59}\text{FeCl}_3$  καὶ 8 ml διαλύματος  $\text{NH}_4\text{OH}$  συγκεντρώσεως 1 M. Τοποθετεῖται τὸ ἠλεκτροδίου ὑάλου καὶ τοῦ καλομέλανος ὡς καὶ ὁ μαγνητικὸς ἀναδευτήρ. Προστίθεται μετὰ ταῦτα  $\text{NH}_4\text{OH}$  μέχρις ἐπιτευξέως ὠρισμένης τιμῆς pH. Διὰ τὴν ἀποφυγὴν ὑπερβάσεως τῆς ἐπιθυμητῆς τιμῆς pH τὸ διάλυμα τῆς ἀμμωνίας προστίθεται στάγδην. Κατ' ἀρχὰς προστίθενται 1,47 ml διαλύματος  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 M καὶ εἶτα ἡ ἀπαιτουμένη ποσότης διαλύματος  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,01 M. Ἀκολούθως καὶ εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα λαμβάνονται δείγματα 0,02 ml, τὰ ὁποῖα τοποθετοῦνται εἰς ὠρισμένην θέσιν ἐπὶ τοῦ χρωματογραφικοῦ χάρ-

του και επακολουθεῖ χρωματογράφησις ἐντὸς διαλύματος  $\text{NH}_4\text{OH}$  καὶ  $\text{HCl}$  δεδομένου  $\text{pH}$  καὶ ἐν συνεχείᾳ μέτρησις τῆς ραδιενεργείας, ὡς περιεγραφή προηγουμένως.

### **2.13 Χρωματομετρικὸς προσδιορισμὸς ἰόντων σιδήρου (III).**

Εἰς διάλυμα 2ml  $\text{FeCl}_3$  συγκεντρώσεως 0,01 M προστίθενται 16 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ 2 ml διαλύματος  $\text{KSCN}$  συγκεντρώσεως 0,01 M. Ἡ ἐπιθυμητὴ τιμὴ τοῦ  $\text{pH}$  ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης, στάγδην, διαλύματος  $\text{NH}_4\text{OH}$  ἔμετρεῖτο δὲ δι' ἠλεκτροδίου ὑάλου καὶ καλομέλανος. Μετὰ 5 min. μετρεῖται ἡ ἀπορρόφησις τῆ βολῆς χρωματομέτρου Elco, χρησιμοποιουμένου φίλτρου ἀντιστοιχοῦντος εἰς μῆκος κύματος 465nm.

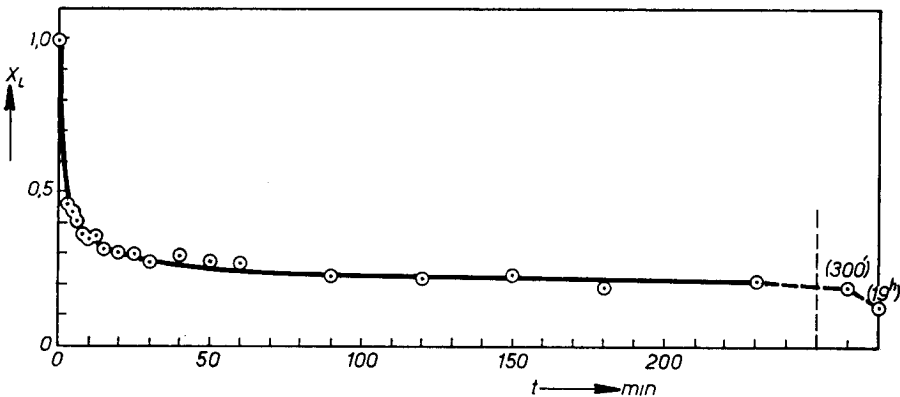


## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### α) Ραδιοχημικαί μετρήσεις

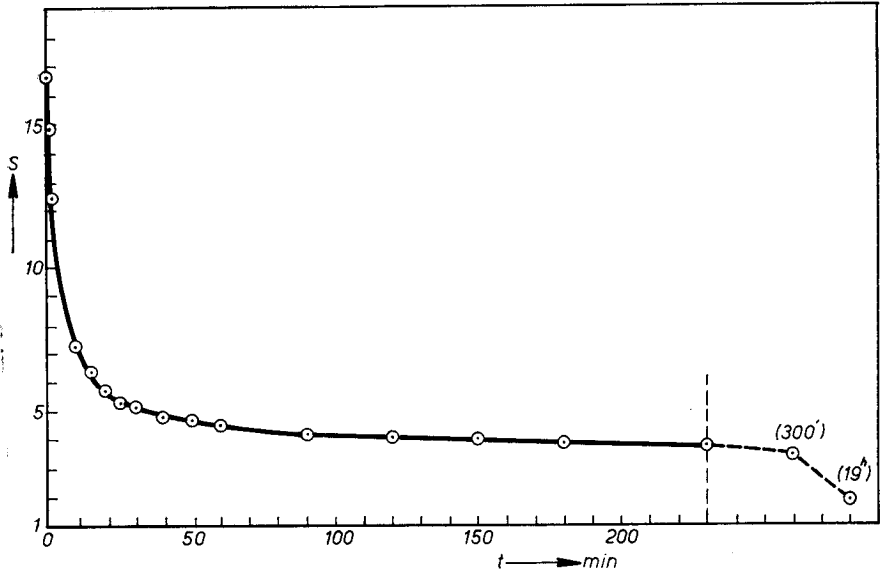
Ἡ διεξαγωγή τῶν πειραμάτων περιεγράφη εἰς προηγούμενα κεφάλαια. Ἡ ὑγρὰ φάσις διαχωρίζεται τῆς στερεᾶς τοιαύτης διὰ τῆς χρησιμοποίησις εἰδικῆς μεμβράνης.

Ὅταν τὸ ραδιενεργὸν ἰσότοπον προστίθεται πρὸ τῆς καθιζήσεως, τότε ἐκ τῆς καμπύλης  $X_L = i/i_0 = f(t)$  (σχ. 13) (Πιν. I), ἔνθα  $i/i_0$  ὁ σχετικὸς



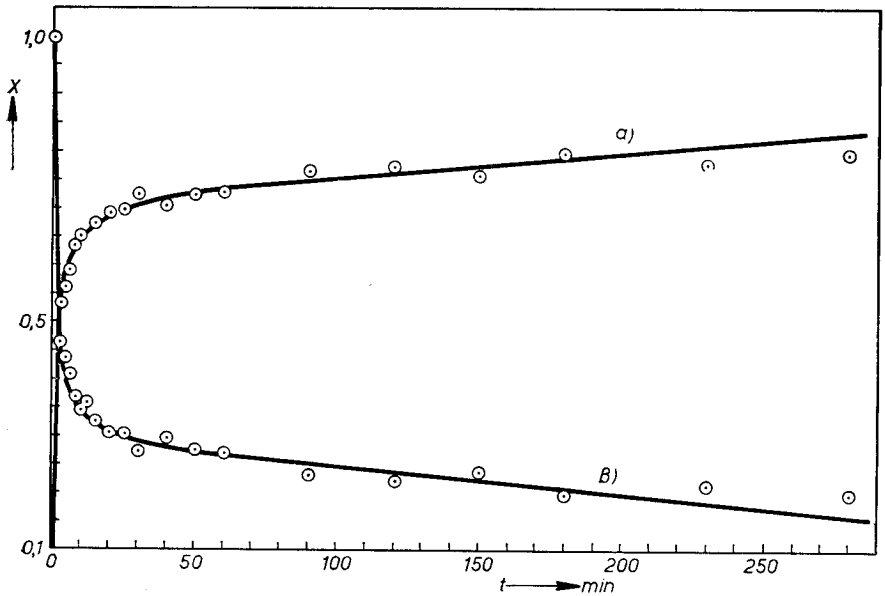
Σχ. 13. Ποσοστὸν  $BaSO_4$  ( $X_L$ ) εἰς τὸ διάλυμα συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

ἀριθμὸς κρούσεως κατὰ λεπτόν καὶ  $t$  ὁ χρόνος, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν σχετικὸν ὑπερκορεσμὸν  $S = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{C_A}{C_0} X_L - 1$  συναρτήσῃ τοῦ χρόνου, ὅπου  $C_A$  ἡ συγκέντρωσις εἰς χρόνον 0,  $C_0$  ἡ συγκέντρωσις κορεσμοῦ καὶ  $X_L$  τὸ ποσοστὸν τοῦ  $BaSO_4$  εἰς τὸ διάλυμα εἰς χρόνον  $t$ . Ἡ σχετικὴ καμπύλη τοῦ ὑπερκορεσμοῦ παρίσταται εἰς τὸ σχ. 14.



Σχ. 14. Καμπύλη υπερχορεσμού (S) συναρτήσει τοῦ χρόνου.

Ἡ ποσότης τοῦ ἰζήματος τοῦ  $BaSO_4$  συναρτῆσει τοῦ χρόνου  $[n_s = (1 - X_L) \cdot C_A \cdot V]$  ἔνθα V ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος, ὡς καὶ ἡ ποσότης τοῦ

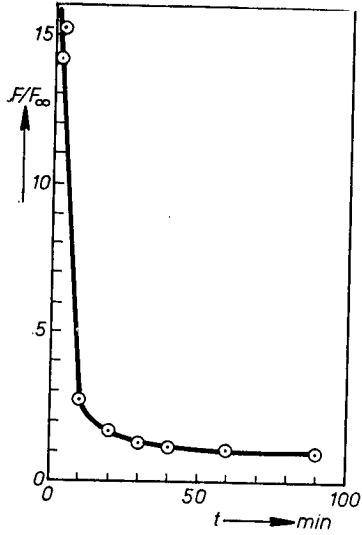


Σχ. 15. α) Σχετικὴ ποσότης  $BaSO_4$  εἰς τὸ διάλυμα.

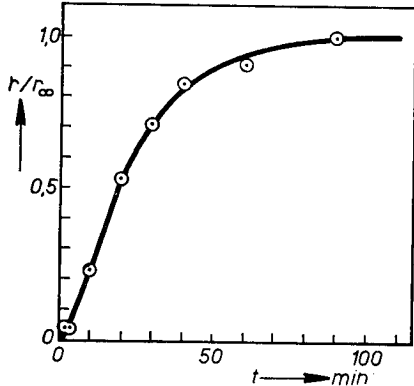
β) Σχετικὴ ποσότης  $BaSO_4$ , ὡς στερεὰ φάσις, συναρτῆσει τοῦ χρόνου.

διαλελυμένου θεικού βαρίου ( $n_L = C_A \cdot X_L \cdot V$ ) παρίστανται εις τὸν πιν. 13. Εἰς τὸ σχ. 15 ἀναγράφεται ἡ σχετικὴ ποσότης  $BaSO_4$  εἰς τὸ διάλυμα καὶ τὴν στερεὰν φάσιν συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

Ὅταν τὸ ραδιενεργὸν ἰσότοπον προστίθεται εἰς διαφόρους χρόνους μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς καθιζήσεως (πιν. 2-12), τότε ἐκ τῶν τιμῶν τῆς σχετικῆς ραδιενεργότητος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου ὑπολογίζονται ἡ σχετικὴ ἐπιφάνεια τοῦ ἰζήματος  $F/F_\infty$ , (Σχ. 16) τὸ σχετικὸν μέγεθος τῶν κρυστᾶλλον συναρτήσῃ τοῦ χρόνου  $r/r_\infty$  (σχ. 17) καὶ ἡ ὥριμανσις κατὰ Ostwald (Πιν. 14).

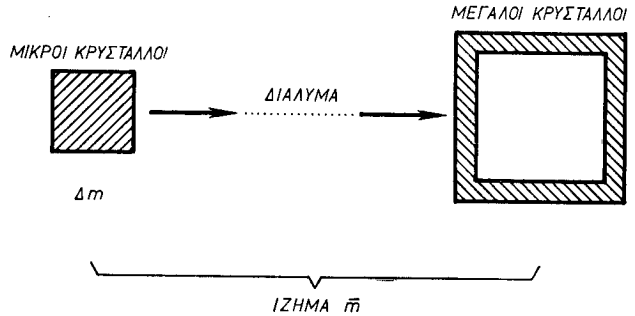


Σχ. 16. Σχετικὴ ἐπιφάνεια τοῦ ἰζήματος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.



Σχ. 17. Σχετικὸν μέγεθος τῶν κρυστᾶλλον συναρτήσῃ χρόνου.

Εἰς τὸν πίνακα τοῦτον παρίσταται τὸ κλάσμα τῆς στερεᾶς φάσεως, ἣτις λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ὥριμανσιν. Τὸ σχ. 18 καθιστᾷ σαφέστερον τὸ φαινόμε-



Σχ. 18. Σχηματικὴ παράστασις τῆς ὥριμάνσεως κατὰ Ostwald.

νον τουτο. Έκ τῆς συνολικῆς ποσότητος τῆς στερεᾶς φάσεως, m, εἰς δεδομένον χρόνον, εἰσέρχεται διὰ τῆς ὀριμάνσεως κατὰ Ostwald εἰς τὸ διάλυμα ἕν ποσοστὸν Δm (προερχόμενον ἔκ μικρῶν κρυστάλλων), ὅπερ ἕν συνεχεῖα ἀποτίθεται ὡς στερεὰ φάσις εἰς τοὺς μὴ διαλυθέντας μεγαλυτέρους κρυστάλλους. Μετὰ τὸ πέρας τῆς καθιζήσεως εὐρίσκεται ἕν μικρὸν ποσοστὸν (~5%) ὀφειλόμενον εἰς τὴν ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν.

