

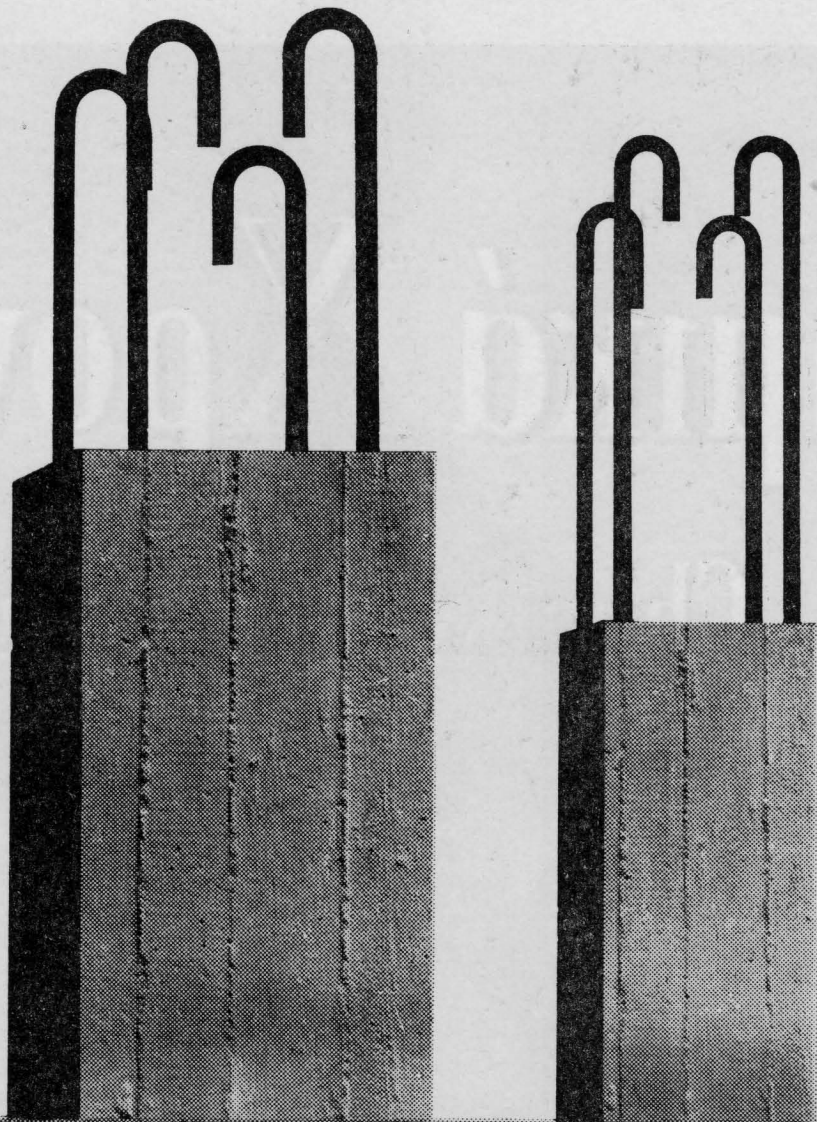
Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Τόμος 32
Volume

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ
SEPTEMBER
1967

Ἄριθμός 9
Number



ΤΣΙΜΕΝΤΑ
ΗΡΑΚΛΗΣ



© 1950

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ

Γραμματεὺς :
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΤΑ

Μέλη :

ΑΥΓΟΥΣΤΙΝΟΣ ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ
ΑΙΝΕΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ
ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΔΑΣΟΠΟΥΛΟΥ - ΝΟΜΠΕΛΗ
ΦΕΜΙΣΤΟΚΛΗΣ ΚΟΥΡΚΟΥΛΑΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ
ΖΩΗ ΞΕΝΑΚΗ - ΒΑΡΛΑ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ
ΙΩΑΝΝΗΣ ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΦΩΤΑΚΗΣ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΧΟΥΛΗΣ

Ἐκ τοῦ Δ. Σ. Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν :

ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΑΡΓΥΡΙΟΥ, Γ. Γραμματεὺς
ΑΓΓΕΛΟΣ ΜΕΛΕΚΟΣ, Ταμίας

★

Τὰ «Χημικά Χρονικά» ἐκδίδονται μηνιαίως ὡς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικόν καὶ εἰδησεογραφικόν ὄργανον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Γραφεῖα : Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147). Τηλ. 621.524.

Χειρόγραφα πρὸς δημοσίευσιν, βιβλία πρὸς κρίσιν καὶ πάσης φύσεως ἀλληλογραφία σχετική μὲ τὰ «Χημικά Χρονικά» ἀποστέλλεται πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως, «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

Κείμενα καὶ κλισιὲ διαφημίσεων ἀποστέλλονται εἰς : «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

Εἰς περίπτωσιν ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεώς των οἱ κ.κ. συνδρομηταὶ παρακαλοῦνται νὰ καθίστουσιν ἐγκαίρως γνωστὴν τὴν νέαν των διευθύνσιν εἰς τὰ γραφεῖα τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.

Τιμὴ τεύχους δρχ. 20. — Συνδρομαὶ ἐτήσιαι : Βιομηχανία, Ὁργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις δρχ. 300, Ἰδιῶται δρχ. 200, Φοιτηταὶ δρχ. 60. Διὰ πᾶσαν τυχόν ἀναδημοσίευσιν τῶν εἰς τὰ «Χημικά Χρονικά» δημοσιευομένων ἐργασιῶν δέον ὅπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς Συντακτικῆς Ἐπιτροπῆς.

Ἡ ἔκδοσις τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐνισχύεται οἰκονομικῶς ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ Ἰδρύματος Ἑρευνῶν.

Published monthly by The Association of Greek Chemists, 27 Kaningos Str., Athens (147), Greece. Subscription \$ 12. Single copies \$ 1. Correspondence regarding any subject should be addressed to Chimika Chronika, 27 Kaningos Str., Athens (147), Greece.

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Σεπτέμβριος 1967

Τόμ. 32 - Ἀρ. 9

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Τὸ δυναμικὸν ἠλεκτροδίου ὡς μέτρον τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἰς κολλοειδῆ μέσα. Ὑπὸ Κ. Ν. Μπόβη	85
Αὐτόματος καταλυτικὸς μικροπροσδιορισμὸς βολφραμίου. Ὑπὸ Θ. Χατζηϊωάννου καὶ Κ. Βαλκανᾶ	89
Περιλήψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου	84

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ

Ἰονανταλλαγὴ καὶ ἐφαρμογαὶ αὐτῆς. Ὑπὸ Α. Γ. Σουλιώτη	163
Ἐπιστημονικὴ καὶ Βιομηχανικὴ Κίνησις	175
Συνέδρια - Σεμινάρια	
Ὑποτροφία	
Βιβλιοθήκη τῆς Ε.Ε.Χ.	176
Ἡ Κίνησις τῶν Κλαδικῶν Συλλόγων	176
Πανελληνίος Σύλλογος Χημικῶν Βιομηχανίας	
Σύνδεσμος Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος	
Ἀνακοίνωσις τοῦ Τ.Ε.Α.Χ.	177
Ἐπιστημονικὰ πένθη	177

Ἐπιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α. Γεωργιάδη — Ἀθήναι.

ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

• Η Σ.Ε. των Χημικών Χρονικών προς διευκόλυν-
σιν των αναγνωστών του περιοδικού, διά την όμοιο-
μορφίαν αὐτοῦ καὶ τὴν μείωσιν τῆς διαδικασίας ἐκτυ-
πώσεώς του παρακαλεῖ ὅπως οἱ συνεργάται αὐτοῦ,
πρὸ τῆς ἀποστολῆς οἰασδήποτε ὕλης πρὸς δημοσίευ-
σιν, συμβουλευόμενοι τὰς λεπτομερεῖς ὁδηγίας τὰς δη-
μοσιευθείσας εἰς τὸ τεύχος Ἰανουαρίου 1962 (27 Β,
σελ. 1-3). Κατωτέρω παρέχονται πρόσθετοί τινες πλη-
ροφορίαι ἐν γενικαῖς γραμμαῖς.

— Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν
ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται.

— Πᾶν εἶδος πρὸς δημοσίευσιν ὕλης, δέον ὅπως
δακτυλογραφῆται εἰς διπλοῦν διάστημα κ.λ.π. (βλ.
λεπτομερεῖς ὁδηγίας) καὶ ἀποστέλλεται εἰς τρία ἀντί-
τυπα πρὸς τὸν Διευθυντὴν τῆς Συντάξεως τῶν Χημι-
κῶν Χρονικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος ἀρ. 27, Ἀθῆναι (147).

— Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικὰ δημοσιεύονται ἔργα
οἷα συντεταγμένα εἰς γλῶσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,
εἰς τὴν ἀπλὴν καθαρεύουσαν, Ἀγγλικήν, Γαλλικὴν ἢ
Γερμανικὴν. Αἱ πρωτότυποι μελέται εἰς ξένην γλῶσσαν
πρέπει νὰ ἀκολουθῶνται ὑπὸ περιλήψεως εἰς ἑλληνικὴν
γλῶσσαν ἐκτάσεως ἑνὸς τετάρτου ἕως ἑνὸς τρίτου τῆς
ἐργασίας.

— Ὡς πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συνι-
στᾶται τὸ Style Manual τῶν American Institute of
Physics καὶ Chemical Abstracts (Chem. Abstracts 1-45,
CCLV, 1951). Πρὸς τοῦτο ἐδημοσιεύθη, εἰς τὸ τεύχος
7-8, 1956, τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, ἀπόσπασμα ἐκ
τῶν Chemical Abstracts τῶν συχνότερον ἀπαντωμένων
ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ περιοδικῶν.

— Ὡς πρὸς τὸ θέμα τοῦ συμβολισμοῦ, ἂν καὶ
τοῦτο παρουσιάσῃ γενικῶς σοβαρὰς δυσχερείας, συ-
νιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τοῦ εἰς τὸ τεύχος 7-8,
1956 τῶν Χημικῶν Χρονικῶν δημοσιευθέντος πίνακος
τῶν μᾶλλον ἐν χρήσει ὄρων.

— Ὡς πρὸς τὸ λίαν δυσχερὲς θέμα τῆς ὁρολογίας
συσταται ἡ χρησιμοποίησις τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας
Σχολὰς ἐν χρήσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀπο-
δοθέντων εισέτι ὄρων, μίᾳ προσυεννόησις μετὰ τῆς
Σ.Ε. θὰ ἦτο ἐξυπηρετικὴ. Εἶναι πάντως ἐντὸς τῶν ἐπι-
διώξεων τῆς Σ.Ε. ἡ ἀντιμετώπισις τοῦ θέματος τούτου.

— Τέλος, ἡ Σ.Ε. ἂν καὶ διατηρῇ τὸ δικαίωμα τῆς
κρίσεως τῶν ὑπὸ δημοσίευσιν ἐργασιῶν, συμφῶνως
πρὸς τὸ καταστατικόν, ἐν τούτοις οὐδεμίαν εὐθύνην
φέρει οὔτε συμερίζεται ἀπαραιτήτως τὰς ἀπόψεις
καὶ τὰς γνώμας τοῦ συγγραφέως.

Τὸ δυναμικὸν ἠλεκτροδίου ὡς μέτρον τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἰς κολλοειδῆ μέσα

ὑπὸ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Π. ΜΠΟΒΗ, Ph. D. (Cantab.)

Κατὰ τὰς μετρήσεις τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ καὶ ἐξ αὐτοῦ τοῦ pH ἐνὸς κολλοειδοῦς μέσου, μέσῳ ἐνὸς συστήματος ἀποτελουμένου ἐξ ἐνὸς ἠλεκτροδίου ἀμφιδρόμου ὡς πρὸς τὸ ἰὸν ὑδρογόνου καὶ ἐνὸς τοιοῦτου μὴ ἐιδικοῦ ἀναφορᾶς παρετηρήθη μείωσις τῆς τιμῆς τοῦ pH μετὰ τῆς συμπυκνώσεως τοῦ κολλοειδοῦς. Μία ποιοτικὴ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου παρέχεται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς θεωρίας τῶν δυναμικῶν ἐκ διαχύσεως.

Εἰσαγωγή

Αἱ μετρήσεις τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ, κατὰ τὴν μελέτην τῶν κολλοειδῶν συστημάτων χρησιμοποιοῦνται καὶ ὡς μέσον προσδιορισμοῦ τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων. Πλέον εὐρεῖα χρήσις τῶν μετρήσεων αὐτῶν ἔχει γίνεαι διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, α_{H^+} , ἀλλὰ καὶ ἄλλων ἰόντων αἱ ἐνεργότητες, ὅπως τῶν Ag^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , Na^+ , Ca^{++} , δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ καταλλήλου συστήματος ἠλεκτροδίων. Ἡ ἐρμηνεία ὅμως τῶν τοιούτων μετρήσεων εἰς τὰ κολλοειδῆ μέσα ἐμφανίζεται πλέον περίπλοκος ἀπὸ αὐτὴν τῶν ἰοντικῶν διαλυμάτων. Εἰδικῶς ἡ χρήσις τῆς γεφύρας δι' ἄλατος, ἀναγκαίως διὰ τὸν κατὰ προσέγγισιν προσδιορισμὸν μεμονωμένων ἰοντικῶν ἐνεργοτήτων, συνεπάγεται περιπλοκάς καὶ εἶναι δυνατὸν νὰ ὀδηγήσῃ εἰς πλήρως ἐσφαλμένα συμπεράσματα.

