

ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΥ

ΡΑΔΙΟΧΗΜΙΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΕΠΙ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΚΑΘΙΖΗΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΩΣΕΩΣ ΤΟΥ ΘΕΙΪΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑ.

ΑΘΗΝΑΙ 1959

*Η παρούσα εργασία διεξήχθη εις τὸ Eduard - Zintl Institut für Physikalische und Anorganische Chemie τοῦ Πολυτεχνείου τῆς Darmstadt (Γερμανία) ὅπου εἰργάσθη ἐπὶ διετία ἄς ὑπότροφος τοῦ ἐν λόγῳ Πολυτεχνείου.

Εἰς τὸν διευθυντὴν τοῦ Ἰνστιτούτου καθηγητὴν κ. Dr. H. W. KOHLSCHÜTTER καὶ τὸν ἐντεταλμένον ὑφηγητὴν κ. Dr. K. H. LIESER, ἐκφράζω τὰς θερμὰς μου εὐχαριστίας διὰ τὴν πάντοτε πρόθυμον συμπάραστασιν καὶ καθοδήγησιν εἰς τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρούσης διατριβῆς.

Ἐπίσης εὐχαριστῶ τὸν διευθυντὴν τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν καθηγητὴν κ. ΘΕΟΔ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΝ διὰ τὴν ἐν γένει βοήθειαν τὴν ὁποίαν μοὶ παρέσχεν.

1) ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο μηχανισμός καθιζήσεως και παλαιώσεως ιοντικών, δόλιγων διαλυτών ιζημάτων, αποτελεί σοβαρόν πρόβλημα εις τήν αναλυτικήν και κολλοειδή χημείαν, ὡς και τήν φυσικήν και χημείαν τῶν κρυστάλλων.

Ἡ σημασία εις τήν αναλυτικήν χημείαν εἶναι εὐνόητος. Ἡ ἀνάγκη ἐξ ἄλλου κρυστάλλων διὰ φασματοσκοπικούς και πιεζοηλεκτρικούς σκοποῦς ἀπαιτεῖ πλήρη ἔλεγχον τῆς ὅλης διεργασίας κρυσταλλώσεως τόσον ἐκ τῆς ἀερίου φάσεως ὅσον και ἐξ ὑπερκόρων διαλυμάτων ἢ ὑδροθερμικῶν διεργασιῶν. Εἰς τήν βιομηχανίαν τῶν τσιμέντων και τήν κεραμικήν, μολονότι ἡ κρυστάλλωσις συνοδεύεται ἀπό χημικὰς μεταβολάς, ἐν τούτοις ἀνευρίσκονται μηχανισμοὶ ἀνάλογοι και συνεπῶς ἡ μελέτη των ἀπαιτεῖ γνώσιν τῆς βασικῆς θεωρίας κρυσταλλώσεως. Ἡ ἔρευνα ἐξ ἄλλου τῆς κατανομῆς ἐλαχίστων προσμίξεων εις τὸ ἴζημα (προσρόφησις, εἴσοδος εις τὸ πλέγμα) ἔχει σημαντικήν σημασίαν τόσον εις τοὺς transistors ὅσον και εις τήν καθ' ὠρισμένας διευθύνσεις αὔξησιν τῶν κρυστάλλων. Εἰδικώτερον ἡ ἐπίδρασις τούτων, ἀπό κινητικῆς πλευρᾶς, εἶναι λίαν διάφορος. Συνήθως παρατηρεῖται ἐλάττωσις τῆς ταχύτητος αὔξησεως διὰ δεδομένον ὑπερκορεσμόν. Παραδείγματα τοιαύτης ἐπίδράσεως ἀνευρίσκονται εις μελέτας ἠλεκτροαποθέσεως καθ' ὡς διὰ προσθήκης μικρῶν ποσοτήτων διαφόρων οὐσιῶν ἔχομεν σημαντικήν αὔξησιν τοῦ δυναμικοῦ υπερτάσεως. Ἐν τούτοις δὲν ἐπηρεάζεται, ἐν τῷ αὐτῷ μέτρῳ, ἡ ταχύτης διαλύσεως. Γενικῶς ἡ ἐπίδρασις τούτων, κινητικῶς, ἐλαττοῦται μὲ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας και τῆς ταχύτητος αὔξησεως. Εἰς τήν περίπτωσιν μεγαλομοριακῶν ἐνώσεων δὲν παρατηρεῖται ἡ αὐτὴ ἐκλεκτικότης δράσεως ὡς εις τὰ ἀνόργανα ἅλατα. Ὑπάρχουν ὅμως δεδομένα και ἀντιθέτου δράσεως, ἥτοι αὔξησεως τῆς ταχύτητος αὔξησεως τῶν κρυστάλλων. Σημαντικὴ ἐξ ἄλλου εἶναι ἡ ἐπίδρασις τούτων ἐπὶ τῆς μορφολογίας τῶν κρυστάλλων. Ὁ ἐγκλεισμός ξένων προσμίξεων εις τὸ ἴζημα ἔχει μεγάλην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν ιδιοτήτων αὐτοῦ π.χ. σκληρότητος, ἀντιστάσεως κλπ. Ἐπίσης εις τήν κολλοειδῆ χημείαν ὁ σχηματισμός τῶν «isodispersed-sols» ἀποτελεῖ συναφὲς θέμα.

Ἡ μελέτη γενικῶς τῶν διεργασιῶν καθιζήσεως και παλαιώσεως τῶν ιοντικῶν ιζημάτων ἀποτελεῖ δύσκολον πρόβλημα λόγῳ τῶν διαφόρων παραγόντων οἵτινες ἐπηρεάζουν ταύτας.

Μὲ τὸ πρόβλημα τοῦ σχηματισμοῦ μιᾶς φάσεως ἐξ ἄλλης ἠσυχολήθησαν πλεῖστοι ἐρευνηταί, ἰδιαίτερος δὲ οἱ Tammann ¹ καὶ Volmer ².

Γενικῶς σήμερον ἀναγνωρίζονται δύο τελείως διάφορα στάδια εἰς τὸν ἐν λόγῳ σχηματισμόν:

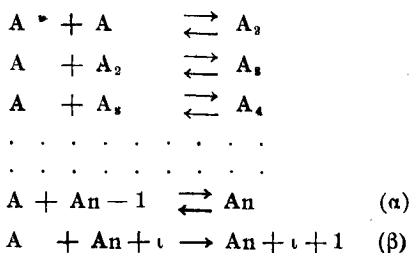
α) Σχηματισμὸς τῶν πυρήνων (Nucleation)

β) Αὐξήσις τῶν κρυστάλλων.

Ἐπισημαστέον ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῶν πυρήνων εἶναι τὸ ἀρχικὸν στάδιον τῆς ὅλης διεργασίας καθιζήσεως. Φαίνεται δὲ ὅτι πολλοὶ παράγοντες οἵτινες ἐλέγχουν τὸν σχηματισμόν τῶν πυρήνων, ἰσχύουν καὶ διὰ τὴν αὐξήσιν τῶν κρυστάλλων ^{4, 5}.

Ἡ μελέτη τοῦ πρώτου σταδίου διαφέρει τοῦ ἑτέρου καθ' ὅσον, εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἐξετάζεται ὁ ἀριθμὸς τῶν πυρήνων συναρτήσῃ τοῦ χρόνου, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν ἐξετάζεται τὸ μέγεθος τῶν κρυστάλλων συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

Δὲν ὑπάρχει ἱκανοποιητικὴ θεωρία ἐξηγοῦσα τὸν ἀκριβῆ μηχανισμόν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων. Θεωρεῖται ὅμως γενικῶς ὅτι λαμβάνει χώραν διὰ συσσωματώσεως (aggregation) μορίων ἢ ἰόντων κατὰ τὸ σχῆμα: ^{6, 7, 8, 9, 10}.



ἐνθα $A =$ μονομερὲς (μόριον ἢ ἰόν), $A_2, A_3, A_4 \dots =$ συσσωματώματα (clusters), $A_{n-1} =$ κρίσιμον συσσωμάτωμα (critical cluster) $A_n =$ πυρήν (Nucleus).

Τὸ στάδιον (α) ἀποτελεῖ τὸ καλούμενον στάδιον σχηματισμοῦ πυρήνων. Ἡ προσθήκη μονομεροῦς εἰς τὸν πυρήνα ἀποτελεῖ τὸ στάδιον τῆς αὐξήσεως (β).

Τὰ συσσωματώματα (clusters) ἀποτελοῦν μέρος τῆς μητρικῆς φάσεως. Κατὰ τὸν Christiansen ⁸ ἡ ἀποκατάστασις τῆς μονίμου καταστάσεως (Steady State) ἀφορώσης τὸ κρίσιμον συσσωμάτωμα, (critical cluster), θεωρεῖται ὡς λαμβάνουσα χώραν πρακτικῶς ἀκαριαίας.

Αἱ θερμοδυναμικαὶ ιδιότητες τῶν πυρήνων καὶ γενικῶς τῶν μικρῶν σωματιδίων εἶναι σημαντικῶς διάφοροι τῶν ἰδιοτήτων μιᾶς ἀντιστοίχου μακροφάσεως. Τὸ μέγαλον δὲ χημικὸν δυναμικὸν αὐτῶν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα ὄχι μόνον μεγαλυτέραν τάσιν ἀτμῶν ἀλλὰ καὶ ἠϋξημένην διαλυτότητα κατὰ

τρόπον γενικῶς δεικνυόμενον ὑπὸ τῆς γνωστῆς ἐξισώσεως Thomson ^{11,12}.

Ἡ μεγαλύτερα δὲ διαλυτότης τῶν μικρῶν σωματιδίων δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς αἰτία τῆς δυσκολίας μεθ' ἧς οἱ πυρήνες σχηματίζονται ¹³.

Τὸ στάδιον τῆς αὐξήσεως τῶν πυρήνων προϋποθέτει τὴν ὑπαρξιν βαθμοῦ τινος ὑπερκορεσμοῦ ^{14,15,16}. Μικρὰ ταχύτης σχηματισμοῦ πυρήνων καὶ μεγάλη ταχύτης κρυσταλλώσεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα μικρὸν ἀριθμὸν μεγάλων κρυστάλλων. Εἰς τὴν ἀντίθετον περίπτωσιν δημιουργεῖται μεγάλος ἀριθμὸς μικρῶν κρυστάλλων. Τόσον ὁ σχηματισμὸς τῶν πυρήνων, ὅσον καὶ ἡ ταχύτης αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων εἶναι λίαν εὐαίσθητοι εἰς μικρὰς μεταβολὰς τῶν συνθηκῶν καθιζήσεως. Ἡ πιθανότης σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων (W_k) συνδέεται μετὰ τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας (ΔF_k) διὰ τῆς ἐξῆς σχέσεως ²⁴.

$$W_k = C e^{-\frac{\Delta F_k}{RT}}$$

ἐνθα C = σταθερά.

Ἐφ' ὅσον τὰ ἀντιδρῶντα διαλύματα φέρονται εἰς ἀπ' εὐθείας μίξιν, προκαλεῖται προσωρινῶς μία ἕτερογένεια συνθηκῶν καὶ ὁ σχηματισμὸς τῆς στερεᾶς φάσεως λαμβάνει χώραν ὑπὸ συνθήκας τοιαύτας ὥστε ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος νὰ μεταβάλλεται εἰς εὐρέα ὄρια.

Ἐπιτρέπει δηλαδὴ βραδεῖαν καθίζησιν ὑπὸ συνθήκας σχεδὸν ἰσορροπίας. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως αὐτὴν ἔχομεν μεταβλητὴν τὴν ταχύτητα σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων ἣτις ἐπηρεάζει σημαντικῶς τὴν ὅλην καθίζησιν. Ὡς ἐκ τούτου διὰ τὴν κινητικὴν τῆς καθιζήσεως ἐπροτιμήθη ἡ ἀπ' εὐθείας ἀνάμιξις τῶν διαλυμάτων.

Εἶναι γνωστὸν εἰς τὴν ἀναλυτικὴν χημεῖαν τὸ γεγονός ὅτι κατὰ τὴν καθίζησιν τὸ ἕζημα ἐμφανίζεται μόνον μετὰ τινα χρόνον (περίοδος ἐπώσεως).

Ὁ Fischer ¹⁷ προσδιώρισε τὸ μῆκος τῆς περιόδου ταύτης νεφελομετρικῶς καὶ ἀγωγιμομετρικῶς καὶ διετύπωσε τὴν ἐξῆς σχέσιν μετὰ τὴν ἐπώσεως (t) καὶ ὑπερκορεσμοῦ (x):

$$x = K \sqrt{t}$$

ἐνθα K = σταθερά.

Οἱ O' Rourke καὶ Johnson ¹⁸ δέχονται ὅτι ἡ ἐπίδρασις τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως ἐπὶ τοῦ μήκους τῆς περιόδου ἐπώσεως παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως $C_0^x t = \text{Const}$.

Οἱ αὐτοὶ συγγραφεῖς δίδουν τιμὴν διὰ τὴν σταθερὰν ταχύτητος σχημ. πυρήνων K ἴσην πρὸς $1,4 \cdot 10^{22}$ σωματίδια κατὰ λίτρον καὶ δευτερόλεπτον. Ὁ Christiansen ἔξ ἄλλου δέχεται ὅτι ὁ πυρὴν κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ θειικοῦ

βαρίου αποτελείται από 4 μόρια. Διερευνήθη προς τούτοις δι' έμβολιασμού τὸ πρόβλημα τῆς καταλυτικῆς ἐπιδράσεως κρυστάλλων ἢ ξένων οὐσιῶν, ἐπὶ τῆς ταχύτητος τοῦ σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων. Ὁ έμβολιασμός ὅμως συνδέεται μὲ ὁμοιότητα κρυσταλλικῶν πλεγμάτων καὶ συνεπῶς περιορίζεται ἡ χρῆσις του.

Μέχρι τοῦδε δὲν ὑπάρχουν συστηματικὰ πειράματα ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀναδεύσεως. Κατὰ τὸν Packter¹⁸ ὁ ἀριθμὸς τῶν κρυστάλλων διὰ δεδομένον ὑπερκορεσμὸν αὐξάνει μὲ τὸν ἀριθμὸν στροφῶν ἀναδεύσεως μέχρι τῶν 500 στροφῶν κατὰ λεπτὸν παραμένων ἀκολουθῶς σταθερός.

Πρέπει ἰδιαιτέρως νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν σχηματιζομένων πυρήνων εἶναι συνάρτησις τῆς ἡλικίας τῶν χρησιμοποιουμένων διαλυμάτων, ἐλαττουμένον γενικῶς τοῦ ἀριθμοῦ αὐτῶν μὲ τὴν ἡλικίαν τοῦ διαλύματος.

Διὰ τὴν ποσοτικὴν περιγραφὴν τῆς διεργασίας αὐξήσεως ἔχουν προταθῆ δύο μηχανισμοί: α) ὁ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐπιφανειακῆς αὐξήσεως (Volmer¹⁹ καὶ Stranski²⁰) καὶ β) ὁ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς θεωρίας τῆς ἐκτοπίσεως (dislocation)²¹.

Εἰς μικρὸν ὑπερκορεσμόν, ἦτοι μικρὰν ταχύτητα αὐξήσεως, σημασίαν ἔχει ὁ δεύτερος μηχανισμὸς ἐνῶ μὲ αὐξανόμενον ὑπερκορεσμόν ἢ πρώτην θεωρίαν ἀποκτᾷ πρωταρχικὴν σημασίαν²².

Αἱ πολλαπλαῖα παρατηρήσεις ἀναφορικῶς πρὸς τὴν αὐξήσιν τῶν κρυστάλλων (κρυσταλλογραφικὴ μορφή, παραλλαγή, διδυμία) ὑπὸ διαφόρουσ συνθήκας, δύνανται πάντοτε νὰ ἀναχθοῦν εἰς τὸ πρόβλημα τῆς ταχύτητος αὐξήσεως ὑπὸ εἰδικὰς συνθήκας.

Ἡ ταχύτης αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων εἶναι γενικῶς συνάρτησις δύο μεταβλητῶν, τῆς ἐπιφανείας καὶ τῆς συγκεντρώσεως. Οἱ Johnson καὶ O'Rourke ἐκ μετρήσεων ἀγωγιμότητος εἰς ἀραιὰ διαλύματα εὔρον ὅ,τι ἡ ταχύτης αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$\frac{dx}{dt} \sim (C_0 - C)^{2/3} (C - C_s)^4$$

ἐνθα C ἡ συγκέντρωσις εἰς δεδομένον χρονικὸν διάστημα, C₀ ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις καὶ C_s ἡ διαλυτότης. Ἐφ' ὅσον ἡ ἔκφρασις (C₀ - C)^{2/3} ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἐπιφανείας τῶν σωματιδίων ἔπεται ὅτι ἡ ταχύτης αὐξήσεως κατὰ τοὺς συγγραφεῖς πρέπει νὰ εἶναι ἀνάλογος τῆς ἐπιφανείας.

Ὁ Turnbull²³ διεπίστωσεν ἐκ μετρήσεων ἀγωγιμότητος ὅτι εἰς τὰ πρῶτα στάδια τῆς καθιζήσεως ἢ γραμμικὴ ταχύτης αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων τοῦ θειικοῦ βαρίου εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ μεγέθους των, δέχεται δὲ ὅτι αὕτη ἀρχικῶς μὲν καθορίζεται διὰ τῆς ἀντιδράσεως τῆς λαμβανούσης χώραν εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν κρύσταλλος/διάλυμα, ἀκολουθῶς δέ, ὅταν ὁ κρύσταλλος λάβῃ ὠρισμένον μέγεθος, καθορίζεται ὑπὸ τῆς ταχύτητος διαχύσεως πρὸς τὴν μεσεπιφάνειαν²⁴.

Ὁ Sloan²⁰ μελετήσας τὴν παλαιώσιν ἰζήματος θεϊκοῦ βαρίου διὰ μετρήσεων τῶν χρονικῶν μεταβολῶν τῆς ἐντάσεως σκεδασμοῦ ὑπὸ διαφόρους γωνίας προσπτώσεως, δέχεται ὅτι ἡ ἀρχικὴ ταχεῖα αὐξήσις, περατοῦται ἐντὸς ἐνὸς λεπτοῦ περιῶπου, μεθ' ὃ λαμβάνει χώραν μία σχετικῶς βραδεῖα ὠρίμανσις κατὰ Ostwald καθ' ἣν οἱ μεγαλύτεροι κρύσταλλοι αὐξάνουν εἰς βᾶρος τῶν μικροτέρων. Οἱ Matijevic καὶ Tezak²⁰ ἐμελέτησαν τὴν καθίζησιν θεϊκοῦ βαρίου νεφελομετρικῶς, τόσον εἰς ὕδωρ, ὅσον καὶ εἰς διαλύματα ἀλκοόλης-ὑδατος καὶ ἀκετόνης-ὑδατος διαφόρων συγκεντρώσεων, ὡς καὶ τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ἀνιόντων.

Κατ' αὐτοὺς οἱ στερεομετρικοὶ παράγοντες παίζουν σπουδαῖον ρόλον εἰς τὴν διεργασίαν καθιζήσεως (περίσσεια ἰόντων Ba ἢ θεϊκῶν ἰόντων). Ἡ ἐπίδρασις τῆς παλαιώσεως τῶν διαλυμάτων τοῦ BaCl₂ ἐπὶ τοῦ μεγέθους τῶν κρυστάλλων τοῦ θεϊκοῦ βαρίου ἠρευνήθη, μολοντί χωρὶς ἱκανοποιητικὴν ἐξήγησιν, ὑπὸ τῶν Bogan, Mayer²¹ καὶ Beneditti-Pichler²².

Ἰδιαίτεραν σημασίαν εἰς τὴν διεργασίαν καθιζήσεως ἔχει ἡ καλουμένη ὠρίμανσις ἣτις περιγράφεται ὑπὸ τοῦ Ostwald²³. Ἐνῶ κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον τῆς αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων (εἰς τὰ ἐπόμενα θὰ χαρακτηρίζεται ὡς στάδιον τῆς κυρίως αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων) ἡ ἐπιφάνεια τῆς στερεᾶς φάσεως αὐξάνει, κατὰ τὸ δεύτερον στάδιον τῆς αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων (ἄπερ θὰ χαρακτηρίζεται ἐφεξῆς ὡς στάδιον ὠριμάνσεως) ἡ ἐπιφάνεια τῆς στερεᾶς φάσεως ἐλαττοῦται καθ' ὅσον οἱ μεγαλύτεροι κρύσταλλοι αὐξάνουν περαιτέρω εἰς βᾶρος τῶν μικροτέρων τοιούτων. Μετὰ τὸ στάδιον τῆς ὠριμάνσεως ἀκολουθεῖ τὸ στάδιον τῆς ἐπανακρυσταλλώσεως (Rekristallisation). Κατὰ τὸ στάδιον τοῦτο ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἰζήματος γενικῶς πολὺ ὀλίγον μεταβάλλεται. Αἱ διεργασίαι ἐπανακρυσταλλώσεως ἀποτελοῦν τὸ στάδιον τῆς παλαιώσεως τοῦ ἰζήματος.

Ἡ ἐκλογή τοῦ θεϊκοῦ βαρίου ὡς τυπικοῦ συστήματος διὰ τὴν μελέτην τῶν φαινομένων καθιζήσεως δικαιολογεῖται λόγῳ τῶν ἰδιοτήτων του^{7, 24, 25, 26} καὶ τῆς σημασίας του εἰς τὴν ἀναλυτικὴν χημεῖαν.

Οὕτω ἡ διαλυτότης τοῦ θεϊκοῦ βαρίου εἰς ὕδωρ δὲν εἶναι οὔτε πολὺ μικρὰ οὔτε μεγάλη. Δὲν παρουσιάζει τάσιν πρὸς σχηματισμὸν συμπλόκων ἢ ὑδριτῶν. Τὸ δὲ πλέγμα του δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς τυπικὸν ἰοντικόν. Ἡ καταβύθισις τοῦ θεϊκοῦ βαρίου συνοδεύεται ἀπὸ σχετικῶς μακρὰν περίοδον ἐπωάσεως, τὰ δὲ διαλύματά του παρουσιάζουν τάσιν πρὸς ὑπερκορεσμόν.

Ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε ἐρευνῶν εἶναι γνωσταὶ ἀρκετὰ λεπτομέρειαι ἐπὶ τῆς καθιζήσεως τοῦ θεϊκοῦ βαρίου. Ἡ πορεία γενικῶς τῆς καθιζήσεως ἐξαρτᾶται ἐκ πολλῶν παραγόντων, ὡς τῆς συγκεντρώσεως, τῆς σχέσεως ἰόντων βαρίου πρὸς θεϊκὰ ἰόντα, τῶν ξένων ἰόντων, τοῦ εἴδους τοῦ διαλυτικοῦ, τῆς παλαιώσεως τῶν διαλυμάτων, τῆς παρουσίας προσμίξεων (ἔστω καὶ ἐλαχίστων), τῆς μεθόδου καθιζήσεως, τῆς θερμοκρασίας κλπ. Ὡς ἐκ τούτου

καθίστανται σαφείς αἱ δυσκολίαι αἵτινες παρουσιάζονται εἰς τὰς ἐν λόγῳ ἐρεῦνας. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων εἶναι τότε μόνον συγκρίσιμα, ὅταν λαμβάνωνται ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας.