Ἐκ τῶν ληφθεισῶν τιμῶν εἰδικῆς ραδιενεργότητος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου, διακρίνονται δύο διεργασίαι. Μία ταχεῖα διεργασία μὲ χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ 3-5 min. καὶ μία βραδεῖα τοιαύτη μὲ χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ περίπου 6000 min. (πιν. 15). Ἡ βραδεῖα διεργασία μετὰ τὸ πέρας τῆς καθιζήσεως ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀνακρυστάλλωσιν τοῦ ἰζήματος καὶ διάχυσιν εἰς τὸ ἔσωτερικὸν τοῦ κρυστάλλου, ἡ δὲ ταχεῖα διεργασία εἰς τὴν ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἰζήματος.

Γενικῶς δυνάμεθα τὴν διεργασίαν μιᾶς ἑτερογενοῦς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς μεταξὺ διαλύματος \*AY καὶ τῆς στερεᾶς φάσεως AX νὰ διακρίνωμεν ὡς ἀκολούθως :

- 1) Διάχυσιν τοῦ \*A ἀπὸ τὸν χώρον τοῦ διαλύματος εἰς τὴν ἐπιφάνειαν.
- 2) Προσρόφησιν τοῦ \*A ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας.
- 3) Ἐπιφανειακὴ ἀντίδρασις (κυρίως ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγὴ \*A/A).
- 4) Ἐκρόφησις τῶν A ἔκ τῆς ἐπιφανείας καὶ
- 5) Διάχυσιν τῶν A εἰς τὸν χώρον διαλύματος.

Ἡ ἀρχικὴ κατάστασις (πρὸ τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς) εἶναι ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς ἀσταθῆς. Πρόκειται περὶ φαινόμενον μίξεως ἰσοτόπων. Ἐπομένως ἡ ΔH μίξεως εἶναι μηδὲν καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ἀνάμιξις εἶναι ἰσόθερμος καὶ χαρακτηρίζεται εἴτε ὑπὸ τῆς ἀνισότητος  $\Delta G < 0$  ἢ ὑπὸ τῆς ἀνισότητος  $\Delta S > 0$ .

Ἐκ τῶν 5 ὡς ἄνω διεργασιῶν ἡ βραδυτέρα καθορίζει τὴν κινητικὴν τοῦ φαινομένου. Ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς ἀντιδράσεως τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς εἶναι τάξεως μεγέθους ὀλίγων λεπτῶν. Ἐκ τῆς σχέσεως δὲ

$$K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$
 προκύπτει σταθερὰ ταχύτητος K τάξεως μεγέθους  $10^{-3} \text{sec}^{-1}$ . Ἐὰν

ἡ καθορίζουσα τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως ἦτο ἡ διάχυσιν (στάδια 1 ἢ 5), θὰ ἔπρεπε ἡ ἀντίδρασις νὰ ἴδου ταχύτερον κατὰ δύο τάξεις μεγέθους, δηλαδὴ ἡ σταθερὰ K θὰ ἔπρεπε νὰ ἦτο τάξεως μεγέθους 0,1 sec<sup>-1</sup>. Ἡ τιμὴ αὕτη ὑπολογίζεται τῇ βοήθειᾳ τοῦ πρώτου νόμου τοῦ Fick διὰ τὴν διάχυσιν

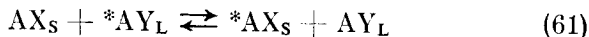
$$K_D = \frac{F \cdot D}{V \cdot \delta}$$

ἔνθα  $K_D$  σταθερὰ ταχύτητος ὅταν ἡ διάχυσιν καθορίζῃ τὴν κινητικὴν τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς, D συντελεστὴς διαχύσεως, V ὁ ὄγκος τοῦ διαλύ-

ματος,  $F$  ή επιφάνεια της στερεάς φάσεως και  $\delta$  τὸ πάχος τῆς στοιβάδος διαχύσεως.

Τὰ στάδια 2 και 4 δὲν δύνανται, κινητικῶς, νὰ καθορίζουν τὴν ἀντίδρασιν καθ' ὅσον ἐκ πείρας γνωρίζομεν ὅτι λαμβάνουν χώραν ἀκόμη ταχύτερον.

Διὰ τὴν ἐπιφανειακὴν ἀντίδρασιν



θα ἔχωμεν <sup>47)</sup> <sup>31)</sup>:

$$\begin{aligned} -\frac{d{}^*C_L}{dt} &= K \cdot C_L \cdot F \cdot \frac{{}^*C_L}{C_L} \left(1 - \frac{{}^*n}{n}\right) - K \cdot C_L \cdot F \cdot \frac{n}{n} \left(1 - \frac{{}^*C_L}{C_L}\right) \\ &= K \cdot C_L \cdot F \cdot \left(\frac{{}^*C_L}{C_L} - \frac{{}^*n}{n}\right) = K \cdot C_L \cdot F \cdot (S_L - S) \end{aligned} \quad (62)$$

ἔνθα

${}^*C_L$  = συγκέντρωση τῶν ραδιενεργῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα,

$C_L$  = συγκέντρωση τῶν μὴ ραδιενεργῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα,

$F$  = ἐπιφάνεια τῆς στερεᾶς φάσεως,

$${}^*S = \frac{{}^*C_L}{C_L}, \quad S = \frac{{}^*n}{n}$$

${}^*n$  = ἀριθμὸς ραδιενεργῶν ἰόντων εἰς τὴν ἐπιφάνειαν,

$n$  = ἀριθμὸς μὴ ραδιενεργῶν ἰόντων εἰς τὴν ἐπιφάνειαν.

$K \cdot C_L \cdot F \cdot \frac{{}^*C_L}{C_L} \left(1 - \frac{{}^*n}{n}\right)$  εἶναι ἡ ταχύτης ἐξαφανίσεως τοῦ ραδιενεργοῦ

${}^*A$  ἐκ τοῦ διαλύματος καὶ  $K \cdot C_L \cdot F \cdot \frac{{}^*n}{n} \left(1 - \frac{{}^*C}{C_L}\right)$  ἡ ταχύτης ἐμφανίσεως

τοῦ ραδιενεργοῦ  ${}^*A$  ἀπὸ τὴν ἐπιφάνειαν. Μόνον συγκρούσεις αἱ ὁποῖαι συνεπάγονται ἀνταλλαγὴν τοῦ ραδιενεργοῦ  ${}^*A$  μὲ μὴ ραδιενεργὸν  $A$  ὀδηγοῦν εἰς μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως  ${}^*C_L$ .

Ἡ ἀνταλλαγὴ δύο ραδιενεργῶν ἀτόμων ἢ δύο μὴ ραδιενεργῶν ἀτόμων δὲν μεταβάλλει τὴν συγκέντρωσιν  ${}^*C_L$ .

Ἐπίσης ἔχωμεν:

$$a) \quad C_L = \frac{n_L}{V \cdot L}, \quad {}^*C_L = \frac{{}^*n_L}{V \cdot L}$$

ἔνθα  $V$  = ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος καὶ  $L$  = ἀριθμὸς Loschmidt.

$$b) \quad {}^*n_L + {}^*n = {}^*n_{L(\infty)} + {}^*n_{(\infty)},$$

(διατήρησις τῆς συνολικῆς ραδιενεργείας· ὁ δείκτης  $(\infty)$  σημαίνει κατάστασιν ἰσορροπίας).

$$\gamma) \quad {}^*n_{(\infty)} = \frac{n}{n_L} \cdot {}^*n_{L(\infty)}$$

(ΐση κατανομή ραδιενεργείας),

$$\delta) \quad F = f(n + {}^*n) \quad \eta) \quad F = fn \quad \text{διότι είναι } {}^*n \ll n.$$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καὶ τῆς ἐξίσωσως (62) προκύπτει :

$$- \frac{d{}^*n_L}{dt} = K \cdot f \cdot (n \cdot {}^*n_L - {}^*n \cdot n_L) \quad (63)$$

Ἀλλὰ

$$\begin{aligned} {}^*n_L + {}^*n &= {}^*n_{L(\infty)} + {}^*n_{(\infty)}, & {}^*n_{(\infty)} &= \frac{n}{n_L} \cdot {}^*n_{L(\infty)} \\ {}^*n + {}^*n_L &= {}^*n_{L(\infty)} + \frac{n}{n_L} \cdot {}^*n_{L(\infty)} = \frac{{}^*n_{L(\infty)}}{n_L} (n + n_L) \\ n \cdot {}^*n_L - {}^*n \cdot n_L &= (n + n_L) ({}^*n_L - {}^*n_{L(\infty)}) \end{aligned} \quad (64)$$

Ἄρα :

$$- \frac{d{}^*n_L}{dt} = K \cdot f \cdot (n + n_L) [{}^*n_L - {}^*n_{L(\infty)}] \quad (65)$$

ἢ

$$- \frac{d{}^*n_L}{{}^*n_L - {}^*n_{L(\infty)}} = K \cdot f \cdot (n + n_L) dt. \quad (66)$$

Δι' ολοκλήρωσως ἔχομεν

$$\begin{aligned} \ln \frac{{}^*n_{L(\infty)} - {}^*n_L}{{}^*n_{L(\infty)} - {}^*n_{L(0)}} &= - K \cdot f \cdot (n + n_L) \cdot t \\ (\text{διὰ } t=0, \quad {}^*n_L &= {}^*n_{L(0)}) \end{aligned} \quad (67)$$

Ἡ ἐξίσωσις (67) δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν

$$\begin{aligned} \ln \left[ \frac{(n_{L(\infty)} - {}^*n_{L(0)}) - ({}^*n_L - {}^*n_{L(0)})}{{}^*n_{L(\infty)} - {}^*n_{L(0)}} \right] &= \ln \left[ 1 - \left( \frac{{}^*n_L - {}^*n_{L(0)}}{{}^*n_{L(\infty)} - {}^*n_{L(0)}} \right) \right] \\ &= - K \cdot f \cdot (n + n_L) t \end{aligned} \quad (68)$$

Θέτοντες ὡς βαθμὸν ἀνταλλαγῆς  $\lambda = \frac{{}^*n_{L(0)} - {}^*n_L}{{}^*n_{L(0)} - {}^*n_{L(\infty)}}$  ἢ ἐξίσωσις (68) γράφεται :

$$\ln(1-\lambda) = - K \cdot f \cdot (n + n_L) t$$

Ἡ κινητικὴ διὰ μίαν ἑτερογενῆ ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν τοῦ τύπου (61) (διμοριακὴ ἀντίδρασις) δύναται νὰ ἀποδοθῆ καὶ ὡς κάτωθι :

$$\ln(1-\lambda) = - K \cdot f (F + f \cdot V \cdot I_r \cdot C_L) \cdot t \quad (69)$$

Διὰ χρόνον  $t = t_{1/2}$  (ὁ ἀπαραίτητος χρόνος ἵνα ὁ βαθμὸς ἀνταλλαγῆς λάβῃ ἡμισίαν τιμὴν  $\lambda = 0,5$ ) ἔχομεν ἐκ τῆς ἔξισώσεως (69)

$$K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}(F + f \cdot V \cdot L \cdot C_L)} \quad (70)$$

Ἐκ τῶν πειραματικῶς εὑρεθειῶν τιμῶν τοῦ  $t_{1/2}$  διὰ τὴν ἐπιφανειακὴν ἀντίδρασιν ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ  $K$ . Ἡ προηγουμένη σχέσις (70) βάρσει τῆς ἔξισώσεως

$$F = \left( \frac{i_o}{i_{extr.}} - 1 \right) f \cdot C_L \cdot V \cdot L \quad (71)$$

λαμβάνει τὴν μορφήν

$$K = \frac{\ln 2 \left( 1 - \frac{i_{extr.}}{i_o} \right)}{t_{1/2} \cdot F} \text{ sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \quad (72)$$

Ἡ πειραματικῶς ὑπολογισθεῖσα τάξις μεγέθους ( $10^{-4} \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) τῆς σταθερᾶς ταχύτητος  $K$ , δηλοῖ ὅτι ἡ διάχυσις δὲν δύναται νὰ καθορίζη κινητικῶς τὴν ἀντίδρασιν. Ἐπομένως ἡ ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγή μεταξὺ τοῦ ἰζήματος θεικοῦ βαρίου καὶ διαλύματος, καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἐπιφανειακὴν ἀντίδρασιν, ἣτις ἀκολουθεῖ μηχανισμὸν διμοριακῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῆς πτώσεως δὲ τῆς ραδιενεργείας εἰς τὸ διάλυμα εὐρίσκομεν κατὰ τὴν μέθοδον Paneth τὴν ἐπιφάνειαν  $F$  τῆς στερεᾶς φάσεως:

$$F_{90'} = \left( \frac{i_o}{i_{extr.}} - 1 \right) f \cdot V \cdot L \cdot C_L \simeq 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{gr.}$$

ἔνθα

$i_o$  = ὁ ἀριθμὸς κρούσεων κατὰ  $\text{min.}$  τῶν ραδιενεργῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα εἰς τὴν ἀρχὴν τοῦ πειράματος.