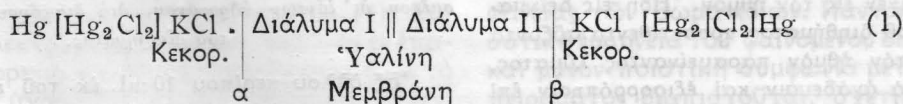
Φαινόμενα τοῦ εἶδους αὐτοῦ ἐμελετήθησαν, ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων, ὑπὸ τῶν Pallmann & Wiegner (1930) κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ pH εἰς αἰωρήματα ἀργίλλου καὶ παρομοίων οὐσιῶν. Οὗτοι διεπίστωσαν ὅτι τὸ ἠλεκτρόδιον τὸ συνδεόμενον μετὰ τῆς γεφύρας δι' ἄλατος ἐμφανίζει μικρότερον δυναμικὸν ὅταν ἡ γέφυρα εὐρίσκεται ἐν ἐπαφῇ μὲ τὸ αἰώρημα παρὰ ὅταν αὕτη εὐρίσκεται ἐν ἐπαφῇ μὲ τὸ ἐν ἰσορροπία ὑγρὸν, διὰ ἠλεκτρανητικὰ κολλοειδῆ. Εἰς τὸ φαινόμενον αὐτὸ ἐδόθη ἡ ὀνομασία «Φαινόμενον Pallmann». Τὸ ἴδιον φαινόμενον παρετήρησε καὶ ὁ De Bruyn

Ἐπιτύχει (1942) ἐπέτυχε μιὰ μεταβολὴ τοῦ δυναμικοῦ, ἀνάλογον πρὸς αὐτὴν τῆς ἐπιδράσεως ἐκ συμπυκνώσεως λύματος καὶ φαινομένου Pallmann, συνδέοντας τὴν γέφυραν δι' ἄλατος διαδοχικῶς μὲ ἓνα σωλῆνα τριχοειδῆ καὶ ἓνα εὐρὺ τοιοῦτον, πληρωθέντας δι' ἐνὸς ἠλεκτρολύτου. Εἰς τὸν τριχοειδῆ σωλῆνα ἓνα μεγάλο μέρος τῆς ἐσωτερικῆς ἐγκαρσίας διατομῆς αὐτοῦ καταλαμβάνεται ἀπὸ τὴν ἠλεκτρικὴν διπλοστοιβάδα, ἡ ὁποία ἐπηρεάζει τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ συνδεομένου μετὰ τῆς γεφύρας. Εἰς τὸν μὴ τριχοειδῆ τοιοῦτον τὸ μέρος τῆς διατομῆς τὸ καταλαμβάνομενον ἀπὸ τὴν ἠλεκτρικὴν διπλοστοιβάδα εἶναι σχετικῶς μικρὸν καὶ τὸ δυναμικὸν τοῦ περι οὗ ὁ λόγος ἠλεκτροδίου δὲν ἐπηρεάζεται.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν τὸ ὡς ἄνω φαινόμενον μελετᾶται ἐπὶ κολλοειδῶν συστημάτων Μπεντουίτου καὶ συγχρόνως μιὰ ποιοτικὴ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου παρατίθεται.

Γενικὰ - Θεωρία

Ἐπιθυμοῦμεν ὅτι ἡ ἀληθὴς τιμὴ τοῦ pH ἐξ ὀρισμοῦ ὡς ἐκ τῆς σχέσεως $pH = -\log C_{H^+} \cdot f_{H^+}$ προϋποθέτει τὴν ἀκριβῆ γνώσιν τῆς μεμονωμένης ἐνεργότητος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, f_{H^+} , ἡ ὁποία μόνον κατὰ προσέγγισιν κατόπιν ὑποθέσεων μὴ θερμοδυναμικῶν καὶ εἰς διαλύματα ἀραιὰ ὅπου ἰσχύει ὁ ὀριακὸς νόμος τῶν Debye-Hückel εἶναι δυνατὴ. Εἰς τὸ χρησιμοποιούμενον σύστημα διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ pH,



(1938 καὶ 1942) κατὰ τὴν μελέτην τοῦ pH εἰς πυκνὰ λύματα AgI φορτισμένα ἠλεκτρανητικῶς καὶ τὸ ὅποιον ἐκάλεσεν «Ἐπίδρασις ἐκ Συμπυκνώσεως Λύματος — Sol Concentration Effect».*

τὰ δυναμικὰ τῶν δύο βοηθητικῶν ἠλεκτροδίων εἶναι ἴσα ἢ ἔχουν ὠρισμένην διαφορὰν δυναμικοῦ, τὰ δὲ δυναμικὰ ἐκ διαχύσεως (Liquid Junction Potentials) εἰς τὰ σημεῖα α καὶ β θεωροῦνται μικρὰ καὶ δροῦν ἀντιθέτως. Τὸ δυναμικὸν συνεπῶς τοῦ συστήματος εἶναι τὸ δυναμικὸν τὸ ἐμφανιζόμενον εἰς τὴν ὑαλίνην μεμβράνην ἐξ αἰτίας τῆς ἐκλεκτικῆς περατότητος αὐτῆς εἰς τὰ ἰόντα ὑδρογόνου μόνον καὶ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰ χημικὰ δυναμικὰ

* Αἱ ἐργασίαι τῶν Pallmann, Wiegner De Bruyn καὶ Loosjes ἀναφέρονται ἐκ δευτέρας χειρὸς: H. R. Kruyt (Ed.) 1952.

αυτών εις τὰ δύο διαλύματα. Τοῦτο δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἕνα στατικὸν δυναμικὸν ἐκ διαχύσεως καὶ παρέχεται ἀπὸ τὴν σχέσιν (Kortüm & Boc-kris, 1951).

$$de_{Diff.} = - (RT/F) \sum_1^i (n_i / z_i) \ln \alpha_i \quad (1)$$

ἐκ τῆς ὁποίας ἐπειδὴ n_i ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς καὶ z_i τὸ σθένος τοῦ ἰόντος ὑδρογόνου εἶναι ἴσα πρὸς τὴν μονάδα, ἔπεται ὅτι:

$$e_{Diff.} = e_G = - (RT/F) \ln (\alpha_{H^+}^{II} / \alpha_{H^+}^I)$$

$$\eta \quad pH_{II} = pH_I + e_G / (2.303 RT/F) \quad (1a)$$

Αἱ πειραματικαὶ συνεπῶς τιμαὶ pH ἀναφέρονται εἰς μίαν συμβατικὴν κλίμακα, εἶναι προσεγγίσεις τῶν ἀληθῶν τιμῶν αὐτοῦ καὶ δὲν ἔχουν ἀυστηρὰν θερμοδυναμικὴν ἔννοιαν. Εἶναι ὅμως ἀπολύτως ἐπαναλήψιμοι καὶ ἱκανοποιοῦν πλήρως ὡς σχετικὸν μέτρον τῆς ὀξύτητας τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων.

Μεγάλαι ὅμως δυσκολίαι ἐμφανίζονται κατὰ τὴν ἑρμηνείαν τῶν δεδομένων τῶν μετρήσεων τοῦ δυναμικοῦ καὶ συνεπῶς τοῦ pH εἰς κολλοειδῆ μέσα. Εἰδικῶς ἡ χρῆσις τῆς γεφύρας δι' ἄλατος συνεπάγεται τοιαύτας περιπλοκάς ὥστε δύναται νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα τελείως ἐσφαλμένα, ὡς ἐκ τῶν ἐπομένων δύναται τις νὰ συμπεράνη.

Πειραματικὸν ὕλικὸν καὶ ἀποτελέσματα

Μπεντονίτης λεπτὸς (Powder), τεχνικῶς καθαρὸς τοῦ οἴκου British Drug House Ltd., ἐχρησιμοποιήθη εἰς αὐτὰ τὰ πειράματα. Εἰς 20g Μπεντονίτου, μετὰ αἰωρηματοποίησιν, * προσετέθησαν 200 ml. 1 N. HCl διὰ τὴν πλήρη μετατροπὴν τῆς ἀργίλλου εἰς τὴν κατάστασιν κορεσμοῦ δι' ὑδρογονοῖόντων. Τὸ σύστημα μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ HCl θρομβωθὲν ἐτέθη ἐπὶ ἡθμοῦ καὶ ὑπέστη διαδοχικὰς πλύσεις δι' ὕδατος μέχρι ἀρνητικῆς ἀντιδράσεως Cl⁻ τοῦ διηθήματος. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ τὸ σύστημα ἐπανῆλθεν εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ λύματος (Sol) καὶ παρελήφθη εἰς 300 ml. H₂O ἐκ τῶν ὁποίων, μετὰ ὁμογενοποίησιν, παρελήφθησαν 80 ml. αὐτοῦ ἅτινα ἀραιωθῆντα δι' ἴσου ὄγκου H₂O ἀφέθησαν ἐπὶ μίαν νύκτα πρὸς ἐξισορρόπησιν. Τὸ νέον τοῦτο λῦμα μετὰ τὴν ἐξισορρόπησιν ὑπεβλήθη εἰς νέαν διήθησιν, διαχωρισθέντος οὕτω κατὰ τὸ δυνατόν τοῦ ἐνδομυκίλλου ὑγροῦ (διήθημα) ἀπὸ τῆς κολλοειδοῦς ἀργίλλου, ἣτις παρέμεινεν εἰς τὸν ἡθμόν. Ἦδη εἰς δείγματα ὄγκου 10 ml. τοῦ διηθήματος προσετίθεντο αὐξοῦντα ποσὰ ἐκ τοῦ εἰς τὸν ἡθμόν παραμείναντος λύματος, εἰς τὰ ὁποῖα, μετὰ ἀνάδευσιν καὶ ἐξισορρόπησιν ἐπὶ 30' ἐμετράτο τὸ pH.

* Ὁ πίναξ (I) δίδει τὸ pH τῶν κολλοειδῶν αὐτῶν συστημάτων ἐν σχέσει πρὸς τὸ ποσοῦν τοῦ ἐντὸς αὐτῶν,

* Διὰ τὴν αἰωρηματοποίησιν (παρασκευὴν πάστας) τοῦ Μπεντονίτου τὸ ἀπαιτούμενον ελάχιστον ὕδωρ εἶναι 10 ml. H₂O/1g Μπεντονίτου, ἐπιτυγχάνεται δὲ αὐτὴ ὑπὸ ἰσχυρὰν μηχανικὴν ἀνατάραξιν. Τὸ pH τοῦ ὡς ἄνω αἰωρήματος μετ' ἀραιώσιν εἰς τὸ διπλάσιον ἦτο 9.1.

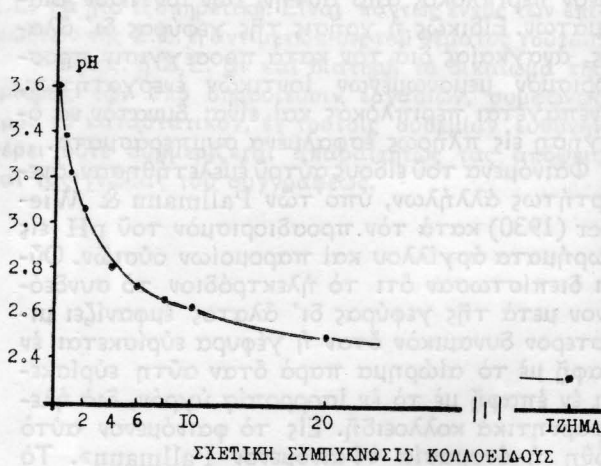
ἐν αἰωρήσει, κολλοειδοῦς. Αἱ τιμαὶ αὐταὶ τοῦ pH παρίστανται γραφικῶς εἰς τὸ Διάγρ. 1.

Π Ι Ν Α Ξ Ι

Τιμαὶ τοῦ pH αἰωρήματος Μπεντονίτου κεκορεσμένου δι' ἰόντων ὑδρογόνου διὰ διαφόρους συμπυκνώσεις τοῦ αἰωρήματος.

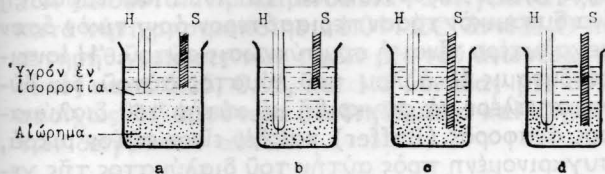
a/a	Σχετικὴ συμπύκνωσις κολλοειδοῦς	pH
1	0.0	3.60
2	0.5	3.38
3	1.0	3.22
4	2.0	3.06
5	4.0	2.80
6	6.0	2.72
7	8.0	2.66
8	10.0	2.63
9	20.0	2.50
10	* Ὑπόλοιπον ἡθμοῦ μὴ ἀραιωθῆν	2.34

(Αἱ τιμαὶ τῆς σχετικῆς συμπυκνώσεως τοῦ κολλοειδοῦς ἀντιστοιχοῦν εἰς ml. λύματος, τοῦ ἐναπομείναντος εἰς τὸν ἡθμόν μετὰ τὴν διήθησιν, προστεθέντων εἰς 10 ml. διηθήματος. Ἐκ τῶν ἤδη ἐκτεθέντων ἐξάγεται ὅτι εἰς ἕκαστον ml. τοῦ λύματος αὐτοῦ περιέχονται 0.064 g ἀργίλλου).



Διάγρ. 1. Τιμαὶ τοῦ pH αἰωρήματος Μπεντονίτου, κεκορεσμένου δι' ἰόντων ὑδρογόνου, διὰ διαφόρους συμπυκνώσεις τοῦ αἰωρήματος.

* Ἐξ ἄλλου περίπου 10 ml. ἐκ τοῦ εἰς τὸν ἡθμόν παραμείναντος λύματος ἐτέθησαν εἰς μικρὸν ποτήριον ζέσεως (Beaker) τῶν 20 ml. Ὑπεράνω τοῦ λύματος προσετέθησαν μετὰ προσοχῆς περὶ τὰ 10 ml. διηθήματος εἰς τρόπον ὥστε, νὰ μὴ ἀνακινηθῆ κατὰ τὸ δυνατόν τὸ σχετικῶς πυκνὸν λῦμα καὶ ἀποφευχθῆ οὕτω ἡ ἀνάμειξις. Εἰς τὸ σύστημα αὐτὸ ἐμετρήθη τὸ pH κατὰ τοὺς τέσσαρας τρόπους ὡς εἰς τὸ Σχ. 1. ἐμφαίνεται. Εἰς αὐτὸ τὸ ἠλεκτρόδιον δι' ὑάλου ἢ τὸ ἠλεκτρόδιον ἀναφορᾶς (Καλομέλανος μέσῳ τῆς γεφύρας δι' ἄλατος) ἐτίθετο διαδοχικῶς εἰς τὸ λῦμα ἢ τὸ ἐν ἰσορ-



Σχ. 1. Τέσσερες διάφοροι τρόποι προσδιορισμού του pH ενός λύματος ή αιώρηματος. Η, είναι το ηλεκτρόδιον ύαλου και S, η γέφυρα δι' άλατος, συνδέουσα το σύστημα με το ηλεκτρόδιον καλομέλανος.