Αἱ μέχρι τοῦδε χρησιμοποιηθεῖσαι μέθοδοι ἐρεύνης ἐπὶ τῆς καθιζήσεως τοῦ θειικοῦ βαρίου εἶναι ἐμμέσου φύσεως καὶ δίδουν μίαν γενικὴν μόνον εἰκόνα τῆς ὅλης διεργασίας. Ἡ χρησιμοποίησις ραδιενεργῶν ἰσοτόπων ὑπόσχηται μίαν βαθυτέραν κατανόησιν τοῦ ὅλου προβλήματος τῆς καθιζήσεως. Ἡ ἀρχὴ τῆς ραδιοχημικῆς μεθόδου συνίσταται εἰς προσθήκην καταλλήλου ἰσοτόπου (ἀπηλλαγμένου φορέως) κατὰ τὰ διάφορα στάδια τῆς καθιζήσεως καὶ μέτρησιν τῆς ἐλαττώσεως τῆς ραδιενεργείας τοῦ διαλύματος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Τῇ βοήθειᾳ τῆς μεθόδου ταύτης ἐξητάσθη ἡ καθιζήσις θειικοῦ βαρίου ἐξ ἰσοδυνάμων διαλυμάτων καὶ παρουσία περισσείας ἰόντων βαρίου ἢ θειικῶν ἰόντων, τῶν ὑπολοίπων συνθηκῶν τηρηθειῶν σταθερῶν.

Τὸ κύριον πλεονέκτημα τῆς ραδιοχημικῆς ταύτης μεθόδου συνίσταται εἰς τὸ ὅτι ἐπιτρέπει τὴν παρακολούθησιν τῆς ἀνταλλαγῆς τῆς μάζης μεταξὺ διαλύματος καὶ ἰζήματος καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῶν διεργασιῶν καθιζήσεως. Ὡς ἐκ τούτου καθίσταται δυνατὴ ἡ ποσοτικὴ περιγραφή τῆς πορείας τοῦ φαινομένου ὡς καὶ ἡ ἐξήγησις τῆς κατὰ Ostwald ὤριμάνσεως.

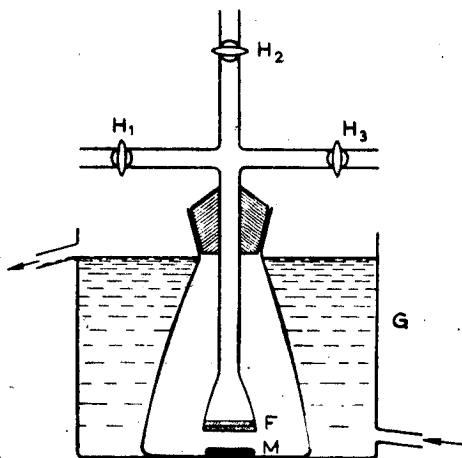
Ἐτερον πλεονέκτημα ἀποτελεῖ τὸ γεγονός ὅτι ἐπιτρέπει τὴν ποσοτικὴν ἔρευναν τῆς συγκαθιζήσεως τοῦ ἰσοτόπου ¹⁴⁰La.

Δέον νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ραδιοχημικὴ αὕτη μέθοδος εἶναι ἐφαρμόσιμος πρὸς λεπτομερεῆ ἔρευναν καθιζήσεων καὶ συγκαθιζήσεων πολλῶν οὐσιῶν.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

2. 1. Συσκευή

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα συσκευὴ παρίσταται εἰς τὸ σχ. 1. Ἡ καθίζησις ἐγένετο εἰς φιάλην Erlenmeyer ἐφωδιασμένην δι' ἐπιθέματος. Εἰς τοῦτο εἰς σημεῖον F, ἐμβαπτίζομενον ἐντὸς τοῦ διαλύματος, τοποθετεῖται μετὰξὺ δύο ἑξ ὑάλου φίλτρων, εἰδικὴ μεμβράνη μέσης διαμέτρου πόρων 250 mμ. Διὰ τῆς στρόφιγγος H₁, ἡ συσκευὴ τίθεται εἰς ἐπικοινωνίαν πρὸς ὕδραερντλίαν. Ἡ στρόφιγγς H₂ χρησιμεύει διὰ δειγματοληψίαν τῆ βοηθεία σιφωνίου. Τέλος διὰ τῆς στρόφιγγος H₃, ἡ συσκευὴ συνδέεται πρὸς φιάλην λίαν καθαροῦ ἀζώτου, μέσφ ρυθμιστικῆς βαλβίδος πρὸς ἀποφυγὴν ὑπερπίεσεων. Ἡ ἀνάδευσις τοῦ εἰς τὴν φιάλην διαλύματος ἐγένετο διὰ μαγνητικοῦ ἀναδευτήρος. Ἡ συσκευὴ εὗρίσκετο ἐντὸς θερμοστάτου.



Σχ. 1. Χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή.

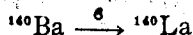
2. 2. Ἀντιδραστήρια

Διὰ τὴν παρασκευὴν θεικοῦ βαρίου, ἐχρησιμοποιήθησαν θεικὸν νάτριον p.A καὶ νιτρικὸν βάριον p.A. τοῦ ἐργοστασίου Merck (Darmstadt). Τὸ χρησιμοποιηθὲν ὕδωρ διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διαλυμάτων ἦτο δις ἀπεσταγμένον. Τὰ διαλύματα πρὸ τῆς χρησιμοποιήσεώς των ἀφίοντο πρὸς παλαιώσεις ἐπὶ πέντε ἡμέρας.

2. 3. Ραδιενεργὰ ἰσότοπα

Ἐκ τῶν ἰσοτόπων τοῦ βαρίου, ¹³¹Ba, ¹³³Ba, ¹³⁵Ba καὶ ¹⁴⁰Ba, τὰ τρία πρῶτα λαμβάνονται διὰ (n,γ) ἀντιδράσεως. Ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια αὐτῶν εἶναι μικρά. Τὸ ἰσότοπον ¹⁴⁰Ba λαμβάνεται ὡς προϊὸν τῆς διασπάσεως τοῦ οὐρανίου καὶ παρουσιάζει ὑψηλὴν εἰδικὴν ραδιενέργειαν. Ὡς ἐκ τούτου

ἐπροτιμήθη τὸ τελευταῖον τοῦτο ἰσότοπον εἰς τὴν παρούσαν ἔρευναν. Τὸ ^{140}Ba ἀπεστάλη ὑπὸ μορφῇ χλωριούχου βαρίου εἰς $n_{10}\text{HCl}$ ὑπὸ τοῦ τμήματος ραδιοϊσοτόπων τοῦ Harwell (Ἀγγλίας). Τὸ ἐν λόγῳ ἰσότοπον χαρακτηρίζεται ὡς ἐλεύθερον φορέως (carrier free), προσθήκη δὲ αὐτοῦ κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ θεικοῦ βαρίου δὲν ἐπηρεάζει τὴν ὄλην διεργασίαν καθίζησεως. Ἡ παρουσία τοῦ θυγατρικοῦ ἰσοτόπου ^{140}La λόγῳ τῆς ἀντιδράσεως



δὲν παραβλάπτει τὰς μετρήσεις, ἐφ' ὅσον αὐταὶ λαμβάνονται μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ραδιοχημικῆς ἰσορροπίας ἢ διαχωρίζονται διὰ καταλλήλων διατάξεων (Impulshöhenanalysators), λόγῳ διαφορητικῆς ἐνεργείας τῆς ἀκτινοβολίας των. Οὕτω τὸ ἰσότοπον ^{140}Ba ἔχει περίπου 60% β ἀκτινοβολίαν ἐνεργείας 1,02 Mev καὶ 40% ἐνεργείας 0,48 Mev, ἐνῶ τὸ ^{140}La ἔχει 70% β ἀκτινοβολίαν ἐνεργείας 1,32 Mev, 20% ἐνεργείας, 1,67 Mev καὶ 10% ἐνεργείας 2,26 Mev. Ἡ ταυτόχρονος συνεπὼς μέτρησης καὶ τοῦ ἰσοτόπου ^{140}La ἔχει τὸ πλεονέκτημα ὅ,τι καθιστᾷ δυνατὴν τὴν παρακολούθησιν τῆς συγκαθιζήσεως ἑτέρου ραδιενεργοῦ μὴ ἰσοτόπου πρὸς τὸ βαρίον.

2. 4. Διαχωρισμὸς ^{140}La — ^{140}Ba

Πρὸς διαπίστωσιν τῆς συμπεριφορᾶς τοῦ λανθανίου κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ θεικοῦ βαρίου ἐγένετο διαχωρισμὸς τοῦ ^{140}La ἀπὸ τοῦ ^{140}Ba . Ἐκ τῶν διαφορῶν δοκιμασθεισῶν μεθόδων ἐπροτιμήθη τελικῶς ἡ μέθοδος Salutzky καὶ Kirby³¹. Ἡ καθαρότης τοῦ οὕτω ληφθέντος ἐλευθέρου φορέως ^{140}La προσδιορίσθη διὰ λήψεως τῆς καμπύλης τῆς ραδιενεργοῦ διασπάσεως αὐτοῦ (decay curve) Σχ. 2. Ἐπίσης ἐλήφθη καὶ σχετικὴ καμπύλη ἀπορροφήσεως τοῦ ^{140}La τῇ βοηθείᾳ φύλλων ἀργιλίου.

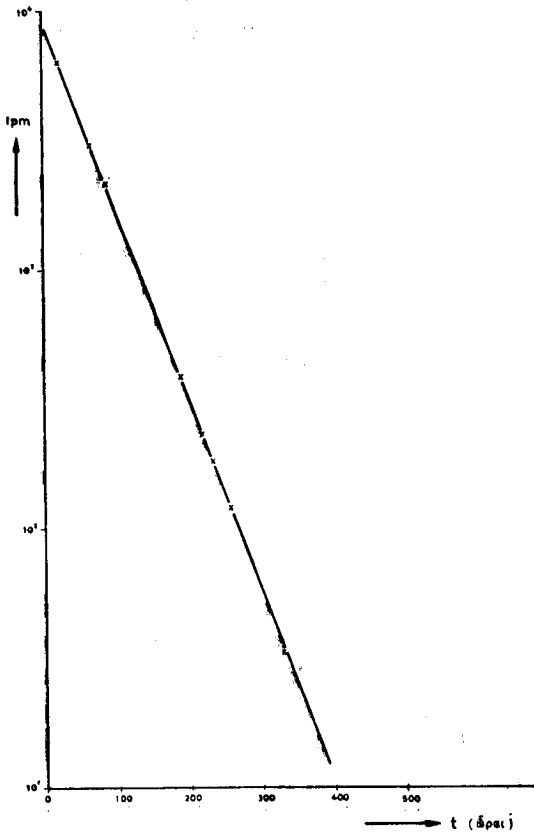
2. 5. Μέτρησις τῶν ραδιενεργῶν παρασκευασμάτων

Ἄπαντα τὰ ραδιενεργὰ παρασκευάσματα ἔμετρήθησαν ὑπὸ στερεᾶν μορφήν ἐντὸς καταλλήλων δίσκων ἐξ ἀργιλίου (Aluminium trays) τῇ βοηθείᾳ ἀπαριθμητοῦ Geiger—Müller φέροντος παράθυρον 1,5mg/cm². Ὅλαι αἱ μετρηθεῖσαι ραδιενέργειαι διωρθώθησαν ὡς πρὸς τὴν ραδιενέργειαν τοῦ περιβάλλοντος (λόγῳ κοσμικῆς ἀκτινοβολίας κλπ.). Ὁμοίως ὁ ἀπαριθμητὴς ἠλέγχετο τῇ βοηθείᾳ προτύπου παρασκευάματος ἐξ U_2O_8 ³². Ἡ μέση διακύμανσις τῶν ἀπαριθμήσεων τοῦ προτύπου παρασκευάματος ἦτο μικροτέρα τοῦ 1% ἀπὸ τὴν μέσην τιμὴν. Ὁ νεκρὸς χρόνος (dead—time)³³ τοῦ ἀπαριθμητοῦ μετρηθεὶς διὰ τῆς μεθόδου τῆς διπλῆς πηγῆς (method of paired source)³⁴ ἀνῆρχετο 357 μ sec.

2. 6. Προσδιορισμὸς βαρίου:

Διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν μικρῶν ποσοτήτων βαρίου ἐχρησιμο-

ποιήθη ή γνωστή μέθοδος τής συμπλοκομετρικής τιτλοδοτήσεως. Πρὸς τοῦτο 10cc τοῦ διαλύματος, μετὰ προσθήκην 10cc μεθανόλης, 1cc διαλύματος ἀμμωνίας καὶ 0,1cc ἐρυθροῦ τής φθαλείνης, ὡς δείκτου, τιτλοδοτεῖ-



Σχ. 2. Καμπύλη διασπάσεως τοῦ ^{140}La

ται με 0,001m διάλυμα Titriplex III (διγάντριον ἄλας τοῦ αἰθυλενοδιαμινοτετραοξεικοῦ ὀξέος)²². Πρὸς ἔλεγχον ἐπιτιλοδοτεῖτο κατὰ παρόμοιον τρόπον καὶ 0,001m διάλυμα χλωριούχου βαρίου. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἦτο δυνατόν νὰ προσδιορισθοῦν 10^{-6} Mol βαρίου με ἀκρίβειαν 5%.

2. 7. Προετοιμασία διὰ τὴν καθίζησιν :

Διὰ τὴν ἐπίτευξιν συγκρισίμων ἀποτελεσμάτων κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ θειικοῦ βαρίου ἦτο ἀναγκαῖον τὰ πειράματα νὰ διεξάγονται ὑπὸ τὰς αὐτὰς πάντοτε συνθήκας καὶ κατὰ τὸν αὐτὸν πάντοτε τρόπον. Πρὸς τούτοις ἐλήφθη φροντίς ὥστε νὰ ἀποφεύγεται, κατὰ τὸ δυνατόν, ἡ ἐκ τῶν προτέρων ὑπαρξίς πυρήνων εἰς τὰ πρὸς χρῆσιν διαλύματα. Τὰ διαλύματα ἐπλύνοντο

κατὰ σειρὰν διὰ πυκνοῦθεικοῦ ὀξέος, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τυχὸν ὑπάρχοντος θειικοῦ βαρίου, βασιλικοῦ ὕδατος, χρωμοθεικοῦ ὀξέος καὶ τέλος διὰ δις ἀπεσταγμένου ὕδατος. Ἐν συνεχείᾳ διεβιάζετο ἀτμὸς ἐπὶ 15—20 λεπτά καὶ ἀκολουθῶς ἐφυλάσσοντο εἰς ξηραντήρα.

Εἰς τὰ πειράματα καθιζήσεως ἐχρησιμοποιήθησαν 4 διάφορα διαλύματα :

0,01m Ba(NO₃)₂ — 0,002m Ba(NO₃)₂

0,01m Na₂SO₄ — 0,002m Na₂SO₄

Δι' ἀναμίξεως ἴσων ὄγκων ἐκ τούτων (50 cc ἑκάστοτε) ἐλήφθησαν αἱ ἐξῆς σειραί :

1) 0,01m Ba(NO₃)₂ + 0,01m Na₂SO₄ (ἰσοδύναμοι ποσότητες)

2) 0,01m Ba(NO₃)₂ + 0,002m Na₂SO₄ (περίσσεια Ba⁺⁺)

3) 0,002m Ba(NO₃)₂ + 0,01m Na₂SO₄ (περίσσεια SO₄⁻⁻)

Διὰ τὴν ἐπίτευξιν μιᾶς ἐλαχίστης καθωρισμένης περισσειᾶς Ba⁺⁺ ἐξελέγη καὶ ἡ κάτωθι σειρά :

4) 51cc 0,01m Ba(NO₃)₂ + 50cc 0,01m Na₂SO₄.

Ἄπαντα τὰ διαλύματα πρὸ τῆς χρήσεώς των ἐφέροντο εἰς θερμοστάτην θερμοκρασίας 20±0,1°C.

2. 8. Διεξαγωγή Πειραμάτων :

50 cc διαλύματος Na₂SO₄ ἐχύνοντο ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν εἰς φιάλην περιέχουσαν τὸ διάλυμα Ba(NO₃)₂ καὶ τὸ ὄλον ἐπαναφέρετο εἰς τὴν φιάλην τοῦ Na₂SO₄. Κατόπιν ἐχύνετο εἰς τὴν φιάλην Erlenmeyer εὐρισκομένην εἰς θερμοστάτην θερμοκρασίας ἐπίσης 20±0,1°C. Ὡς ἀρχικὸς χρόνος μετρήσεως ἐλαμβάνετο ἡ στιγμή καθ' ἣν τὸ ἥμισυ τοῦ διαλύματος τοῦ Na₂SO₄ ἐχύνετο εἰς τὸ δοχεῖον τοῦ Ba(NO₃)₂.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ ἔναρξις τῆς καθιζήσεως καθορίζετο μὲ σφάλμα 2—3 sec. Ὅλαι αἱ ἀνωτέρω διεργασίαι διεξήγοντο ταχέως.

Ἀναλόγως τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας τοῦ διαλύματος τοῦ ἑλευθέρου φορέως ἰσοτότου, προσετίθεντο ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν 1—3 σταγόνες αὐτοῦ εἴτε πρὸ τῆς καθιζήσεως, εἴτε καθ' ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς καθιζήσεως (1/2, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 60 λεπτά). Εἰς χρόνον t = 0 ἐλαμβάνετο δεῖγμα 0,2cc τοῦ διαλύματος ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἐγένετο ἀναγωγή ὄλων τῶν ὑπολοίπων μετρήσεων. Διὰ τὴν λήψιν τῶν δειγμάτων ἐχρησιμοποιήθη μικροσιφώνιον 0,2cc ἐφωδιασμένον μὲ μικρομετρικὸν κοχλίαν.

Τὰ δειγμάτων ἐλαμβάνοντο δι' ἀναρροφήσεως διὰ μέσου τῆς μεμβράνης. Ἡ διάρκεια λήψεως δειγματος ἀνήρχετο εἰς 8 δευτερόλεπτα. Πρὸς τούτοις ἐν δεῖγμα ἐλαμβάνετο μετὰ παρέλευσιν 16 περίπου ὥρων καὶ ἕτερον δεῖγμα μετὰ θέρμανσιν εἰς ὑδρόλουτρον ἐπὶ 2 1/2 ὥρας.

Πρὸς ἀποφυγὴν, κατὰ τὸ δυνατόν, φαινομένων προσροφήσεως ἐπὶ τῶν ὑαλίνων τοιχωμάτων, ἐπλύνοντο τὸ μὲν μικροσιφόνιον διὰ διαλύματος $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ἐνεργοῦντος ὡς φορέως (carrier), ἢ δὲ συσκευή, ἔνθα τὸ δείγμα ἐλαμβάνετο, δι' ἐπανειλημμένων ἀναρροφήσεων μέρους τοῦ διαλύματος πρὸ τῆς λήψεως τοῦ δείγματος.

Τὰ λαμβανόμενα δείγματα ἐκ 0,2cc διαλύματος ἐτίθεντο εἰς δίσκους ἐξ ἀργιλίου καὶ, μετὰ τὴν ἐξάτμισιν δι' ἐπιφανειακῆς θερμάνσεως (surface heating), ἀφοῦ ἐκαλύπτοντο διὰ λεπτοῦ «Tesa-Film», ἐφέροντο εἰς τὸν ἀπαριθμητὴν πρὸς μέτρησιν τῆς ραδιενεργείας. Μετὰ παρέλευσιν 15 περίπου ἡμερῶν, μετὰ δηλαδὴ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ραδιοχημικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ ^{140}Ba - ^{140}La , τὰ δείγματα ἐμετροῦντο ἐκ νέου. Κατ' ἀμφοτέρως τὰς μετρήσεις ὁ ἀριθμὸς τῶν κατὰ λεπτόν ἀπαριθμήσεων ἦτο $i = i_{\text{Ba}} + i_{\text{La}}$. Κατὰ τὴν πρώτην μέτρησιν εἰς χρόνον $t = 0$ τὸ ^{140}Ba καὶ ^{140}La δὲν εὐρίσκοντο εἰς ραδιοχημικὴν ἰσορροπίαν.

Ἐφ' ὅσον κατὰ τὴν δευτέραν μέτρησιν εἶχεν ἀποκατασταθῆ ἡ ραδιοχημικὴ ἰσορροπία θὰ εἶναι καὶ $i_{\text{Ba}} = i_{\text{La}}$. Συνεπῶς ἐκ τῆς γνωστῆς σχέσεως

$$i_{\text{Ba}} = i_{\text{Ba}}^0 e^{-\lambda t}$$

ἔνθα i_{Ba}^0 ἡ ραδιενεργότης τοῦ ^{140}Ba εἰς χρόνον $t = 0$, θὰ ἔχωμεν

$$i_{\text{Ba}}^0 = i_{\text{Ba}} 2^{t/t^{1/2}} = \frac{i \cdot 2^{t/t^{1/2}}}{2}$$

Ἐπίσης θὰ εἶναι καὶ $i_{\text{La}}^0 = i - i_{\text{Ba}}^0$

Ἀνάγοντες τὰς εὐρεθεῖσας τιμὰς ὡς πρὸς τὴν ἀρχικὴν τιμὴν τῶν κατὰ λεπτόν ἀπαριθμήσεων ἐκάστης σειρᾶς, λαμβάνομεν τὰς σχετικὰς ραδιενεργότητας αὐτῶν καὶ συνεπῶς τὸ κλάσμα τῶν ἰόντων βαρίου καὶ λανθανίου εἰς τὸ διάλυμα :

$$\left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right)_{\text{Ba}} = X_{\text{L}} = \frac{i_{\text{Ba}}}{i_{\text{Ba}} + i_{\text{La}}} \quad \text{καὶ} \quad \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right)_{\text{La}} = X_{\text{La}}^{\text{L}} = \frac{i_{\text{La}}}{i_{\text{Ba}} + i_{\text{La}}} \quad (\epsilon)$$

Ἄπαντα τὰ ραδιενεργὰ παρασκευάσματα ἐθεωροῦντο ὡς ἀποτελοῦντα ἀπείρως λεπτὴν στοιβάδα ὥστε δὲν ἀπαιτῆτο διόρθωσις λόγῳ αὐτοαπορροφήσεως (Selfabsorption).