$i_{extr.}$  = ὁ ἀριθμὸς κρούσεως κατὰ  $\text{min.}$  τῶν ραδιενεργῶν ἰόντων ἐν ψευδοϊσορροπία ἐκ προεκβολῆς τῆς βραδυτέρας διεργασίας  $i$ .

$C_L$  = ἡ συνολικὴ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα,

$V$  = ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος,

$L$  = ὁ ἀριθμὸς Loschmidt,

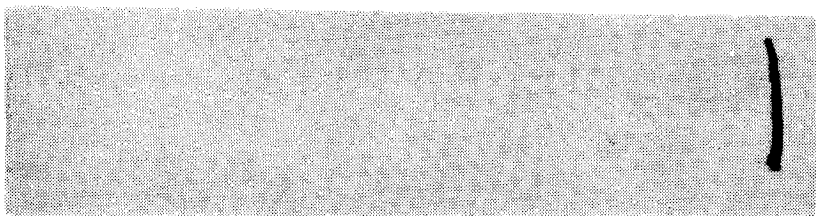
$f$  = ἰσοδύναμον ἐπιφανείας ἐνὸς ἀνταλλασομένου ἰόντος.

Μὲ τὸν ἴδιον χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ, ὅπως διὰ τὴν ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν, λαμβάνει χώραν καὶ ἡ ὥριμανσις κατὰ Ostwald. Τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως προφανῶς καθορίζει ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἰζήματος.

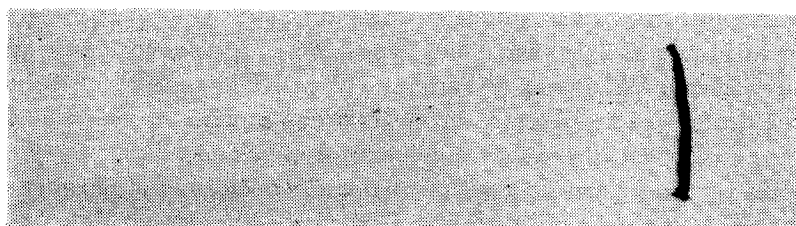
## β) Ραδιοχρωματογραφικαὶ μετρήσεις

Διὰ τῆς περιγραφείσης μεθόδου τὰ ἰόντα διαχωρίζονται ποσοτικῶς τῆς στερεᾶς φάσεως, ὀδεύοντα μετὰ τοῦ μετώπου τοῦ διαλύτου.

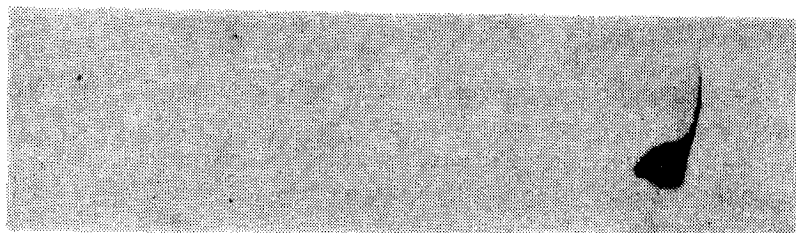
Σχ. 19. Αὐτοραδιογραφία καθιζήσεως  $\text{BaSO}_4$  συναρτήσει τοῦ χρόνου. Ἡ στερεὰ φάσις εὑρίσκεται εἰς τὴν ἀριστερὰν πλευρὰν, ἢ δὲ ὑγρὰ φάσις εἰς δεξιὰν πλευρὰν τῆς αὐτοραδιογραφίας.



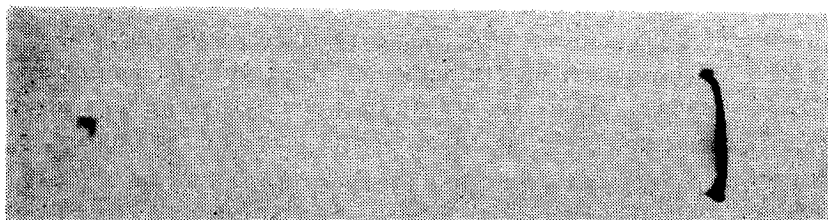
α)  $t = 0$  min.



β)  $t = 2$  min.

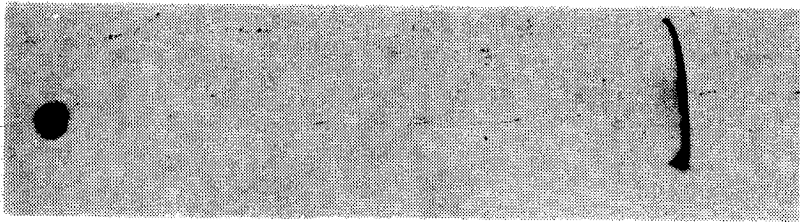


γ)  $t = 4$  min.

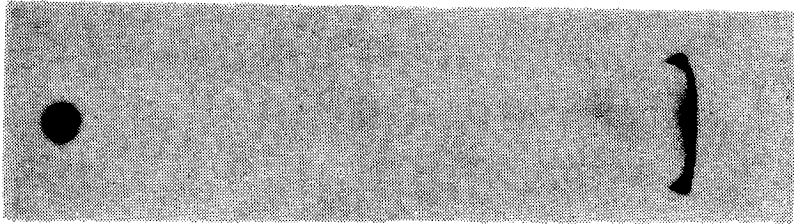


δ)  $t = 6$  min.

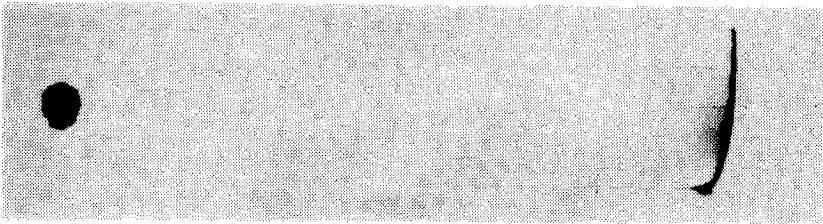




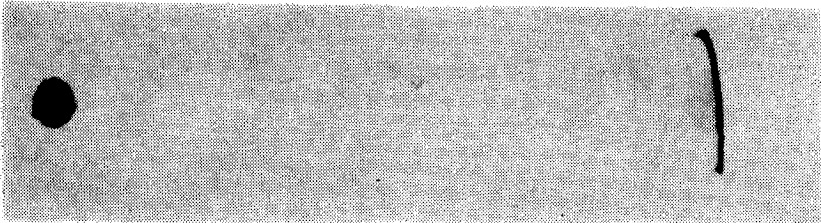
ε)  $t = 10$  min.



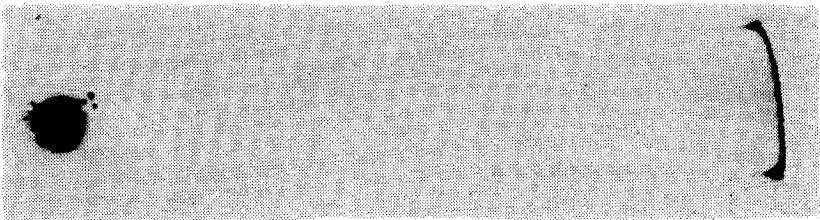
στ)  $t = 15$  min.



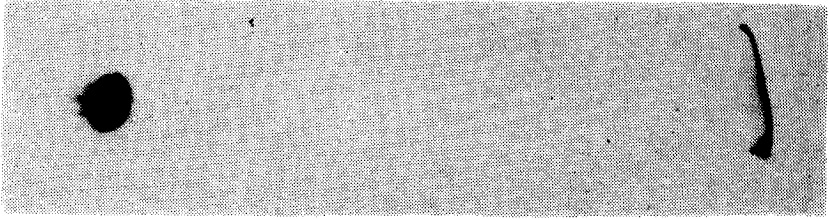
ζ)  $t = 20$  min.



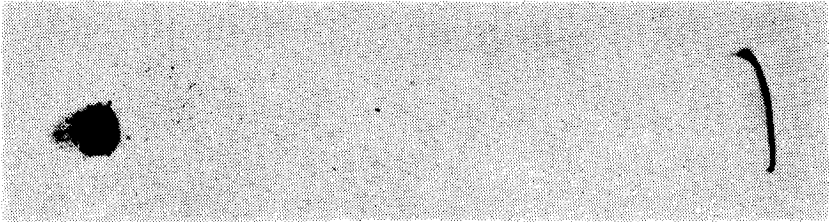
η)  $t = 30$  min.



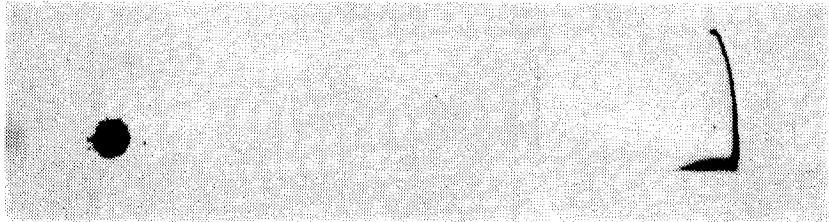
θ)  $t = 50$  min.



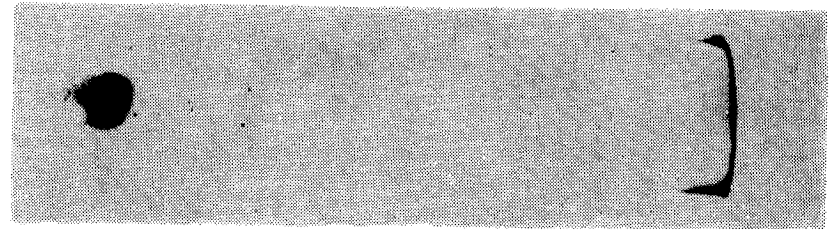
ι)  $t = 90$  min.



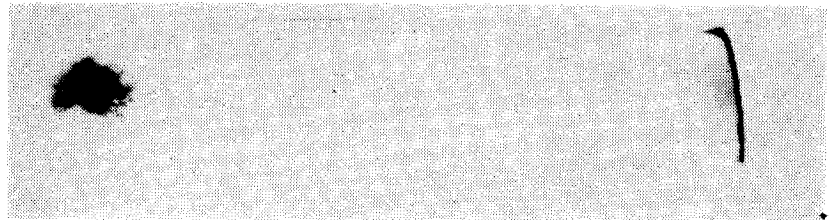
κ)  $t = 120$  min.



λ)  $t = 150$  min.



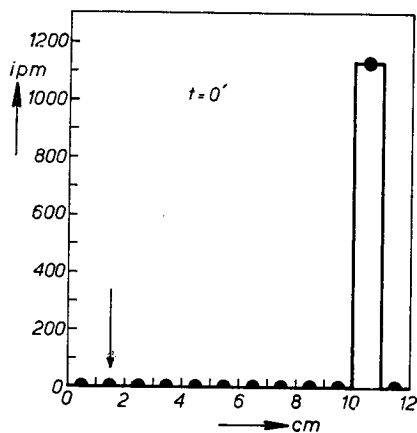
μ)  $t = 180$  min.



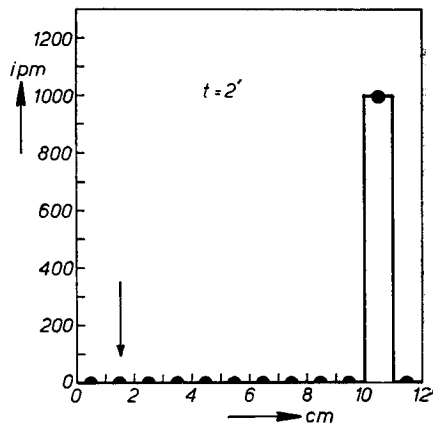
ν)  $t = 240$  min.

Αι αὐτοραδιογραφίαι (σχ. 19) ἀφ' ἑνὸς μὲν δεικνύουν κατὰ τρόπον σαφῆ τὸν χρόνον τῆς ἐμφανίσεως τοῦ ἰζήματος, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸν καλὸν διαχωρισμὸν τῆς ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως. Ἐκ τῶν μετρήσεων διὰ ἀναλογικοῦ ἀπαριθμητοῦ αἱ ποσοτικαὶ αὐτῶν σχέσεις ἀποδίδονται ἀπὸ τὸ σχῆμα 20.

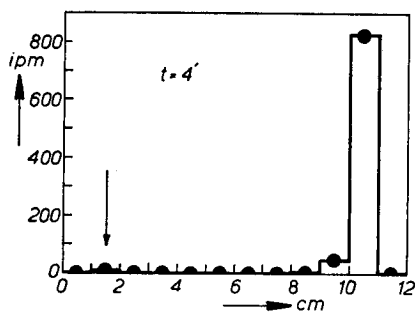
Σχ. 20. Ποσοτικαὶ σχέσεις ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως συναρτήσει τῆς ἀποστάσεως καὶ εἰς διαφόρους χρόνους καθηξίσεως. Τὸ βέλος δηλοῖ τὴν στερεάν φάσιν.