(After H. R. Kruyt, «Colloid Science, Vol. I, Ch. IV., 1952»).

ροπία υγρόν εις τρόπον ώστε να πραγματοποιηθούν οι τέσσερες συνδυασμοί του σχήματος. Αί εύρεθείσαι τιμαί του pH εις τας τέσσερας ως άνω περιπτώσεις εμφάνονται εις τόν πίνακα II.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι Ι

Περίπτωσης :	pH
α. Ἀμφότερα τὰ ηλεκτρόδια ἐν ἐπαφῇ με τὸ ἐν ἰσορροπία υγρῶν (Διήθημα).	3.40
β. Τὸ ηλεκτρόδιον ύαλου ἐν ἐπαφῇ με τὸ λῦμα καὶ τὸ τοῦ καλομέλανος ἐν ἐπαφῇ με τὸ διήθημα	3.40
γ. Τὸ ηλεκτρόδιον ύαλου ἐν ἐπαφῇ με τὸ διήθημα καὶ τὰ τοῦ καλομέλανος ἐν ἐπαφῇ με τὸ λῦμα	2.35
δ. Ἀμφότερα τὰ ηλεκτρόδια ἐν ἐπαφῇ με τὸ λῦμα	2.35

Αί μετρήσεις αὐταί καθὼς καὶ αἱ ἀναφερόμεναι εις τὸν προηγούμενον πίνακα (I) ἐγένοντο διὰ pH-μέτρου Beckman, Zeromatic 9601. Ἐχρησιμοποιήθη τὸ 41252 General Purpose Glass Electrode καὶ τὸ 41239 Fiber Junction Calomel Electrode (KCl κεκορεσμένον). Διὰ τοῦ συστήματος αὐτοῦ τῶν ηλεκτροδίων εἶναι δυνατὰ μετρήσεις pH εις μέσα ὀλικοῦ ὄγκου 5 ml.

Ἐρμηνεία

Ἡ θέσις τοῦ ηλεκτροδίου δι' ύαλου δὲν ἐπηρεάζει τὴν τιμὴν τοῦ μετρομένου δυναμικοῦ καὶ συνεπῶς τοῦ pH τοῦ συστήματος (Πίν. II). Σύστημα δύο ηλεκτροδίων δι' ύαλου, τοῦ ἐνὸς ἐν ἐπαφῇ με τὸ αἰώρημα καὶ τοῦ ἑτέρου ἐν ἐπαφῇ με τὸ ἐν ἰσορροπία υγρόν, ἐμφανίζουν δυναμικὸν μηδέν. Αὐτὸ εἶναι ἀναγκαιῶς ἔτσι διότι ἂν τὰ δύο ηλεκτρόδια δι' ύαλου ἐνεφάνιζον διαφορὰν δυναμικοῦ τότε ἔργον θὰ ἦδύναιο νὰ ληφθῆ ἀπὸ ἐν σύστημα ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπία, γεγονός πού ἀντίκειται εις τὸν δεύτερον θερμοδυναμικὸν νόμον. Ἡ θέσις τῆς γεφύρας δι' άλατος ἐπηρεάζει τὴν τιμὴν τοῦ μετρομένου δυναμικοῦ τοῦ συστήματος καὶ συνεπῶς τοῦ pH αὐτοῦ. Τὸ σύστημα ἐμφανίζει χαμηλότερον δυναμικὸν ὅταν ἡ γέφυρα εὐρίσκεται ἐν ἐπαφῇ με τὸ αἰώρημα (λῦμα) ἢ ὅταν αὕτη εὐ-

ρίσκεται ἐν ἐπαφῇ με τὸ ἐν ἰσορροπία υγρόν, τουλάχιστον ὅταν τὸ αἰώρημα εἶναι φορτισμένον ἀρνητικῶς - δι' αἰωρήματα φορτισμένα θετικῶς τὸ φαινόμενον ἀντιστρέφεται - (Kruyt, 1952). Τὰ συστήματα α καὶ β εἰς τὸ σχῆμα 1 εἶναι ἰσοδύναμα καὶ μετροῦν τὸ pH τοῦ ἐν ἰσορροπία υγροῦ. Τὰ συστήματα γ καὶ δ μετροῦν ἐν δυναμικὸν τὸ ὁποῖον δύναται νὰ ἐρμηνευθῆ ἐναλλάξ ὡς «pH τοῦ αἰωρήματος» ἢ ὡς pH τοῦ ἐν ἰσορροπία υγροῦ ἐπιηρεασθέντος λόγω ἐπιδράσεως ἐκ συμπυκνώσεως λύματος ἢ φαινομένου Pallmann. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν δυναμικῶν τῶν συστημάτων α ἢ β καὶ γ ἢ δ, συνέπεια τῆς ἐπιδράσεως ἐκ συμπυκνώσεως λύματος (Sol Concentration Effect) εἶναι ἡ αὕτη με τὸ δυναμικὸν Donnan, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζεται ἂν δύο ηλεκτρόδια καλομέλανος, μετὰ γεφύρας δι' άλατος, τοποθετηθῶν ἂνα ἐν εἰς τὸ αἰώρημα καὶ τὸ ἐν ἰσορροπία υγρόν ἀντιστοίχως. Πάντως ἡ ἰσορροπία Donnan συνεπάγεται καὶ περιλαμβάνει φαινόμενα περισσότερα ἀπὸ τὸ δυναμικὸν Donnan μόνον, λεπτομερῆ ἐπισκόπησιν τῆς ὁποίας μετὰ ἐφαρμογῶν προτιθέμεθα νὰ δώσωμεν εἰς ἐργασίαν μας ἐπομένην.

Καθ' ὅσον εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ γνωρίζομεν ποσοτικὴ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου δὲν ἔχει διατυπωθῆ καὶ ἐμφανίζεται ἐξαιρετικὰ περίπλοκος δι' ἐν τοιοῦτον σύστημα μετὰ ηλεκτρικὰς διπλοστοιβάδας διαφόρων γεωμετρικῶν σχημάτων καὶ μετὰ ἀλληλοεπίδρασιν αὐτῶν. Ἀπαιτεῖται ἡ γνώσις βασικῶν παραμέτρων τοῦ συστήματος, ἴοντα - ἐπιφάνειαι κολλοειδῶν, ὅπως σθένος καὶ συμπύκνωσις (ἢ ἐνεργότης) τῶν ηλεκτρολυτῶν, δυναμικὸν καὶ πυκνότης φορτίου τῶν ἐπιφανειῶν καθὼς καὶ ἀποστάσεις μεταξὺ αὐτῶν διὰ μίαν ἀπόπειραν ποσοτικῆς θεωρήσεως τοῦ φαινομένου. Ἡ ἀνώμαλος ἐξ ἄλλου γεωμετρία τῶν κολλοειδῶν τεμαχιδίων συνεπαγομένη ἀνομοιόμορφον κατανομήν τῶν ὡς ἄνω παραμέτρων περὶ τὰς ἐπιφάνειας αὐτῶν καθιστᾷ ἔτι περίπλοκον τὴν ποσοτικὴν θεώρησιν τοῦ φαινομένου. Ὁ Overbeek (1953) ἐπεχείρησε μίαν θεωρητικὴν ἐκτίμησιν τοῦ φαινομένου ἐκ τῆς ὁποίας ἐξάγεται ὅτι ὁ κυριώτερος παράγων διὰ τὸ φαινόμενον αὐτὸ εἶναι ἡ μειωμένη εὐκινησία (Mobility) τῶν μὴ κοινῶν ἰόντων ἐξ αἰτίας τῆς ἐπιβραδυντικῆς ἐπιδράσεως πού ὑφίστανται αὐτὰ ἀπὸ τὰς ἀντιθέτως φορτισμένας ἐπιφανείας τῶν σωματιδίων. Πάντως αὐστηρὰ ποσοτικὴ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου δὲν ἔχει ἐπιτευχθῆ καὶ μόνον ποιοτικὴ συμφωνία μεταξὺ θεωρίας καὶ πειράματος διαπιστοῦται, σχετικῶς μετὰ τὴν κατεύθυνσιν τῆς μεταβολῆς τοῦ δυναμικοῦ καὶ συνεπῶς τοῦ pH.

Ποιοτικῶς τὸ φαινόμενον δύναται νὰ κατανοηθῆ διὰ τῶν ἀκολουθῶν :

Ἐπαναλαμβάνομεν ὅτι κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ pH μέσῳ τοῦ συστήματος (I), τουτέστιν τοῦ συστήματος δι' ηλεκτροδίου ύαλου, τὸ μετρούμενον δυναμικὸν εἶναι αὐτὸ ἐκ διαχύσεως, τὸ ἐμφανιζόμενον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς ύαλίνης μεμβράνης συνεπεία τῆς ἐκλεκτικῆς περατότητος

αυτής εις τὰ ιόντα υδρογόνου τῶν διαλυμάτων I καὶ II τοῦ συστήματος. Τὰ δυναμικὰ ἐξ ἄλλου ἐκ διαχύσεως, λόγω συνδέσεως δι' ἄλατος, εἰς τὰ σημεῖα α καὶ β ὑπετέθησαν μικρὰ καὶ ἀντιθέτου σημείου ὥστε τὸ τελικὸν ἀποτέλεσμα αὐτῶν ἐπὶ τοῦ μετρομένου ὀλικοῦ δυναμικοῦ νὰ εἶναι μηδέν. Τὸ μετροῦμενον συνεπῶς δυναμικὸν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1) συναρτᾶται ὄντως μόνον μὲ τὴν ἐνεργότητα τῶν ἰόντων υδρογόνου εἰς τὰ διαλύματα I καὶ II. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τοῦ κολλοειδοῦς συστήματος ἡ γέφυρα δι' ἄλατος τοῦ ηλεκτροδίου ἀναφορᾶς, σημεῖον β, ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ ἐν ἰσορροπία ὑγροῦ ἐμφανίζει δυναμικὸν ἀπηλλαγμένον κατὰ τὸ μᾶλλον τῆς ἐπιδράσεως ηλεκτρικῶν διπλοστοιβάδων. Ἡ ἰοντικὴ δύναμις τοῦ διηθήματος δὲν διαφέρει σημαντικὰ ἀπὸ αὐτὴν τοῦ διαλύματος ἀναφορᾶς (Buffer), τοῦ χρησιμοποιηθέντος πρὸς ρύθμισιν τοῦ συστήματος ηλεκτροδίων, καὶ δύναται νὰ θεωρηθῇ μικρὰ σχετικῶς πρὸς αὐτὴν τοῦ διαλύματος τῆς συνδέσεως δι' ἄλατος (γεφύρας). Ἡ ὑπόθεσις συνεπῶς ὅτι τὸ δυναμικὸν ἐκ διαχύσεως εἰς τὸ σημεῖον β εἶναι ἴσον καὶ ἀντίθετον αὐτοῦ εἰς τὸ σημεῖον α ἰσχύει.

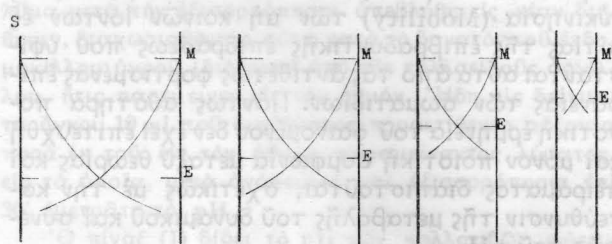
Ὅταν ἀντὶ τοῦ διηθήματος ἡ γέφυρα τεθῇ ἐν ἐπαφῇ μὲ τὸ λῦμα, τὸ δυναμικὸν εἰς τὸ σημεῖον β ἐπηρεάζεται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ηλεκτρικῶν διπλοστοιβάδων, τόσον δὲ περισσότερον ὅσον πυκνότερον εἶναι τὸ λῦμα. Ἡ αὔξησις τῆς συμπυκνώσεως τοῦ λύματος συνεπάγεται μείωσιν τῆς ἀποστάσεως τῶν ἐπιφανειῶν παρὰ τὰς ὁποίας σχηματίζονται αἱ ηλεκτρικαὶ διπλοστοιβάδαι καὶ τοῦτο βαθμιαίαν ἐξαφάνισιν τοῦ διαχύτου τμή-

ἀρνητικῶς πεφορτισμένα, τὸ λῦμα θὰ ἐμφανίζῃ ἓνα δυναμικὸν τόσον περισσότερον ἀρνητικὸν ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ συμπύκνωσις αὐτοῦ. Ἡ ἰοντικὴ δύναμις ἐξ ἄλλου τοῦ λύματος αὐτοῦ δὲν δύναται πλέον νὰ συγκριθῇ μὲ αὐτὴν τοῦ διαλύματος ἀναφορᾶς (Buffer) καὶ δὲν εἶναι πλέον μικρὰ, συγκρινομένη πρὸς αὐτὴν τοῦ διαλύματος τῆς γεφύρας δι' ἄλατος. Ἡ ἐξάρτησις οὕτως τοῦ δυναμικοῦ συνδέσεως εἰς τὸ ηλεκτρόδιον ἀναφορᾶς (σημεῖον β) εἶναι περίπλοκος, ὡς μὴ ἰσχυουσῶν τῶν θεωρηθεισῶν προϋποθέσεων, καὶ συνεπάγεται μὴ ἰσότητά αὐτοῦ μετὰ τοῦ δυναμικοῦ ἐκ διαχύσεως εἰς τὴν σύνδεσιν α τοῦ συστήματος (I). Τὸ ὀλικὸν δυναμικὸν συνεπῶς τοῦ συστήματος δὲν εἶναι ἀπλῆ συνάρτησις τῆς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων υδρογόνου εἰς τὰ δύο διαλύματα ἀλλὰ ἔχει ἐπιρρασθῆ καὶ κατὰ τὴν ἔννοιαν τῆς μεταβολῆς τοῦ ἀθροίσματος τῶν δυναμικῶν ἐκ διαχύσεως εἰς τὰ σημεῖα συνδέσεως δι' ἄλατος. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ηλεκτραρνητικῶν κολλοειδῶν τὸ μετροῦμενον ὀλικὸν δυναμικὸν τοῦ λύματος καὶ συνεπῶς τοῦ pH αὐτοῦ εἶναι μικρότερον καὶ ἐλαττοῦται μὲ τὴν αὔξησιν τῆς συμπυκνώσεως αὐτοῦ, ὡς ὁ πῖναξ I ἐμφαίνει.