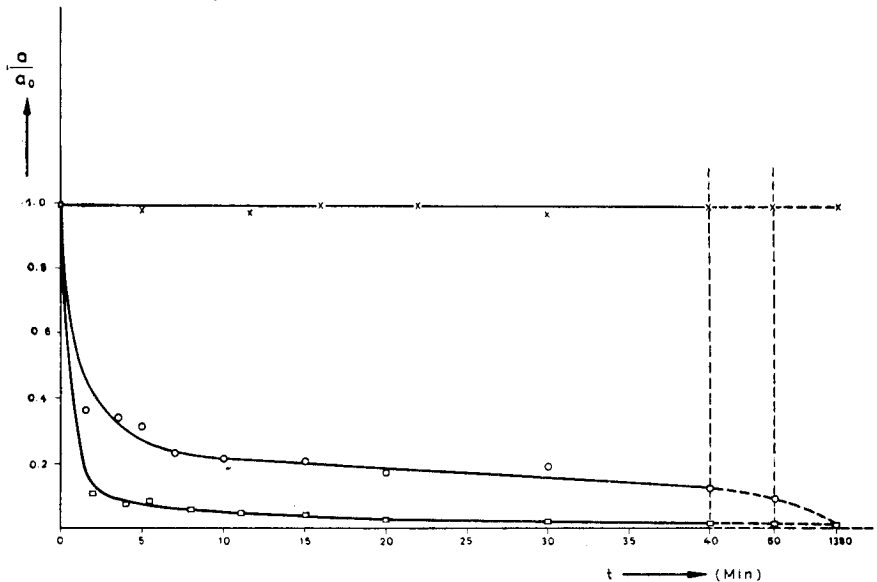
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Συγκαθίζεις ^{140}La κατά την καθίζησιν θειϊκού βαρίου:

Ὡς ἀνεφέρθη προηγουμένως (Κεφ. 2. 4) διεχωρίσθη τὸ ^{140}La ἐκ τοῦ ^{140}Ba . Ἐκ τῆς καμπύλης ραδιενεργοῦ διασπάσεως (σχ. 2) προκύπτει ὅτι ἡ καθαρότης τοῦ ^{140}La ἦτο $>99\%$. Ἐκ τῆς καμπύλης προκύπτει ἐπίσης ὡς χρόνος ἡμισείας ζωῆς τοῦ ^{140}La , $t_{1/2}=40\text{h}$ (τιμὴ βιβλιογραφίας 40,2h). Μερικαὶ σταγόνες τοῦ οὗτω ληφθέντος ἐλευθέρου φορέως ^{140}La προσετέθησαν εἰς διαλύματα $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ἅτινα ἀνemiχθήσαν μετὰ διαλύματος Na_2SO_4 (Κεφ. 2.8) ὡς κάτωθι:

- 1) 50cc 0,01m $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 50cc 0,01m Na_2SO_4
- 2) 50cc 0,01m $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 50cc 0,002m Na_2SO_4
- 3) 50cc 0,002m $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 50cc 0,01m Na_2SO_4

Τὰ ἀποτελέσματα ἀποδίδονται εἰς τὸ σχ. 3.



Σχ. 3. Συγκαθίζεις ^{140}La εἰς BaSO_4

x = παρουσία περισσείας Ba^{++} □ = Παρουσία περισσείας SO_4^{--}
o = ἐξ ἰσοδυνάμων ποσοτήτων.

¹⁴⁰Η συγκέντρωση του ¹⁴⁰La ἀνήρχετο ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς εἰς 10⁻¹⁵ mol/Lit.

3. 2. Καθίζησις θειϊκοῦ βαρίου ἐξ ἰσοδυνάμων ποσοτήτων

50cc διαλύματος 0,01m-Ba(NO₃)₂ ἀνemίχθησαν κατὰ τὰ γνωστὰ (Κεφ. 2.8) μετὰ 50cc διαλύματος 0,01m-Na₂SO₄. Τὸ ραδιενεργὸν ἰσότοπον ¹⁴⁰Ba προσετέθη πρὸ τῆς καθιζήσεως καὶ εἰς διαφόρους χρόνους μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς καθιζήσεως (1/2, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 60 λεπτά). Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἀναγράφονται εἰς τοὺς πίνακας 1—9.

Ἐκ τούτων καταφαίνεται ὅτι ἡ ραδιενέργεια τοῦ ¹⁴⁰Ba εἰς τὸ διάλυμα ἐλαττοῦται ταχύτερον ἐν συγκρίσει μὲ τὴν πτώσιν τῆς ραδιενεργείας τοῦ ¹⁴⁰La ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας. Μόνον μετὰ μακρὸν χρονικὸν διάστημα αἱ ραδιενεργεῖαι ἀμφοτέρων φθάνουν εἰς μικρὰς τιμὰς. Ἡ πτώσις γενικῶς εἶναι μονότονος. Μία ἀρχικὴ αὔξησις τῆς ραδιενεργείας τοῦ ¹⁴⁰La εἰς τινὰς περιπτώσεις δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς φαινόμενα προσροφήσεως ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου.

Ἐν πάσῃ περιπτώσει δέον νὰ λεχθῇ ὅτι γενικῶς καθιζήσεις ἐξ ἰσοδυνάμων ποσοτήτων προσκρούουν εἰς μίαν βασικὴν δυσκολίαν. Δὲν εἶναι δυνατόν νὰ φθάσωμεν ἐπακριβῶς τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον. Θὰ ὑπάρχη πάντοτε ἔστω καὶ λίαν μικρὰ περίσσεια εἴτε Ba⁺⁺ εἴτε SO₄⁻⁻ ἥτις ἐπηρεάζει μεγάλως τὸν χαρακτῆρα τῆς καθιζήσεως.

3. 3. Καθίζησις θειϊκοῦ βαρίου παρουσίᾳ μικρᾶς περισσείας ἰόντων βαρίου

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων τῆς σειρᾶς ταύτης εἶναι πλέον συγκρίσιμα. 51cc διαλύματος 0,01m Ba(NO₃)₂ ἀνemίχθησαν κατὰ τὰ γνωστὰ μὲ 50cc διαλύματος 0,01m-Na₂SO₄. Ἡ περίσσεια εἰς ἰόντα βαρίου ἐξηκριβοῦτο διὰ συμπλοκομετρικῆς τιτλοδοτήσεως. Τὰ ἀποτελέσματα τόσον διὰ τὸ ¹⁴⁰La ὅσον καὶ τὸ ¹⁴⁰Ba ἀποδίδονται εἰς τοὺς πίνακ. 10—18. Καὶ εἰς τὴν σειράν ταύτην τῶν μετρήσεων πίπτει ἡ ραδιενέργεια τοῦ ¹⁴⁰Ba ταχύτερον παρὰ τοῦ ¹⁴⁰La. Μετὰ παρέλευσιν χρόνου ἡ ραδιενέργεια τοῦ ¹⁴⁰Ba λαμβάνει τιμὰς ἀνερχομένας εἰς 1—12% τῆς ἀρχικῆς τιμῆς, ἐνῶ ἡ ραδιενέργεια τοῦ ¹⁴⁰La πίπτει ὀλιγώτερον. Αἱ ἀντίστοιχοι τιμαὶ κείνται μεταξὺ 10—38% τῆς ἀρχικῆς ραδιενεργείας. Γενικῶς ἡ ἐλάττωσις τῆς ραδιενεργείας καὶ ἐν ταῦθα εἶναι μονότονος.

3. 4. Καθίζησις θειϊκοῦ βαρίου παρουσίᾳ μεγάλης περισσείας ἰόντων βαρίου.

50cc διαλύματος 0,01 m Ba(NO₃)₂ ἀνemίχθησαν κατὰ τὰ γνωστὰ μὲ 50cc διαλύματος 0,002 m-Na₂SO₄.

Λόγῳ τῆς μεγάλης περισσείας τῶν ἰόντων βαρίου ἀνεμένετο ἐλάττωσις

τῆς ραδιενεργείας 80% τῆς ἀρχικῆς τιμῆς κατ' ἀνώτατον ὄριον (εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ ἰσότοπον ^{140}Ba κατανέμετο ἐξ ἴσου μεταξὺ ἰζήματος καὶ διαλύματος). Συνεπῶς ἀκριβῆ ἀποτελέσματα ἐπὶ τῆς πορείας τῆς καθιζήσεως δὲν ἀναμένονται εἰς τὴν σειρὰν ταύτην. Ὡς ἐκ τούτου περιορίσθησαν αἱ σειραὶ τῶν μετρήσεων εἰς δύο μόνον ($t=0$, $t=1/2$ λεπτῶν). Τὰ ἀποτελέσματα ἀναγράφονται εἰς τοὺς πίνακας 19—20.

3. 5. Καθίζησις θειικοῦ βαρίου παρουσία μεγάλης περισσείας θειϊκῶν ἰόντων.

Ἀνεμίχθησαν κατὰ τὰ γνωστὰ 50cc διαλύματος 0,002 m·Ba(NO₃)₂ καὶ 50cc διαλύματος 0,01 m·Na₂SO₄.

Ἐνταῦθα ἀνεμείνετο ταχεῖα πῶσις τῆς ραδιενεργείας ἀμφοτέρων τῶν ἰσοτόπων. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἀναγράφονται εἰς τοὺς πίνακας 21—29. Ἐφ' ὅσον τὸ ραδιενεργὸν ἰσότοπον προσετίθετο πρὸ τῆς μίξεως ($t=0$), ἡ ραδιενέργειά του ἐλάμβανεν, ἐντὸς 1 λεπτοῦ περίπου μετὰ τὴν καθίζησιν, λίαν μικρὰς τιμὰς. Γενικῶς, ὅσον περισσότερον ἐξελίσσετο ἡ καθίζησις τοῦ θειικοῦ βαρίου τόσον ἡ ραδιενέργεια τοῦ ^{140}Ba ἔπιπτε βραδύτερον. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸ ^{140}La ἀλλὰ μὲ ἐλαφρῶς βραδύτερον ρυθμὸν.

Μετὰ παρέλευσιν μιᾶς ἡμέρας ἡ ραδιενέργεια τῶν ^{140}Ba καὶ ^{140}La ἐλάμβανεν ἐλαχίστας τιμὰς 0,1 καὶ 1% ἀντιστοίχως τῆς ἀρχικῆς ραδιενεργείας.

4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΟΣ

Μετρήσεις ἀγωγιμότητος ἐπὶ τῆς καθιζήσεως θειικοῦ βαρίου ἀναφέρονται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν^{4,23}.

Βεβαίως ἡ πορεία τῆς καθιζήσεως ἐξαρτᾶται λίαν ἰσχυρῶς ἐκ τῶν συνθηκῶν καὶ τῆς μεθόδου καθιζήσεως.

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα μέθοδος μετρήσεων δὲν διαφέρει βασικῶς τῶν ὑπὸ τῶν Turnbull²³ καὶ Johnson καὶ O'Rourke⁴ μεθόδων. Τὸ χρησιμοποιηθὲν ἐναλλασσόμενον ρεῦμα 800 Hz παρέρχεται ὑπὸ γεννητριάς. Ἡ ἐπιπλατύνωσις τῶν ἠλεκτροδίων ἐγένετο κατὰ τὰ γνωστὰ. Ἡ θερμοκρασία μετρήσεων διετηρεῖτο σταθερά, τῇ βοηθείᾳ θερμοστάτου, εἰς $20^\circ\text{C} \pm 0,1$.

Ἡ σταθερὰ τοῦ δοχείου ἀγωγιμότης προσδιορίσθη κατὰ τὰ γνωστὰ μὲ KCl. Ἡ καθίζησις τοῦ θειικοῦ βαρίου διεξήγετο κατὰ τὸν αὐτὸν ὡς καὶ εἰς τὰς ραδιοχημικὰς μετρήσεις τρόπον.

Ἀνεμίχθησαν τὰ κάτωθι διαλύματα.

50cc 0,01 m·Ba(NO₃)₂ + 50cc 0,01 m·Na₂SO₄

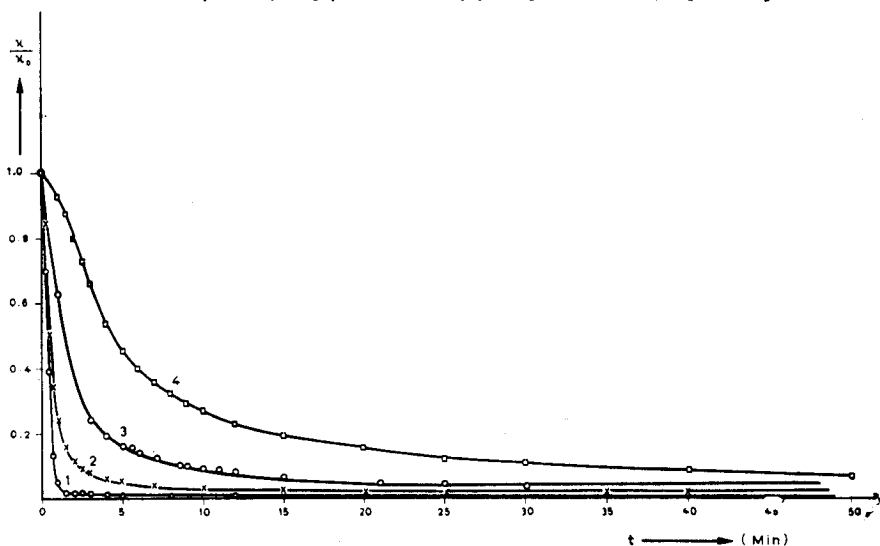
50cc 0,002 m·Ba(NO₃)₂ + 50cc 0,002 m·Na₂SO₄

50cc 0,001 m·Ba(NO₃)₂ + 50cc 0,001 m·Na₂SO₄

50cc 0,0005 m·Ba(NO₃)₂ + 50cc 0,0005 m·Na₂SO₄

51cc 0,01 m - Ba (NO₃)₂ + 50cc 0,01 m - Na₂SO₄
 50cc 0,01 m - Ba (NO₃)₂ + 50cc 0,002 m - Na₂SO₄
 50cc 0,002 m - Ba (NO₃)₂ + 50cc 0,01 m - Na₂SO₄

Ἐλήφθησαν αἱ τιμαὶ ἀντιστάσεως τοῦ διαλύματος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Ἡ ἀντίστασις τῶν πρὸς καθίζησιν χρησιμοποιηθέντων διαλυμάτων Ba (NO₃)₂ καὶ Na₂SO₄ ὡς καὶ τοῦ χρησιμοποιηθέντος ὕδατος προσδιορίσθη κεχωρισμένως. Αἱ ἀγωγιμότητες τῶν εἰς τὸ διάλυμα εὑρισκομένων ἰόντων νατρίου καὶ νιτρικῶν ἰόντων ὡς καὶ αἱ ἀγωγιμότητες τῶν ἐν περισσειᾷ ἰόντων βαρίου ἢ θειικῶν ἰόντων, παρεχόμεναι ἐκ τῶν τελικῶν τιμῶν ἀγωγιμότητος, ἀφηρέθησαν ἐκ τῆς μετρηθείσης ἀγωγιμότητος. Ὅμοίως ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν καὶ ἡ ἀγωγιμότης τοῦ χρησιμοποιηθέντος δις ἀπεσταγμένου ὕδατος. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων, ἀναχθέντα ἐπὶ τῆς ἀρχικῆς ἀγωγιμότητος, $\left(\frac{x}{x_0}\right)$ ἀναγράφονται εἰς τοὺς πίνακας 30 - 36, τὸ δὲ σχ.4 ἀποδίδει τὰ ἀποτελέσματα μετρήσεων καθιζήσεως θειικοῦ βαρίου ἐξ ἰσοδυνα-



Σχ. 4. Ἀγωγιμότης κατὰ τὴν καθίζησιν BaSO₄

1. 50cc 0,01m-Ba(NO₃)₂ + 50cc 0,01m-Na₂SO₄
2. 50cc 0,002m » + 50cc 0,002m »
3. 50cc 0,001m » + 50cc 0,001m »
4. 50cc 0,0005m » + 50cc 0,0005m »

μων ποσοτήτων. Ἐκ τούτων καταφαίνεται ὅτι ἡ ἀγωγιμότης τόσοι ταχύτερον πίπτει ὅσον ἡ συγκέντρωσις εἶναι μεγαλυτέρα. Παρουσία μεγάλης περισεύας ἰόντων ἢ ἀγωγιμότης πίπτει ταχέως εἰς λίαν μικρὰς τιμὰς. Ἡ εὐαισθησία τῶν μετρήσεων τούτων εἶναι περιορισμένη.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων τῆς ἀγωγιμότητος θὰ διερευνηθοῦν εἰς ἐπόμενα κεφάλαια.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5. 1 Γενικαί παρατηρήσεις

Κατά την πορείαν τῆς ἀντιδράσεως καθιζήσεως ἔχομεν ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπόθεσιν ὑπὸ στερεὰν μορφὴν, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐπάνοδον μέρους τῆς στερεᾶς μορφῆς εἰς τὸ διάλυμα.

Ἐστω dm_1 ἡ ἐκ τοῦ διαλύματος εἰς χρόνον dt ἀποτιθεμένη ποσότης καὶ dm_2 ἡ εἰς τὸν αὐτὸν χρόνον ἐπανερχομένη εἰς τὸ διάλυμα ποσότης, ἄρα διὰ τὴν ὀλικὴν μεταβολὴν θὰ ἰσχύη :

$$dm = -dm_1 + dm_2 \quad (1)$$

Ἡ ἐκ τοῦ διαλύματος ἀποτιθεμένη ποσότης dm_1 εἶναι ἀνάλογος τῆς ἐπιφανείας τῆς στερεᾶς φάσεως καὶ γενικῶς συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως.

Ἡ ποσότης dm_2 εἶναι προφανῶς ἀνάλογος τῆς ἐπιφανείας τῆς στερεᾶς φάσεως. Βεβαίως ἡ «ποιότης» τῆς ἐπιφανείας ἔχει σημασίαν εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις^{8,12}. Ὄταν $dm = 0$ ἦτοι $dm_1 = dm_2$, τότε θεωρεῖται ἡ ἀντίδρασις περατωθεῖσα. Ἡ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν κρυστάλλων ἀνταλλαγὴ συνεχίζεται, ἀλλὰ ἡ εἰς τὸ διάλυμα ὑπάρχουσα ποσότης εἶναι σταθερά.

$$\text{Ἐξ ἄλλου} - \frac{dm}{dt} = F \cdot f(S) \quad (2)$$

ἔνθα F ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἰζήματος καὶ $S = \frac{C-C_0}{C_0} = \text{ὑπερκορεσμός}$. C ἡ ἐκάστοτε συγκέντρωσις καὶ C_0 ἡ συγκέντρωσις κορεσμοῦ. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ὅλοι οἱ κρύσταλλοι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως καθιζήσεως αὐξάνουν, προκύπτει διὰ εὐθύγραμμον αὕξησιν τῶν κρυστάλλων² :

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = - \frac{I}{F \cdot \rho} \frac{dm}{dt} = \frac{I}{\rho} f(S) \quad (3)$$

ἔνθα \bar{r} ἡ μέση ἀκτίς, ρ ἡ πυκνότης τῶν κρυστάλλων. Ὑπὸ τὰς αὐτὰς προϋποθέσεις ἰσχύει καὶ διὰ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἰζήματος ἡ κάτωθι σχέσηις :

$$F = \text{const.} \cdot \bar{m}^{2/3} \quad (4)$$

ἔνθα \bar{m} ἡ ἐκάστοτε ποσότης τοῦ ἰζήματος.

Λαμβανομένου ὅμως ὑπ' ὄψιν τοῦ γεγονότος ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καθιζήσεως ἔχομεν φαινόμενα ὠριμάνσεως με ἀποτέλεσμα οἱ μεγάλοι κρύσταλλοι νὰ αὐξάνωνται εἰς βάρος τῶν μικρῶν, αἱ ὡς ἄνω σχέσεις δὲν εἶναι ἀκριβεῖς. Ἀρχικῶς ἔχομεν πολλοὺς καὶ μικροὺς κρυστάλλους, εἰς τὸ τέ-

λος όμως κυρίως μεγάλους κρυστάλλους. Εἰς δεδομένην χρονικὴν στιγμὴν ἔχομεν ἓνα μέσον μέγεθος κρυστάλλων χαρακτηριστικὸν τῆς πορείας καθιζήσεως. Μικροσκοπικαὶ παρατηρήσεις ἔδειξαν διὰ τοὺς ἀστεροειδοῦς μορφῆς κρυστάλλους BaSO_4 μέγεθος 10—20 μ δέκα λεπτὰ μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς καθιζήσεως.

Ὡς ἤδη ἐλέγχθη, ἡ προσθήκη τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου οὐδόλως διαταράσσει τὴν ἀντίδρασιν. Κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὴν ἔξι. (1) θὰ ἰσχύη καὶ διὰ τὴν ἀνταλλασσομένην ραδιενέργειαν

$$da = -da_1 + da_2 \quad (5)$$

ἔνθα da_1 ἡ ραδιενέργεια ἣτις εἰς χρόνον dt μεταβαίνει εἰς τὸ Ἴζημα καὶ da_2 ἡ εἰς τὸ διάλυμα, ἐκ τοῦ Ἴζήματος, μεταβαίνουσα τοιαύτη.

Ἐφ' ὅσον τὸ ραδιενεργὸν προστίθεται πρὸ τῆς καθιζήσεως, αἱ ποσότητες da καὶ dm εἶναι, ὡς εἶναι εὐνόητον, ἀνάλογοι. Ὄταν ὅμως τὸ ραδιενεργὸν προστίθεται μετὰ τὴν περάτωσιν τῆς καθιζήσεως, τότε ἡ $\frac{da}{dt}$ περιγράφει τὴν ταχύτητα τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς (isotopic exchange) ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δύναται νὰ ὑπολογισθῇ καὶ ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια τοῦ Ἴζήματος.

Ἐὰν λαμβάνουν χώραν περαιτέρω ἀντιδράσεις (π.χ. αὐτοδιαχύσεις ἢ ἀνακρυσταλλώσεις) παρατηρεῖται βραδεῖα πρόσθετος ἐλάττωσις τῆς ραδιενεργείας τοῦ διαλύματος.

Εἰς ἡν περίπτωσιν τὸ ραδιενεργὸν προστίθεται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καθιζήσεως, τότε δυνάμεθα, ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας ($A = \frac{a}{m}$), νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἐκάστοτε ἐπιφάνειαν, τὸ ἐκάστοτε σχετικὸν μέγεθος τῶν κρυστάλλων, ὡς καὶ τὸ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὠριμάνσεως κλάσμα τοῦ Ἴζήματος, ὅπερ μεταβαίνει εἰς τὸ διάλυμα. Διὰ τὴν σύγκρισιν τῶν ἀποτελεσμάτων προϋποτίθεται τὸ ἀναπαραγωγίσιμον τῶν διεργασιῶν τῆς καθιζήσεως. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς τετάρτης σειρᾶς μετρήσεων, ἥτοι 51cc 0,01m- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 50cc 0,01m Na_2SO_4 , θεωροῦνται διὰ ποσοτικὸς ὑπολογισμοὺς ὡς πλέον κατάλληλα.