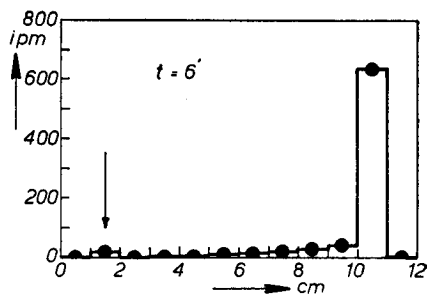
α)  $t = 0$  min.



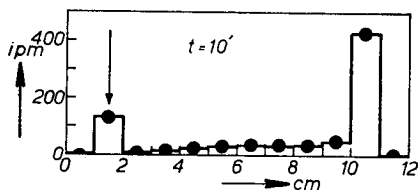
β)  $t = 2$  min.



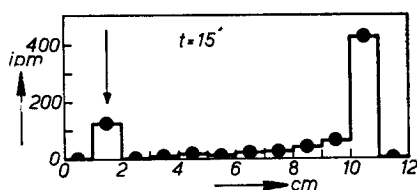
γ)  $t = 4$  min.



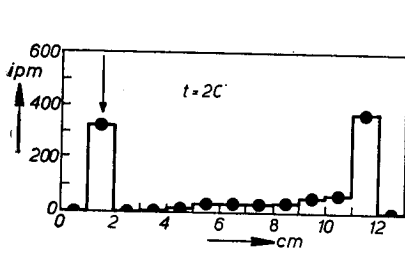
δ)  $t = 6$  min.



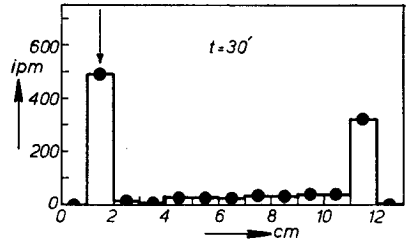
ε)  $t = 10$  min.



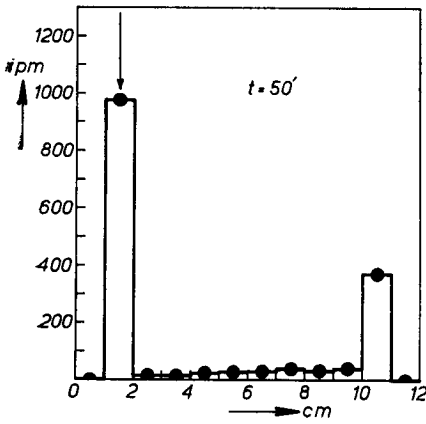
στ)  $t = 15$  min.



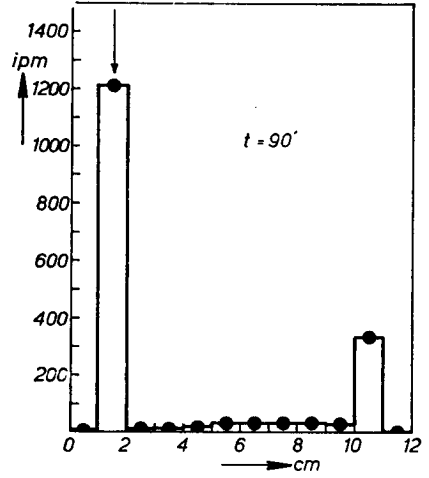
$\zeta$ )  $t = 20$  min.



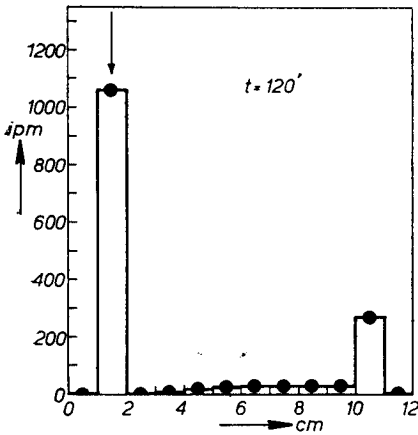
$\eta$ )  $t = 30$  min.



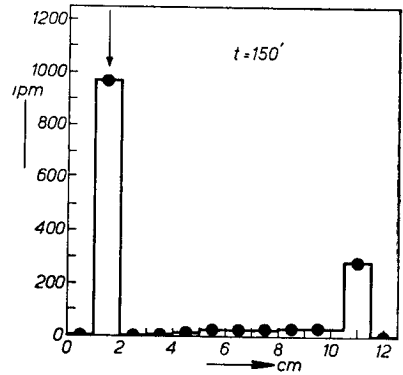
$\theta$ )  $t = 50$  min.



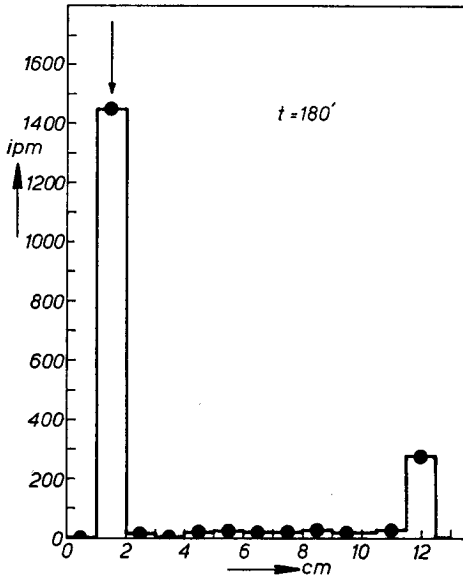
$\iota$ )  $t = 90$  min.



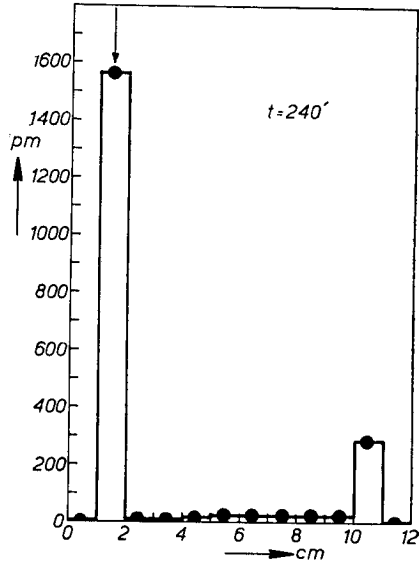
$\kappa$ )  $t = 120$  min.



$\lambda$ )  $t = 150$  min.



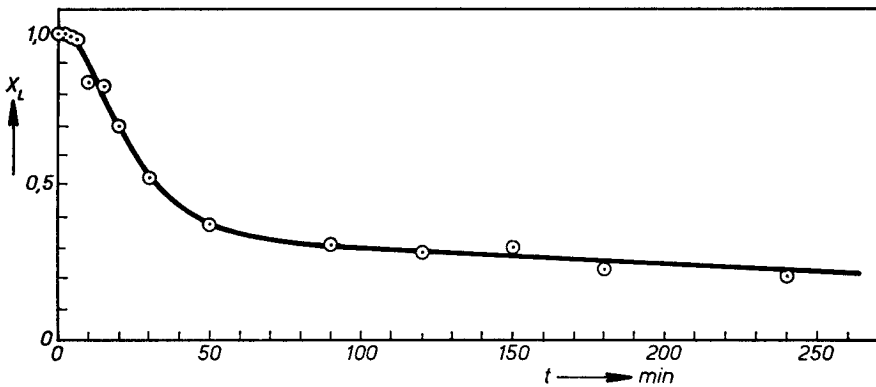
μ)  $t = 180 \text{ min.}$



ν)  $t = 240 \text{ min.}$

Τὸ σχῆμα (21) ἀποδίδει τὴν πορεία τῆς καθιζήσεως συναρτήσει τοῦ χρόνου. Ἐκ τῆς ἐξίσωσως (55) διὰ λογαριθμώσεως, προκύπτει

$$\log t = \frac{1}{4} \log \frac{(\alpha_0 - \alpha) 108 \gamma^2}{k^3 K} - \frac{3q + p}{4} \log u \quad (73)$$



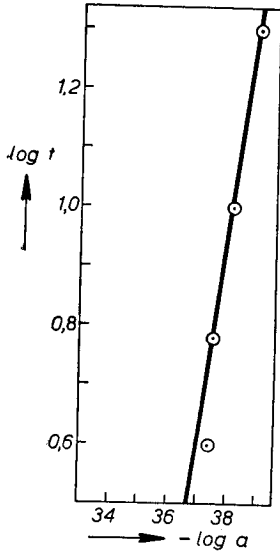
Σχ. 21. Πορεία καθιζήσεως  $\text{BaSO}_4$  συναρτήσει τοῦ χρόνου.  
 $X_L$  = ποσοστὸν  $\text{BaSO}_4$  εἰς τὸ διάλυμα.

Ἐκ τοῦ σχήματος (21) καὶ ἐκ τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος τῶν ὑπολογιζομένων διὰ τῆς ἐξίσωσως Debye - Hückel <sup>48)</sup>

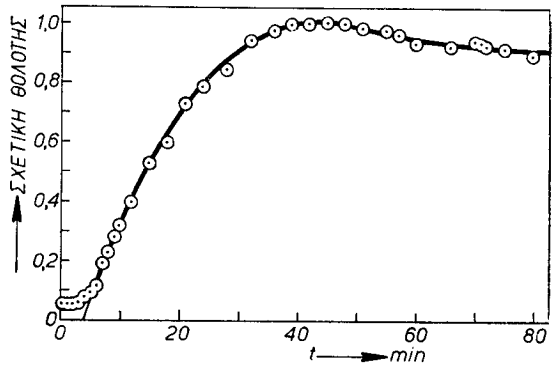
$$\log \gamma = \frac{-0,358z^2_i \sqrt{\Gamma}}{1 + 10^8 \cdot a^2_i \cdot 0,2325\sqrt{\Gamma}} \quad (74)$$

ἔνθα  $\Gamma = \sum cz^2$ , ὑπολογίζεται ἡ ἔνεργότης  $a$ .

Θέτοντες εἰς διάγραμμα  $\log t$  ἔναντι τοῦ  $-\log a$  εὐρίσκομεν, διὰ μικρὸν χρόνον μετὰ τὸν τερματισμὸν τοῦ χρόνου ἐπφάσεως, εὐθείαν (σχ. 22)



Σχ. 22. Διάγραμμα  $\log t = f(-\log a)$



Σχ. 23. Σχετική θολότης συναρτήσει τοῦ χρόνου κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ  $\text{BaSO}_4$ .

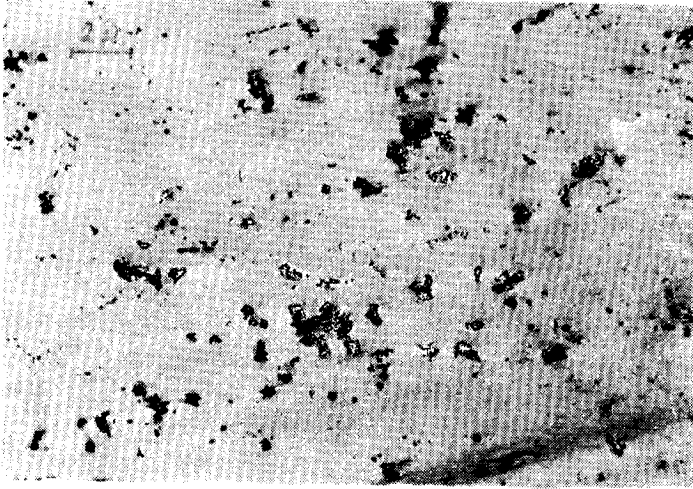
μὲ κλίσιν περίπου 4, ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῶν Christiansen καὶ Johnson καὶ O'Rourke. Δεχόμενοι τὴν τιμὴν  $q=4$ , βάσει τῶν δεδομένων τῶν ὡς ἄνω ἔρευνητῶν, εὐρίσκομεν  $p=4$ . Ἦτοι ἡ ταχύτης πυρηνοποιήσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τετάρτης δυνάμεως τῆς ἔνεργότητος τοῦ διαλύματος.

### γ) Νεφελομετρικαὶ παρατηρήσεις

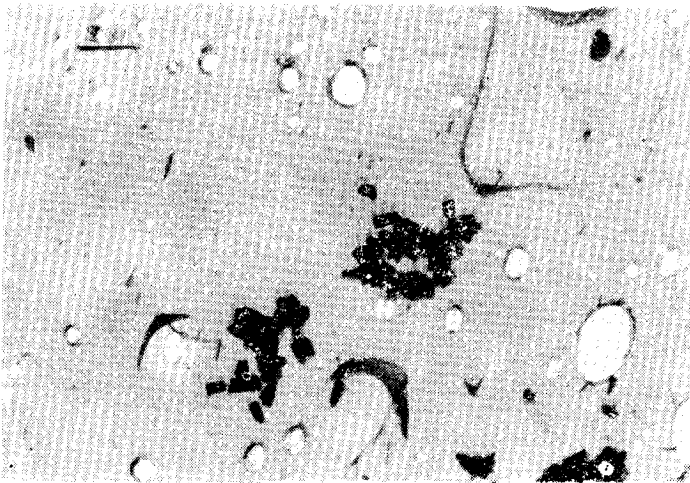
Κατὰ τὴν ἀνάμιξιν 51 cc διαλύματος  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  συγκεντρώσεως  $4 \cdot 10^{-4}$  M καὶ 50 cc διαλύματος  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  συγκεντρώσεως  $4 \cdot 10^{-4}$  M, τὸ διάλυμα ἀρχικῶς παραμένει διαυγές. Ἡ θόλωσις ἐπέρχεται μετὰ 4 περίπου λεπτά, ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῆς ραδιοχρωματογραφικῆς μεθόδου λαμβάνει δὲ μετὰ 40 περίπου λεπτά τὴν μεγίστην τιμὴν (ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὸ πέρας τῆς καθίζησεως). Ἡ σχετικὴ θολότης συναρτήσει τοῦ χρόνου παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα (23).