Ἐδάφη μὲ pH πρὸς τὴν ὄξεινον περιοχὴν συμπεριφέρθησαν συμφώνως πρὸς τὰ ὡς ἄνω ἐκτεθέντα. Συγκεκριμένως εἰς 10g ἐδάφους προσετέθησαν 25ml. H₂O καὶ μετὰ ἀνάδευσιν ἀφέθησαν πρὸς ἐξισορρόπησιν ἐπὶ μίαν ὥραν. Μετὰ ταύτην καὶ μετὰ διήθησιν ἐμετρήθησαν τὰ pH τοῦ διηθήματος καὶ τοῦ εἰς τὸν ἥμῶν παραμείναντος ἐδάφους (ἰζημα), εὑρέθησαν δὲ ταῦτα ὡς κάτωθι :

Δεῖγμα Ἐδάφους	A	B	Γ	Παρατηρήσεις
pH :				
1. Ἰζήματος	3.25	3.30	5.20	Ἡ ἀργιλλος % διὰ τὰ Α, Β, καὶ Γ ἦτο 31, 30 καὶ 26 ἀντιστοίχως, ἡ δὲ ὕδατοϊκανότης αὐτῶν μεταξὺ 27 - 30 %.
2. Διηθήματος	3.75	3.75	5.95	

ματος αὐτῶν (Σχ. 2). Τὸ δυναμικὸν συνεπῶς τοῦ



Σχ. 2. → αὔξουσα συμπύκνωσις κολλοειδοῦς →
ἢ μείωσις τῆς ἀποστάσεως τῶν ἐπιφανειῶν αὐτῶν.
M, Μεγίστη τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ.
E, Ἐλαχίστη τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ.
S, Ἐπιφάνεια κολλοειδῶν.

λύματος πλησιάζει ὀλοὲν τὸ δυναμικὸν τῶν ἐπιφανειῶν καὶ ἐπειδὴ αἱ ὑπὸ μελέτην ἐπιφάνειαι εἶναι

Ἄφοῦ τὸ ἔδαφος ἐτέλει ἐν ἰσορροπία μετὰ τοῦ διηθήματος, αἱ ἐμφανιζόμεναι διαφοραὶ τιμῶν τοῦ pH μεταξὺ διηθήματος καὶ ἰζήματος δύνανται νὰ ἐρμηνευθοῦν μόνον διὰ τῆς θεωρίας ὡς ἄνωτέρω ἐξετέθη, ἀφοῦ αὐτὸ περιέχει ηλεκτραρνητικὰ κολλοειδῆ κεκορεσμένα κατὰ τὸ πλεῖστον μὲ ἰόντα υδρογόνου λόγω τοῦ χαμηλοῦ αὐτοῦ pH. Διὰ ἔδαφη μὲ pH οὐδέτερον πρὸς τὸ ἀλκαλικὸν αἱ τιμαὶ τοῦ pH τοῦ ἰζήματος καὶ τοῦ διηθήματος δὲν ἐνεφάνθησαν σημαντικὴν διαφοράν, διότι τὰ κολλοειδῆ αὐτῶν εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον κεκορεσμένα διὰ κατιόντων ἄλλων, ἐκτὸς τῶν ἰόντων υδρογόνου, ὡς πρὸς τὰ ὁποῖα τὸ χρησιμοποιουμένον ηλεκτρόδιον δὲν εἶναι ἀμφίδρομον. Τέλος παρατηρήθη ὅτι ἂν εἰς τὴν ἄνω περίπτωσιν, τῶν ἐδαφῶν, ἀντὶ H₂O χρησιμοποιηθῇ 0.1 ἢ 1.0 M KCl, ἡ ὡς ἄνω διαφορὰ τιμῶν τοῦ pH μεταξὺ ἰζήματος καὶ διηθήματος παραμένει καὶ μόνον αἱ ἀπόλυτοι τιμαὶ αὐ-

των μειούνται. Προκειμένου διά τὰ δείγματα Α, Β, Γ κατά τήν χρησιμοποίησιν 1.0 Μ ΚCl αντί H₂O παρετηρήθη μείωσις των τιμών pH του άνωτέρω πίνακος κατά 0.15, 0.15, και 1.0 μονάδας pH αντίστοιχως δι' άμφοτέρα τὰ διηθήματα και ίζήματα των δειγμάτων αυτών.

Συμπέρασμα

Η μετρομένη διαφορά δυναμικού και έξ αυτής τὸ pH ενός διαλύματος, μέσω ενός συστήματος αποτελουμένου έξ ενός ηλεκτροδίου άμφιδρόμου ως πρὸς τὸ ἰόν υδρογόνου και ενός μη ειδικού ηλεκτροδίου άναφορᾶς (π.χ. καλομέλανος) έχει τήν σχετικήν έννοιαν τήν όποίαν έχομεν άναφέρει, θεωρώντας ότι ή ενεργότης του ύδατος (αH₂O) είναι σταθερά και ότι τὰ δυναμικά εκ διαχύσεως εις τὰς συνδέσεις δι' άλατος είναι μικρά, ίσα και δρουν αντίθέτως. Η ούτω προσδιοριζόμενη τιμή του pH ενός διαλύματος ίκανοποιεί ως σχετικόν μέτρον όξύτητος έφ' όσον ή ιοντική δύναμις του διαλύματος αυτού (άγνώστου) δέν διαφέρει σημαντικά από αυτήν του ληφθέντος ως διάλυμα άναφορᾶς (Standard ή Buffer), διά τήν ρύθμισιν του συστήματος των χρησιμοποιουμένων ηλεκτροδίων και είναι αυτή σχετικῶς μικρά συγκρινομένη πρὸς τήν ιοντικήν δύναμιν του διαλύματος τῆς συνδέσεως δι' άλατος. Έφ' όσον ή ιοντική δύναμις του άγνώστου διαλύματος είναι διάφορος αυτής του πρὸς ρύθμισιν ληφθέντος διαλύματος ή συμβολή των δυναμικῶν εκ διαχύσεως, εις έκάτεραν των περιπτώσεων, επί τῆς μετρομένης όλικῆς διαφορᾶς δυναμικού είναι διάφορος. Η ενεργότης του ύδατος είναι επίσης διάφορος και ή μετρομένη συνεπῶς διαφορά δυναμικού και άρα τὸ pH τοιούτων διαλυμάτων χάνει και αυτήν τήν σχετικήν έννοιαν άφοῦ ή σύγκρισις γίνεται επί δύο διαφορετικῶν βάσεων. Αύτῆ είναι ή περίπτωσις άργίλλου κεκορεσμένης δι' ιόντων υδρογόνου κατά τήν

μέτρησιν του pH αυτής εις λύματα. Τὸ ἴδιον άκριβῶς ισχύει προκειμένου περι των pNa ή pCa εις άργίλλους κεκορεσμένας με ἰόντα Na ή Ca χρησιμοποιούντες σύστημα ήλεκτροδίων άποτελουμένου από έν ήλεκτρόδιον άμφιδρομον ως πρὸς τὸ ειδικόν ἰόν (Na ή Ca) αντίστοιχως και τὸ ήλεκτρόδιον καλομέλανος ως ήλεκτρόδιον άναφορᾶς.

S U M M A R Y

The variation of pH values in suspension of a hydrogen clay (H⁺-Bentonite) is studied by means of the glass Electrode — Callomel electrode system. The pH decreased with increasing concentration of the suspension and a fall from pH 3.60, for the equilibrium liquid, to 2.34, for the suspension, was observed. This proved to be due to the callomel electrode affected by the charged surface of the colloids. A qualitative explanation is proposed, on the basis of the theory of diffusion potentials.

A similar decrease for soils with pH's in the acid region was observed.

Διεύθυνσις Ίδρύματος έκτελέσεως Έργασίας: Έργαστήριον Γεωργικής Χημείας, Άνωτάτη Γεωπονική Σχολή Άθηνων.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Bull, H. B.: «Physical Biochemistry». John Wiley and Sons, Inc., New York (1951).
2. Gold, V.: «pH Measurements». Pitman, London (1961).
3. Kortüm, C., & Bockris, J. O'M.: «Textbook of Electrochemistry», Vol. I., Elsevier (1951).
4. Kruyt, H. R.: (Ed.), «Colloid Science», Vol. I., Ch. IV. Elsevier (1952).
5. Ρουσοπούλου, Ν. Χ.: Μαθήματα Γεωργικής Χημείας, Μέρος I, Γενικόν, Άθήναι (1956).

Αυτόματος καταλυτικός μικροπροσδιορισμός βολφραμίου

Ύπο ΘΕΜ. ΧΑΤΖΗΓΩΑΝΝΟΥ και ΚΩΝ. ΒΑΛΚΑΝΑ

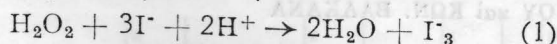
Περιγράφεται αυτόματος κινητική φασματοφωτομετρική μέθοδος διά τόν μικροπροσδιορισμόν του βολφραμίου. Έφαρμόζεται ή αντίδρασις ύπεροξειδίου του υδρογόνου - Ιόντων Ιωδίου, επί τῆς όποίας τὸ βολφράμιον δρᾶ καταλυτικῶς. Ο χρόνος, ό άπαιτούμενος διά τόν σχηματισμόν μικρᾶς καθωρισμένης ποσότητος Ιόντων τριϊωδίου, ως αύτῆ δίδεται από προκαθορισμένη μεταβολήν εις τὸ δυναμικόν κυκλώματος περιλαμβάνοντος φωτοκύτταρον θείουχου καδμίου, μετρεῖται αυτόμάτως και συσχετίζεται άπ' εῦθείας πρὸς τήν συγκέντρωσιν του βολφραμίου. Έμελετήθη ή επίδρασις τῆς συγκεντρώσεως των αντιδραστηρίων επί τῆς ταχύτητος αντιδράσεως και καθωρίσθησαν αἱ μέγιστα επιτρεπόμενα ποσότητες παρεμποδιζόντων Ιόντων. Η άκρίβεια των αναλύσεων διά διαλύματα περιέχοντα 0,5 - 3γ βολφραμίου ήτο 1 - 2%, ή δέ σχετική τυπική άπόκλισις ήτο 1,1%.

Αἱ περισσότεραι κινητικαί μέθοδοι προσδιορισμοῦ του βολφραμίου βασίζονται επί τῆς κατα-

λυτικῆς δράσεως αυτού επί διαφόρων όξειδοαναγωγικῶν αντιδράσεων. Ούτω, ή άναγωγή του

πρασίνου του μαλαχίτου ($C_{23}H_{25}N_2Cl$) ή του κυανού της Βικτωρίας $V(C_{33}H_{32}N_3Cl)$ υπό ιόντων τρισθενούς τιτανίου επιταχύνεται υπό των βολφραμικών ιόντων, εκ του απαιτούμενου δε χρόνου πρὸς πλήρη αποχρωματισμόν του διαλύματος (1,2) ἢ διὰ καθωρισμένην μεταβολὴν διαπερατότητος του διαλύματος (3) εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος του βολφραμίου. Ὅμοίως, ἢ διὰ του ὑπεροξειδίου του ὑδρογόνου ὀξειδωσις τῶν θειοθεικῶν ιόντων (4), τῶν ιόντων ἰωδίου (5) ὡς καὶ του διθειοξαμιδίου (6) επιταχύνεται υπό των βολφραμικῶν ιόντων, ὁ δὲ προσδιορισμὸς του βολφραμίου γίνεται ὡς ἄκολούθως: Ἡ ἀπορροφήσις του φωτὸς μετρεῖται εἰς αὐστηρῶς καθωρισμένα χρονικὰ διαστήματα, ὑπολογίζεται ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ἐκ τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης ἢ ὁποία προκύπτει δι' ἀναγραφῆς τῆς τιμῆς τῆς ἀπορροφήσεως του φωτὸς συναρτήσῃ του χρόνου, ἢ δὲ συγκέντρωσις του βολφραμίου εὐρίσκεται ἀπὸ καμπύλην ἀναφορᾶς ἢ ὁποία λαμβάνεται δι' ἀναγραφῆς τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης ταχύτητος συναρτήσῃ τῆς συγκέντρωσεως του βολφραμίου. Ἡ μέθοδος αὕτη δίδει ἀποτελέσματα μειωμένης ἀκριβείας, διότι ἡ τιμὴ τῆς ἀπορροφήσεως του φωτὸς μεταβάλλεται συνεχῶς κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν μετρήσεων. Οἱ Kolthoff καὶ Parry (7) προσδιώρισαν τὸ βολφραμίου διὰ πολαρογραφικῆς κινητικῆς μεθόδου, ἐπὶ τῇ βάσει του ὕψους του καταλυτικοῦ κύματος τὸ ὁποῖον ἐμφανίζεται κατὰ τὴν ἀναγωγὴν του ὑπεροξειδίου του ὑδρογόνου εἰς τὸ σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον ὑδραργύρου παρουσίᾳ βολφραμικῶν ιόντων.