5. 2. Ὑπερκορεσμὸς καὶ πορεία καθιζήσεως.

Ἡ προσθήκη τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου πρὸ τῆς καθιζήσεως ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἐκάστοτε ὑπερκορεσμοῦ.

$$S = \frac{C - C_0}{C_0}$$

Ἐὰν C_A ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις, X_L τὸ κλάσμα τοῦ θειικοῦ βαρίου τοῦ εὐρισκομένου εἰς τὸ διάλυμα εἰς δεδομένον χρόνον καὶ C_E ἡ περίσσεια τῶν ἰόντων βαρίου, τότε $C - C_A X_L = C_E$. Ἄρα

$$S = \frac{C_A}{C_0} X_L - \frac{C_E}{C_0} - 1 \quad (6)$$

Ἡ συγκέντρωσις κορεσμοῦ καθορίζεται ἐκ τοῦ γινομένου διαλυτότητος. Βεβαίως ἡ πραγματικὴ τιμὴ τῆς περισσεΐας τῶν ἰόντων βαρίου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καθιζήσεως (CE) καθορίζεται δυσκόλως. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἐτέθη ἢ μετὰ τὸ τέλος τῆς σειρᾶς τῶν μετρήσεων διὰ συμπλοκομετρικῆς τιτλοδοτήσεως εὐρεθεῖσα τιμὴ. Τὰ ἐπὶ πλέον ἰόντα τοῦ βαρίου δυνατόν νὰ προσεροφήθησαν, ἢ νὰ ἐνεκλεισθῆσαν ἐν μέρει εἰς τὸ ἴζημα. Συνεπῶς ἡ συμπλοκομετρικὴ τιτλοδότησις δίδει πιθανῶς μίαν μικροτέραν τιμὴν. Ἄρα αἱ ὑπολογιζόμεναι τιμαὶ ὑπερκορεσμοῦ πιθανῶς κεῖνται ὀλίγόν τι ὑψηλότερον. Ὁ πίναξ 37 δίδει τὰς τιμὰς τοῦ S διὰ τοὺς διαφόρους χρόνους τῆς ἀντιδράσεως. Ἐκ τοῦ πίνακος καταφαίνεται ὅτι ὁ ὑπερκορεσμὸς εἰς τὸ διάλυμα, ὑπὸ τὰς δεδομένας πειραματικὰς συνθηκάς, πίπτει, καὶ μετὰ 5 λεπτὰ ἐλάχιστα πλέον μεταβάλλεται. Ἡ ποσότης τοῦ ἴζηματος BaSO_4 ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ραδιοχημικῶν μετρήσεων διὰ τῆς σχέσεως

$$\bar{m} = (1 - X_L) C_A V \quad (7)$$

ἐνθα C_A ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις καὶ V ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος. Καθ' ὅμοιον τρόπον ὑπολογίζεται ἢ εἰς τὸ διάλυμα εὐρισκομένη ποσότης τοῦ θεϊκοῦ βαρίου. Ὁ πίναξ 38 δίδει τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐξισώσεως 7 συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

5. 3 Ὁρίμανσις

Ἡ προσθήκη τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως καθιζήσεως ἐπιτρέπει τὴν ποσοτικὴν περιγραφὴν τοῦ σταδίου τούτου.

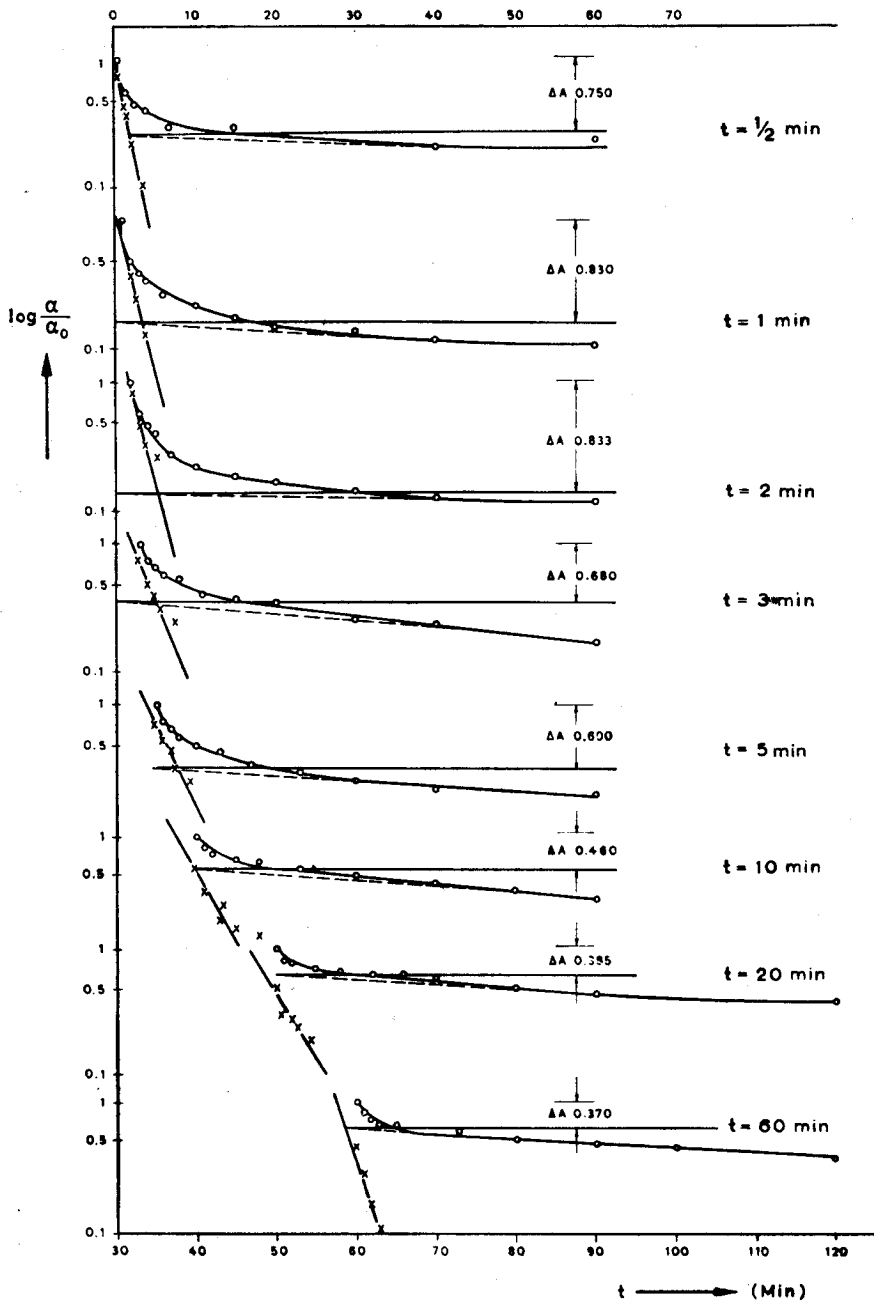
Ὡς γνωστὸν ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια A παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$A = \frac{a}{m}$$

ἐνθα a ἡ ἐκάστοτε ραδιενέργεια καὶ m ἡ εἰς τὸ διάλυμα εὐρισκομένη ἐκάστοτε μᾶζα.

Ἀποδίδοντες γραφικῶς τὴν σχέσιν $\log \frac{A}{A_0} = f(t)$ ἐνθα $\frac{A}{A_0}$ ἡ σχετικὴ εἰδικὴ ραδιενέργεια, (Σχ. 5), παρατηροῦμεν βραδεῖαν ἐλάττωσιν τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας μετὰ τινα χρόνον. Ἐφ' ὅσον δευτερογενεῖς διεργασίαι εἰς τὸ ἴζημα δὲν λαμβάνουν χώραν, ὡφειλεν ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια τοῦ διαλύματος νὰ παραμείνῃ, μετὰ τὸ τέλος τῆς καθιζήσεως, σταθερά. Ἡ μορφή ὅμως τοῦ διαγράμματος (σχ. 5) ἀποδεικνύει τὴν ὑπαρξίν βραδείας δευτερογενοῦς διεργασίας εἰς τὸ ἴζημα. Διακρίνομεν δηλαδὴ μίαν ταχείαν διεργασίαν, μὲ χρόνον ἡμισείας ζωῆς, $t_{1/2} \sim 2$ λεπτῶν, καὶ μίαν βραδεῖαν τοιαύτην, μὲ $t_{1/2} \sim 80$ λεπτῶν.

Αἱ ἐκάστοτε τιμαὶ τῶν χρόνων ἡμισείας ζωῆς $t_{1/2}$ δι' ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις παρέχονται εἰς τὸν πίνακα 39.



Σχ. 5. Σχετική ειδική ραδιενέργεια ως συνάρτησις του χρόνου. Ἡ προσθήκη τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου ἐγένετο εἰς τοὺς ἐπὶ τῶν διαγραμμάτων σημειούμενους χρόνους ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς καθιζήσεως.

Ἡ ταχεία διεργασία, ἣτις ἐμφανίζεται εἰς τὰς καμπύλας τοῦ σχήμ. 5, ἀκολουθεῖ τὴν κινητικὴν μονομοριακῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ταχύτης αὐτῆς συνεπῶς καθορίζεται εἴτε διὰ τῆς διαχύσεως ἰόντων ἐκ τοῦ διαλύματος εἰς τὸ Ἴζημα εἴτε διὰ τῆς ἀντιδράσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας (Oberflächenreaktion).

Θεωροῦντες ὅτι ἡ διάχυσις, ὡς βραδύτερα, καθορίζει τὴν ταχύτητα τῆς διεργασίας θὰ ἔχωμεν κατὰ τὸν πρῶτον νόμον τοῦ Fick.

$$\frac{dn}{dt} = - D 4\pi r^2 Z \frac{C_L - C_0}{\Delta r} \quad (a)$$

ἔνθα $\frac{dn}{dt}$ ἡ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου μεταφερομένη εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τῶν κρυστάλλων ποσότης, \bar{r} ἡ μέση ἀκτίς τῶν κρυστάλλων, Z ὁ ἀριθμὸς τῶν κρυστάλλων, καὶ $C_L - C_0$ ἡ διαφορά τῆς συγκεντρώσεως.

Ἄλλὰ $dn = Vdc_L$, ἔνθα V ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος, καὶ ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας λαμβάνει χώραν ταχύτερον, ἐξ ὑποθέσεως, $C_0 = 0$. Ἐπομένως προκύπτει ἐκ τῆς (a) ὅτι:

$$\ln \frac{C_L}{C_L^0} = - D \frac{4\pi r^2 Z}{V\delta} \cdot t \quad (b)$$

ἔνθα C_L^0 ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις εἰς τὸν χῶρον τοῦ διαλύματος. Ἡ σχέσις (b) γράφεται ὡς ἐξῆς:

$$C_L = C_L^0 e^{-kt} \quad (c)$$

$$\text{ἔνθα } k = D \cdot \frac{4\pi r^2 Z}{V\delta} \quad (d)$$

Θέτοντες τὰς πλέον μὴ εὐνοϊκὰς τιμὰς διὰ D , r , $z = \frac{F}{4\pi r^2}$ (ἔνθα F ἡ συνολικὴ ἐπιφάνεια τοῦ ἴζηματος) εὐρίσκομεν $k > 0,1 \text{ sec}^{-1}$

Συνεπῶς ἡ σταθερὰ ταχύτητος k θὰ εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον μικρότερα εἶναι ἡ ἀκτίς τῶν κρυστάλλων καὶ ὅσον αἱ περὶ τοὺς κρυστάλλους στοιβάδες διαχύσεως εἰσχωροῦν ἢ μία εἰς τὴν ἄλλην²¹.

Ἐκ τῶν διαγραμμάτων ὅμως τοῦ σχήμ. 5 προκύπτει διὰ τὴν σταθερὰν ταχύτητος

$$K = \frac{\ln 2}{t^{1/2}} \sim 7 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

Ἄρα ἡ ἐν λόγῳ διεργασία ὀδεύει τοῦλάχιστον κατὰ 10 φορές βραδύτερον. Τοῦτο σημαίνει ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ διάχυσις δὲν δύναται νὰ καθορίζη τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως.

Κατὰ συνέπειαν τὴν ταχείαν διεργασίαν καθορίζει ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας (Oberflächenreaktion), ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὰς διαπιστώσεις ἄλλων συγγραφέων^{1, 22}. Τὸ γεγονός ὅτι ἀρχικῶς διὰ τὸν χρόνον ἡμισείας

ζωής ($t^{1/2}$) εὑρέθησαν μικρότεροι τιμαί, ὀφείλεται εἰς τὰς μεταβολὰς τῆς ἐπιφανείας. Ἡ περίπτωση αὕτη θὰ ἐξετασθῇ περαιτέρω.

Ἡ βραδεῖα ἐξ ἄλλου διεργασία δύναται νὰ ὀφείλεται εἴτε εἰς αὐτοδιάχυσιν τῶν ἰόντων βαρίου εἰς τὴν στερεὰν φάσιν εἴτε εἰς φαινόμενα ἐπανακρυστάλλωσως. Κατὰ τὴν ἐπανακρυστάλλωσιν λαμβάνει μέρος τὸ διάλυμα, κατὰ τὴν αὐτοδιάχυσιν ὅμως ὄχι.

Παρακολουθοῦντες τὴν βραδεῖαν ταύτην διεργασίαν συναρτήσει τοῦ χρόνου παρατηροῦμεν μίαν ἐλάττωσιν τῆς ραδιενεργίας εἰς τὸ διάλυμα. Ἡ ἐλάττωσις αὕτη τῆς ραδιενεργίας ἀντιστοιχεῖ, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς διὰ τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς ὑπολογισθείσης ἐπιφανείας, εἰς μίαν μέσσην διείδουσιν (X) εἰς τὸ πλέγμα τοῦ κρυστάλλου $\bar{X} = 10^{-5}$ cm μετὰ χρόνον 1000 περίπου λεπτῶν.

Θέτοντες τὴν τιμὴν ταύτην εἰς τὴν σχέσιν⁸⁸

$$\bar{X} = \sqrt{2Dt}$$

εὑρίσκομεν διὰ τὸν συντελεστὴν αὐτοδιαχύσεως τῶν ἰόντων Βαρίου εἰς $BaSO_4$

$$D \sim 10^{-17} \frac{cm^2}{sec}$$

Ἡ τιμὴ ὅμως αὕτη, διὰ τὴν θερμοκρασίαν πειραματισμοῦ, φαίνεται λίαν ὑψηλή. Καθ' ὅσον γνωρίζομεν, δὲν ὑπάρχουν μέχρι σήμερον μετρήσεις τοῦ συντελεστοῦ αὐτοδιαχύσεως τῶν Ba^{++} εἰς $BaSO_4$. Οἱ κρυστάλλοι ὅμως τοῦ θειικοῦ βαρίου δὲν εἶναι τέλειοι καὶ συνεπῶς θὰ πρέπη νὰ ὑπολογίζη κανεὶς μὲ μίαν ὑψηλοτέραν τιμὴν συντελεστοῦ αὐτοδιαχύσεως.

Πολὺ πιθανώτερον εἶναι νὰ δεχθῇ κανεὶς ὅτι ἡ βραδεῖα διεργασία ὀφείλεται εἰς φαινόμενα ἐπανακρυστάλλωσως· αὕτη εἶναι βραδεῖα ἀλλὰ συνεχῆς.

Θὰ ἰδύνατο γενικῶς νὰ λεχθῇ ὅτι τὸ τελευταῖον στάδιον δὲν ἀποτελεῖται ἐξ ἑνὸς μόνον εἴδους δευτερογενοῦς διεργασίας, ἀλλὰ ἐκ διαφόρων τειούτων. Ἀναλόγως δὲ τῶν πειραματικῶν συνθηκῶν εἶναι δυνατόν μία τῶν διεργασιῶν αὐτῶν (π.χ. ἐπανακρυστάλλωσις) νὰ ὑπερκαλύψῃ τὰς ἄλλας ταυτοχρόνως χωρούσας⁸⁹.

Ἐπιφέροντες εἰς τὰς καμπύλας τοῦ σχ. 5 τὰς σχετικὰς, λόγῳ τῆς βραδείας διεργασίας, διορθώσεις, λαμβάνομεν τὴν πτῶσιν τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας τὴν ὀφειλομένην εἰς τὴν ἀντίδρασιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Ἡ ὡς ἄνω ἀντίδρασις χαρακτηρίζεται ὡς ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγή (Isotopenaustausch).

Ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καθιζήσεως ὅλοι οἱ κρυστάλλοι αὐξάνονται, θὰ ἔπρεπε ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια νὰ παρέμεινε σταθερά. Διαπιστοῦται ἐν τούτοις ὅτι κατὰ τὸ στάδιον τοῦτο οἱ μεγάλοι κρυστάλλοι αὐξάνονται εἰς βάρος τῶν μικρῶν δηλ. οἱ μικροὶ κρυστάλλοι διαλύονται καὶ αὐξάνουν περαιτέρω οἱ μεγαλύτεροι κρυστάλλοι. Ἡ διεργασία αὕτη πε-

οιγράφεται τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Ostwald καὶ ὧς ἐκ τούτου χαρακτηρίζεται ὡς ὠρίμανσις κατὰ Ostwald.

Ἡ πτώσις τῆς σχετικῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας εἰς τὸ διάλυμα ἐπιτρέπει τὴν ποσοτικὴν περιγραφὴν τοῦ σταδίου τούτου.

Ἐὰν $A_0 = \frac{a_0}{m_0}$ (8) εἶναι ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς προσθήκης (t_0), τοῦ ἰσοτόπου καὶ Δm εἶναι ἡ ποσότης τοῦ $BaSO_4$, ἣτις διὰ τῆς ὠριμάνσεως μεταφέρεται εἰς τὸ διάλυμα, τότε ἡ εἰδικὴ ραδιενεργότης τοῦ διαλύματος ἐλαττοῦται καὶ λαμβάνει τὴν τιμὴν

$$A = \frac{a_0}{m_0 + \Delta m} \quad (9)$$

καὶ ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν (8) ἔχομεν

$$\frac{A_0 - A}{A_0} = \frac{\Delta A}{A_0} = \frac{\Delta m}{m_0 + \Delta m} \quad (10)$$

Ἐὰν \bar{m} ἡ μᾶζα τοῦ ἰζήματος, καὶ δεδομένου ὅτι

$$\frac{m_0}{\bar{m}} = \frac{X_L}{1 - X_L}$$

ἐνθα X_L εἶναι τὸ κλάσμα τοῦ $BaSO_4$ τὸ εὑρισκόμενον κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς προσθήκης τοῦ ραδιενεργοῦ εἰς τὸ διάλυμα, ἐκτελοῦντες τὰς σχετικὰς πράξεις ἔχομεν τελικῶς

$$\frac{\Delta m}{\bar{m}} = \frac{\Delta A}{A} \left(\frac{X_L}{1 - X_L} \right) \quad (11)$$

Συνελπῶς ἐκ τῆς σχέσεως 11 καὶ τῶν τιμῶν τῆς πτώσεως τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας προκύπτει ἡ τιμὴ $\frac{\Delta m}{\bar{m}}$ διὰ τοὺς διαφοροὺς χρόνους καθιζήσεως τοῦ $BaSO_4$.

Αἱ σχετικαὶ τιμαὶ $\frac{\Delta m}{\bar{m}}$ ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 40. Αὗται χαρακτηρίζουν ἐμφανῶς τὴν ἔκτασιν τοῦ σταδίου τούτου τῆς ὠριμάνσεως. Τὰ 42% περίπου τοῦ ἰζήματος λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ὠρίμανσιν εἰς τὸ πρῶτον λεπτόν, ἐνῶ μετὰ 10 λεπτά μόνον τὰ 5,6%. Ἐφ' ὅσον τὸ ραδιενεργὸν ἰσότοπον προστίθεται μετὰ τὴν περάτωσιν τῆς ὠριμάνσεως, ἡ σχέσις 11 καταλήγει εἰς τὴν γνωστὴν ἐξίσωσιν Paneth διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας.

Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἰζήματος κατὰ τὴν καθίζησιν ὑπολογίζεται τῇ βοηθείᾳ τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας.

Ἐὰν a_0 εἶναι ἡ ραδιενέργεια καὶ m_0 ἡ εἰς χρόνον t_0 εὑρισκομένη εἰς τὸ διάλυμα ποσότης $BaSO_4$, τότε ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰς ἐξισώσεις 1 καὶ 5 θὰ ἔχωμεν :

$$A + dA = \frac{a_0 - da_1 + da_2}{m_0 - dm_1 + dm_2} \quad \text{ἄρα} \quad dA = \frac{a_0 - da_1 + da_2}{m_0 - dm_1 + dm_2} - \frac{a_0}{m_0} \quad (12)$$

Τὴν στιγμὴν τῆς προσθήκης τοῦ ραδιενεργοῦ προφανῶς εἶναι $da_2 = 0$ καὶ

ἀφοῦ ἐκτελέσωμεν τὰς πράξεις καὶ δεδομένου ὅτι $-dm_1$ καὶ $+dm_2$ εἶναι ἀμελητέα ἔναντι τοῦ m_0 ἔχομεν :

$$\frac{dA}{A} = - \frac{dm_2}{m_0} \quad (13)$$

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = - \frac{1}{m_0} \frac{dm_2}{dt} \quad (14)$$

Ὡς ἐλέχθη ἤδη εἰς τὸ κεφ. 5.1, ἢ εἰς τὸ διάλυμα εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου μεταβαίνουσα ποσότης εἶναι ἀνάλογος τῆς ἐπιφανείας.

$$\frac{dm_2}{dt} = \text{const. } F \quad (15)$$

Ἐπίδρασις τῶν ιδιοτήτων τῆς ἐπιφανείας, ὡς π.χ. εἶδος τῆς ἐπιφανείας, ἀριθμὸς τῶν ἐνεργῶν κέντρων κατὰ μονάδα ἐπιφανείας κλπ., εἰς τὴν περιπτώσειν αὐτὴν δὲν ὑπολογίζονται καθ' ὅσον δὲν παίζουν ἀποφασιστικὸν ρόλον.

Ἡ σταθερὰ τῆς ἐξισώσεως 15 προκύπτει ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἐπιφανείας διὰ τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς.

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων 14 καὶ 15 προκύπτει :

$$- m_0 \frac{1}{A} \left(\frac{dA}{dt} \right) = \text{const. } F \quad (16)$$

τὰ μεγέθη τῆς ἀριστερᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως ταύτης εἶναι γνωστὰ διὰ μετρήσεων καὶ συνεπῶς ὑπολογίζεται ἡ σχετικὴ εἰδικὴ ἐπιφάνεια τῶν κρυστάλλων τοῦ $BaSO_4$ διὰ διαφόρους χρόνους. Τὰ ἀποτελέσματα παρίστανται εἰς τὸ σχῆμα 6.