#### δ) Παρατηρήσεις δια τοῦ ἠλεκτρονικοῦ μικροσκοπίου

Ὡς δεικνύουν αἱ φωτογραφίαι αἱ ληφθεῖσαι κατὰ τὴν παρατήρησιν ὑπὸ τὸ ἠλεκτρονικὸν μικροσκόπιον (σχ. 24) κατ' ἀρχὰς δημιουργοῦνται πολλοὶ

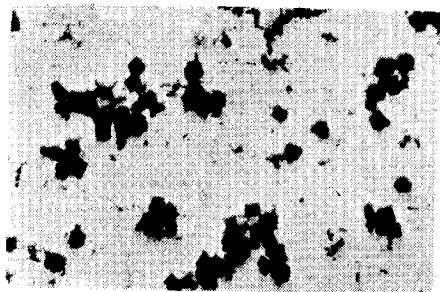


Σχ. 24. Φωτογραφίαι κρυστάλλων  $BaSO_4$  εἰς διαφόρους χρόνους καθιζήσεως  
α)  $t = 4 \text{ min}$

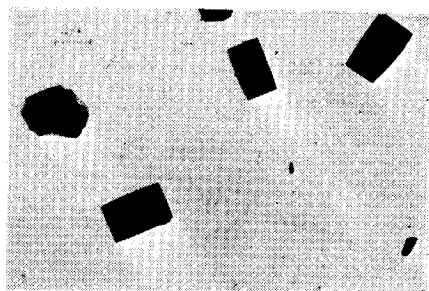


β)  $t = 12 \text{ min}$ .

κρύσταλλοι οἱ ὅποιοι μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου αὐξάνονται καὶ καθίστανται τελικῶς κανονικοὶ κρύσταλλοι. Τὸ ποσοστὸν τῶν μικρῶν κρυστάλλων ἔχει ἐλαττωθῆ πολὺ, παρατηροῦνται δὲ κρύσταλλοι μεγαλυτέρου μεγέθους



γ)  $t = 20 \text{ min.}$



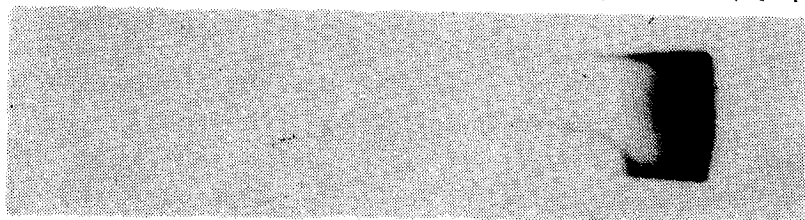
δ) μετά τὸ πέρας τῆς καθίζησης.

( $\sim 10 \mu$ ). Ταῦτα ἐξηγοῦνται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι κατὰ τὴν βραδεῖαν σχετικῶς καθίζησιν ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεως  $4 \cdot 10^{-4} M$ , λόγω τοῦ μικροῦ ὑπερκορεσμοῦ, δημιουργοῦνται βραδέως ἐκ μικρῶν ἀτελῶν κρυστάλλων ( $\sim 0,1-1 \mu$ ) μεγαλύτεροι κανονικοὶ κρυσταλλοὶ ( $\sim 10 \mu$ ), διὰ τοῦ περιγραφέντος ἤδη μηχανισμοῦ τῆς ὠριμάνσεως κατὰ Ostwald. Ὡς ἐκ τούτου δεικνύουν μικρὰν τάσιν πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν. Πράγματι, ἐκ τῶν ραδιοχημικῶν μετρήσεων προκύπτει διὰ τὴν διεργασίαν ταύτην μεγάλος χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ ( $\sim 6000 \text{ min}$ ).

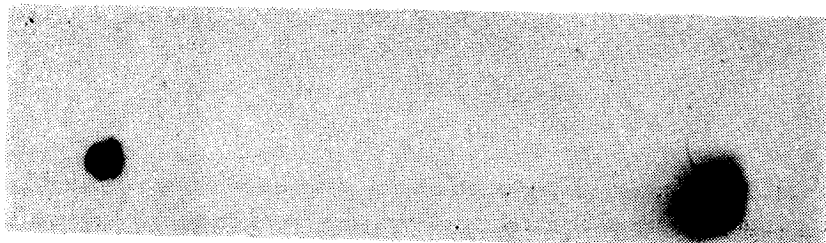
### ε) Καθίζησις ἰόντων δημητρίου (III)

Ὡς δεικνύουν αἱ ληφθεῖσαι κατὰ τὸν περιγραφέντα τρόπον, αὐτοραδιογραφίαι (σχ. 25), διὰ  $pH < 6,80$  δὲν λαμβάνει χώραν, ὑπὸ τὰς διεξαχθείσας συνθήκας, ὑδρόλυσις τοῦ  $Ce^{3+}$ .

Σχ. 25. Αὐτοραδιογραφίαι καθίζησης ἰόντων δημητρίου (III) εἰς διάφορα pH.

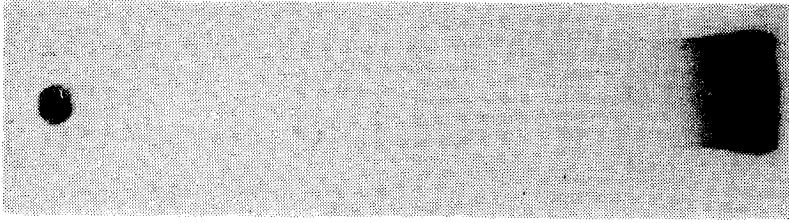


α)  $pH = 6,50.$

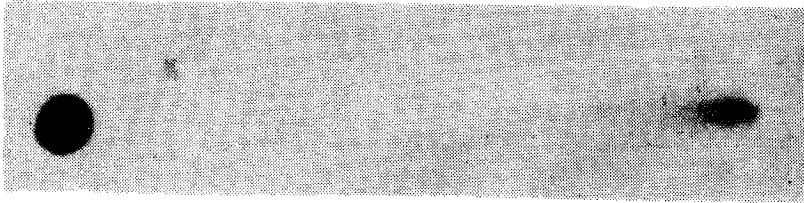


β)  $pH = 6,85.$

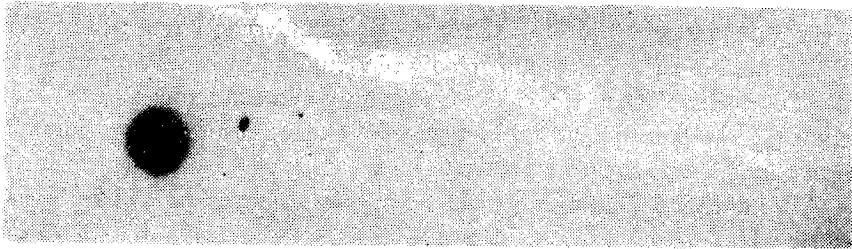




γ) pH = 7,00.



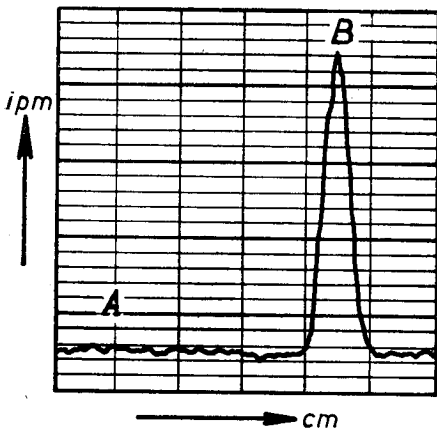
δ) pH = 7,30.



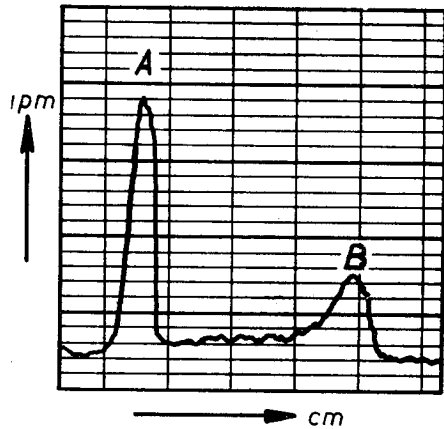
ε) pH = 7,80

Ἡ κατανομή τοῦ ἰσοτόπου  $^{144}\text{Ce}$  μεταξύ στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως, μετρηθεῖσα δι' ἀναλογικοῦ ἀπαριθμητοῦ, παρίσταται εἰς τὸ (σχ. 26). Ἡ ἔναρ-

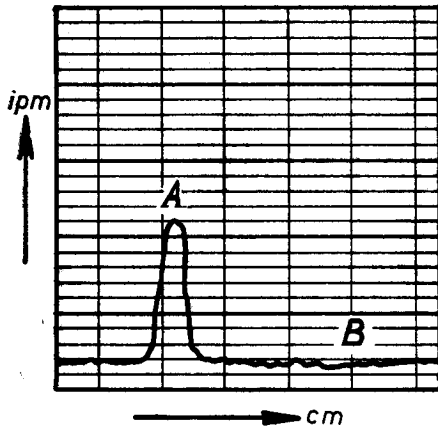
σχ. 26 Κατανομή  $^{144}\text{Ce}$  μεταξύ στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως A = στερεὰ φάσις. B = ὑγρά φάσις.



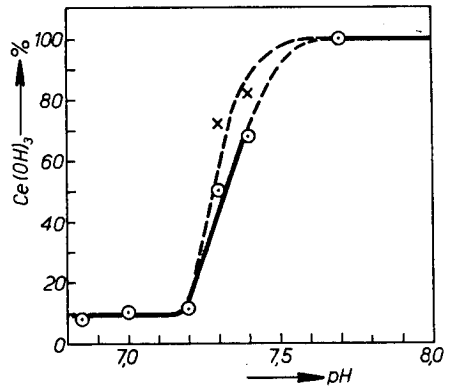
α) pH = 3,00.



β) pH = 7,30.



γ) pH = 7,70.



Σχ. 27. Ποσοστὸν καθιζήσεως ἰόντων δημητρίου (III) συναρτήσεως τοῦ pH.

ξίς τῆς καθιζήσεως 0,1 M διαλύματος  $\text{CeCl}_3$  λαμβάνει χώραν εἰς  $\text{pH} = 6,80$ .

Ἡ τιμὴ αὕτη κείται χαμηλότερον τῶν τιμῶν ἄλλων ἐρευνητῶν (7,1—7,4). Τοῦτο ἀποδίδεται εἰς τὴν διάφορον συγκέντρωσιν τοῦ ἄλατος  $\text{CeCl}_3$ , ὡς καὶ εἰς τὴν διάφορον ἰοντικὴν ἰσχὺν τῶν διαλυμάτων τῶν χρησιμοποιηθέντων ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν τούτων.

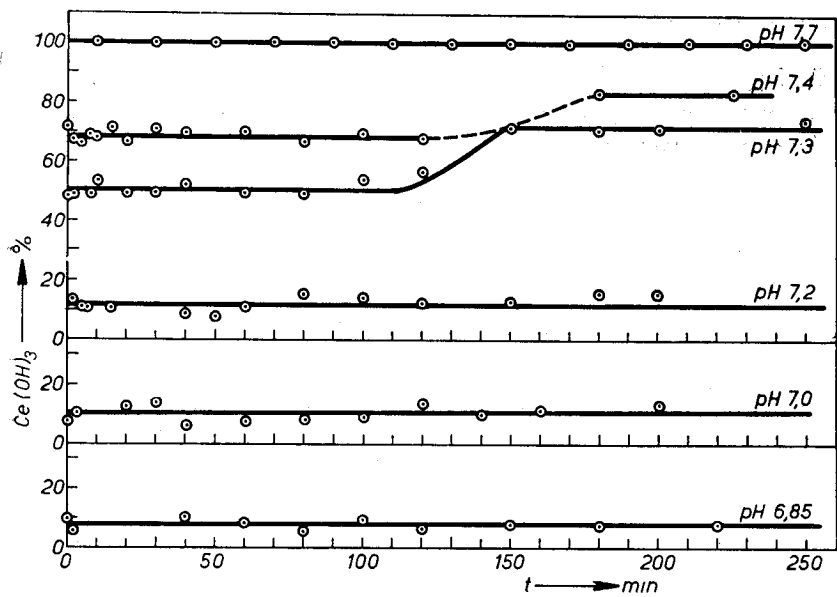
Ἡ καθιζήσις λαμβάνει χώραν εἰς στενὴν περιοχὴν pH, εἶναι δὲ πλήρης εἰς pH ἄνω τοῦ 7,70.