Αἱ πλεῖστοι τῶν ἀνωτέρω φασματοφωτομετρικῶν μεθόδων εἶναι βραδεῖαι καὶ μικρᾶς ἀκριβείας, ἢ δὲ πολαρογραφικὴ μέθοδος δὲν εἶναι ἀρκούντως εὐαίσθητος. Κατωτέρω περιγράφεται αὐτόματος κινητικὴ φασματοφωτομετρικὴ μέθοδος διὰ τῆς ὁποίας ἐπιτυγχάνεται ταχὺς καὶ ἀκριβῆς μικροπροσδιορισμὸς του βολφραμίου. Εἰς τὴν μέθοδον αὕτην, χρησιμοποιεῖται τὸ χημικὸν σύστημα τῆς ἐξισώσεως 1 καὶ τὸ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς γλυκόζης (8), του ὑδραργύρου (9), καὶ του μολυβδαινίου (10) χρησιμοποιηθέν σύστημα αὐτομάτου μετρήσεως τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, μερικῶς τροποποιηθέν.



Ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως 1 παρακολουθεῖται φασματοφωτομετρικῶς καὶ μετρεῖται αὐτομάτως ὁ χρόνος ὁ απαιτούμενος διὰ τὸν σχηματισμὸν μικρᾶς καθωρισμένης ποσότητος ιόντων τριϊωδίου καὶ συνεπῶς διὰ τὴν αὐξησιν τῆς ἀπορροφήσεως του φωτὸς καθ' ὄρισμένον ποσόν, ὡς αὕτη δίδεται ἀπὸ προκαθορισμένην μεταβολὴν εἰς τὸ δυναμικὸν κυκλώματος περιλαμβάνοντος φωτοκύτταρον θειούχου καδμίου. Ἐκ του χρόνου τούτου ὑπολογίζεται κατόπιν ἡ συγκέντρωσις του βολφραμίου.

Ἡ ἀντίδρασις ἐπιτελεῖται εἰς σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἢ δὲ συγκέντρωσις τῶν ιόντων ἰωδίου,

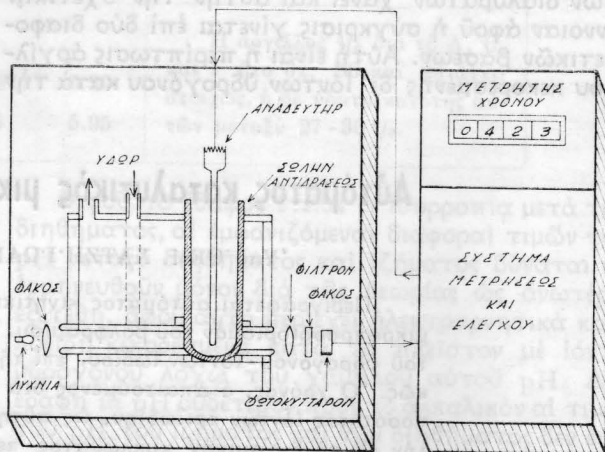
του ὀξέος καὶ του ὑπεροξειδίου του ὑδρογόνου εἶναι ἡ αὕτη εἰς ὅλα τὰ δείγματα. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ὑπάρχει γραμμικὴ σχέσις μεταξύ ταχύτητος ἀντιδράσεως καὶ συγκέντρωσεως του βολφραμίου. Ἴνα ἡ μέτρησις του χρόνου ἄρχεται πάντοτε εἰς τὴν αὐτὴν συγκέντρωσιν ὑπεροξειδίου του ὑδρογόνου καὶ ιόντων ἰωδίου, δέον ὅπως ἀπομακρύνονται πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς μετρήσεως αἱ τυχόν ὑπάρχουσαι ὀξειδωτικαὶ ἢ ἀναγωγικαὶ οὐσία, ἢ χρησιμοποιεῖται ἡ μέθοδος προσθήκης γνωστῶν ποσοτήτων (standard addition method). Διὰ του τρόπου τούτου ἡ σύστασις ὄλων τῶν χρησιμοποιουμένων εἰς ἐκάστην ἀνάλυσιν διαλυμάτων βολφραμίου εἶναι ἡ αὕτη ὡς πρὸς ὅλα τὰ συστατικά, πλὴν του βολφραμίου.

Ταχύτης, εὐαισθησία καὶ ἀκρίβεια εἶναι τὰ κύρια πλεονεκτήματα τῆς αὐτομάτου μεθόδου. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ὁ προσδιορισμὸς βολφραμίου εἰς ποσότητας ἀπὸ 0,5 ἕως 3 γ ἐγένετο με ἀκρίβειαν 1 ἕως 2%, ὁ δὲ μετρούμενος χρόνος ἐκυμαίνεται ἀπὸ 20 ἕως 100 δευτερολέπτων περίπου.

Πειραματικὸν μέρος

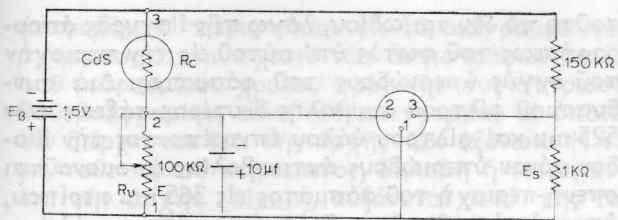
Συσκευαὶ καὶ ὄργανα

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή (Σχ. 1) συνίστατο ἐκ του φασματοφωτομετρικοῦ τμήματος τῆς συσκευῆς αὐτομάτου ὀγκομετρήσεως Sargent (E. H. Sargent and Co., Chicago, Ill.) μερικῶς τροποποιηθείσης καὶ ἐξ ἑνὸς συστήματος αὐτομάτου μετρήσεως χρόνου, περιλαμβάνοντος ποτενσιόμετρον ἀκριβείας, ἠλεκτρονόμου καὶ ἠλεκτρικὸν χρονόμετρον (Sargent Model Q concentration comparator καὶ Model Q - RR automatic reaction rate adapter). Ἐγένοντο αἱ ἀκόλουθοι τροποποιήσεις εἰς τὸ φασματοφωτομετρικὸν τμήμα: 1) Ἀντικατεστάθη ἡ ἀντίστασις τῶν 6200 Ω του κυκλώματος



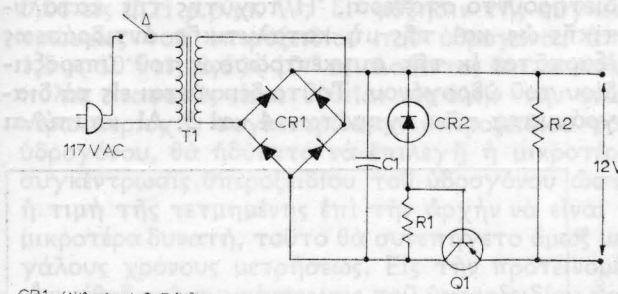
Σχ. 1. Διαγραμματικὴ παράστασις τῆς χρησιμοποιηθείσης συσκευῆς.

του φωτοκυττάρου ὑπὸ του εἰς τὸ διάγραμμα του σχήματος 2 παρεχομένου κυκλώματος γεφύρας. 2) Μετοπίσθη τὸ ὑπόβαθρον του ἀναδευτήρος, ὡστε νὰ εὐρίσκεται οὗτος ἐντὸς του σωλήνος ἀντιδράσεως καὶ 3) ἀντικατεστάθη ὁ λαμπτήρ GE 64 (6 v) του φασματο-



Σχ. 2. Κύκλωμα γεφύρας του φωτοκυττάρου.

φωτομέτρου υπό του λαμπτήρος GE 68 (12 v), τροφοδοτούμενου υπό πηγής σταθεροποιημένης ισχύος 12 volt - 1 ampere (σχ. 3).



- CR1 (4) Ανρθάται G-E 1N91
- CR2 Δίοδος Zener 1N524A, 12V, 1Watt
- Q1 Ήμιαγωγός (transistor) ισχύος 2N277
- T1 Μετασχηματιστής Stancor P-6469, 117/24VAC
- R1 Αντίσταση 220Ω, 5Watt
- R2 Αντίσταση 150Ω, 1Watt
- C1 Ήλεκτρολυτικός πυκνωτής 1000 MFD, 50 Volt
- Δ Διακόπτης

Σχ. 3. Πηγή τροφοδοτήσεως σταθεροποιημένης ισχύος, 12 volt - 1 ampere.

Το φασματοφωτόμετρο περιλαμβάνει σταθερά πηγή φωτός, θερμοστατούμενον σωλήνα αντίδρασης έξ ειδικής ύαλου (Vycor), ή όποία επιτρέπει την διόδον ακτινοβολιών μήκους κύματος μεγαλύτερου των 330 mμ, φίλτρα συμβολής προς άπομόνων σενών περιοχών του φάσματος, φωτοκύτταρον θείουχου καδμίου και άνσδευτήρα. Άκτινοβολία σταθεράς έντάσεως, προερχομένη έκ λαμπτήρος βολφραμίου, διέρχεται διά του έξεταζομένου διαλύματος και του φίλτρου, προσπίπτουσα τελικώς επί του φωτοκυττάρου. Χρησιμοποιείται φωτοκύτταρον θείουχου καδμίου λόγω της σταθερότητος αυτού και της μεγάλης ευαισθησίας εις άκτινοβολίας της υπεριώδους και της όρατης περιοχής του φάσματος.

Εις τό διάγραμμα του σχήματος 2 παρέχεται σχηματικώς τό κύκλωμα της γεφύρας, περιλαμβάνον φωτοκύτταρον, μεταβλητήν αντίστασιν, ξηράν στήλην και σταθεράς αντίστασις. Τό μεταξύ των σημείων 1 και 2 δυναμικόν (δυναμικόν έξόδου E) συγκρίνεται προς τό μεταξύ των σημείων 1 και 3 σταθερόν δυναμικόν Es τή βοηθεία ποτενσιομέτρου παρεντιθεμένου μεταξύ των σημείων 2 και 3. Ή τιμή της διαφοράς E - Es ρυθμίζεται κατά βούλησιν διά της μεταβλητής αντίστασεως Rv. Έκ του διαγράμματος του σχήματος 2 προκύπτει ή σχέση:

$$I_c = \frac{E_\beta}{R_c + R_v} \quad (2)$$

όπου Eβ = δυναμικόν της ξηράς στήλης,
Rc = αντίστασις του φωτοκυττάρου,
Rv = μεταβλητή αντίστασις,
Ic = έντασις του ρεύματος του διερχομένου διά του φωτοκυττάρου.

Έάν Rv << Rc (εις την παρούσαν έργασίαν αι τιμαί των χρησιμοποιηθεισών αντίστασεων ήσαν τοιαυται, ώστε να ισχύη πάντοτε ή σχέσις Rv < 0,01 Rc), τό δυναμικόν έξόδου δίδεται υπό της σχέσεως:

$$E = I_c R_v \approx \frac{E_\beta}{R_c} R_v \quad (3)$$

Έκ της σχέσεως 3 έμφαίνεται ότι τό δυναμικόν έξόδου είναι άντιστρόφως άνάλογον της αντίστασεως του φωτοκυττάρου. Έπειδή ή αντίστασις του φωτοκυττάρου μεταβάλλεται άντιστρόφως προς την έντασιν του έπ' αυτόυ προσπίπτοντος φωτός τό δυναμικόν έξόδου θα είναι άνάλογον της έντάσεως του έπί του φωτοκυττάρου προσπίπτοντος φωτός. Διά μικράν μεταβολήν άπορροφήσεως του έξεταζομένου διαλύματος, ή μεταβολή του δυναμικού έξόδου είναι άνάλογος της μεταβολής άπορροφήσεως. Ή άκριβής σχέσις μεταξύ μεταβολής άπορροφήσεως και μεταβολής δυναμικού έξόδου, ΔE, έξαρτάται έκ των τιμών του Eβ, των αντίστασεων του κυκλώματος της γεφύρας και έκ της φύσεως του φωτοκυττάρου.

Ή αυτόματος μέτρησις του χρόνου, του άπαιτουμένου διά καθωρισμένην μεταβολή εις τό δυναμικόν έξόδου και κατά συνέπειαν διά καθωρισμένην μεταβολήν της άπορροφήσεως του φωτός, έπιτελείται ως άκολουθως: "Όταν τό δυναμικόν έξόδου λάβη μίαν προκαθορισμένην τιμήν E1, κλείει τό κύκλωμα του ήλεκτρικού χρονομέτρου και άρχεται ή μέτρησις του χρόνου. "Ό μετρητής χρόνου έξακολουθεϊ να λειτουργή έως ότου τό δυναμικόν έξόδου λάβη μίαν άλλην προκαθορισμένην τιμήν E2, όποτε τό κύκλωμα του ήλεκτρικού χρονομέτρου διακόπτεται (εις την παρούσαν έργασίαν E2 - E1 = 1 mv). "Ό ούτω μετρηθείς χρόνος t είναι συνάρτησις της ταχύτητος αντίδρασεως και κατά συνέπειαν της συγκεντρώσεως του βολφραμίου.

Έπειδή κατά την έναρξιν της αντίδρασεως είναι δυνατόν να μη ύπάρχη γραμμική σχέση μεταξύ της ταχύτητος αντίδρασεως και της συγκεντρώσεως του βολφραμίου λόγω άτελου άναμίξεως των αντιδραστηρίων, ή άρχική τιμή της διαφοράς E - Es ρυθμίζεται διά του ρυθμιστου του μηδενός και της μεταβλητής αντίστασεως, ώστε ή μέτρησις του χρόνου να άρχίση όλίγα δευτερόλεπτα μετά την έναρξιν της αντίδρασεως.

Άντιδραστήρια

"Άπαντα τά διαλύματα παρεσκευάσθησαν έκ χημικώς καθαρωτάτων ούσιων (reagent grade) διά χρησιμοποίησεως άπιονισμένου ύδατος, ύποστάντος και άπόσταξιν προς περαιτέρω καθαρισμόν.

Πρότυπα διαλύματα βολφραμίου. 0,1794g Na2WO4·2H2O διαλύονται εις έν λίτρον ύδατος. Έκ του διαλύματος τούτου, περιέχοντος 100 p.p.m. W (p.p.m. = mg/ml), παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα περιέχοντα 0,2, 0,6 και 1,0 p.p.m. W - χρησιμοποιούμενα διά την κατασκευήν της καμπύλης άναφοράς - διά καταλλήλου άραιώσεως.

Θεικόν όξύ, 0,05 M.

Ίωδιούχον κάλιον, 0,035 M.