Ὑπὸ τὰς συνθήκας πειραματισμοῦ παρατηρεῖται ὅτι ἀρχικῶς ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἰζήματος αὐξάνεται ἐκ τῆς τιμῆς μηδὲν λίαν ταχέως. Ἐντὸς τοῦ πρώτου λεπτοῦ λαμβάνει τὴν μεγίστην τῆς τιμὴν καὶ μετὰ ταῦτα πίπτει. Μέχρι τοῦ τρίτου λεπτοῦ ἡ πτώσις εἶναι ἀπότομος. Μετὰ τὸ δέκατον λεπτὸν περιπίου ἡ ἐπιφάνεια πρακτικῶς δὲν μεταβάλλεται.

Τὸ σχῆμα 6 δεικνύει ἐμφανῶς τὰς ἐπὶ μέρος διεργασίας καθιζήσεως (ἐξαιρουμένου τοῦ σχηματισμοῦ πυρήνων) τοῦ $BaSO_4$. Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ σταδίου τῆς αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων διακρίνομεν δύο ἐπὶ μέρος διεργασίας : α) τὴν κυρίως αὐξησιν καὶ β) τὴν ὠρίμανσιν.

Κυρίως αὐξησις τῶν κρυστάλλων. Ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια τῶν κρυστάλλων αὐξάνεται. Εἰς καθιζήσεις ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεως 0,01m ἡ κυρίως αὐξησις περατοῦται ἐντὸς 1 λεπτοῦ.

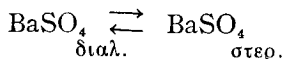
Ὠρίμανσις. Ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια ἐλαττοῦται. Κατ' αὐτὴν ἔχομεν σημαντικὴν μεταβολὴν τῶν διαστάσεων τῶν κρυστάλλων. Ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια πίπτει εἰς τιμὰς μικροτέρας τοῦ $1/4$ τῆς ἀρχικῆς. Διὰ τὸ μέσον μέγεθος τῶν κρυστάλλων ἰσχύει ἡ σχέση :

$$\bar{r} \sim \frac{1}{F/m} \quad (17)$$

Τὸ σχετικὸν μέσον μέγεθος τῶν κρυστάλλων $\left(\frac{\bar{r}}{r_\infty} \right)$ συναρτῆσει τοῦ

χρόνου παρίσταται εις τὸ σχῆμα 7. Ὡς ἐλέχθη ἤδη, παρατηρήσεις διὰ τοῦ μικροσκοπίου γινόμεναι 10 λεπτά μετὰ τὴν καθίζησιν ἔδειξαν ὅτι τὸ μέγεθος τῶν κρυστάλλων κυμαίνεται μεταξύ 10—20 μ. Αἱ αὐταὶ τιμαὶ ἐλήθησαν καὶ μετὰ ἱκανὸν χρόνον.

Τὸ στάδιον τῆς ὠριμάνσεως χαρακτηρίζεται, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν σχετικῶν τιμῶν τῆς ἐπιφανείας, ὑπὸ τὰς συνθήκας πειραματισμοῦ, ἀπὸ ἕναν χρόνον ἡμισείας ζωῆς, $t \frac{1}{2} \sim 1,3 \text{ Min.}$ Ἡ ταχύτης τοῦ σταδίου τούτου καθορίζεται ἐκ τῆς ταχύτητος τῆς ἑτερογενοῦς ἀντιδράσεως.



Εἰς τὸν πίνακα 39 ἀναγράφονται οἱ ἀντίστοιχοι χρόνοι ἡμισείας ζωῆς διὰ τὴν ἐπιφανειακὴν ἀντίδρασιν. Ἐφ' ὅσον ἡ ἐπιφάνεια κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καθιζήσεως ἰσχυρῶς μεταβάλλεται, πρέπει αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ ($t_{1/2}$) νὰ διορθωθοῦν ἵνα καταστοῦν συγκρίσιμοι. Πολλαπλασιάζοντες τὰς εὐρεθεῖσας τιμὰς μὲ τὴν ἀριθμητικὴν μέσην τιμὴν τῆς σχετικῆς ἐπιφανείας κατὰ τὸν χρόνον t_0 (τῆς προσθήκης τοῦ ραδιενεργοῦ) καὶ τῆς εἰς τὸ τέλος τῆς καθιζήσεως σχετικῆς ἐπιφανείας εὐρίσκομεν τὰς τιμὰς τοῦ πίνακος 39. Παρατηροῦμεν συνεπῶς μίαν ἱκανοποιητικὴν συμφωνίαν τῶν διαφορῶν χρόνων ἡμισείας ζωῆς διὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὠριμάνσεως μεταβαίνει BaSO_4 εἰς τὸ διάλυμα καὶ ἀποτίθεται ἐκ νέου κατὰ προτίμησιν ἐπὶ μεγαλυτέρων κρυστάλλων. Μετὰ ταῦτα ἀποκαθίσταται προσωρινῶς κατάστασις ἰσορροπίας μεταξύ στερεᾶς φάσεως καὶ διαλύματος καθ' ἣν λαμβάνει χώραν μόνον φαινόμενα ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς. Ὁ χρόνος μέσης ζωῆς καὶ τοῦ σταδίου τούτου εἶναι περίπου ὁ αὐτός. Οἱ εἰς τὴν μονάδα τῆς ἐπιφανείας ἀναφερόμενοι χρόνοι ἡμισείας ζωῆς ἀναγράφονται ἐπίσης εἰς τὸν πίνακα 39. Τὸ γεγονός ὅτι ἀνευρίσκονται ἀρχικῶς χρόνοι ἡμισείας ζωῆς ὀλίγον μεγαλύτεροι, ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι κατὰ τὸν ὑπολογισμόν τῆς ἐπιφανείας διὰ τῆς ἐξισώσεως 15 δὲν ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψιν αἱ ιδιότητες τῆς ἐπιφανείας. Πιθανῶς ἡ πραγματικὴ τιμὴ τῆς ἐπιφανείας κατὰ τὴν ἀρχὴν τῆς καθιζήσεως νὰ εἶναι ἑλαφρῶς μικρότερα τῆς ὑπολογιζομένης διὰ τῆς ἐξισώσεως 15.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν μέχρι τοῦδε ἀποτελεσμάτων δύνανται νὰ λεχθοῦν τὰ ἀκόλουθα, ὡς πρὸς τὴν κινητικὴν τῆς αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων (περιλαμβανομένης καὶ τῆς ὠριμάνσεως) καὶ τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς.

Κατ' ἀρχὴν δύο μηχανισμοὶ ὠριμάνσεως εἶναι δυνατοί: α) Μικρότεροι κρύσταλλοι συναντῶνται καὶ συναυξάνουν (Zementierung), β) Ἐπιφάνειαι κρυστάλλων μὲ μεγαλυτέραν γραμμομοριακὴν ἐπιφανειακὴν ἐνέργειαν (μετασταθεῖς) μεταβαίνουν ὑπὸ δεδομένον ὑπερκορεσμόν ἐκ νέου εἰς τὸ διάλυμα, ἐνῶ ἐπιφάνειαι μὲ μικρότεραν γραμμομοριακὴν ἐπιφανειακὴν ἐνέργειαν (σταθεραὶ) αὐξάνουν περαιτέρω¹².

Αί τιμαί τοῦ πίνακος 40 κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ σταδίου τῆς ὀριμάνσεως καθιστοῦν ἀπίθανον τὸν μηχανισμόν (α). Ἐξ ἄλλου ἡ ὑπόθεσις ὅτι αἱ εὑρεθεῖσαι τιμαὶ δύνανται νὰ δικαιολογηθοῦν διὰ μιᾶς ἐντόνου διαχύσεως συνοδευομένης ὑπὸ ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς, δὲν εὑρίσκει ἐπιβεβαίωσιν καθ' ὅσον ἀνευρίσκονται αἱ αὐταὶ ταχύτητες τόσον διὰ τὴν ὀρίμανσιν ὅσον καὶ τὴν ἰσοτοπικὴν ἀνταλλαγὴν μεταξὺ διαλύματος καὶ ἐπιφανείας τῶν κρυστάλλων.

Ἐὰν ἡ ταχύτης τῆς διεργασίας ὀριμάνσεως ἦτο, κατὰ τὸν μηχανισμόν (α), ταχύτερα τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, τότε δὲν θὰ ἔπρεπε ἡ διεργασία ὀριμάνσεως νὰ καταστῇ παρατηρήσιμος ἀπὸ τὴν πτώσιν τῆς ραδιενεργείας. Ἐὰν ἀντιστρόφως ἡ ταχύτης τῆς ραδιενεργείας ταύτης ἦτο ἡ μικρότερα, θὰ ἔπρεπε νὰ εὑρεθῇ μεγαλύτερος χρόνος ζωῆς. Ὡς ἐκ τούτου ὁ μηχανισμὸς (α) μετὰ μεγίστης πιθανότητος δέον νὰ ἀποκλεισθῇ. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὀριμάνσεως ἐξαφανίζονται αἱ μετασταθεῖς ἐπιφάνειαι ὡς καὶ ὁ ὑπερκορεσμὸς. Μετὰ τὴν ὀρίμανσιν ἀκολουθεῖ βραδεῖα ἀνακρυστάλλωσις τοῦ ἰζήματος.

Συνεπῶς δύνανται νὰ λεχθῇ ὅτι ἡ κινητικὴ τῶν ἐπὶ μέρους διεργασιῶν καθιζήσεως (αὐξήσις τῶν κρυστάλλων, ὀρίμανσις, ἰσοτοπικὴ ἀνταλλαγὴ) ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν κρύσταλλος/διάλυμα, λαμβανούσης χώραν ἀντιδράσεως.

5. 4. Ἴσοτοπικὴ ἀνταλλαγὴ

Ὡς ἐλέχθη εἰς τὸ προγούμενον κεφάλαιον ἡ διεργασία ὀριμάνσεως ἐκ διαλυμάτων συγκεντρώσεως 0,01m περατοῦται πρακτικῶς ἐντὸς 10 λεπτῶν μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς καθιζήσεως. Συνεπῶς προσθήκη τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου μετὰ τὸ χρονικὸν τοῦτο διάστημα δύνανται νὰ χρησιμεύσῃ πρὸς προσδιορισμὸν τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς. Ἐκ τῆς πορείας δὲ τῆς ραδιενεργείας τοῦ διαλύματος δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ἐπιφάνειαν τῆς στερεᾶς φάσεως βάσει τῆς γνωστῆς μεθόδου Paneth⁴¹.

Ἐὰν N_0 , N_L , N_0^* , N_L^* εἶναι τὰ ἅτομα τὰ εὑρισκόμενα εἰς τὸ διάλυμα καὶ τὴν ἐπιφάνειαν (N_0^* , N_L^* = ραδιενεργὰ ἅτομα) τότε κατὰ τὴν σχέσιν Paneth ἔχομεν:

$$\frac{N_L}{N_0} = \frac{N_L^*}{N_0^*} \quad \text{ἀλλὰ} \quad \frac{\Delta A}{A - \Delta A} = \frac{N_0^*}{N_L^*}$$

καὶ συνεπῶς ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια θὰ παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\frac{F}{m} = \frac{\Delta A}{A - \Delta A} \frac{C_L \cdot V \cdot N \cdot f_A}{\bar{m}} \quad (18)$$

ἐνθα $\frac{\Delta A}{A}$ εἶναι ἡ σχετικὴ πτώσις τῆς ραδιενεργείας εἰς τὸ διάλυμα C_L ἡ συγκέντρωσις τῶν Ba^{++} εἰς τὸ διάλυμα, V ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος, N , ὁ ἀριθμὸς Loschmidt, \bar{m} ἡ ποσότης τῆς στερεᾶς φάσεως καὶ f_A ἡ ἰσοδύναμος ἐπιφάνεια ἐνὸς Ba^{++} .

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας ἐχρησιμοποιήθησαν 50cc διαλύματος 0,01m Ba (NO₃)₂ + 50cc διαλύματος 0,01m Na₂SO₄, τὸ δὲ ραδιενεργὸν προσετέθη 60 λεπτὰ μετὰ τὴν ξηραξίν τῆς καθιζήσεως. Μετὰ τὴν διόρθωσιν, λόγῳ τῆς βραδείας διεργασίας ἐπανακρυσταλλώσεως, διὰ προεκβολῆς εἰς χρόνον t=60 λεπτά, ὑπελογίσθη ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια τῆς στερεᾶς φάσεως, ἐκ τοῦ ὡς ἄνω τύπου. Ἡ ἰσοδύναμος ἐπιφάνεια ἐνὸς Ba⁺⁺ ὑπελογίσθη εἰς 20Å². Ἄλλοι συγγραφεῖς^{42,48} δίδουν τιμὰς f_A = 19,4 καὶ 19,6 Å² ἀντιστοίχως. Ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια τοῦ BaSO₄, εἰς θερμοκρασίαν 20°C εὐρέθη

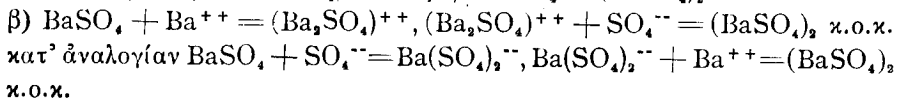
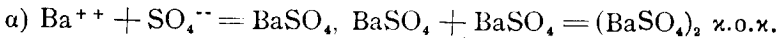
$$\frac{F}{m} = 5,6 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$

Χρησιμοποιοῦντες τὴν αὐτὴν ἰσοδύναμον ἐπιφάνειαν διὰ BaSO₄ ἐκ 51cc 0,01m Ba (NO₃)₂ + 50cc 0,01m Na₂SO₄ καὶ 50cc 0,002m Ba (NO₃)₂ + 50cc 0,01m Na₂SO₄ εἰς θερμοκρασίαν 20°C εὐρίσκομεν εἰδικὴν ἐπιφάνειαν 9,6 · 10⁴ $\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$ καὶ 0,4 · 10⁴ $\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$ ἀντιστοίχως.

Τὰ ἀποτελέσματα δικαιολογοῦνται δοθέντος ὅτι πρόκειται περὶ καθιζήσεως παρουσία περισσεύας Ba⁺⁺ καὶ SO₄ ἀντιστοίχως. Ὡς ἐκ τούτου διὰ τὴν τελευταίαν περίπτωσιν παρίσταται πάντοτε ἀνάγκη συσχετίσεως μετ' ἐτέρας μεθόδους ὑπολογισμοῦ τῆς ἰσοδυναμίου ἐπιφανείας.

5. 5. Σχηματισμὸς πυρήνων καὶ αὔξεις κρυστάλλων. Συμπεράσματα μετρήσεων ἀγωγιμότητος.

Ὡς πιθανότεροι μηχανισμοὶ σχηματισμοῦ πυρήνων, κατὰ τὴν καθίζησιν BaSO₄ θεωροῦνται οἱ κάτωθι:

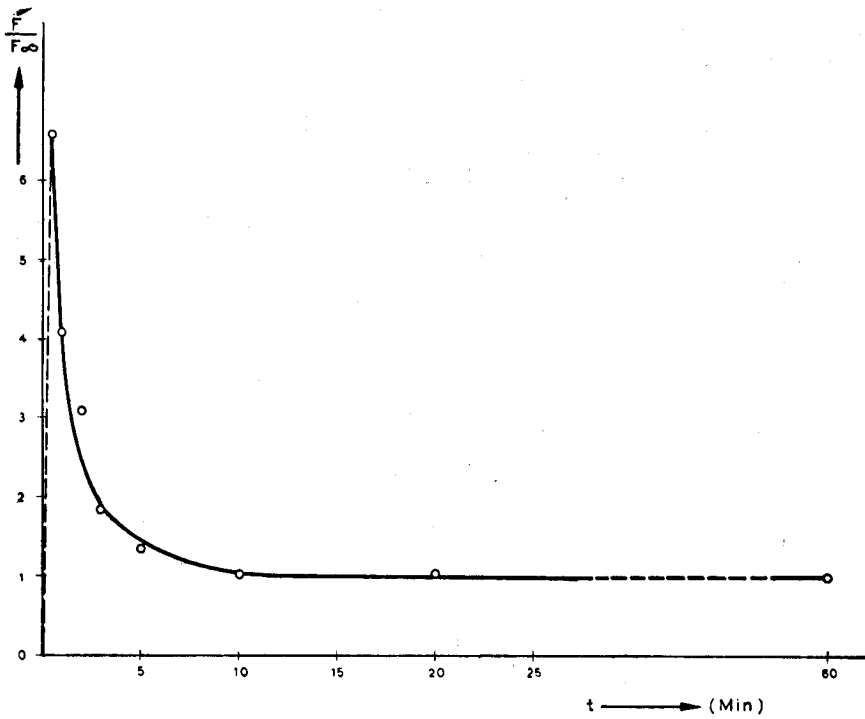


Τὸ στάδιον σχηματισμοῦ πυρήνων ἀκολουθεῖται ἀπὸ τὸ στάδιον τῆς αὔξεσεως τὸ ὁποῖον ἐπίσης δύναται νὰ λάβῃ χώραν εἴτε κατὰ τὸν μηχανισμόν α) ἢ τὸν β). Οἱ δύο ὡς ἄνω μηχανισμοί, μολοντί διάφοροι, ἄγουν εἰς τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα.

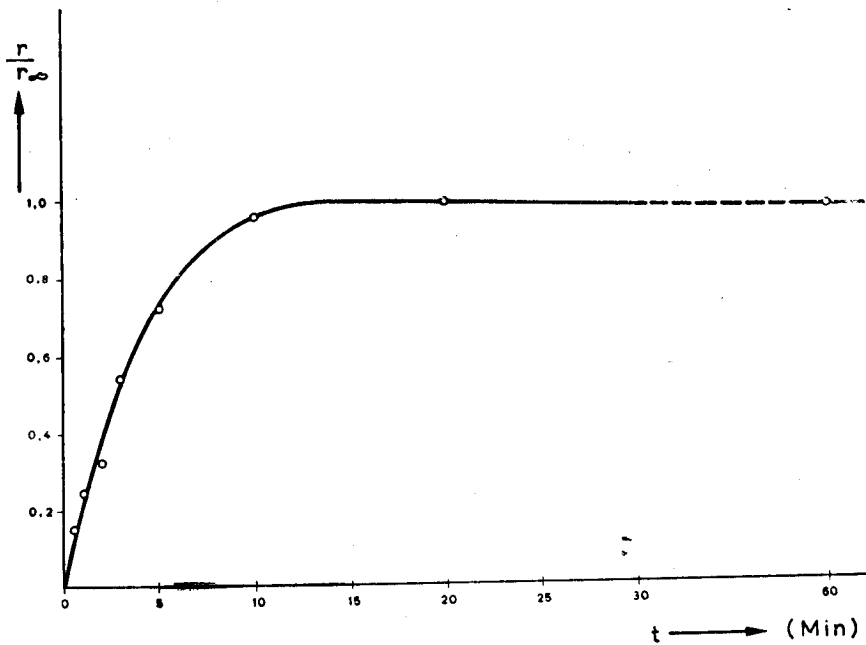
Ἐὰν θεωρήσωμεν ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς ἀγωγιμότητος καθορίζεται ἐκ τῆς διαχύσεως (Κεφ. 5. 3) τότε ἔπρεπε ἡ ἀγωγιμότης νὰ ἀκολουθῇ τὴν ἐξίσωσιν μονομοριακῆς ἀντιδράσεως. Διὰ τὴν σταθερὰν ταχύτητος K, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, προκύπτουν αἱ ἐξῆς ὀρισταὶ τιμαί:

Συγκέντρωσις Ba⁺⁺ πρὸ τῆς καθιζήσεως:

$$K > 0,1 > 2 \cdot 10^{-2} > 10^{-2} > 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$$



Σχ. 6.—Σχετική ειδική επιφάνεια του BaSO_4 ως συνάρτησις του χρόνου



Σχ. 7.—Σχετικόν μέσον μέγεθος κρυστάλλων ως συνάρτησις του χρόνου

σταθεραὶ ταχύτητος, εἶναι εὐνόητον ὅτι ἡ διάχυσις δὲν δύναται νὰ εἶναι ἡ καθορίζουσα τὴν κινητικὴν τῶν ἐν λόγῳ διεργασιῶν.

Κατὰ τὸν μηχανισμόν α) ἔπρεπε ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως τῶν Ba^{++} νὰ ἀκολουθῇ τὸν ἐξῆς διμοριακὸν νόμον :

$$-\frac{d[Ba^{++}]}{dt} = K[Ba^{++}] \cdot [SO_4^{--}] \quad (16)$$

Λεδομένου ὅτι αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων εἶναι ἀνάλογοι τῆς ἰοντικῆς ἀγωγιμότητος τούτων ἔπεται ὅτι :

$$\begin{aligned} \frac{[Ba^{++}]}{[SO_4^{--}]} &= K_1 \kappa_{Ba^{++}} \\ \kappa_{SO_4^{--}} &= K_2 \kappa_{SO_4^{--}} \end{aligned}$$

$$\text{Συνεπῶς } -\frac{d\kappa_{Ba^{++}}}{dt} = K K_2 \kappa_{Ba^{++}} + \kappa_{SO_4^{--}} \quad (17)$$

Κατὰ τὴν ἀνάμιξιν ἰσοδυνάμων ποσοτήτων ἔχομεν :

$$\begin{aligned} \kappa_{Ba^{++}} &= K_3 \kappa^* \\ \kappa_{SO_4^{--}} &= (I - K_3) \kappa^* \end{aligned}$$

ἔνθα κ^* εἶναι ἡ ἀγωγιμότης μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τῆς ἀγωγιμότητος τῶν μὴ λαμβανόντων μέρος εἰς τὴν καθίζησιν ἰόντων περιλαμβανούσης καὶ τὴν ὀριακὴν ἀγωγιμότητα κ_∞ ἥτοι ($\kappa^* = \kappa - \kappa_\infty$).

$$\text{Ἄρα } -\frac{d\kappa^*}{dt} = K' \kappa^{*2} \quad (18)$$

καὶ δι' ὀλοκληρώσεως ἔχομεν

$$\frac{\kappa_o^* - \kappa^*}{\kappa^* \kappa_o^*} = K' t \quad (19)$$

ἔνθα κ_o^* εἶναι ἡ ἀγωγιμότης εἰς χρόνον $t = 0$.