Τὸ σχ. (27) δεικνύει τὸ ποσοστὸν τῆς καθιζήσεως τοῦ ἄλατος δημητρίου συναρτήσεως τοῦ pH. Τὸ ἐπὶ τοῖς % ποσοστὸν τῆς ὑδρολύσεως τοῦ ἄλατος τούτου, συναρτήσεως τοῦ χρόνου καὶ εἰς διάφορα pH, παρίσταται εἰς τὸ σχ. (28).

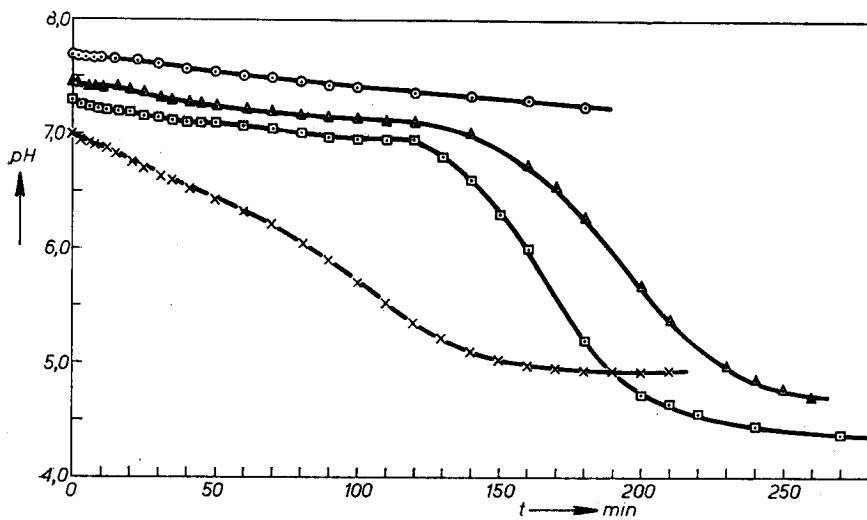
Τὸ ποσοστὸν τοῦ ὑδρολυομένου ἄλατος τοῦ δημητρίου παραμένει πρακτικῶς σταθερὸν κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος. Μόνον εἰς  $\text{pH} = 7,3$  καὶ  $\text{pH} = 7,4$  καὶ μετὰ χρόνον 150 καὶ 120 min. ἀντιστοίχως, λαμβάνει χώραν νέα καθιζήσις (15-20 %) συνοδευομένη καὶ ὑπὸ μεταβολῆς τοῦ pH, πιθανῶς λόγῳ σχηματισμοῦ βασικοῦ ἄλατος (σχ. 29).

Ἡ ὄδευσις τῶν ἰόντων  $\text{Ce}^{3+}$  παρεμποδίζεται εἰς pH ἔνθα ἐμφανίζεται ἴζημα, λόγῳ τῆς μεγάλης ποσότητος αὐτοῦ καὶ πιθανῶς λόγῳ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ὀδεύσεως ἐκ τοῦ pH.

Ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα (26) εἰς χαμηλὰς τιμὰς pH (3,0—6,5), εἰς τὰ ὁποῖα δὲν λαμβάνει καθιζήσις, ἡ ὄδευσις τῶν ἰόντων τοῦ  $\text{Ce}^{3+}$  εἶναι λίαν ἱκανοποιητικὴ.



Σχ. 28. Ποσοστόν καθιζήσεως Ιόντων δημητρίου (III) εις διάφορα pH συναρτήσει τοῦ χρόνου.

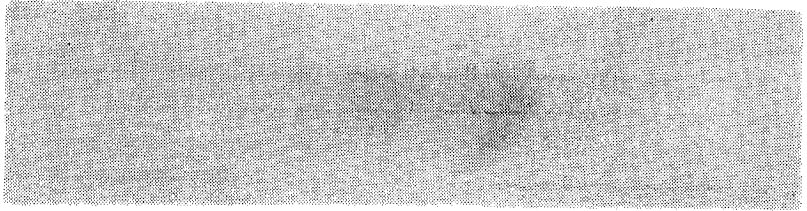


Σχ. 29. Μεταβολή pH κατά την καθίζησιν Ιόντων δημητρίου (III) συναρτήσει τοῦ χρόνου.

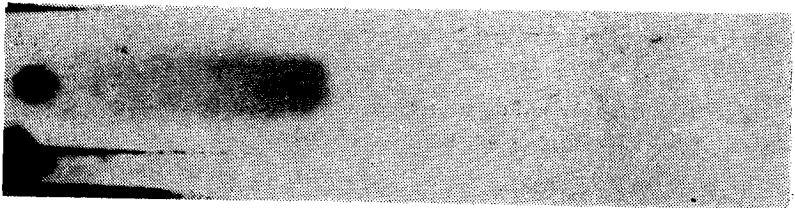
### στ) Καθίζησις ιόντων σιδήρου (III)

Αί ληφθεῖσαι, κατὰ τὸν περιγραφέντα τρόπον, αὐτοραδιογραφίαι, (σχ. 30) δεικνύουν ὅτι διὰ  $\text{pH} < 2,4$  δὲν λαμβάνει χώραν, ὑπὸ τὰς διεξαχθεῖσας συνθήκας, ὑδρόλυσις τοῦ  $\text{Fe}^{3+}$ .

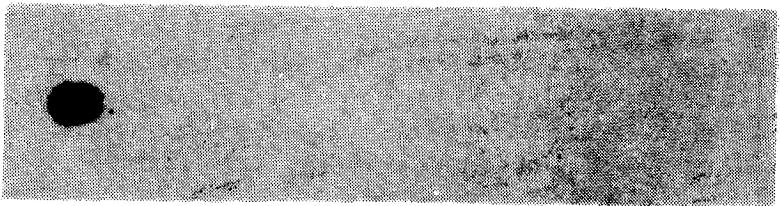
Σχ. 30. Αὐτοραδιογραφίαι καθίζησεως ἰόντων σιδήρου (III) εἰς διάφορα  $\text{pH}$ .



α)  $\text{pH} = 2,40$ .



β)  $\text{pH} = 2,90$ .



γ)  $\text{pH} = 3,20$ .

Ἡ στερεὰ φάσις εὐρίσκεται εἰς τὴν ἀριστερὰν πλευρὰν τῆς αὐτοραδιογραφίας.

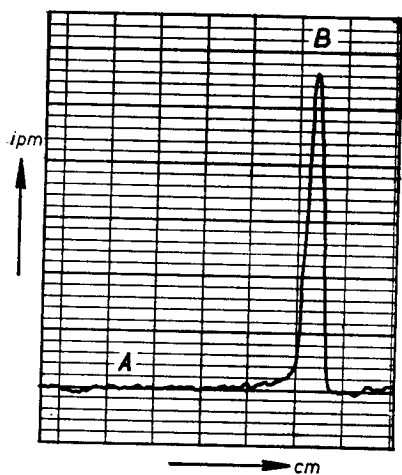
Ἡ ὄδευσις τῶν ἰόντων σιδήρου (III) ἐξαρτᾶται μεγάλως ἐκ τοῦ  $\text{pH}$  τοῦ διαλύματος. Τὰ σχήματα (31) δεικνύουν ὅτι εἰς  $\text{pH}$  μεταξύ 1-2, ἡ ὄδευσις εἶναι καλή, ἀλλὰ εἰς  $\text{pH}$  2,4 παρεμποδίζεται, μολονότι δὲν ὑπάρχει ἴζημα.

Εἰς ὑψηλότερον  $\text{pH}$ , ὅτε ἐμφανίζεται καθίζησις, ἡ παρεμπόδισις εἶναι μεγαλυτέρα.

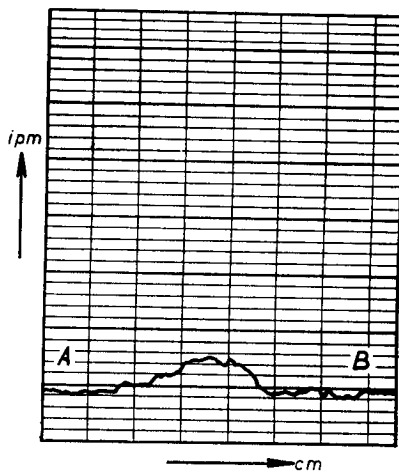
Ἡ ὑδρόλυσις τῶν ἰόντων σιδήρου (III) περατοῦται ὑπὸ τὰς διεξαχθεῖσας συνθήκας, εἰς  $\text{pH}$  3,2. Μετρήσεις διεξαχθεῖσαι διὰ χρωματομέτρου, ὡς

Σχ. 31. Κατανομή  $^{59}\text{Fe}$  μεταξύ υγρᾶς και στερεᾶς φάσεως.

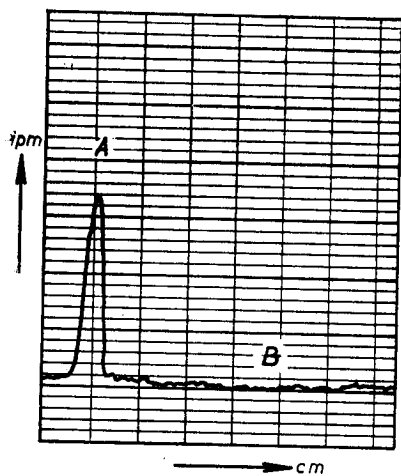
A = στερεά φάσις. B = υγρά φάσις.



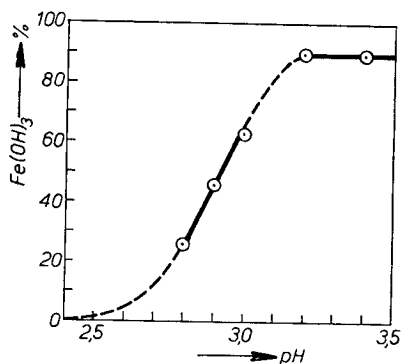
α) pH = 1,00



β) pH = 2,40.



γ) pH = 3,40.



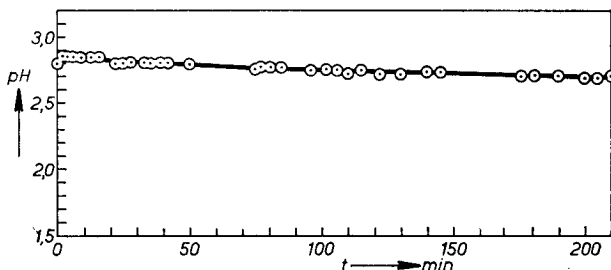
Σχ. 32 Ποσοστὸν καθιζήσεως ἰόντων σιδήρου (III) συναρτήσεως τοῦ pH.

παραγράφῃ ἤδη, ἔδειξαν ὅτι ἡ ἔντασις τοῦ χρώματος διὰ  $\text{pH} > 3,2$  παραμένει σταθερά. (Πιν. 16). Αἱ ὑπὸ τοῦ Arden διδόμεναι τιμαὶ διὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ θεικοῦ ἄλατος τοῦ σιδήρου εὐρίσκονται ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὰ διεξαχθέντα πειράματα.

Μετρήσεις διὰ τοῦ ἀναλογικοῦ ἀπαριθμητοῦ ἐπιτρέπουν τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐκάστοτε ὑδρόλυομένου ποσοῦ τοῦ σιδήρου (III). Τὸ σχῆμα (32)

παριστᾶ τὸ ἐπὶ τοῖς % ὑδρολυόμενον ποσὸν τοῦ  $\text{FeCl}_3$  συναρτήσῃ τοῦ pH τοῦ διαλύματος.

Τὸ pH τοῦ διαλύματος ἦτο σχεδὸν ἀνεξάρτητον τοῦ χρόνου. Τὸ σχ. (33) παριστᾶ τυπικὴν καμπύλην ἐξαρτήσεως τοῦ pH ἐκ τοῦ χρόνου.



Σχ. 33. Μεταβολὴ τοῦ pH κατὰ τὴν καθίζησιν ἰόντων σιδήρου (III) συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

Μὲ τὴν σύνθεσιν τῆς στερεᾶς φάσεως δὲν ἀπασχολήθημεν εἰς τὴν παροῦσαν ἔρευναν. Προκαταρκτικὰ πειράματα διεξαχθέντα διὰ ραδιοηλεκτροφορῆσεως ὑψηλῆς τάσεως (1000V) ἐπὶ χάρτου καὶ διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου  $^{36}\text{Cl}$  ἔδειξαν ὅτι εἰς τὴν ἐξετασθεῖσαν περιοχὴν τῆς καθίζησεως τοῦ σιδήρου (III), (pH 2,5 — 3,2) τὸ Ἴζημα δὲν περιέχει  $^{36}\text{Cl}$ . Τοῦτο σημαίνει ὅτι εἰς τὴν περιοχὴν αὐτήν, ὑπὸ τὰς διεξαχθείσας πειραματικὰς συνθήκας, ὁ σίδηρος (III), δὲν καθιζάνει ὑπὸ μορφὴν βασικοῦ τινος ἄλατος τῆς μορφῆς  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z$ .

## ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Διὰ τὴν μελέτην τῶν διεργασιῶν καθιζήσεως δυσδιαλύτων ἀλάτων, τυπικὸν παράδειγμα τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ τὸ  $\text{BaSO}_4$ , αἱ συνήθεις μέθοδοι δὲν κρίνονται ἐπαρκεῖς. Ἰδιαιτέρως ἡ σπουδὴ τοῦ σταδίου τῆς ὠριμάνσεως κατὰ Ostwald μόνον διὰ ραδιοχημικῶν μεθόδων εἶναι δυνατὴ, καὶ τοῦτο διότι διὰ τῆς προσθήκης τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα δύνανται νὰ διακριθοῦν αἱ ἐπὶ μέρους διεργασίαι.

Εἰς τὰς περιπτώσεις καθιζήσεων ἐξ ἀραιῶν διαλυμάτων ἢ ραδιοχρωματογραφικὴ μέθοδος ἐπὶ χάρτου ὕδατικῶν διαλυμάτων ἀποδεικνύεται λίαν κατάλληλος.

Ἡ ταχύτης τῆς καθιζήσεως καὶ ἡ ταχύτης τῆς ὠριμάνσεως Ostwald καθορίζονται ἀπὸ τὴν ἐπιφανειακὴν ἀντίδρασιν εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν στερεᾶ φάσις/διάλυμα καὶ ὄχι ἀπὸ τὴν διάχυσιν.

Ἡ διεργασία ἀνακρυσταλλώσεως ὀδεύει λίαν βραδέως. Κατὰ τὴν καθίζησιν ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεως 0,01 M ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς διεργασίας ἀνακρυσταλλώσεως εἶναι 84 min, διὰ δὲ τὴν καθίζησιν ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεων 0,001 M ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς διεργασίας ταύτης εἶναι ~20.000 min. Κατὰ τὰ ἐν τῇ παρουσίᾳ ἐργασίᾳ πειράματα καθιζήσεων ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεων  $4 \cdot 10^{-4}$  M ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τῆς διεργασίας ἀνακρυσταλλώσεως εὐρέθῃ περίπτου 6000 min. Ἡ σαφὴς αἴτιη διαφορὰ (κατὰ 3 ἢ 70 φορές) εἰς τὴν ταχύτητα ἀνακρυσταλλώσεως πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὸν σχηματισμὸν, εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν, τελειότερων κρυστάλλων. Οἱ σχηματιζόμενοι κατὰ τὴν ταχεῖαν καθίζησιν ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεως 0,01 M κρύσταλλοι, λόγῳ τοῦ μεγάλου ὑπερχορεσμοῦ, ἔχουν μεγάλην τάσιν ἀνακρυσταλλώσεως καὶ ἐπομένως μικρὸν χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ. Κατὰ τὴν καθίζησιν ἐξ ἀραιῶν διαλυμάτων, συγκεντρώσεως  $4 \cdot 10^{-4}$  M, λόγῳ τοῦ μικροῦ ὑπερχορεσμοῦ, δημιουργοῦνται βραδέως ἐκ μικρῶν ἀτελῶν κρυστάλλων μεγαλύτεροι κανονικοὶ κρύσταλλοι (~10 μ). Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ σταδίου τῆς ὠριμάνσεως κατὰ Ostwald οἱ μικροὶ κρύσταλλοι ἐξαφανίζονται πρὸς ὄφελος τῶν μεγαλύτερων, οἱ ὅποιοι ἔχουν μικρὰν τάσιν ἀνακρυσταλλώσεως ( $t_{1/2} \approx 6000$  min.).

Ἡ ραδιοχημικὴ μέθοδος ἐπιτρέπει τὴν παρακολούθησιν τῆς ἰσοτοπικῆς

ἀνταλλαγῆς καὶ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἰζήματος. Ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια  $F/m$  προσδιορίσθη εἰς  $\sim 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{gr}$ . Ἐξ ἄλλων πειραμάτων διὰ καθιζήσεις ἐκ πυκνοτέρων διαλυμάτων ὡς 0,1, 0,01 M αἱ διδόμεναι τιμαὶ εἶναι ἀντιστοίχως:  $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{gr}$  καὶ  $5,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{gr}$ .

Τοῦτο δικαιολογεῖ τὴν μικροτέραν τάσιν ἀνακρυσταλλώσεως εἰς καθιζήσεις ἐξ ἀραιῶν διαλυμάτων.

Ὁ χρόνος ἐπώσεως διὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην εὗρέθη ὅτι εἶναι  $\sim 4 \text{ min}$ , ἐνῶ διὰ καθιζήσεις ἐκ πυκνοτέρων διαλυμάτων εἶναι σημαντικῶς μικρότερος. Οὕτω διὰ καθιζήσεις ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεως 0,001 M εἶναι  $\sim 1 \text{ min}$ , ἐκ δὲ διαλυμάτων 0,01 M εἶναι  $\sim 8 \text{ sec}$ , πρᾶγμα τὸ ὅποῖον ἀποδεικνύει ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῶν κρυστῶν πυρήνων εἶναι συνάρτησις τοῦ ὑπερκορεσμοῦ (ἐξισ. 44). Ἡ γενικὴ πορεία ὁμως τῆς καθιζήσεως παραμένει ἡ αὐτὴ.

Ἡ ραδιοχρωματογραφικὴ μέθοδος ἐπὶ χάρτου ὕδατικῶν διαλυμάτων ἀποδεικνύεται ὅτι δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ εἰς περιπτώσεις καθιζήσεων ἔξαρτωμένων ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος (ὕδρολύσεις ἁλάτων).

Διὰ τὰς ἔξετασθείσας περιπτώσεις τῆς καθιζήσεως τῶν ἰόντων δημητρίου (III), καὶ σιδήρου (III) εὗρέθη ὅτι ἡ καθίξις περατοῦται ἐντὸς μικρᾶς περιοχῆς pH. (pH 6,80 — 7,70 διὰ τὸ  $\text{Ce}^{3+}$  καὶ pH 2,4 — 3,2 διὰ τὸν  $\text{Fe}^{3+}$ ). Ἡ ὄδευσις τῶν ἰόντων ἐπηρεάζεται ἐκ τοῦ pH. Ὡς ἐκ τούτου προεργασία τοῦ χρωματογραφικοῦ χάρτου ἢ ἀναζήτησις ἑτέρου χρωματογραφικοῦ χάρτου ἢ συνδυασμὸς καὶ τῶν δύο κρίνονται ἀπαραίτητοι διὰ τὴν ἐπίτευξιν καλῶν ἀποτελεσμάτων.

Ἐκ κατατοπιστικῶν πειραμάτων διαπιστοῦται καὶ ἡ δυνατότης χρησιμοποίησεως τῆς ραδιοηλεκτροφορήσεως ὑψηλῆς τάσεως ἐπὶ χάρτου εἰς προβλήματα καθιζήσεων, ἀλλ' ἀπαιτεῖται ἰδιαίτερα προσοχὴ εἰς τὰς συνθήκας πειραματισμοῦ, λόγῳ μεταβολῆς τοῦ pH κατὰ τὸν διάρκειαν τοῦ πειράματος.

Ἡ καθίξις ἰζημάτων ἐξ ἀντικαταστάσεως καὶ ὑδρολύσεως ἐμφανίζει διαφορὰς. Ἡ καθίξις εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, φαίνεται ὀλιγώτερον πολύπλοκος τῆς ἐξ ὑδρολύσεως τῆς αὐτῆς, καθ' ὅσον κατὰ ταύτην, λαμβάνουν χώραν παραλλήλως καὶ ἀντιδράσεις συμπυκνώσεως. Ἐνῶ δηλαδὴ διὰ τὴν πορείαν τῆς καθιζήσεως ἑνὸς δυσδιαλύτου ἰοντικοῦ ἰζήματος ὁ σχηματισμὸς τῶν πυρήνων καὶ ἡ περαιτέρω αὔξησις τῶν κρυστάλλων ἀποτελοῦν τὰς ἀποφασιστικὰς διεργασίας, κατὰ τὴν καθίξις τῶν ὑδροξειδίων σπουδαῖον ρόλον παίζουν ἕτεραι διεργασίαι. Δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι διὰ τῶν ἀντιδράσεων ὑδρολύσεως δημιουργοῦνται, σχετικῶς ταχέως, προϊόντα ὑδρολύσεως τὰ ὅποια ὑφίστανται ἐν συνεχείᾳ, σχετικῶς βραδέως, συμπύκνωσιν, δυσχερανομένης οὕτω τῆς διερευνήσεως τοῦ μηχανισμοῦ καθιζήσεως. Οὕτω δικαιολογεῖται καὶ ἡ ὑπὸ διαφόρους συνθήκας διάφορος ἐκάστοτε σύνθεσις τοῦ ἰζήματος.



## Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἐξετάζεται τὸ πρόβλημα τοῦ σχηματισμοῦ νέας φάσεως καὶ τῆς πυρηνοποιήσεως ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς.

Ἐφαρμόζεται ἡ ραδιοχρωματογραφία ἐπὶ χάρτου ὕδατικῶν διαλυμάτων εἰς προβλήματα καθιζήσεων δυσδιαλύτων ἀλάτων ( $\text{BaSO}_4$ ) χρησιμοποιουμένου τοῦ ἰσοτόπου  $^{35}\text{S}$ , καὶ ἐπὶ καθιζήσεων ἐξαρωμένων ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος.

Παραστατικὴν εἰκόνα τῆς καταλληλότητος τῆς μεθόδου δίδουν αἱ ληφθεῖσαι αὐτοραδιογραφία.

Εὐρίσκεται τὸ ποσοστὸν τῆς ὑδρολύσεως τῶν ἀλάτων  $\text{CeCl}_3$  καὶ  $\text{FeCl}_3$  συναρτήσῃ τοῦ pH, τῇ βοηθείᾳ τῶν ἰσοτόπων  $^{144}\text{Ce}$  καὶ  $^{59}\text{Fe}$  καὶ διερευνᾶται ἡ διαφορὰ σχηματισμοῦ ἰζημάτων ἐξ ἀντικαταστάσεως καὶ ἰζημάτων ἐξ ὑδρολύσεως. Ὑπολογίζεται τὸ ποσοστὸν τῆς στερεᾶς φάσεως, τὸ ὁποῖον λαμβάνει μέρος εἰς τὸ στάδιον τῆς ὀριμάνσεως κατὰ Ostwald.

Ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ διεργασία καθιζήσεως καθορίζεται κινητικῶς ἀπὸ τὴν ἐπιφανειακὴν ἀντίδρασιν εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν στερεᾶ φάσις/διάλυμα.

Ὑπολογίζεται ὁ ὑπερχορεσμός, ἡ ποσότης τῆς στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως, ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια τοῦ ἰζήματος τοῦ  $\text{BaSO}_4$  καὶ ἡ σχετικὴ μεταβολὴ ταύτης συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

Μετρεῖται ὁ χρόνος ἐπιφάσεως καὶ διαπιστοῦται ὅτι ἡ ταχύτης πυρηνοποιήσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τετάρτης δυνάμεως τῆς ἐνεργότητος.

Ἡ μελέτη τῆς πορείας τῆς καθιζήσεως συνδνάζεται μὲ μετρήσεις pH, μὲ νεφελομετρικὰς καὶ χρωματομετρικὰς μεθόδους, ὡς καὶ μὲ παρατηρήσεις διὰ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ μικροσκοπίου.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. G. Tammann: *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig 1903, S. 131 ff.
2. M. Volmer: *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939.
3. I. Prigogine: *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green and Co., London 1954, pp. 205.
4. R. Haase: *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Dr. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1963, S. 84.
5. B. Honigmann: *Gleichgewichts — und Wachstumsformen von Kristallen*, Dr. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1958, S. 2.
6. H. Buckley: *Crystal growth*, J. Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1958, p. 10.
7. D. Turnbull and J. Fischer: *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949).
8. M. Hughes: *Physical Chemistry*, Pergamon Press 1957, London, P. 905.
9. L. Harbury: *J. Phys. Chem.* **50**, 190 (1946).
10. W. Dunning: *Disc. Faraday Soc.* **5**, 79 (1949).
11. W. Garner: *Chemistry of solid state*, Butterworths Scient. Publ. London 1955, p. 170.
12. R. Becker: *Annal. der Phys.* **32**, 128 (1938).
13. A. VanHook: *Crystallisation*, Chapman and Hall Ltd. London 1961, p. 99.
14. E. Matijevic and B. Tezak: *Kolloid Z.* **146**, 473 (1956).
15. P. Von Weimarn: *Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes*, Dresden 1925, Bd. 1, S. 7.
16. L. Imre: *Kolloid Z.* **135**, 161 (1954).
17. V. LaMer and R. Dinegar: *J.A.C.S.* **72**, 4817 (1950).
18. J. O'Rourke and R. Johnson: *Anal. Chem.* **27**, 1699 (1955).
19. D. Turnbull and B. Vonnegut: *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1292 (1952).
20. W. Fischer: *Z. anorg. allgem. Chem.* **145**, 311 (1925).
21. A. VanHook: *J. Phys. Chem.* **44**, 751 (1940).
22. A. Tovborg Jensen: *Z. Physik. Chem.* **180A**, 93 (1937).