Υπεροξειδίου ύδρογόνου, 0,018 M.

Τά διαλύματα βολφραμίου, τά δείγματα και τά αντίδραστήρια θερμοστατούνται κατά την χρησιμοποίησίν των εις $30 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Μέθοδος έργασίας

Προετοιμασία του όργανου. Τό φασματοφωτομετρικόν τμήμα τής συσκευής τίθεται εις λειτουργίαν τουλάχιστον μίαν ώραν πρό τής έναρξεως τών μετρήσεων, πρός σταθεροποίησιν τής έντάσεως τής φωτεινής πηγής. Τοποθετούνται τά φίλτρα 525 mμ και Corning No. 5860 πρό του φωτοκυττάρου και ό διακόπτης πολικότητας εις τήν θέσιν 1. Τό σύστημα έλέγχου (concentration comparator) τίθεται εις λειτουργίαν και ό διακόπτης έπιλογής αύτου τοποθετείται εις τήν θέσιν PNP $\pm 0,01$ volt.

Μέτρησις. Ό ρυθμιστής του μηδενός (comparator zero adjust) τίθεται εις τήν ανάγνωσιν 5,20. Εις τόν σωλήνα αντίδρασεως μεταφέρονται ταχέως διά σιφωνίου 3,00 ml δείγματος ή προτύπου διαλύματος, 0,25 ml θεικού όξέος (διά σύριγγος τών 0,25 ml) και 0,100 ml ιωδιούχου καλίου διά μικροσύριγγος Hamilton τών 0,100 ml. Τίθεται ό διακόπτης έπιλογής εις τήν θέσιν 1 πρός έναρξιν τής αναδεύσεως και διά τής μεταβλητής αντίστασεως φέρεται ή βελόνη του μετρητου εις τό μέσον τής κλίμακος. Έν λεπτόν μετά τήν έναρξιν τής αναδεύσεως τίθεται ό ρυθμιστής μηδενός εις τήν ανάγνωσιν 4,50, προστίθεται 0,100 ml υπεροξειδίου του ύδρογόνου και πιέζεται άμέσως τό κομβίον αυτόματου λειτουργίας του όργανου.

Η άνάλυσις περατούται αυτόμάτως έντός βραχέος χρονικού διαστήματος. Λαμβάνεται ή ανάγνωσις του χρονομέτρου και ή αντίστροφος τιμή αύτης χρησιμοποιείται διά τούς ύπολογισμούς. Ό σωλήν αντίδρασεως κενούται τή βοηθεία άντλίας κενού και έκπλύνεται δι' ύδατος. Ό άνωτέρω τρόπος έργασίας επαναλαμβάνεται δι' έκάστην άνάλυσιν.

Η συγκέντρωσις του χρησιμοποιουμένου διά τήν μέτρησιν διαλύματος, έκπεφρασμένη εις p.p.m. W, λαμβάνεται έκ καμπύλης άναφοράς, ή όποία κατασκευάζεται δι' άναγραφής τών αντίστροφων τιμών του μετρουμένου χρόνου, συναρτήσει τής συγκεντρώσεως τών προτύπων διαλυμάτων.

Άποτελέσματα — Παρατηρήσεις

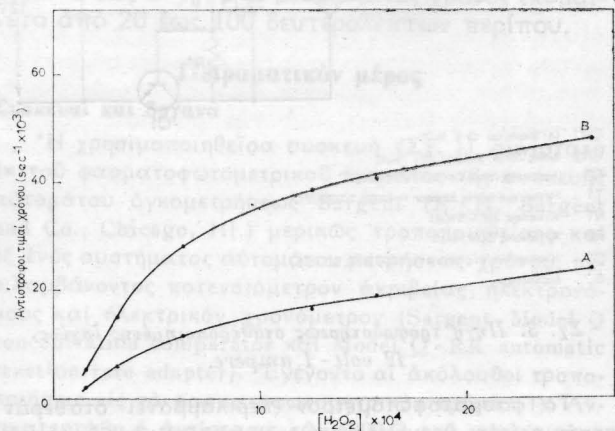
Γενικαί παρατηρήσεις άφορώσαι εις τήν μόλυσιν τών αντίδραστηρίων, τόν έλεγchon τής θερμοκρασίας, τόν χρόνον άπό τής έναρξεως τής αντίδρασεως μέχρι τής έναρξεως μετρήσεως του χρόνου (προχρόνος t') καθώς και εις τήν κατασκευήν τών καμπύλων άναφοράς είναι παρόμοια με τās διά τόν προσδιορισμόν του ιωδίου (11).

Κατωτέρω αίτιολογείται ή έκλογή διαφόρων συνθηκών τής μεθόδου και δίδονται τά κατά τήν άνάλυσιν ύδατικών διαλυμάτων βολφραμίου ληφθέντα άποτελέσματα.

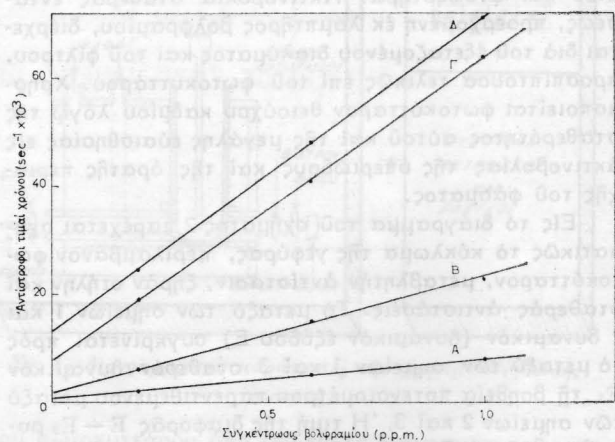
Έκλογή μήκους κύματος. Διά τήν άνίχνευσιν του ιωδίου και τήν μέτρησιν τής ταχύτητος τής αντίδρασεως χρησιμοποιείται ώς δείκτης αυτό

τούτο τό ίον τριϊωδίου, λόγω τής ισχυράς άπορροφήσεως του φωτός ύπ' αύτου εις τήν περιοχήν του έγγύς υπεριώδους του φάσματος. Διά συνδυασμού φίλτρου συμβολής δευτέρας τάξεως τών 525 mμ και φίλτρου ύάλου έπιτρέποντος τήν δίδον μόνον υπεριώδους άκτινοβολίας άπομονούται στενή περιοχή του φάσματος εις 365 mμ περίπου, όπου ή ευαισθησία του όργανου είναι μεγάλη.

Έκλογή συγκεντρώσεως τών αντίδραστηρίων. Διά τήν μελέτην τής επίδρασεως τής συγκεντρώσεως τών διαφόρων αντίδραστηρίων έπί τής ταχύτητος τής αντίδρασεως, ή συγκέντρωσις ενός έξ αύτων μετεβάλετο, ένώ αί συγκεντρώσεις τών άλλων διετηρούντο σταθεραί. Η ταχύτης τής καταλυτικής ώς και τής μη καταλυτικής αντίδρασεως έξαρτάται έκ τής συγκεντρώσεως του υπεροξειδίου του ύδρογόνου. Τούτο δεικνύεται εις τά διαγράμματα τών σχημάτων 4 και 5. Αί καμπύλαι



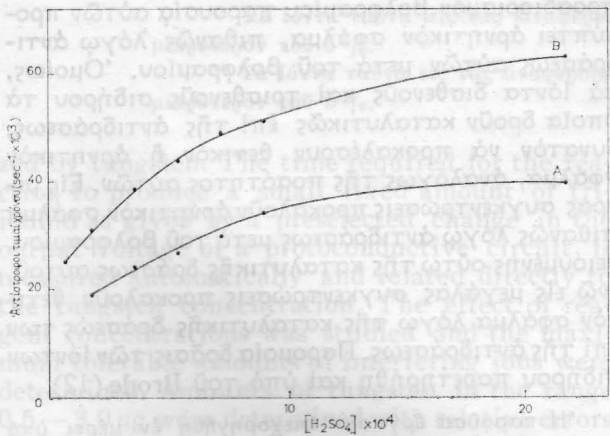
Σχ. 4. Επίδρασις τής συγκεντρώσεως του υπεροξειδίου του ύδρογόνου επί τής ταχύτητος αντίδρασεως. Αί συγκεντρώσεις τών άλλων αντίδραστηρίων είναι αί άναγραφόμεναι εις τήν μέθοδον έργασίας. Α, 0,2 p.p.m. W. Β, 0,6 p.p.m. W.



Σχ. 5. Καμπύλαι άναφοράς με διαφόρους συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του ύδρογόνου Α, $1,5 \times 10^{-4}$ M. Β, 3×10^{-4} M. Γ, $1,5 \times 10^{-3}$ M. Δ, $2,6 \times 10^{-3}$ M. Τετιμημένη επί τήν άοχήν: 0,06, 0,08, 0,13 και 0,21 p.p.m. W διά τās καμπύλας Α, Β, Γ, και Δ αντίστοιχως.

αναφορᾶς, αἱ παριστῶσαι εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 5 τὴν σχέσιν τῶν ἀντιστρόφων τιμῶν τοῦ μετρούμενου χρόνου πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ βολφραμίου, εἶναι εὐθεῖαι γραμμαὶ αἱ ὁποῖαι δὲν διέρχονται διὰ τῆς ἀρχῆς τῶν ἀξόνων. Ἡ τιμὴ τοῦ τυφλοῦ πειράματος, δηλαδὴ ἡ τετμημένη ἐπὶ τὴν ἀρχὴν (blank), αὐξάνεται μετὰ τῆς ταχύτητος τῆς μὴ καταλυτικῆς ἀντιδράσεως καὶ μετὰ τῆς ποσότητος τῶν οὐσιῶν αἱ ὁποῖαι δροῦν καταλυτικῶς ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου - ἰόντων ἰωδίου, ἡ ὁποία ἐνυπάρχει εἰς τὰ χρησιμοποιούμενα ἀντιδραστήρια. Οὕτω ἡ τετμημένη ἐπὶ τὴν ἀρχὴν αὐξάνεται ἀπὸ 0,06 εἰς 0,21 p.p.m. W, δι' αὐξήσιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἀπὸ $1,5 \times 10^{-4}$ εἰς $2,6 \times 10^{-3}$ M. Δοθέντος ὅτι αἱ καμπύλαι ἀναφορᾶς εἶναι εὐθεῖαι εἰς ὅλην τὴν ἀνωτέρω περιοχὴν συγκεντρώσεως ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, θὰ ἠδύνατο νὰ ἐπιλεγῆ ἡ μικροτέρα συγκέντρωσις ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ὥστε ἡ τιμὴ τῆς τετμημένης ἐπὶ τὴν ἀρχὴν νὰ εἶναι ἡ μικροτέρα δυνατὴ, τοῦτο θὰ συνεπήγετο ὁμως μεγάλους χρόνους μετρήσεως. Εἰς τὴν προτεινομένην μέθοδον ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἔχει μίαν ἐνδιάμεσον τιμὴν, $5,1 \times 10^{-4}$ M, οὕτως ὥστε ἡ τετμημένη ἐπὶ τὴν ἀρχὴν νὰ εἶναι σχετικῶς μικρὰ (περίπου 0,09 p.p.m. W), ὃ δὲ μετρούμενος χρόνος νὰ μὴ ὑπερβαίνῃ τὰ δύο λεπτά.

Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 6 δεικνύεται

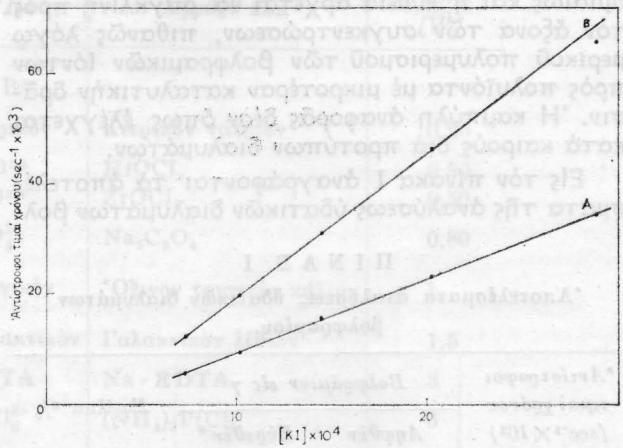


Σχ. 6. Ἐπίδρασις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως. A, 0,2 p.p.m. W. B, 0,6 p.p.m. W

ἡ ἐπίδρασις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως. Δὲν ὑπῆρχε διαφορὰ εἰς τοὺς μετρούμενους χρόνους, ὅταν ἐκρησιμοποιήθη ὑδροχλωρικὸν ὀξύ ἀντὶ τοῦ θειικοῦ ὀξέος.

Ἐπάρχει γραμμικὴ σχέσις μεταξύ συγκεντρώσεως ἰόντων ἰωδίου καὶ ταχύτητος ἀντιδράσεως ὡς δεικνύεται εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 7. Ὅμοίως, ὑπάρχει γραμμικὴ σχέσις μεταξύ ἀντιστρόφων τιμῶν χρόνου καὶ συγκεντρώσεως βολφραμίου δι' ὅλας τὰς εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχή-

ματος 7 ἀναφερομένης συγκεντρώσεως ἰωδίου. Δι' αὐξήσεως τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ἰωδίου ἐπέρχεται καὶ αὐξήσις τῆς ταχύτητος τῆς μὴ κα-

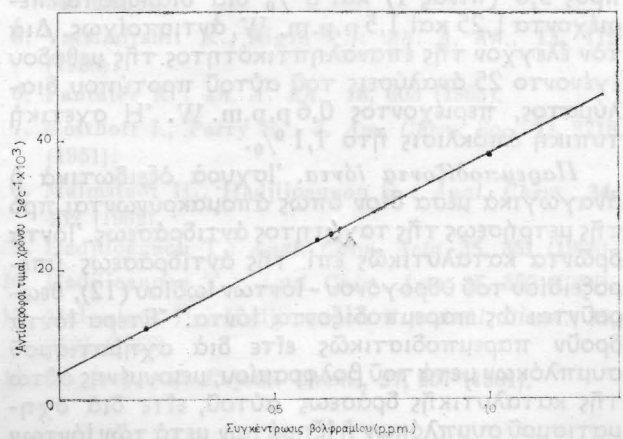


Σχ. 7. Ἐπίδρασις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἰόντος ἰωδίου ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως. A, 0,2 p.p.m. W. B, 0,5 p.p.m. W.