Κατὰ τὸν μηχανισμόν β) θὰ πρέπη νὰ ἔχωμεν (εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσοδυνάμων ποσοτήτων).

$$-\frac{d\kappa^*}{dt} = K_4 [K^-] [Ba^{++}] + K_5 [K^{++}] [SO_4^{--}] \quad (20)$$

ἔνθα K^- καὶ K^{++} εἶναι τὰ σύμπλοκα ἰόντα $Ba(SO_4)_2^{--}$ ($Ba_2 SO_4$) $^{++}$. Κατὰ τὸν μηχανισμόν β) παραμένει ἡ συγκέντρωσις τῶν συμπλόκων σταθερὰ καὶ συνεπῶς

$$\text{ἢ } -\frac{d\kappa^*}{dt} = K'_4 [Ba^{++}] + K'_5 [SO_4^{--}] \quad (21)$$

$$-\frac{d\kappa^*}{dt} = K'' \kappa^* \quad (22)$$

Αἱ ἀγωγιμότητες τῶν μὴ λαμβανόντων μέρος εἰς τὴν καθίζησιν ἰόντων, δὲν συμπεριλαμβάνονται ἐνταῦθα.

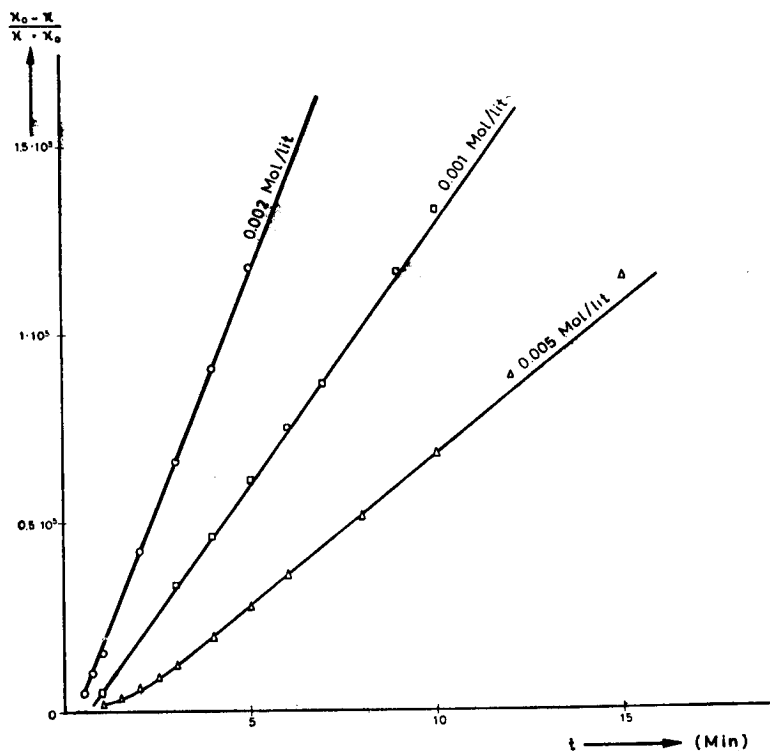
Ἡ ὀλοκλήρωσις τῆς ἐξίσωσεως δίδει :

$$\kappa^* = \kappa_o^* e^{-K'' t} \quad (23)$$

Κατὰ συνέπειαν ἐὰν ἡ καθίζησις ἀκολουθῇ τὸν μηχανισμόν α) πρέπει ἡ μεταβολὴ τῆς ἀγωγιμότητος νὰ παρέχεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσεως 19. Ἐὰν

δὲ ἀκολουθῆ τὸν μηχανισμόν β) πρέπει ἡ ἐξίσωσις 23 νὰ παρέχῃ τὴν ἐν λόγῳ μεταβολήν. Ἡ σταθερὰ K' εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως τῶν Ba^{++} καὶ SO_4^{--} , ἡ σταθερὰ ὁμῶς K'' ἐξαρτᾶται ἐκ ταύτης.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἀγωγιμότητος, βάσει τῶν ἐν λόγῳ ἐξισώσεων, παρέχονται εἰς τὰ σχήματα 8 καὶ 9. Ἐφ' ὅσον ἡ σταθερὰ τῆς ἐξισώσεως 19 εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως (ὑπὸ τὰς γενομένας προϋποθέσεις) προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος 8 ὅτι ὁ μηχανισμὸς α) θὰ ἠδύ-

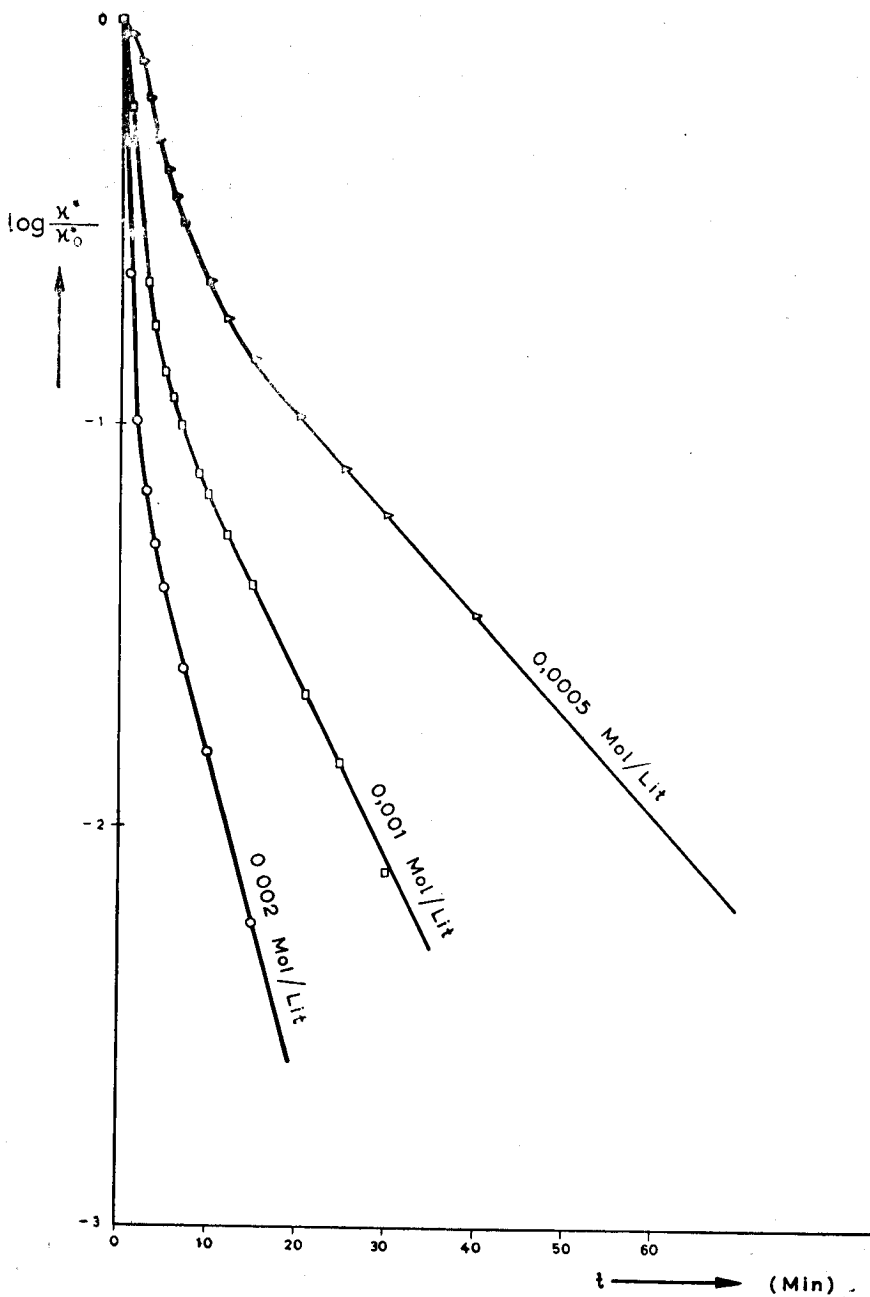


Σχ. 8.—Ἀποτελέσματα μετρήσεων ἀγωγιμότητος ὑπολογισθέντα κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (19)

νατο μόνον διὰ τὸ χρονικὸν διάστημα 0 — 0,2 λεπτῶν νὰ καθορίσῃ τὴν ἀντίδρασιν.

Ἐκ τοῦ σχ. 9 καθίσταται φανερὰ ἡ ὑπέρθεις δύο διεργασιῶν. Διαχωρίζοντες τὴν πρώτην, ταχεῖαν, διεργασίαν ἐκ τῆς δευτέρας, βραδυτέρας, προκύπτει ὅ,τι ἡ ταχύτης τῆς ταχείας διεργασίας θὰ ἠδύνατο νὰ καθορίζεται ἐκ τῆς διαχύσεως.

Ἡ βραδυτέρα διεργασία δὲν δύναται νὰ καθορισθῆ ἐκ τῆς διαχύσεως.



Σχ. 9.—'Αποτελέσματα μετρήσεων αγωγιμότητας υπολογισθέντα κατά την εξίσωσιν (23)

Ἡ κινητικὴ τῆς διεργασίας ταύτης καθορίζεται ἐκ τῆς ἀντιδράσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Αἱ τιμαὶ τῆς σταθερᾶς K'' ὑπολογίζονται ὡς κάτωθι :

$$K'' \sim 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \quad (c = 0,002 \text{ Mol/Lit})$$

$$K'' \sim 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \quad (c = 0,001 \text{ Mol/Lit})$$

$$K'' \sim 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \quad (c = 0,0005 \text{ Mol/Lit})$$

Ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἐμφανίζεται ὡς καθορίζουσα τὴν κινητικὴν τῆς διεργασίας 3,5, 10 λεπτά, ἀντιστοίχως, μετὰ τὴν ἔναρξιν τῆς καθιζήσεως τοῦ BaSO_4 .

Ἐξ αὐτῶν καταφαίνεται ὅτι ὁ μηχανισμὸς β) εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ μὲ τ' ἀποτελέσματα τῶν γενομένων μετρήσεων ἀγωγιμότητος. Ὁ μηχανισμὸς β) παίζει συνελπῶς σπουδαῖον ῥόλον κατὰ τὸ στάδιον τῆς αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων. Ὡς πρὸς τὸν μηχανισμὸν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων δὲν δυνάμεθα νὰ διατυπώσωμεν καμίαν ὑπόθεσιν.

5. 6. Συγκαθίζησις τοῦ ἐλευθέρου φορέως ^{140}La

Ὡς γνωστὸν τὸ λανθάνιον καὶ τὸ βάριον συμπεριφέρονται χημικῶς διαφόρως. Τὸ θεϊκὸν λανθάνιον παρουσιάζει ὑψηλὴν διαλυτότητα. Κατὰ τὴν καθίζησιν BaSO_4 παρουσιάζει σχετικῆς μικρᾶς ποσότητος La δὲν ἀναμένεται μετρητὴ συγκαθίζησις. Εἰς ἣν περίπτωσιν ὁμως, ὡς εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν, τὸ La εὐρίσκεται εἰς μικροσκοπικὰς ποσότητας ἢ συμπεριφορὰ καθίσταται ἐνδιαφέρουσα διὰ τὴν σπουδὴν τῶν φαινομένων συγκαθιζήσεως μικροσκοπικῶν ποσοτήτων στοιχείων, χημικῶς ξένων πρὸς τὴν καθιζάνουσαν οὐσίαν.

Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ῥαδιοχημικῆς ἰσορροπίας ἡ γραμμομοριακὴ σχέσις τῶν ^{140}La καὶ ^{140}Ba εἶναι

$$\frac{n_{\text{La}}}{n_{\text{Ba}}} \sim \frac{t_{1/2}^{\text{La}}}{t_{1/2}^{\text{Ba}}} \sim 0,131$$

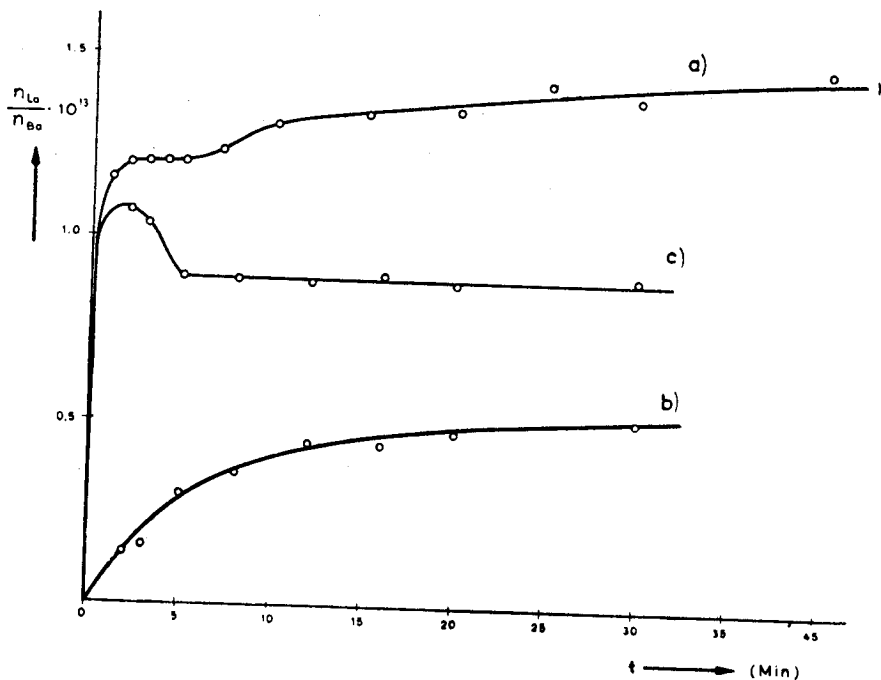
Εἰς τὰ διεξαχθέντα πειράματα ἡ σχέσις ἀνήρχετο

$$\frac{n_{\text{La}}}{n_{\text{Ba}}} = 10^{-18}$$

Ἡ συγκαθίζησις μικροσκοπικῶν ποσοτήτων La κατὰ τὴν καθίζησιν BaSO_4 δύναται νὰ ὀφείλεται εἴτε εἰς τὴν ἔγκλεισιν La^{+++} εἰς τὸ Ἴζημα εἴτε εἰς προσρόφησιν αὐτῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ Ἴζήματος BaSO_4 εἴτε εἰς ἀμφότερα.

Εἰς τὸ σχῆμα 10 (καμπύλη α) παρίσταται ἡ γραμμομοριακὴ σχέσις $\frac{n_{\text{La}}}{n_{\text{Ba}}}$ συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Αἱ τιμαὶ ὑπελογίσθησαν διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς προσθήκης τοῦ ῥαδιενεργοῦ ἰσοτόπου πρὸ τῆς καθιζήσεως. Κατὰ τὸν ὑπο-

λογισμὸν ὑπετέθη ὅτι μόνον ^{140}La ἦτο παρὸν. Δὲν εἶναι γνωστὸν, οὔτε καὶ ἀναλυτικῶς ἦτο δυνατόν νὰ διαπιστωθῆ, πόσον La ὑπὸ μορφὴν ἄλλων μὴ ῥαδιενεργῶν ἰσοτόπων τοῦ La συνυπῆρχεν. Ἡ καθίζησις τοῦ BaSO_4 περατοῦται πρακτικῶς εἰς 10 λεπτὰ (Κεφ. 5. 3). Τὸ τέλος τῆς καθιζήσεως εἰς τὴν καμπύλην α, δὲν καθίσταται ἐμφανές. Ἡ καμπύλη λαμβάνει μεγα-



Σχ. 10.— Γραμμομοριακὴ σχέσις $\frac{n_{\text{La}}}{n_{\text{Ba}}}$ (ἀναχθεῖσα ἐπὶ τοῦ εἰς τὸ ἕζημα ὑπάρχοντος Βαρίου) ὡς συνάρτησις τοῦ χρόνου.

a) $\frac{n_{\text{La}}}{n_{\text{Ba}}} = f(t)$ b) $\left(\frac{n_{\text{La}}}{n_{\text{Ba}}}\right)_{t=20'} = f(t)$ c) Ἐγκλεισθὲν La εἰς BaSO_4

λυτέρας τιμάς. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ καμπύλη περιγράφει πορείαν προσροφήσεως.

Ἡ ἀρχικὴ μεταβολὴ τῆς ἐπιφανείας τοῦ BaSO_4 δὲν ἐπηρεάζει σημαντικῶς τὴν πορείαν προσροφήσεως. Ἡ καμπύλη α δεικνύει ὅτι μίᾳ σχετικῶς σημαντικῇ ποσότητι τοῦ La ἐγκλείεται, ἐξ ἀρχῆς, εἰς τὸ ἕζημα τοῦ BaSO_4 .

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ La ὅπερ λαμβάνει μέρος εἰς τὸ στάδιον τῆς ὠρμίανσεως δέον νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν αἱ μετρήσεις κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ ῥαδιενεργοῦ ἰσοτόπου εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα τῆς καθιζήσεως τοῦ BaSO_4 . Βεβαίως τὸ διάλυμα ἐκτὸς τῶν ^{140}Ba καὶ ^{140}La περιέχει καὶ

Ίχνη μη ραδιενεργού La ως και στοιχείων τῆς ομάδος τῶν λανθανιδῶν. Πάντα ταῦτα συνυπολογίζονται εἰς τὸ La . Ἡ παρουσία των ὅμως δὲν ἐπιρεάζει τ' ἀποτελέσματα.

Ἐὰν m_{La}^0 εἶναι ἡ ποσότης τοῦ La ἣτις ἀνευρίσκεται εἰς τὸ διάλυμα πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ ραδιενεργοῦ καὶ m_{La}^* εἶναι ἡ ποσότης τοῦ προστιθεμένου ραδιενεργοῦ ^{140}La τότε διὰ τὴν ποσότητα τοῦ La εἰς τὸ διάλυμα (ὅταν τὸ ραδιενεργὸν προστίθεται πρὸ τῆς καθιζήσεως τοῦ $BaSO_4$) θὰ ἔχωμεν :

$$m_{La} = \frac{a(t)}{A} = X_{La}^L (m_{La}^0 + m_{La}^*) \quad (24)$$

Ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι σταθερά. Διὰ τὴν προσθήκην τοῦ ραδιενεργοῦ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καθιζήσεως τοῦ $BaSO_4$ θὰ ἰσχύη ἀντιστοίχως :

$$m'_{La} = \frac{a'(t)}{A} = X_{La}^{L'} m_{La}^0 + X_{La}^{L''} m_{La}^* \quad (25)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια A τοῦ διαλύματος μεταβάλλεται, ἐφ' ὅσον La ἐκ τῆς στερεᾶς φάσεως εἰσέρχεται εἰς τὸ διάλυμα.

Ὅταν τὸ ραδιενεργὸν ἰσότοπον προστίθεται εἰς χρόνον t_0 τότε ἔχωμεν :

$$m'_{La}(t_0) = \frac{a'(t_0)}{A_0} = X_{La}^{L'}(t_0) m_{La}^0 + m_{La}^* \quad (26)$$

Ἡ σχετικὴ εἰδικὴ ραδιενέργεια $\frac{A}{A_0}$ εἶναι :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{a'(t)}{a'(t_0)} \cdot \frac{a(t_0)}{a(t)} \quad (27)$$

διότι τὸ m'_{La} εἶναι ἀνάλογον τοῦ m_{La} .

Δι' ὑπολογισμοῦ τῶν σχετικῶν εἰδικῶν ραδιενεργειῶν προκύπτει ὅ,τι ἀρχικῶς ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια πίπτει λίαν ταχέως μὲ χρόνον ἡμισείας ζωῆς τὸν αὐτὸν περίπου ὡς εὑρέθη καὶ διὰ τὸ Ba . Προφανῶς ἡ κινητικὴ καθορίζεται ὑπὸ τῆς ἀντιδράσεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Τὴν ταχεῖαν πτώσιν τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας ἀκολουθεῖ σταθερότης ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα. Ἡ βραδεῖα διεργασία ἐπανακρυσταλλώσεως δὲν διαπιστοῦται ἐνταῦθα.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ La ὅπερ κατὰ τὸ στάδιον τῆς ὀριμάνσεως μεταβαίνει ἐκ τῆς στερεᾶς φάσεως εἰς τὸ διάλυμα ἀκολουθοῦνται παρόμοιοι, ὡς και διὰ τὸ Ba , συλλογισμοί. Ἡ εἰδικὴ ραδιενέργεια A_0 εἰς χρόνον t_0 εἶναι :

$$A_0 = \frac{a'(t_0)}{m'_{La}(t_0)} \quad (28)$$

και επομένως :

$$A = \frac{a'(t_0)}{m'_{La}(t_0) + \Delta m_{La}} \quad (29)$$

ἔνθα Δm_{La} εἶναι ἡ ποσότης τοῦ La ἣτις μεταβαίνει εἰς τὸ διάλυμα κατὰ τὸ στάδιον τῆς ὠριμάνσεως.

Λύοντες ὡς πρὸς Δm_{La} ἔχομεν :

$$\Delta m_{La} = \frac{A_0 - A}{A} m'_{La}(t_0) \quad \eta \quad \Delta m_{La} = \frac{\Delta A}{A} m'_{La}(t_0) \quad (30)$$

Ἡ ποσότης τοῦ La ἣτις εἰς χρόνον t_0 εἶναι ἐγκλεισμένη εἰς τὴν στερεὰν φάσιν παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$\bar{m}_{La} = [1 - X_{La}^L(t_0)] m_{La}^0 \quad (31)$$

Ἐκτελοῦντες τὰς σχετικὰς πράξεις εὐρίσκομεν :

$$\frac{\Delta m_{La}}{\bar{m}_{La}} = \frac{1}{1 - X_{La}^L(t_0)} \cdot \left[\frac{a'(t_0)}{a(t)} \left(X_{La}^{L'} + X_{La}^{L''} \frac{m_{La}^*}{m_{La}^0} \right) - \left(X_{La}^{L'}(t_0) + \frac{m_{La}^*}{m_{La}^0} \right) \right] \quad (32)$$

Θεωροῦντες ὅτι εἶναι $m_{La}^* < m_{La}^0$ καὶ $X_{La}^{L'} = X_{La}^L$

προκύπτει ἡ κάτωθι προσεγγιστικὴ σχέσις :

$$\frac{\Delta m_{La}}{\bar{m}_{La}} = \frac{X_{La}^L(t_0)}{1 - X_{La}^L(t_0)} \cdot \left[\frac{a'(t_0)}{a(t_0)} \cdot \frac{X_{La}^L}{X_{La}^L(t_0)} - 1 \right] \quad (33)$$

Ἡ σχέσις αὕτη εἶναι ὁμοία τῆς ἐξισώσεως (11) τῆς ἀναφερομένης εἰς τὸ βάριον.

Δι' ὑπολογισμοῦ τῆς τιμῆς $\frac{\Delta m_{La}}{\bar{m}_{La}}$ ἐκ τῆς ὡς ἄνω ἐξισώσεως διὰ δια-

φόρους χρόνους προσθήκης τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου, προκύπτει ὁ πίναξ 41. Ἐκ τοῦ ἀρχικῶς εἰς τὸ ἕζημα $BaSO_4$ ἐγκλεισθέντος La ἐπανέρχεται σημαντικὸν ποσοστὸν εἰς τὸ διάλυμα, ὡς τὴν περίπτωσιν τοῦ Ba .