23. J. A. Christiansen and A. Nielsen: *Acta Chem. Scand.* **5**, 103 (1949). *Z. Elektrochem.* **56**, 465 (1952).
24. R. Johnson and J. O'Rourke: *J.A.C.S.* **76**, 2124 (1954).
25. E. Hayek and I. Haring: *Microchim. Acta* **1-2**, 211 (1962).
26. H. Freundlich: *Kapillarchemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig* 1932, Vol. I, S. 113.
27. J. Partington: *An Advance treatise on Physical Chemistry, Longmans, Green and Co. London* 1951, Vol. II, p. 180.
28. W. Whitehouse and J. Putman: *Radioactives Isotopes, Oxford — At the Clarendon Press*, 1958 p. 306.
29. A. Fabrikanos and K. H. Lieser: *Z. Physik. Chem.* **34**, 16 (1962).
30. K. H. Lieser and H. Wertenbach: *Z. Physik. Chem.* **34**, 1 (1962).
31. K. H. Lieser and A. Fabrikanos: *Z. Physik. Chem.* **22**, 246 (1959).
32. P. Stevenson and W. Nervik: *The Radiochemistry of the rare earths, Scandium, Yttrium and Actinium. Nuclear Science series, U.S. Atomic Energy Commission*, 1961.
33. J. M. Nielsen: *The Radiochemistry of iron. Nuclear Science series, U.S. Atomic Energy Commission*, 1960.
34. E. Bodländer: *Dissertation, Berlin* 1915.
35. A. Neish and J. Burns: *Can. Chem. Met.* **5**, 69 (1921).
36. J. Kleinheksel and H. Kremers: *J.A.C.S.* **50**, 959 (1928).
37. G. Charlot: *Theorie et methode nouvelle d'analyse qualitative. Masson et Cie, Paris* 1949.
38. H. T. Britton: *Hydrogen Ion, Vol. II, Chapman and Hall, Ltd. London* 1942. *J. Chem. Soc.* **127**, 2142 (1925).
39. J. Bowles and H. Partridge: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 124 (1937).
40. Y. Oka: *J. Chem. Soc. Japan* **59**, 971 (1938).
41. T. Moeller and H. Kremers: *J. Phys. Chem.* **48**, 395 (1944).
42. M. Trombe: *Compt. Rend.* **216**, 888 (1943).
43. T. V. Arden: *J. Chem. Soc.* 351 (1951).
44. N. V. Aksel'rud and V. Spivatovkii: *Zhur. Neorg. Khim.* **4**, 56 (1958). *C.A.* **53**, 13855g (1959).
45. Ph. Gütlich: *Dissertation, Darmstadt* 1963.
46. A. C. Wahl and N. A. Bonner: *Radioactivity applied to Chemistry, J. Wiley and Sons, Inc. N.Y.* 1958, p. 6 ff.
47. A. Frost and Pearson: *Kinetics and Mechanism, J. Wiley and Sons Inc. N.Y.* 1962, p. 192.
48. B. E. Conway: *Electrochemical Data, Elsevier Publishing Co, Amsterdam* 1952, p. 102.

## Π Ι Ν Α Κ Ε Σ

51 ml διαλύματος  $Ba(NO_3)_2$   $4 \cdot 10^{-4} M$  + 50 ml διαλύματος  $Na_2SO_4$   $4 \cdot 10^{-4} M$ .

ΠΙΝΑΞ 1. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον  $t = 0$

ΠΙΝΑΞ 2. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον  $t = 1/2$  min.

1	2	3	1	2	3
<i>Χρόνος λήψεως δείγματος εις λεπτά</i>	<i>Διορθωμέ- ναι τιμαί τῶν κατά λεπτόν ἀπαριθμή- σεων (ίρμ)</i>	<i>ί/ι<sub>0</sub></i>	<i>Χρόνος λήψεως δείγματος εις λεπτά</i>	<i>Διορθωμέ- ναι τιμαί τῶν κατά λεπτόν ἀπαριθμή- σεων (ίρμ)</i>	<i>ί/ι<sub>0</sub></i>
0	1659	1	0,5	1199	1
3,5	773	0,466	1,5	1164	0,970
4,5	729	0,439	3	1030	0,859
6	679	0,409	4,5	867	0,723
8	608	0,366	6	770	0,642
10	578	0,348	9	690	0,575
12	600	0,362	11	757	0,631
15	541	0,326	13	717	0,598
20	509	0,307	15	662	0,552
25	503	0,303	20	630	0,525
30	455	0,274	42	400	0,333
40	489	0,295	50	403	0,336
50	458	0,276	60	418	0,349
60	448	0,270	70	395	0,329
90	387	0,233	90	383	0,319
120	371	0,224	120	344	0,287
150	397	0,239	150	340	0,284
180	329	0,198	180	325	0,271
230	364	0,219	240	309	0,258
300	333	0,201	300	288	0,240
19 ὥραι	226	0,136			

ΠΙΝΑΞ 3. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον  $t = 1$  min.

ΠΙΝΑΞ 4. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον  $t = 2$  min.

1	2	3	1	2	3
1	1960	1	2	425	1
2	977	0,499	4	241	0,567
3,5	883	0,450	5,5	216	0,508
5	833	0,425	7	209	0,492
7	766	0,391	9	193	0,454
9	787	0,401	11	187	0,440
11	699	0,357	14	186	0,438
13	688	0,351	17	181	0,426
16	625	0,319	22	187	0,440
21	671	0,342	27	164	0,386
26	676	0,319	32	159	0,374
31	666	0,339	42	140	0,329
41	651	0,332	52	124	0,292
51	609	0,311	62	135	0,318
61	572	0,292	92	131	0,308
91	515	0,263	122	119	0,280
121	505	0,257	152	116	0,273
151	561	0,286	182	104	0,245
181	463	0,236	242	110	0,259
241	498	0,254	302	112	0,263
301	495	0,253	20 ὥραι	93	0,218
20 ὥραι	398	0,203			

ΠΙΝΑΞ 5. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον t=3 min.

1	2	3	1	2	3
3	689	1	5	1430	1
5	491	0,713	8,5	1189	0,831
7	437	0,634	10	1207	0,844
9	394	0,572	12	1160	0,811
11	370	0,537	14	1095	0,766
13	348	0,505	17	1052	0,736
15	343	0,499	20	1004	0,702
18	341	0,495	23	927	0,648
23	292	0,424	26	912	0,638
28	303	0,440	30	896	0,627
33	294	0,427	35	882	0,617
43	268	0,389	45	862	0,603
53	241	0,350	55	746	0,522
63	249	0,3 1	65	748	0,523
93	236	0,34 2	95	671	0,469
123	213	0,309	125	644	0,450
153	195	0,283	155	645	0,451
183	204	0,296	185	576	0,403
243	172	0,250	245	581	0,406
303	185	0,268	305	511	0,357
24 ώραι	126	0,183	19 ώραι	418	0,292

ΠΙΝΑΞ 6. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον t=5 min.

ΠΙΝΑΞ 7. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον t=10 min.

1	2	3	1	2	3
10	1080	1	20	1180	1
13	700	0,648	22,5	872	0,739
15	688	0,637	24	951	0,806
17	674	0,624	26	905	0,767
19	651	0,603	28	889	0,753
22	630	0,583	30	878	0,744
25	595	0,551	32	839	0,711
28	557	0,516	35	791	0,670
32	552	0,511	40	796	0,674
35	527	0,488	45	800	0,678
40	512	0,474	50	775	0,657
50	492	0,456	60	727	0,616
60	477	0,442	70	688	0,583
90	438	0,406	80	694	0,588
120	398	0,368	110	667	0,565
150	380	0,352	140	606	0,514
180	355	0,329	170	559	0,474
240	349	0,323	200	574	0,486
300	329	0,305	260	505	0,428
19 ώραι	260	0,241	290	501	0,425
			23 ώραι	372	0,315

ΠΙΝΑΞ 8. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον t=20 min.

ΠΙΝΑΞ 9. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον t=30 min.

1	2	3
30	2177	1
32,5	1728	0,794
34	1773	0,814
36	1743	0 801
38	1724	0,792
40	1693	0,778
42	1684	0,773
45	1680	0,772
48	1625	0,746
52	1614	0,741
55	1603	0,736
60	1574	0,723
70	1509	0,693
80	1471	0,676
90	1438	0,660
120	1348	0,619
150	1293	0,594
180	1170	0,537
210	1165	0,535
240	1136	0,522
300	1060	0,487
20 ώραι	833	0,383

ΠΙΝΑΞ 10. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον t=40 min.

1	2	3
40	1267	1
42,5	1101	0,869
44	1090	0,860
46	1080	0,852
48	1073	0,847
50	1059	0,836
52	1079	0,851
55	1011	0,798
58	1014	0,800
62	998	0,788
65	973	0,768
70	958	0,756
80	875	0,691
90	897	0,711
100	878	0,693
130	809	0,638
160	790	0,623
190	758	0,598
220	748	0,590
280	734	0,579
340	665	0,525
19 ώραι	527	0,416

ΠΙΝΑΞ 11. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον t=60 min.

1	2	3
60	1213	1
62,5	1015	0,837
64,5	1053	0,868
66	1023	0,843
68	1046	0,862
70	1006	0,829
72	1000	0,824
75	980	0,808
78	993	0 819
82	900	0,742
85	921	0,759
90	894	0,737
100	873	0,720
110	832	0,686
122	821	0,677
150	794	0,655
180	737	0,608
212	746	0,615
240	710	0,585
300	690	0,569
370	629	0,518
21 ώραι	496	0,409

ΠΙΝΑΞ 12. Προσθήκη ραδιενεργού  
εις χρόνον t=90 min.

1	2	3
90	1187	1
93	940	0,792
94,5	988	0,832
96	1021	0,860
98	1026	0,864
100	1024	0,863
102	997	0,840
105	997	0,840
108	972	0,819
112	969	0,816
115	974	0,820
100	967	0,815
130	974	0,820
140	965	0,813
150	943	0,794
180	895	0,754
210	860	0,724
240	828	0,693
270	798	0,672
330	737	0,621
390	737	0,621
27 ώραι	531	0,447

ΠΙΝΑΞ 13. Ποσότης διαλελυμένου  
θειικού βαρίου (n<sub>L</sub>) και ποσότης  
ιζήματος θειικού βαρίου (n<sub>s</sub>) ως  
συνάρτησις τοῦ χρόνου.

Χρόνος εἰς λεπτά	n <sub>L</sub> (μmole)	n <sub>s</sub> (μmole)
0	20	0
3,5	9,318	10,682
4,5	8,788	11,212
6	8,186	11,814
8	7,330	12,670
10	6,968	13,032
12	7,234	12,766
15	6,522	13,478
20	6,136	13,864
25	6,064	13,936
30	5,486	14,514
40	5,896	14,104
50	5,522	14,478
60	5,400	14,600
90	4,666	15,334
120	4,472	15,528
150	4,786	15,214
180	3,966	16,034
230	4,388	15,612
300	4,014	15,986
19 ὥραι	2,724	17,276

ΠΙΝΑΞ 14. Ποσοστὸν ιζήματος ὑπερ-  
λαμβάνει μέρος κατὰ τὴν ὠρίμανσιν  
κατὰ Ostwald

Χρόνος μετα- ξὺ ἐνάρξεως καθιζήσεως καὶ προσθή- κης τοῦ ραδιε- νεργοῦ εἰς λεπτά	$An = \frac{AA}{1-AA} \left( \frac{X_L}{1-X_L} \right)$
1	0,62
2	0,47
3	0,34
5	0,32
10	0,24
20	0,11
30	0,07
40	0,07
60	0,08
90	0,05

ΠΙΝΑΞ 15. Χρόνοι ὑποδιπλασιασμοῦ διὰ τὴν  
ἐπιφανειακὴν ἀντίδρασιν εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν  
θειικοῦ βαρίου/διάλυμα καὶ διὰ τὴν ἐπανακρυ-  
στάλωσιν τοῦ ιζήματος.

Χρόνος μεταξὺ ἐνάρξεως καθι- ζήσεως καὶ προ- σθήκης ραδιενε- ργοῦ εἰς λεπτά	Χρόνος ὑποδι- πλασιασμοῦ διὰ τὴν ἐπιφανεια- κὴν ἀντίδρασιν εἰς λεπτά	Χρόνος ὑποδι- πλασιασμοῦ διὰ τὴν ἐπανακρυ- στάλωσιν εἰς λεπτά
3	4,3	7600
10	3,2	7000
20	5,5	5500
30	4,0	4400
40	5,5	6100
60	7,0	6800
90	4,0	5200

ΠΙΝΑΞ 16. Χρωματομε-  
τρικὸς προσδιορισμὸς  
καθιζήσεως Fe(III).

Τιμὴ pH	Ἀπορρόφησις
2,05	0,880
3,65	0,276
3,00	0,202
3,20	0,190
3,50	0,187
3,70	0,185
4,60	0,190

## Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

	Σελις
1) Είσαγωγή . . . . .	5
2) Πειραματικόν μέρος . . . . .	25
3) Ἀποτελέσματα μετρήσεων . . . . .	33
4) Διερεύνησις ἀποτελεσμάτων . . . . .	55
5) Περίληψις . . . . .	57
6) Βιβλιογραφία . . . . .	58
7) Πίνακες . . . . .	60