ταλυτικῆς ἀντιδράσεως. Οὕτω ἡ τετμημένη ἐπὶ τὴν ἀρχὴν ἠϋξήθη ἀπὸ 0,04 εἰς 0,14 p.p.m. W ὅταν ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ἰωδίου ἠϋξήθη ἀπὸ $7,2 \times 10^{-4}$ M εἰς $2,9 \times 10^{-3}$ M. Εἰς τὴν προτεινομένην μέθοδον χρησιμοποιεῖται συγκέντρωσις $1,0 \times 10^{-3}$ M KI, ὥστε ἡ τετμημένη ἐπὶ τὴν ἀρχὴν νὰ εἶναι σχετικῶς μικρὰ καὶ οἱ μετρούμενοι χρόνοι νὰ μὴ εἶναι πολὺ μεγάλοι.

Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας. Αἱ εἰς τοὺς 27° καὶ 33° C ληφθεῖσαι καμπύλαι ἀναφορᾶς εἶναι παρόμοιαι μὲ τὰς ληφθείσας εἰς τοὺς 30° C. Ἡ τετμημένη ἐπὶ τὴν ἀρχὴν αὐξάνει μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Ὁ θερμοκὸς συντελεστὴς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως εἶναι περίπου 3% εἰς τοὺς $30 \pm 3^\circ$ C.

Ποσοτικὰ ἀποτελέσματα. Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 8 δίδεται ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς διὰ τὴν περιοχὴν συγκεντρώσεως ἀπὸ 0,1 ἕως 1 p.p.m. W.



Σχ. 8. Καμπύλη ἀναφορᾶς διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βολφραμίου. $[H_2O_2]=5,1 \times 10^{-4}$ M. $[KI]=1,0 \times 10^{-3}$ M. $[H_2SO_4]=3,6 \times 10^{-3}$ M. 30° C.

Υπό τὰς ἐπιλεγείσας συνθήκας, ἡ ἀντίδρασις εἶναι ψευδοπρώτης τάξεως ὡς πρὸς τὸ βολφραμίον μέχρι συγκεντρώσεως 1 p.p.m. Διὰ μεγαλύτερας συγκεντρώσεις ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως κατέρχεται βαθμιαίως καὶ ἡ εὐθεῖα ἄρχεται νὰ συγκλίνει πρὸς τὸν ἄξονα τῶν συγκεντρώσεων, πιθανῶς λόγω μερικοῦ πολυμερισμοῦ τῶν βολφραμικῶν ἰόντων πρὸς πολυῖοντα μὲ μικροτέραν καταλυτικὴν δρᾶσιν. Ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς δέον ὅπως ἐλέγχεται κατὰ καιροὺς διὰ προτύπων διαλυμάτων.

Εἰς τὸν πίνακα I ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως ὑδατικῶν διαλυμάτων βολφραμίου.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

Ἀποτελέσματα ἀναλύσεως ὑδατικῶν διαλυμάτων βολφραμίου.

Ἀντιστροφικαὶ χρονοὶ (sec ⁻¹ × 10 ³)	Βολφραμίον εἰς γ		Σφάλμα %
	Ληφθὲν	Ἐδρεθὲν *	
10,9	0,60	0,61	+1,7
21,1	1,50	1,50	—
29,3	2,25	2,22	-1,3
35,0	2,70	2,72	+0,7
44,1	3,75	3,54	-5,6

* Ἐκ τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς, μέσος ὄρος δύο προσδιορισμῶν.

φραμίου. Ἡ ἀκρίβεια τῆς ἀναλύσεως διὰ διαλύματα περιέχοντα 0,5 - 3 γ βολφραμίον εἰς ὀλίγον ὄγκον 3,45 ml ἦτο περίπου 1 ἕως 2 %. Πρὸς ἐπίτευξιν μεγαλύτερας ἀκριβείας δέον ὅπως ἡ συγκέντρωσις τῶν δειγμάτων φέρεται εἰς τὴν περιοχὴν 0,2 - 1,0 p.p.m. W. διὰ καταλλήλου ἀραιώσεως ἢ συμπυκνώσεως. Ἐὰν ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς χρησιμοποιηθῇ εἰς τὴν περιοχὴν πέραν τοῦ 1,0 p.p.m. W παρατηροῦνται ἀρνητικὰ σφάλματα λόγω τῆς μειωμένης καταλυτικῆς δράσεως τοῦ βολφραμίου. Οὕτω παρετηρήθησαν ἀρνητικὰ σφάλματα ἴσα πρὸς 5,6 (πίναξ I) καὶ 8 % διὰ διαλύματα περιέχοντα 1,25 καὶ 1,5 p.p.m. W, ἀντιστοίχως. Διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς ἐπαναληπτικότητος τῆς μεθόδου ἐγένοντο 25 ἀναλύσεις τοῦ αὐτοῦ προτύπου διαλύματος, περιέχοντος 0,6 p.p.m. W. Ἡ σχετικὴ τυπικὴ ἀπόκλισις ἦτο 1,1 %.

Παρεμποδίζοντα ἰόντα. Ἰσχυρὰ ὀξειδωτικὰ ἢ ἀναγωγικὰ μέσα δέον ὅπως ἀπομακρύνονται πρὸ τῆς μετρήσεως τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως. Ἴοντα δρῶντα καταλυτικῶς ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου - ἰόντων ἰωδίου (12), θεωροῦνται ὡς παρεμποδίζοντα ἰόντα. Ἐτέρα ἰόντα δροῦν παρεμποδιστικῶς εἴτε διὰ σχηματισμοῦ συμπλόκων μετὰ τοῦ βολφραμίου, μειωμένης οὕτω τῆς καταλυτικῆς δράσεως αὐτοῦ, εἴτε διὰ σχηματισμοῦ συμπλόκων ἢ ἰζημάτων μετὰ τῶν ἰόντων ἰωδίου, ἐλαττωμένης οὕτω τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ἰωδίου εἰς τὸ τελικὸν μίγμα.

Διὰ τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως διαφόρων

ἰόντων τὰ ὁποῖα θὰ ἠδύναντο νὰ παρεμποδίσουν τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βολφραμίου, ἡ μέθοδος μετρήσεως ἐτροποποιήθη ὡς ἀκολούθως: Μετὰ τὴν προσθήκην προτύπου διαλύματος βολφραμίου (0,6 p.p.m. W), προσετέθη εἰς τὸν σωλῆνα ἀντιδράσεως 0,25 ml ὕδατος ἢ διαλύματος τοῦ ὑπὸ μελέτην ἰόντος. Ἰσχυρῶς ἀλκαλικά διαλύματα ἐξουδετερώθησαν διὰ θειικοῦ ὀξέος, πρὸ τῆς μελέτης τῆς ἐπιδράσεως αὐτῶν ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως. Τὰ κάτωθι ἰόντα δὲν ἔχουν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ἀκόμη καὶ ὅταν ἡ συγκέντρωσις των εἶναι μεγαλύτερα τῆς τοῦ βολφραμίου κατὰ χιλιάδας φορές: βρωμίου, καλίου, νατρίου, χλωρίου, δισθενοῦς μαγγανίου, δισθενοῦς κοβαλτίου, μαγνησίου, ψευδαργύρου, στροντίου καὶ νικελίου. Ἡ ἐπίδρασις διαφόρων παρεμποδίζοντων ἰόντων δεικνύεται εἰς τὸν πίνακα II, ὅπου ἀναγράφονται αἱ μέγιστα ἐπιτρεπόμενα ποσότητες παρεμποδίζοντων ἰόντων διὰ σφάλμα ἀναλύσεως ἴσον πρὸς $\pm 5\%$. Κατὰ τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἰόντων βαρίου καὶ στροντίου ἐχρησιμοποιήθη ὑδροχλωρικὸν ὀξύ ἀντὶ τοῦ θειικοῦ ὀξέος. Τὸ μέγαλον ἀρνητικὸν σφάλμα τὸ προκαλούμενον ἀπὸ τὴν παρουσίαν μικρῶν ποσοτήτων δινατρίου ἄλατος τοῦ αἰθυλενοδιαμινοτετραοξικοῦ ὀξέος (EDTA) ἀποκλείει τὴν χρησιμοποίησιν αὐτοῦ διὰ τὴν δέσμευσιν παρεμποδίζοντων ἰόντων.

Καίτοι τὰ ἰόντα χαφνίου καὶ ζιρκονίου δροῦν καταλυτικῶς ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως (3), κατὰ τὸν προσδιορισμὸν βολφραμίου παρουσίᾳ αὐτῶν προκύπτει ἀρνητικὸν σφάλμα, πιθανῶς λόγω ἀντιδράσεως αὐτῶν μετὰ τοῦ βολφραμίου. Ὁμοίως, τὰ ἰόντα δισθενοῦς καὶ τρισθενοῦς σιδήρου τὰ ὁποῖα δροῦν καταλυτικῶς ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως, δυνατὸν νὰ προκαλέσουν θετικὸν ἢ ἀρνητικὸν σφάλμα, ἀναλόγως τῆς ποσότητος αὐτῶν. Εἰς μικρὰς συγκεντρώσεις προκαλοῦν ἀρνητικὸν σφάλμα πιθανῶς λόγω ἀντιδράσεως μετὰ τοῦ βολφραμίου, μειωμένης οὕτω τῆς καταλυτικῆς δράσεως αὐτοῦ, ἐνῶ εἰς μεγάλας συγκεντρώσεις προκαλοῦν θετικὸν σφάλμα λόγω τῆς καταλυτικῆς δράσεως των ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως. Παρομοίᾳ δρᾶσις τῶν ἰόντων σιδήρου παρετηρήθη καὶ ὑπὸ τοῦ Brode (12).

Ἡ παροῦσα ἐργασία ἐπεχορηγήθη ἐν μέρει ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ Ἰδρύματος Ἐρευνῶν καὶ τοῦ NATO. (Research grant No 225).

(Ἐκ τοῦ Ἔργ. Ἀναλυτικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν).

SUMMARY

Automatic catalytic microdetermination of tungsten.

By T. P. HADJIOANNOU and C. G. VALKANA

An automatic spectrophotometric reaction rate method is described for the microdetermination of tungsten; the method is based on the hydrogen peroxide - iodide reaction which is cataly-

Π Ι Ν Α Κ Η Ι Ι

*Επίδρασις διαφόρων ιόντων επί του προσδιορισμοῦ τοῦ βολφραμίου
 $[Na_2WO_4] = 3,26 \times 10^{-6} M$ (0,6 p.p.m. W).

*Ιόν	Ληφθὲν ἄλας	$\frac{[*Ιόν]}{[W]}$	*Ιόν	Ληφθὲν ἄλας	$\frac{[*Ιόν]}{[W]}$
A*			B**		
Mo ₇ O ₂₄ ⁻⁶	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0,002	Κιτρικόν	Κιτρικόν νάτριον	0,20
Ce ⁴⁺	Ce(SO ₄) ₂	0,15	HfO ²⁺	HfOCl ₂	0,30
O _s (VIII)	O _s O ₄	0,20	ZrO ²⁺	ZrOCl ₂	0,50
Cr ₂ O ₇ ²⁻	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,24	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ₂ C ₂ O ₄	0,80
VO ₃ ⁻	NH ₄ VO ₃	1,50	Τρυγικόν	*Οξινον τρυγικόν κάλιον	1
SeO ₃ ²⁻	H ₂ SeO ₃	80	Γαλακτικόν	Γαλακτικόν λίθιον	1,5
Pr ³⁺	Pr(NO ₃) ₃	150	EDTA	Na - EDTA	3
UO ²⁺	UO ₂ (NO ₃) ₂	250	PtCl ₆ ²⁻	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	3
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	1000	Hg ²⁺	HgBr ₂	10
Ba ²⁺	BaCl ₂	1600	Ag ⁺	AgNO ₃	20
			F ⁻	NaF	40
			Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	50
			IrCl ₆ ³⁻	(NH ₄) ₃ IrCl ₆	130
			H ₅ AsO ₄ ²⁻	Na ₂ HAsO ₄	500
			H ₂ PO ₄ ⁻	KH ₂ PO ₄	500

* Τὰ ιόντα ταῦτα εἰς τὰς ἀναφερομένας ἀναλογίας προεκάλεσαν θετικὸν σφάλμα μικρότερον τοῦ 5 %.

** Τὰ ιόντα ταῦτα εἰς τὰς ἀναφερομένας ἀναλογίας προεκάλεσαν ἀρνητικὸν σφάλμα μικρότερον τοῦ 5 %.

zed by tungsten. The time required for the reaction to produce a small fixed amount of triiodide as given by a preselected change in the output voltage of a protoconductive circuit, is measured automatically and related directly to the tungsten concentration. The effect of reagent concentrations was studied and the maximum tolerable amounts of interfering ions were determined. Amounts of tungsten in the range 0.5 — 3.0 μg were determined with relative errors of 1 — 2 % and measurement times of only 20 — 100 sec. The coefficient of variation was 1.1 %.