Ἡ καμπύλη α) τοῦ σχήματος 10 παριστᾷ τὸ σύνολον τοῦ La εἰς τὴν στερεὰν φάσιν, ἥτοι ἐγκλεισθέντος καὶ προσροφηθέντος.

Ἐφ' ὅσον τὸ στάδιον ὠριμάνσεως περατοῦται μετὰ 10 λεπτά (Κεφ. 5.3) ἔπεται ὅτι προσθήκη τοῦ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου μετὰ τὸ στάδιον τοῦτο θ' ἀποδίδῃ μόνον τὴν προσρόφωσιν τοῦ ^{140}La ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ $BaSO_4$. Ἡ καμπύλη β τοῦ σχήματος 10 ἀποδίδει τὴν πορεία τῆς προσροφήσεως ταύτης. Παραβλέποντες τὴν κατὰ τὰ πρῶτα λεπτά τῆς καθιζήσεως μεταβολὴν τῆς ἐπιφανείας δυνάμεθα διὰ συνδυασμοῦ τῆς καμπύλης προσροφήσεως (καμπύλη β) καὶ τῆς καμπύλης α) νὰ ἔχωμεν τὴν ἐγκλεισθεῖσαν ποσότητα

^{140}La εἰς τὸ ἴζημα τοῦ BaSO_4 (καμπύλη C). Ἡ ὥριμανσις τοῦ BaSO_4 ἐμφανίζεται ἐπίσης εἰς τὴν καμπύλην ταύτην. Ἐν μέρος τοῦ ἐξ ἀρχῆς ἐγκλεισθέντος La (περίπου 20%) ἀποχωρίζεται ἐκ τοῦ ἰζήματος κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ σταδίου ὥριμάνσεως. Μετὰ 5 λεπτὰ περίπου ἡ ποσότης τοῦ εἰς τὸ ἴζημα τοῦ BaSO_4 ἐγκλεισθέντος La παραμένει σταθερά.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

°Εξετάζονται αἱ ἐπὶ μέρους διεργασίαι καθιζήσεως τοῦ BaSO_4 ραδιοχημικῶς τῇ βοηθείᾳ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου ^{140}Ba .

Αἱ ραδιοχημικαὶ μετρήσεις συμπληροῦνται διὰ μετρήσεων ἀγωγιμότητος.

°Υπολογίζεται ὁ ὑπερκορεσμός, ἡ ποσότης καὶ ἡ ἐπιφάνεια τῆς στερεᾶς φάσεως συναρτήσῃ τοῦ χρόνου.

Διαπιστοῦται ὅτι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἰζήματος ἀρχικῶς φθάνει ἐν μέγιστον, εἶτα πίπτει ἀποτόμως καὶ μετὰ 10 λεπτὰ παραμένει περίπου σταθερά.

°Ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐπιφανείας ὀφείλεται εἰς τὸ στάδιον τῆς ὠριμάνσεως ἣτις πιθανῶς εἶναι ὠρίμανσις κατὰ Ostwald.

Τὸ κλάσμα τῆς στερεᾶς φάσεως ὅπερ λαμβάνει μέρος εἰς τὸ στάδιον τοῦτο ὑπολογίζεται διὰ διαφόρους χρόνους.

Αἱ μετρήσεις ἀγωγιμότητος ἐπιτρέπουσιν τὴν ἀνάπτυξιν μηχανισμοῦ τῆς διεργασίας τῆς κυρίως αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων.

°Ἡ κινητικὴ τῆς κυρίως αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων, τῆς ὠριμάνσεως καὶ τῆς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς καθορίζονται ἐκ τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν κρυστάλλος/διάλυμα.

°Ἡ ἀκολουθοῦσα βραδεῖα διεργασία (παλαιώσις) ὀφείλεται πιθανῶς εἰς φαινόμενα ἐπανακρυσταλώσεων.

°Υπελογίσθη ἡ εἰδικὴ ἐπιφάνεια τοῦ BaSO_4 διαλυμάτων συγκεντρώσεως 0,01 m.

°Εξετάζεται ἡ συμπεριφορὰ τοῦ ἰσοτόπου ^{140}La κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ BaSO_4 καὶ διαπιστοῦται ὅτι ἡ συγκαθίζησις αὐτοῦ ὀφείλεται εἰς ἐγκλεισμὸν ἐντὸς τοῦ ἰζήματος καὶ εἰς προσρόφησιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας BaSO_4 . °Ἐν μέρος τοῦ ἐγκεκλεισμένου ^{140}La ἀποβάλλεται κατὰ τὸ στάδιον τῆς ὠριμάνσεως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. G. Tammann: *Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig* (1903) σελ. 131.
2. M. Volmer: *Kinetik der Phasenbildung. Steinkopf* (1939).
3. P. Egli & S. Zerfoss: *Disc. Faraday Soc.* **5**, 61, (1949).
4. R. Johnson & J. O'Rourke: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2124 (1954).
5. R. Becker & Döring: *Ann. Physik.* **24**, 719 (1935).
6. V. La Mer & R. Dinagar: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 380 (1955).
7. J. O' Rourke & R. Johnson: *Anal. Chem.* **27**, 1699 (1955).
8. J. Christiansen: *Acta Chem. Scand.* **8**, 909, 1655 (1954).
9. J. Christiansen & A. Nielsen: *Z. Elektrochem.* **56**, 465 (1952).
10. W. Garner: *Chemistry of the Solid state. London - Butterworths Sc. Publ.* (1955) σελ. 159.
11. H. Buckley: *Crystal Growth. J. Willey & Sons* (1951) σελ. 23 - 35.
12. O. Knacke & J. Stranski: *Ergebnisse d. Exact. Naturwiss. Springer - Verlag* (1952). *Bd XXVI* σελ. 396.
13. H. Kruyt: *Colloid Science. Elsevier Publ. Co* (1952) *BdI.* σελ. 64.
14. M. Volmer & A. Weber: *Z. Phys Chem.* **119**, 277 (1926).
15. R. Kaischew & J. Stranski: *Z. Phys. Chem.* **26B**, 317 (1935).
16. W. Dunning: *Disc. Faraday Soc.* **5**, 79 (1934).
17. W. Fischer: *Z. Anorg. Chem.* **145**, 311 (1925).
18. A. Packter: *Z. Phys. Chem* **207**, 210, (1957) *Leipzig*.
19. M. Volmer & W. Schultze: *Z. Phys, Chem.* **A156**, 1 (1935).
20. J. Stranski: *Z. Phys, Chem.* **A136**, 259, (1928).
21. F. Frank: *Disc. Faraday Soc.* **5**, 48, 67 (1949)
22. J. Schlipf: *Z. Kristallog.* **107**, 35 (1956).
23. D. Turnbull: *Acta Metall.* **1**, 684 (1953).
24. D. Turnbull: *Solid State Physics Acad. Press. Inc. N.Y.* (1956) σελ. 254.
25. C. Sloan: *J. Phys. Chem.* **59**, 834 (1955).
26. E. Matijevic & B. Tezak: *Kolloid Z.* **146**, 65 (1956).
27. E. Bogan & H. Mayer: *Anal. Chem.* **28**, 473 (1956).
28. A. Beneditti - Pichler: *Anal. Chem.* **27**, 1505 (1955).
29. P. Von Weimarn: *Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes, Steinkopf Dresden* (1925) *BdI* σελ. 7.
30. L. Imre: *Kolloid Z.* **135**, 161 (1954).
31. M. Salutzky & H. Kirby: *Anal, Chem.* **26**, 1140 (1954).
32. G. Cook & J. Duncan: *Modern Radiochemical Practice. Oxford Press* (1952) σελ. 292.

33. E. Fünfer & H. Neuert : *Sählrohre und Szintillations Zähler*. Verlag Braun Karlsruhe (1954) σελ. 66.
34. D. Taylor : *The Measurement of Radio Isotopes*. Methuen & Co (1951 σελ. 89.
35. E. Merck : *Komplexometrische Bestimmungsmethode mit Titriplex* (1956).
36. H. Freundlich : *Kapillarchemie, Akademische Verlag gesellschaft. Leipzig* (1930) σελ. 573.
37. R. Marc : *Z. Phys. Chem.* **67**, 470 (1909).
38. W. Jost : *Diffusion, Steinkopf* (1957) σελ. 43.
39. S. Ionescu κ. ἄ. A/Conf 15/B/1279 *Second U.N. International Conference of the peaceful uses of Atomic Energy* - Γενεύη (1958).
40. J. Kolthoff : *Proc. Koninkl. Nederland Akad. Wetenschap.* **40,82** (1937). *Chem. Week Blad* **29**, 362 (1932).
41. F. Paneth & W. Vorwerk : *Z. Phys. Chem.* **101**, 445 (1922).
42. W. Van den Heuvel. A/Conf 15/P/1703-2. *Conference internationale sur l'utilisation de l'energie atomique* - Γενεύη (1958).
43. J. Kolthoff und W. Mac Nevin : *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 499 (1936).
44. W. Ostwald : *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*. Leipzig (1897) σελ. 23.

Π Ι Ν Α Κ Ε Σ

ΠΙΝΑΞ 1. 50 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,10 m—Na₂SO₄
Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου πρό της καθιζήσεως.

Χρόνος λήψεως δείγματος εις λεπτά	Διορθωμέ- ναι τιμαί των κατά λεπτόν ά- παριθμή- σεων εις χρόνον t=0	Διορθωμένα τιμαί των κατά λεπτόν άπαρι- θμήσεων μετά την άποκατά- στασιν της ρα- διοχημικής ισορροπίας	*Υπολογισθεί- σαι τιμαί των κατά λεπτόν άπα- ριθμήσεων διά το ¹⁴⁰ Ba εις χρόνον t=0	*Υπολογισθεί- σαι τιμαί των κατά λεπτόν άπα- ριθμήσεων διά το ¹⁴⁰ La εις χρόνον t=0	Κλάσμα τοῦ ¹⁴⁰ Ba εις το διάλυμα (X _L)	Κλάσμα τοῦ ¹⁴⁰ La εις το διάλυμα (X _{La} ^L)
1	2	3	4	5	6	7
0	2740	980	1370	1370	1,000	1,000
1	214	17	24	190	0,017	0,138
3	176	17	24	152	0,017	0,111
6	131	11	15	116	0,011	0,085
13	94	13	18	76	0,013	0,055
21	67	10	14	53	0,010	0,039
34	43	9	12	31	0,009	0,023
41	31	11	15	16	0,011	0,012
50	34	10	14	20	0,010	0,015
56	20	10	14	6	0,010	0,004
68	10	9	12	0	0,009	—
80	12	9	12	0	0,009	—
1440	6	8	11	0	0,008	—
2 1/2 ὥρ.	1	6	8	0	0,006	—

ΠΙΝΑΞ 2. 50 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=1/2 Min.

1/2	1447	641	723	723	1,000	1,000
2	317	47	48	269	0,066	0,372
4	416	42	43	373	0,059	0,515
6	316	30	30	286	0,041	0,395
9	375	39	40	335	0,055	0,463
14	359	35	36	323	0,050	0,446
20	308	31	31	277	0,043	0,383
30	274	31	31	243	0,043	0,336
40	247	40	41	206	0,056	0,284
60	206	34	35	171	0,048	0,236
150	97	21	21	76	0,029	0,105
1160	17	2	2	15	0,003	0,021
2 1/2 ὥρ.	30	11	11	19	0,015	0,026

ΠΙΝΑΞ 3. 50 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=1 Min.

1	2	3	4	5	6	7
1	1218	499	609	609	1,000	1,000
2	316	76	81	235	0,133	0,385
4	263	45	48	215	0,079	0,353
6	285	40	43	242	0,071	0,397
9	244	28	30	214	0,049	0,351
15	199	36	38	161	0,062	0,264
22	172	23	24	148	0,039	0,243
30	152	17	18	134	0,029	0,220
40	113	18	19	94	0,031	0,154
75	76	19	20	56	0,032	0,092
1010	8	1	1	7	0,002	0,011
2 1/2 ώρ.	9	2	2	7	0,002	0,011

ΠΙΝΑΞ 4. 50 ml 0,01 N—Ba(NO₃)₂, 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=2 Min

2	808	353	404	404	1,000	1,000
4	265	113	120	145	0,297	0,359
7	274	82	87	187	0,215	0,463
12	262	54	58	204	0,144	0,504
18	253	52	55	198	0,136	0,490
22	247	51	54	193	0,134	0,477
30	212	46	49	163	0,121	0,403
40	177	40	43	134	0,106	0,331
50	159	39	41	118	0,101	0,292
60	123	37	38	84	0,096	0,208
90	100	32	34	66	0,084	0,163
1150	14	4	4	10	0,010	0,025
2 ώρ.	16	13	14	2	0,035	0,005

ΠΙΝΑΞ 5. 50 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=3 Min.

3	1590	747	795	795	1,000	1,000
7,5	156	75	77	79	0,097	0,099
16	153	54	55	98	0,069	0,234
25	156	46	47	109	0,059	0,137
35	143	54	55	88	0,069	0,111
45	126	46	47	79	0,059	0,099
55	119	42	43	76	0,054	0,095
75	98	39	40	58	0,050	0,073
1140	11	8	8	3	0,010	0,004
2 ώρ.	11	8	8	3	0,010	0,004

ΠΙΝΑΞ 6. 50 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου εις χρόνον t=5 Min.

1	2	3	4	5	6	7
5	11695	4966	5847	5847	1,000	1,000
7	2952	1241	1644	1308	0,281	0,224
9	3534	1000	1325	2209	0,226	0,377
12	3023	703	931	2092	0,159	0,357
15	2627	543	719	1908	0,123	0,326
20	2483	416	551	1932	0,094	0,330
30	1910	248	329	1581	0,060	0,270
40	1531	156	207	1324	0,035	0,226
60	1069	84	111	958	0,018	0,164
90	628	34	45	583	0,007	0,100
1100	89	7	9	80	0,001	0,014
2 ώρ.	168	21	28	140	0,004	0,024

ΠΙΝΑΞ 7. 50 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου εις χρόνον t=10 min.

10	5960	2856	2980	2980	1,000	1,000
11,5	2193	799	908	1285	0,305	0,431
13	2212	604	687	1525	0,230	0,511
15	2150	471	535	1615	0,180	0,541
18	2046	398	452	1594	0,151	0,534
23	1790	291	331	1359	0,111	0,456
30	1427	206	234	1193	0,078	0,400
40	1114	129	147	967	0,049	0,324
60	699	69	78	621	0,026	0,208
90	433	27	31	402	0,010	0,135
1100	177	15	17	160	0,006	0,054
2,5 ώρ.	427	14	16	111	0,005	0,037

ΠΙΝΑΞ 8. 50 ml 0,01 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m - Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου εις χρόνον t=20 Min.

20	2236	1206	1118	1118	1,000	1,000
21	536	354	398	138	0,356	0,123
23	421	255	287	124	0,257	0,110
25	406	229	258	148	0,231	0,132
28	338	176	198	140	0,177	0,125
33	302	140	158	144	0,141	0,129
40	248	101	114	134	0,101	0,120
60	125	43	48	77	0,043	0,069
90	60	23	26	34	0,023	0,030
1300	26	3	3	23	0,092	0,027
2,5 ώρ.	58	4	5	53	0,004	0,047

ΠΙΝΑΞ 9. 50 ml 0,01 m--Ba (NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m--Na₂ SO₄.
Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου εις χρόνον t=60 min.

1	2	3	4	5	6	7
60	5656	4036	2828	2828	1,000	1,000
61	2852	1331	1362	1490	0,481	0,526
62	3519	1566	1602	1917	0,566	0,678
64	3554	1490	1524	2030	0,539	0,718
66	3600	1394	1426	2174	0,504	0,769
69	3316	1196	1223	2093	0,432	0,740
75	2316	772	789	1527	0,279	0,540
85	1662	425	435	1227	0,153	0,433
100	1142	269	275	867	0,097	0,306
120	799	203	208	591	0,073	0,209
150	580	189	193	387	0,068	0,137
1140	282	132	135	147	0,048	0,052
2,5 ώρ.	489	194	198	291	0,070	0,103

ΠΙΝΑΞ 10. 51 ml 0.01 m · Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m · Na₂SO₄.
Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου πρό της καθιζήσεως.
Εύρεθείσα περίσσεια εις Ba⁺⁺ διά τιτλοδοτήσεως : 1,65 · 10⁻⁴ Mol/Litr.

0	2160	1048	1085	1085	1,000	1,000
1	595	84	90	505	0,083	0,465
2	556	78	84	472	0,077	0,435
3	549	71	76	473	0,070	0,436
4	535	63	68	467	0,063	0,430
5	526	60	64	462	0,059	0,426
7	508	64	69	439	0,063	0,405
10	482	64	69	413	0,063	0,381
15	475	68	73	402	0,067	0,370
20	461	63	63	393	0,063	0,362
25	422	66	71	351	0,065	0,323
31	419	53	57	362	0,052	0,334
41	384	60	64	320	0,059	0,295
60	354	63	71	283	0,065	0,261
1080	155	43	48	107	0,044	0,099
2,5 ώρ.	52	27	30	22	0,027	0,020

ΠΙΝΑΞ 11. 51 ml 0,01 m--Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m--Na₂SO₄.
Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου εις χρόνον t=1/2 Min.
Εύρεθείσα περίσσεια εις Ba⁺⁺ διά τιτλοδοτήσεως : 1,35 · 10⁻⁴ Mol/Litr.

0,5	3018	1432	1509	1509	1,000	1,000
1,5	1419	431	460	959	0,305	0,635
2,5	1196	315	336	860	0,223	0,570
4	1118	258	275	843	0,182	0,557
7	993	190	203	790	0,134	0,523
10	1081	218	233	848	0,154	0,562
15	1010	185	197	813	0,130	0,539
20	972	200	214	758	0,142	0,502
30	974	198	211	763	0,140	0,506
40	807	128	137	670	0,091	0,444
60	802	150	160	642	0,106	0,425
2500	323	86	92	231	0,061	0,153
2,5 ώρ.	281	116	124	157	0,082	0,104

ΠΙΝΑΞ 12. 51 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄.

Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=1 Min.

Εύρεθείσα περίσσεια εις Ba⁺⁺ διά τιτλοδοτήσεως: 1,84·10⁻⁴ Mol/Litr.

1	2	3	4	5	6	7
1	2359	1164	1180	1180	1,000	1,000
2	1305	494	527	778	0,447	0,659
3	1121	368	392	729	0,332	0,618
4	1012	304	324	688	0,274	0,583
6	853	229	244	609	0,207	0,516
10	792	190	202	590	0,171	0,500
15	696	146	156	540	0,132	0,458
20	718	134	143	575	0,121	0,487
30	609	123	131	478	0,111	0,405
40	552	103	110	442	0,093	0,374
60	485	88	94	391	0,080	0,381
2800	163	21	22	141	0,018	0,119
2,5 ὄρ.	79	35	37	42	0,031	0,035

ΠΙΝΑΞ 13. 51 ml 0,01 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m - Na₂SO₄.

Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=2 Min.

Εύρεθείσα περίσσεια εις Ba⁺⁺ διά τιτλοδοτήσεως: 1,37·10⁻⁴ Mol./Litr.

2	2173	1030	1087	1087	1,000	1,000
3	1403	528	592	811	0,544	0,746
4	1205	388	435	770	0,400	0,708
5	1160	337	378	782	0,348	0,719
7	1006	236	264	742	0,243	0,683
10	934	182	204	730	0,188	0,671
15	815	159	178	637	0,164	0,586
20	798	135	151	647	0,139	0,595
30	705	115	129	576	0,119	0,530
40	661	102	114	547	0,105	0,503
60	562	90	101	461	0,093	0,424
1240	232	31	35	197	0,032	0,181
2,5 ὄρ.	88	30	34	54	0,031	0,050

ΠΙΝΑΞ 14. 51 ml 0,01 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m - Na₂SO₄.

Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=3 Min.

Εύρεθείσα περίσσεια εις Ba⁺⁺ διά τιτλοδοτήσεως: 1,25·10⁻⁴ Mol/Litr.

3	1525	627	762	762	1,000	1,000
4	1157	444	534	623	0,701	0,817
5	1133	386	465	668	0,610	0,875
6	1049	323	395	654	0,518	0,858
8	982	295	355	627	0,466	0,823
11	808	218	262	546	0,344	0,716
15	795	207	249	546	0,327	0,716
20	764	184	221	543	0,290	0,712
30	621	146	176	445	0,231	0,584
40	579	132	159	420	0,209	0,551
60	534	98	118	416	0,155	0,546
1100	292	35	42	250	0,055	0,328
2,5 ὄρ.	94	25	30	64	0,040	0,084

ΠΙΝΑΞ 15. 51 ml 0,01 m-Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m-Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισotόπου εις χρόνον t=5 Min.
 Εύρεθεισα περίσσεια εις Ba⁺⁺ διά τιτλοδοτήσεως : 1,05·10⁻⁴ Mol/Litr.

1	2	3	4	5	6	7
5	1529	741	765	765	1,000	1,000
6	1254	562	603	651	0,788	0,851
7	1192	481	516	676	0,674	0,883
8	1093	414	444	649	0,580	0,847
10	1012	359	385	627	0,503	0,819
13	909	305	327	582	0,427	0,761
17	821	245	263	558	0,344	0,729
23	731	216	232	499	0,303	0,652
30	717	182	195	522	0,255	0,682
40	602	158	169	433	0,221	0,566
60	563	131	140	423	0,183	0,553
1210	269	35	37	232	0,048	0,303
2,5 ωρ.	67	22	24	43	0,031	0,056

ΠΙΝΑΞ 16. 51 ml m-Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m-Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισotόπου εις χρόνον t=10 Min.
 Εύρεθεισα περίσσεια εις Ba⁺⁺ διά τιτλοδοτήσεως : 1,27·10⁻⁴ Mol/Litr.

10	1442	725	721	721	1,000	1,000
11	1148	562	598	550	0,829	0,763
12	1119	493	524	595	0,727	0,825
13	1126	513	546	580	0,757	0,804
15	1079	445	473	606	0,656	0,840
18	1029	431	458	571	0,635	0,792
23	971	382	406	565	0,563	0,784
30	909	333	354	555	0,491	0,770
40	778	287	305	473	0,423	0,656
50	710	261	278	432	0,385	0,599
60	647	219	233	414	0,323	0,574
1100	347	67	71	276	0,098	0,383
2,5 ωρ.	108	48	91	17	0,126	0,023

ΠΙΝΑΞ 17. 51 ml 0,01 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m - Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισotόπου εις χρόνον t=20 Min.
 Εύρεθεισα περίσσεια εις Ba⁺⁺ διά τιτλοδοτήσεως : 1,27·10⁻⁴ Mol/Litr.

20	1247	556	623	623	1,000	1,000
21	1054	462	521	533	0,836	0,855
22	1097	457	515	582	0,827	0,934
23	1068	434	489	579	0,785	0,929
25	991	407	459	532	0,737	0,854
28	972	406	457	515	0,733	0,827
32	917	378	426	491	0,684	0,788
36	909	367	414	495	0,664	0,794
40	869	343	386	483	0,619	0,775
50	788	282	318	470	0,510	0,754
60	707	255	287	420	0,461	0,674
90	612	223	251	361	0,403	0,579
1030	295	71	80	215	0,128	0,345
2,5 ωρ.	110	41	46	64	0,074	0,103

ΠΙΝΑΞ 18. 5l ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισοτόπου εις χρόνον t=60 Min.
 Εύρεθεισα περισσεια εις Ba++ δια τιτλοδοτήσεως : 1,57·10⁻⁴ Mol/Litr.

1	2	3	4	5	6	7
60	1333	579	666	666	1,000	1,000
61	1090	468	556	534	0,835	0,802
62	1040	423	503	537	0,755	0,806
63	1067	383	455	612	0,683	0,920
65	999	388	461	538	0,692	0,806
68	1005	384	457	548	0,686	0,822
73	885	331	393	492	0,590	0,739
80	809	302	359	450	0,539	0,675
90	771	273	324	447	0,486	0,671
100	710	252	300	410	0,450	0,615
120	611	205	244	367	0,366	0,551
1080	299	59	70	229	0,105	0,344
2,5 δρ.	118	36	43	75	0,064	0,112

ΠΙΝΑΞ 19. 50 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,002 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισοτόπου πρό τής καθιζήσεως

0	2759	938	1379	1379	1,000	1,000
2	1744	568	750	994	0,544	0,721
5	1955	627	828	1127	0,600	0,817
8	2150	693	915	1235	0,663	0,901
13	2221	615	812	1403	0,589	1,000
20	2067	639	843	1224	0,611	0,887
30	2415	755	997	1418	0,723	1,000
40	2260	729	962	1298	0,697	0,941
50	2371	738	974	1397	0,706	1,000
60	2399	703	928	1471	0,673	1,000
1335	1978	674	890	1088	0,645	0,789
2,5 δρ.	2128	826	1090	1038	0,790	0,752

ΠΙΝΑΞ 20. 50 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,002 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισοτόπου εις χρόνον t=1/2 Min.

0,5	1357	606	678	678	1,000	1,000
1	1327	612	658	669	0,970	0,986
2	1381	608	654	727	0,965	1,000
3	1350	601	647	703	0,954	1,000
5	1346	601	647	699	0,954	1,000
8	1322	616	663	659	0,978	0,972
12	1405	642	691	714	1,000	1,000
20	1343	593	638	705	0,941	1,000
30	1310	604	650	660	0,959	0,973
40	1334	606	678	656	1,000	0,967
60	1330	602	648	682	0,955	1,100
1020	1287	631	679	608	1,000	0,987
2,5 δρ.	1006	730	785	221	1,000	0,326

ΠΙΝΑΞ 21. 50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου πρό τής καθιζήσεως

1	2	3	4	5	6	7
0	2637	983	1319	1319	1,000	1,000
1,5	81	11	13	68	0,010	0,051
4	69	14	17	52	0,013	0,039
7	46	9	11	35	0,008	0,026
11	48	10	12	36	0,009	0,027
19	45	9	11	34	0,008	0,025
30	40	9	11	29	0,008	0,022
40	33	8	10	23	0,008	0,017
55	25	5	6	19	0,005	0,014
70	20	7	8	12	0,006	0,009
1030	6	1	1	5	—	0,004
2,5 ώρ.	8	0	—	8	—	0,006

ΠΙΝΑΞ 22. 50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=1/2 Min.

0,5	4436	2211	2218	2218	1,000	1,000
1,5	575	35	37	538	0,017	0,242
3	432	21	22	410	0,010	0,185
5	380	15	16	364	0,007	0,164
8	307	13	14	293	0,006	0,132
12	271	12	13	258	0,006	0,116
20	189	11	12	177	0,005	0,080
30	139	10	11	128	0,005	0,057
40	110	12	13	97	0,006	0,044
60	66	6	6	60	0,002	0,020
1350	15	2	2	13	—	0,006
2 1/4 ώρ.	37	9	10	27	0,004	0,010

ΠΙΝΑΞ 23. 50 ml 0,002m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=1 Min.

1	4441	2048	2220	2220	1,000	1,000
2	985	104	111	874	0,050	0,393
3	856	38	40	816	0,018	0,367
4	760	35	37	723	0,017	0,326
5	653	35	37	615	0,017	0,277
8	543	28	30	513	0,014	0,231
10	512	25	26	486	0,012	0,219
15	429	30	32	397	0,015	0,178
20	378	28	30	348	0,014	0,156
30	274	26	28	246	0,012	0,110
40	219	22	23	196	0,010	0,088
60	138	19	20	118	0,009	0,053

ΠΙΝΑΞ 24. 50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου εις χρόνον t=2 Min.

1	2	3	4	5	6	7
2	3651	1759	1825	1825	1,000	1,000
3	956	176	188	768	0,108	0,421
4	873	103	110	763	0,060	0,418
6	748	69	74	674	0,041	0,369
10	623	57	61	562	0,033	0,308
13	566	48	51	515	0,028	0,282
20	445	40	43	402	0,023	0,220
30	345	32	34	311	0,018	0,170
40	271	28	30	241	0,016	0,132
60	155	26	28	127	0,015	0,069
1175	29	5	5	24	0,003	0,013
2,5 ώρ.	38	8	8	30	0,004	0,016

ΠΙΝΑΞ 25. 50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου εις χρόνον t=3 Min.

3	3049	1450	1524	1524	1,000	1,000
4	724	175	188	536	0,123	0,352
5	635	118	127	508	0,083	0,333
7	498	77	83	415	0,054	0,272
10	378	61	66	312	0,043	0,205
15	296	49	53	243	0,038	0,159
20	251	41	44	207	0,029	0,136
30	174	26	28	146	0,018	0,096
40	133	24	26	107	0,017	0,070
60	71	24	26	45	0,017	0,029
90	50	19	20	30	0,013	0,020
2830	13	11	12	1	0,008	0,000
2,5 ώρ.	38	15	16	22	0,010	0,014

ΠΙΝΑΞ 26. 50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
Προσθήκη ραδιενεργού Ισοτόπου εις χρόνον t=5 Min.

5	1821	970	910	910	1,000	1,000
6	480	111	112	368	0,123	0,404
7	496	95	96	400	0,105	0,439
9	400	61	62	338	0,068	0,371
12	332	51	52	280	0,057	0,307
15	288	48	48	240	0,053	0,264
20	218	36	36	182	0,040	0,200
30	160	26	26	134	0,028	0,147
40	137	23	23	114	0,025	0,125
60	75	18	18	57	0,020	0,063
1125	11	7	7	4	0,008	0,004
2,5 ώρ.	37	10	10	27	0,011	0,024

ΠΙΝΑΚ 27. 50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=10 Min.

1	2	3	4	5	6	7
10	3715	1777	1857	1857	1,000	1,000
11	751	201	215	596	0,116	0,288
12	752	135	144	608	0,077	0,327
15	664	98	105	559	0,056	0,301
17	601	91	97	504	0,052	0,271
20	547	66	70	477	0,038	0,257
25	463	52	55	408	0,030	0,220
30	367	44	47	320	0,025	0,172
40	296	39	42	254	0,023	0,137
60	168	27	29	139	0,016	0,075
300	43	13	14	29	0,007	0,015
2 ὥρ.	61	11	12	49	0,006	0,026

ΠΙΝΑΚ 28. 50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=20 Min.

20	2886	1393	1443	1443	1,000	1,000
21	417	162	173	244	0,120	0,169
22	406	114	121	285	0,084	0,197
24	508	97	103	405	0,071	0,281
26	505	72	77	428	0,053	0,297
28	501	71	76	425	0,052	0,294
30	441	59	63	378	0,044	0,262
35	394	53	56	338	0,039	0,234
40	350	42	45	305	0,031	0,211
60	204	30	32	172	0,022	0,119
1100	35	9	9	26	0,006	0,018
2 ὥρ.	45	10	11	34	0,008	0,023

ΠΙΝΑΚ 29. 50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄
 Προσθήκη ραδιενεργού ισότοπου εις χρόνον t=60 Min.

60	2815	1259	1407	1407	1,000	1,000
61	360	69	74	286	0,052	0,203
63	379	57	61	318	0,043	0,226
65	374	56	60	314	0,042	0,223
68	349	41	44	305	0,031	0,217
72	311	44	47	264	0,033	0,187
80	259	27	29	230	0,021	0,163
90	182	24	26	156	0,018	0,111
100	138	27	29	109	0,021	0,077
120	98	16	17	81	0,012	0,057
1100	22	1	1	21	—	0,015
2,5 ὥρ.	15	0	—	15	—	0,011

ΠΙΝΑΞ 30. Ἀγωγιμότης κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ BaSO₄
50 ml 0,01 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m - Na₂SO₄

Χρόνος εἰς λεπτά	Ἀντίστασις R	Εἰδικὴ ἀγωγιμότης κ''	Διορθωμένη εἰδικὴ ἀγωγιμότης κ'	$\kappa = \kappa' - \kappa_{\text{NaNO}_3}$	$\frac{\kappa}{\kappa_0}$
1	2	3	4	5	6
0	151	1,952 · 10 ⁻⁸	1,951 · 10 ⁻⁸	0,902 · 10 ⁻⁸	1,000
0,25	180	1,637 »	1,636 »	0,587 »	0,650
0,50	210	1,403 »	1,402 »	0,354 »	0,392
0,75	252	1,169 »	1,168 »	0,119 »	0,132
1	270	1,092 »	1,091 »	0,042 »	0,047
1,5	277	1,064 »	1,063 »	0,014 »	0,015
2	277,3	1,063 »	1,062 »	0,013 »	0,014
2,5	278	1,061 »	1,061 »	0,011 »	0,012
3	278,1	1,060 »	1,059 »	0,010 »	0,011
4	278,5	1,059 »	1,058 »	0,009 »	0,010
5	278,7	1,058 »	1,057 »	0,008 »	0,009
8	278,9	1,057 «	1,056 »	0,007 »	0,008
12	279,1	1,056 »	1,055 »	0,006 »	0,007
15	280	1,053 »	1,052 »	0,003 »	0,004

ΠΙΝΑΞ 31. Ἀγωγιμότης κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ BaSO₄
50 ml 0,002 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,002 m - Na₂SO₄

0	668	4,413 · 10 ⁻⁴	4,402 · 10 ⁻⁴	2,130 · 10 ⁻⁴	1,000
0,25	720	4,090 »	4,080 »	1,808 »	0,849
0,50	880	3,350 »	3,340 »	1,070 »	0,502
0,75	980	3,010 «	3,000 »	0,730 »	0,342
1	1050	2,807 »	2,796 »	0,524 »	0,246
1,5	1130	2,608 »	2,597 »	0,325 »	0,153
2	1168	2,520 »	2,510 »	0,240 »	0,113
2,5	1190	2,477 »	2,467 »	0,195 »	0,091
3	1202	2,452 »	2,440 »	0,170 »	0,079
4	1220	2,416 »	2,405 »	0,133 »	0,062
5	1233	2,391 »	2,380 »	0,110 »	0,051
7	1247	2,364 »	2,353 »	0,080 »	0,038
10	1259	2,340 »	2,33 »	0,060 »	0,028
15	1268	2,320 »	2,31 »	0,040 »	0,018
20	1272	2,310 »	2,30 »	0,028 »	0,012

ΠΙΝΑΞ 32. Ἀγωγιμότης κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ BaSO₄
50 ml 0,001 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,001 m—Na₂SO₄

1	2	3	4	5	6
0	1288	2,288 • 10 ⁻⁴	2,277 • 10 ⁻⁴	1,067 • 10 ⁻⁴	1,000
1	1560	1,889 »	1,878 »	0,668 »	0,626
3	1989	1,482 »	1,471 »	0,261 »	0,244
4	2059	1,431 »	1,420 »	0,210 »	0,196
5	2120	1,390 »	1,380 »	0,170 »	0,159
5,5	2130	1,384 »	1,373 »	0,163 »	0,153
6	2156	1,367 »	1,356 »	0,146 »	0,136
7	2180	1,352 »	1,341 »	0,131 »	0,122
7,5	2200	1,340 »	1,330 »	0,120 »	0,112
8,5	2217	1,329 »	1,318 »	0,108 »	0,101
9	2220	1,328 »	1,317 »	0,107 »	0,100
10	2234	1,319 »	1,308 »	0,098 »	0,092
11	2242	1,314 »	1,303 »	0,093 »	0,087
12	2260	1,304 »	1,293 »	0,083 »	0,078
15	2285	1,290 »	1,280 »	0,070 »	0,065
21	2318	1,271 »	1,260 »	0,050 »	0,046
25	2332	1,264 »	1,253 »	0,043 »	0,040
30	2345	1,257 »	1,246 »	0,036 »	0,033
35	2360	1,249 »	1,238 »	0,028 »	0,026

ΠΙΝΑΞ 33. Ἀγωγιμότης κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ BaSO₄
50 ml 0,0005 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,0005 m—Na₂SO₄

1	2	3	4	5	6
0	2523	1,168 • 10 ⁻⁴	1,158 • 10 ⁻⁴	0,529 • 10 ⁻⁴	1,000
1	2600	1,134 »	1,123 »	0,494 »	0,933
1,25	2630	1,120 »	1,110 »	0,481 »	0,909
1,50	2670	1,104 »	1,093 »	0,464 »	0,877
1,75	2710	1,087 »	1,076 »	0,447 »	0,844
2	2770	1,064 »	1,053 »	0,424 »	0,801
2,5	2880	1,023 »	1,012 »	0,383 »	0,724
3	2980	0,989 »	0,978 »	0,349 »	0,659
3,5	3080	0,957 »	0,946 »	0,317 »	0,599
4	3190	0,924 »	0,913 »	0,284 »	0,536
4,5	3270	0,901 »	0,890 »	0,261 »	0,493
5	3350	0,880 »	0,870 »	0,241 »	0,455
5,5	3405	0,865 »	0,854 »	0,225 »	0,425
6	3460	0,852 »	0,841 »	0,212 »	0,400
6,5	3510	0,840 »	0,830 »	0,201 »	0,379
7	3560	0,828 »	0,817 »	0,188 »	0,355
8	3643	0,809 »	0,798 »	0,169 »	0,319
9	3712	0,794 »	0,783 »	0,154 »	0,291
10	3768	0,782 »	0,771 »	0,142 »	0,268
12	3870	0,761 »	0,750 »	0,121 »	0,228
15	3970	0,742 »	0,731 »	0,102 »	0,193
20	4090	0,720 »	0,710 »	0,081 »	0,153
25	4165	0,707 »	0,696 »	0,067 »	0,126
30	4223	0,698 »	0,687 »	0,058 »	0,110
40	4300	0,685 »	0,674 »	0,045 »	0,085
50	4364	0,675 »	0,664 »	0,035 »	0,066
64	4407	0,668 »	0,657 »	0,028 »	0,052

ΠΙΝΑΞ 34. 'Αγωγιμότης κατά την καθίζησιν τοῦ BaSO₄
51 ml 0,01 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄

Χροῖος εἰς λεπτά	Ἀντίστασις R	Εἰδικὴ ἀγωγιμότης κ''	Διορθωμένη εἰδικὴ ἀγωγιμότης κ'	$\kappa = \kappa' - \kappa_{(NaNO_3 + \delta\text{περκ})}$	$\frac{\kappa}{\kappa_0}$
1	2	3	4	5	6
0	147,5	1,998 · 10 ⁻³	1,997 · 10 ⁻³	0,942 · 10 ⁻³	1,000
0,5	230	1,622 »	1,281 »	0,226 »	0,240
1	260	1,112 »	1,111 »	0,056 »	0,060
1,5	270	1,092 »	1,091 »	0,046 »	0,049
2	272	1,084 »	1,083 »	0,029 »	0,031
2,5	273	1,079 »	1,078 »	0,023 »	0,024
3	274	1,076 »	1,075 »	0,020 »	0,021
4	276,3	1,066 »	1,065 »	0,010 »	0,011
4,5	277	1,064 »	1,163 »	0,008 »	0,008
5	277,2	1,063 »	1,062 »	0,007 »	0,007
6	277,7	1,061 »	1,060 »	0,005 »	0,005
7	278	1,060 »	1,059 »	0,004 »	0,004
8	278,2	1,0596 »	1,0585 »	0,0035 »	0,003
9	278,3	1,0593 »	1,0582 »	0,003 »	0,003
10	278,4	1,059 »	1,0579 »	0,0029 »	0,003
12	278,5	1,0585 »	1,0574 »	0,0024 »	0,003
15	278,6	1,058 »	1,057 »	0,002 »	0,002
20	278,8	1,057 »	1,056 »	0,001 »	0,001
30	279	1,0566 »	1,0555 »	0,0005 »	—
40	279,1	1,0562 »	1,0551 »	—	—
50	279,2	1,056 »	1,055 »	—	—
60	279,2	1,056 »	1,055 »	—	—

ΠΙΝΑΞ 35. 'Αγωγιμότης κατά την καθίζησιν τοῦ BaSO₄
50 ml 0,002 m—Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m—Na₂SO₄

0	254,2	1,159 · 10 ⁻⁴	1,158 · 10 ⁻⁴	0,100 · 10 ⁻⁴	1,000
0,75	269	1,095 »	1,094 »	0,036 »	0,360
1	277	1,064 »	1,063 »	0,005 »	0,050
1,25	278	1,0604 »	1,0593 »	0,001 »	0,010
1,50	278,2	1,0596 »	1,0585 »	—	—
2	278,2	1,0596 »	1,0585 »	—	—
2,5	278,3	1,0593 »	1,0582 »	—	—
3	278,3	1,0593 »	1,0582 »	—	—
3,5	278,3	1,0593 »	1,0582 »	—	—
4	278,4	1,059 »	1,058 »	—	—
5	278,3	1,0593 »	1,0582 »	—	—
10	278,3	1,0593 »	1,0582 »	—	—
20	278,3	1,0593 »	1,0582 »	—	—
30	278,2	1,0596 »	1,0582 »	—	—
35	278,3	1,0593 »	1,0582 »	—	—

ΠΙΝΑΞ 36. Ἀγωγιμότης κατὰ τὴν καθίζησιν τοῦ BaSO₄
50 ml 0,01 m - Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,02 m - Na₂SO₄

1	2	3	4	5	6
0	244,2	1,205 · 10 ⁻⁸	1,204 · 10 ⁻⁸	0,114 · 10 ⁻⁸	1,000
0,5	263	1,121 »	1,120 »	0,030 »	0,263
0,75	270	1,092 »	1,091 »	0,001 »	0,009
1	270	1,092 »	1,091 »	0,001 »	0,000
1,5	270,3	1,0906 »	1,0896 »	—	—
2	270,2	1,091 »	1,090 »	—	—
2,5	270,2	1,091 »	1,090 »	—	—
3	270,2	1,091 »	1,090 »	—	—
5	270,1	1,0915 »	1,0905 »	—	—
9	270,1	1,0915 »	1,0905 »	—	—
15	270,1	1,0915 »	1,0905 »	—	—
20	270,0	1,092 »	1,0910 »	0,001 »	0,009
25	270,0	1,092 »	1,0910 »	0,001 »	0,009
30	270,1	1,0915 »	1,0905 »	—	—
35	270,1	1,0915 »	1,0905 »	—	—
50	270,1	1,0915 »	1,0905 »	—	—

ΠΙΝΑΞ 37. Ὁ ὑπερκορεσμός ὡς συν-
άρτησις τοῦ χρόνου.

Χρόνος εἰς λεπτά	$S = \frac{C_A}{C_0} X_L - \frac{C_E}{C_0} - 1$
0	504,0
1	24,4
2	21,3
3	17,8
4	14,3
5	12,2
7	14,3
10	14,3
15	16,3
20	14,3
25	15,3
31	9,0
41	12,2
60	15,3

ΠΙΝΑΞ 38. Ποσότης ζήματος ὡς συν-
άρτησις τοῦ χρόνου

Χρόνος εἰς λεπτά	$\bar{m} = (1 - X_L) C_A V$
0	0,00 · 10 ⁻⁴ Mol
1	4,67 » »
2	4,70 » »
3	4,74 » »
4	4,78 » »
5	4,80 » »
7	4,78 » »
10	4,78 » »
15	4,76 » »
20	4,78 » »
25	4,76 » »
31	4,83 » »
41	4,80 » »
60	4,76 » »

ΠΙΝΑΞ 39. Χρόνος ήμισείας ζωής δια την επιφανειακήν αντίδρασιν εις την μεσο- επιφάνειαν θειϊκού βαρίου / διάλυμα και δια την επανακρυστάλλωσιν του θειϊκού βαρίου.

Χρόνος μεταξύ ενάρξεως και προσθήκης ραδιενεργού εις λεπτά	Χρόνος ήμισείας ζωής δια την επιφανειακήν αντίδρασιν εις λεπτά	Χρόνος ήμισείας ζωής δια την επιφανειακήν αντίδρασιν διορθωμένως ως προς την μεταβολήν της επιφανείας εις λεπτά	Χρόνος ήμισείας ζωής δια την επανακρυστάλλωσιν εις λεπτά
0,5	(1,0)	(3,8)	87
1	1,1	2,8	87
2	1,4	2,9	90
3	2,0	2,8	73
5	2,3	2,8	78
10	2,5	2,6	74
20	2,7	2,7	105
60	(1,5)	(1,5)	80

ΠΙΝΑΞ 40. Κλάσμα ιζήματος όπερ λαμβάνει μέρος κατά την ώρίμανσιν $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)$

Χρόνος μεταξύ ενάρξεως και προσθήκης ραδιενεργού εις λεπτά	$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta A}{I - \Delta A} \cdot \left(\frac{X_L}{I - X_L}\right)$
0,5	(0,50)
1	0,42
2	0,37
3	0,16
5	0,15
10	0,056
20	0,041
60	0,038

ΠΙΝΑΞ 41. Κλάσμα του εις το ίζημα ύπαρχοντος λανθανίου, όπερ λαμβάνει μέρος κατά την ώρίμανσιν. $\left(\frac{\Delta m_{La}}{m_{La}}\right)$

Χρόνος μεταξύ ενάρξεως και προσθήκης ραδιενεργού εις λεπτά	$\frac{\Delta m_{La}}{m_{La}} = \frac{X_{(to)}^{L'}}{I - X_{(to)}^{L'}} \left[\frac{a'(to)}{a'(t)} \cdot \frac{X_t^{L'}}{X_{(to)}^{L'}} - I \right]$
1	0,57
2	0,26
3	0,17
5	0,13
10	0,12
20	0,06
60	0,10

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

1) Εἰσαγωγή	Σελ.	7
2) Πειραματικὸν μέρος	»	13
3) Ἀποτελέσματα μετρήσεων	»	18
4) Μέτρησις ἀγωγιμότητος	»	20
5) Συμπεράσματα	»	22
6) Περίληψις	»	42
7) Βιβλιογραφία	»	43
8) Πίνακες	»	45



Ἐπιμέλεια ἐκδόσεως «ΛΙΦΡΟΣ»