(From the Laboratory of Analytical Chemistry, University of Athens)

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Shiokawa T.: *Science Reports Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A., 2, 770 (1950); C. A., 46, 2956 (1952).*

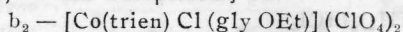
2. Goto H., Ikeda S.: *Science Reports Research Inst Tohoku Univ., 5, 37 (1953).*
 3. Yatsimirskii K.: «*Kinetic Methods of Analysis*», Pergamon Press, London (1966).
 4. Yatsimirskii K., Narishkina E.: *Zh. A. Kh., 3, 346 (1958).*
 5. Yatsimirshii K., Rigin V.: *Zh. A. Kh., 13, 112 (1958).*
 6. Pantaler R.: *Zh. A. Kh., 18, 603 (1963).*
 7. Kolthoff I., Parry E.: *J. Am. Chem. Soc., 73, 3718 (1951).*
 8. Malmstadt H., Hadjiioannou S.: *Anal. Chem., 34, 452 (1962).*
 9. Hadjiioannou T.: *Anal. Chim. Acta, 35, 351 (1966).*
 10. Hadjiioannou T.: *Anal. Chim. Acta, 35, 360 (1966).*
 11. Malmstadt H., Hadjiioannou T.: *Anal. Chem., 35, 2157 (1963).*
 12. Brode J.: *Z. Physik. Chem., 37, 257 (1901).*

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Διαλυτότης υδρατμών και δευγόνου εις τήγματα NaOH μεταξὺ 350 και 500 °C. A. Rahmel, H. Krüger. *Z. Phys. Chem.* **55**, 25 (1967). — Αναφέρονται ποσοτικά ἔρευναι πρὸς προσδιορισμὸν τῆς διαλυτότητος υδρατμῶν καὶ δευγόνου εις τήγματα NaOH. Μεταξὺ 7 και 530 Torr ὑπάρχει γραμμικὴ σχέσις μεταξὺ τῆς πίεσεως τῶν υδρατμῶν καὶ τῆς περιεκτικότητος εις ὕδωρ τοῦ τήγματος. Τὰ ἀποτελέσματα συμφωνοῦν μὲ τὴν βιβλιογραφίαν.

Αἱ τιμαὶ διαλυτότητος δευγόνου ἐμφανίζονται μὲ μεγαλύτερον σφᾶλμα, λόγῳ δευτερευουσῶν ἀντιδράσεων. Ἡ διαλυτότης τοῦ δευγόνου μεταξὺ 350 και 500 °C αὐξάνεται μετὰ τῆς θερμοκρασίας. I. Προβιδάκη

Σχηματισμὸς πεπτιδικοῦ δεσμοῦ καὶ ἐπακολουθοῦσα ὑδρόλυσις εις κέντρον Co (III). Ὑπὸ D.A. Buckingham, I.G. Marzilli, A.M. Sargeson *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2772 (1967). — Διὰ ἐπιδράσεως ἐπὶ



(I) (trien = τριαιθυλενοτετραμίνη) ἢ ἐπὶ

α- ἢ β- [Co(trien)(TBP)₂]²⁺ (II) τοῦ αἰθυλικοῦ ἐστέρος τῆς γλυκίνης εις διάλυμα σουλφολάνης καὶ ξηροῦ TBP ἀντιστοιχῶς (TBP = τρίς (n-βουτυλο) φωσφορικός ἐσθῆρ), ἐπέρχεται ταχεῖα συμπύκνωσις τῶν δύο μορίων τοῦ αἰθυλικοῦ ἐστέρος τῆς γλυκίνης καὶ οχηματισμὸς τῆς χηλικῆς ἐνώσεως:

$b_3 - [Co(\text{trien})glygly OEt]^{2+}$ (III). Ἡ ἀντίδρασις πρὸς τέλειον οχηματισμὸν τοῦ συμπλόκου (III) διαρκεῖ 2' εις 25°. Τὸ ὀκταεδρικὸν σύμπλοκον (I) ἄπαξ καὶ οχηματισθῆ εις ἄνυδρον περιβάλλον ἔχει τὴν τάσιν νὰ μεταπίπτει εις χηλικὴν ἔνωσιν ἔχουσαν συνδεδεμένον τὸ δευγόνον τοῦ καρβονυλίου τοῦ συντεταγμένου αἰθυλικοῦ ἐστέρος τῆς γλυκίνης μετὰ τοῦ Co (III) ἐκδιωκόμενου τοῦ ἰόντος Cl ἐκ τῆς θέσεως αὐτῆς. Ἐπὶ τῆς οὕτω προκυπτούσης χηλικῆς ἐνώσεως ταχέως ἐπιδραῖ δεύτερον μόριον ἐστέρος προκαλουμένης πεπτιδικῆς

συμπυκνώσεως ἀποβαλλομένου ἑνὸς μορίου αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Πιθανόν ἡ μέθοδος νὰ ἀναπτυχθῆ εις γενικὴν μέθοδον προσθήκης ἀμινοξέος διὰ τῆς NH₂ — ὁμάδος αὐτοῦ εις πεπτιδικοὺς ἐστέρας.

Φασματομετρικὴ εὔρεσις σχηματισμοῦ π-ὕδρογονικοῦ δεσμοῦ μεταξὺ ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων καὶ ἀρωματικῶν ἀμινῶν. Ὑπὸ B. Chakrabarti καὶ S. Basu. *J. Chim. Phys.* **64**, 950 (1967). — Παρατηρήθη ὅτι τὸ λ_{max} τῆς ὑπεριώδους ἀπορροφῆσεως εις τὴν γειτονίαν τῶν 320 mμ τῆς α- καὶ β-ναφθυλαμίνης εις κυκλοεξάνιον ὑφίσταται μετατόπισιν εις τὰ μακρύτερα μήκη κύματος ὅταν τὸ διαλυτικὸν μέσον ἀντικατασταθῆ διὰ βενζολίου ἢ τολουολίου ἢ ξυλολίου.

Ἀποδίδεται ἡ μετατόπισις εις τὴν δημιουργίαν π-ὕδρογονικοῦ δεσμοῦ μεταξὺ τῶν ὑδρογόνων τῆς ἀμινομάδος καὶ τοῦ π-ἠλεκτρονικοῦ συστήματος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας διὰ τὸν σχηματισμὸν ὑδρογονικοῦ δεσμοῦ αὐξάνει ἀξονομένης τῆς βασικῆς ἰσχύος τοῦ ὑδρογονανθράκου.

Μεταβολὴ τῆς ταχύτητος ὑπερήχων κατὰ τὴν περίοδον τῆς ἐξουδετερώσεως ὀξέων ὑπὸ βάσεων. Ὑπὸ E. Kowalska, W. Kowalki, M. Bodzek καὶ O. Kominek. *Z. Phys. Chem.* **234**, 419 (1967). — Ἐχρησιμοποιήθησαν ὑπερήχοι συχνότητος 1 MHz καὶ ἡ ταχύτης τῶν ὑπερήχων ἐμετρήθη διὰ συμβολομέτρου συντονιστοῦ φάσεως. Αἱ μετρήσεις ἔγιναν εις θερμοκρασίαν δωματίου. Ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ ὀξέα HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ διὰ τὰς τιτλοδοτήσεις μετὰ NaOH.

Παρατηρήθη ὅτι κατὰ τὴν προσθήκην βάσεως εις τὸ ὑπὸ τιτλοδοτήσιν ὀξὺ αὐξανόμενον τοῦ pH αὐξάνεται καὶ ἡ ταχύτης διαδόσεως τῶν ὑπερήχων εις τὸ διάλυμα. Εἰς τὴν περιοχὴν ἐξουδετερώσεως ἡ ταχύτης τῶν ὑπερήχων μένει σταθερὰ αὐξανόμενων τῶν ἰσοδυναμῶν βάσεως εις τὸ διάλυμα. I.M. Τσαγκάρης

Παρατηρήθη ὅτι κατὰ τὴν προσθήκην βάσεως εις τὸ ὑπὸ τιτλοδοτήσιν ὀξὺ αὐξανόμενον τοῦ pH αὐξάνεται καὶ ἡ ταχύτης διαδόσεως τῶν ὑπερήχων εις τὸ διάλυμα. Εἰς τὴν περιοχὴν ἐξουδετερώσεως ἡ ταχύτης τῶν ὑπερήχων μένει σταθερὰ αὐξανόμενων τῶν ἰσοδυναμῶν βάσεως εις τὸ διάλυμα. I.M. Τσαγκάρης

Παρατηρήθη ὅτι κατὰ τὴν προσθήκην βάσεως εις τὸ ὑπὸ τιτλοδοτήσιν ὀξὺ αὐξανόμενον τοῦ pH αὐξάνεται καὶ ἡ ταχύτης διαδόσεως τῶν ὑπερήχων εις τὸ διάλυμα. Εἰς τὴν περιοχὴν ἐξουδετερώσεως ἡ ταχύτης τῶν ὑπερήχων μένει σταθερὰ αὐξανόμενων τῶν ἰσοδυναμῶν βάσεως εις τὸ διάλυμα. I.M. Τσαγκάρης

Παρατηρήθη ὅτι κατὰ τὴν προσθήκην βάσεως εις τὸ ὑπὸ τιτλοδοτήσιν ὀξὺ αὐξανόμενον τοῦ pH αὐξάνεται καὶ ἡ ταχύτης διαδόσεως τῶν ὑπερήχων εις τὸ διάλυμα. Εἰς τὴν περιοχὴν ἐξουδετερώσεως ἡ ταχύτης τῶν ὑπερήχων μένει σταθερὰ αὐξανόμενων τῶν ἰσοδυναμῶν βάσεως εις τὸ διάλυμα. I.M. Τσαγκάρης

ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΑΥΤΗΣ

Υπό Α. Γ. ΣΟΥΛΙΩΤΗ

Εισαγωγή

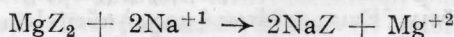
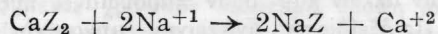
Τò φαινόμενον τῆς Ιονανταλλαγῆς μεταξύ μιᾶς στερεᾶς φάσεως καὶ ἐνὸς ἄλατος ἐν διαλύσει εἶναι γνωστὸν ἀπὸ τὰ μέσα τοῦ δεκάτου ἐννάτου αἰῶνος. Αἱ πρῶται βασικαὶ παρατηρήσεις ἐπὶ τοῦ φαινομένου τούτου ἐγένοντο ὑπὸ τῶν Thompson καὶ Spence τὸ 1845, οἱ ὅποιοι ἐμελέτησαν τὴν ἱκανότητα τοῦ ἐδάφους νὰ ἀπορροφᾷ ἄμμωνίαν ἐκ τοῦ θειικοῦ ἄμμωνίου. Εὗρον ὅτι κατὰ τὴν διέλευσιν ὕδατος μέσῳ ὑαλίνου σωλήνος περιέχοντος μίγμα χρώματος καὶ μικρᾶς ποσότητος θειικοῦ ἄμμωνίου τὸ ἐκλούμενον ὕγρὸν περιείχεν ἄρκετὴν ποσότητα θειικοῦ ἄσβεστιοῦ. Τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ ἄρχικῶς προστεθέντος εἰς τὸ ἔδαφος θειικοῦ ἄμμωνίου μετετρέπετο εἰς τὸ ἀντίστοιχον ἄλας ἄσβεστιοῦ. Τὸ παρατηρηθὲν τοῦτο φαινόμενον ἐμελετήθη διεξοδικῶς ὑπὸ τοῦ Way κατὰ τὰ ἔτη 1850-54. Ἐκ τῆς μελέτης ταύτης ἐξήχθη τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ φαινόμενον δὲν περιορίζετο μόνον εἰς τὴν μετατροπὴν τοῦ θειικοῦ ἄμμωνίου εἰς θειικὸν ἄσβεστιον ἀλλὰ καὶ ἄλλα ἄλατα τοῦ ἄμμωνίου, νατρίου, καλίου καὶ μαγνησίου ἠδύνατο ἐπίσης νὰ μετατραποῦν εἰς τὰ ἀντίστοιχα ἄλατα ἄσβεστιοῦ. Ὁ Way ἔδειξεν ὅτι ἡ διάσπασις ἐνὸς ἄμμωνιακοῦ ἄλατος ὑπὸ τοῦ ἐδάφους εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν παραγωγὴν ἐνὸς ἰσοδύναμου ποσοῦ ἄλατος ἄσβεστιοῦ. Συνεπέραναν οὕτως ὅτι τὸ φαινόμενον ἦτο χημικῆς φύσεως καὶ ὅτι ὑπεύθυνα ἦσαν τὰ ἀργιλλοπυριτικά ἄλατα τὰ ὑπάρχοντα ἐντὸς τοῦ ἐδάφους. Ἐπίσης ἀνεκάλυψε τὸ ἐξῆς σπουδαῖον, ὅτι ἀργιλλοπυριτικά ἄλατα παρασκευαζόμενα εἰς τὸ ἐργαστήριον ἐκ διαλυμάτων ἀργιλίου καὶ πυριτικοῦ νατρίου ἐπαρουσίαζον ὁμοίαν συμπεριφορὰν καὶ ὅτι νιτρικὸν κάλιον, λ.χ., ἠδύνατο νὰ μετατραπῆ εἰς νιτρικὸν νάτριον τῆ δρασεί ἀργιλλοπυριτικοῦ νατρίου. Ὁ Way παρατήρησεν ὡσαύτως ὅτι κατιόντα τινὰ ἀντηλλάσσοντο εὐκολώτερον ἀπὸ ἄλλα καὶ ὅτι εἰς ἀργιλλοπυριτικὸν ἄλας λ.χ., τὸ ἄσβεστιον ἀντηλλάσσετο εὐκόλως ὑπὸ τοῦ ἄμμωνίου ὄχι ὅμως ὑπὸ τοῦ νατρίου.

Περίπου πενήτηντα ἔτη ἀργότερον ὁ Gans ἔδειξεν ὅτι τὸ φαινόμενον τῆς Ιονανταλλαγῆς ἐπὶ φυσικῶν καὶ συνθετικῶν ἀργιλλοπυριτικῶν ἁλάτων ἠδύνατο νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν ἀποσκλήρυνσιν τοῦ ὕδατος εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν τὸ σκληρὸν ὕδωρ, τὸ περιέχον ἰόντα ἄσβεστιοῦ καὶ μαγνησίου, διέρχεται μέσῳ ἐνὸς στρώματος φυσικοῦ ἢ συνθετικοῦ ζεολίθου. Τὰ ἰόντα ἄσβεστιοῦ καὶ

μαγνησίου τοῦ ὕδατος ἀντικαθίστανται ὑπὸ ἰόντων νατρίου ἐκ τοῦ ζεολίθου, ἡ δὲ πορεία δυνατόν νὰ παρασταθῆ ὑπὸ τῶν ἐξισώσεων:



εἰς τὰς ὁποίας NaZ, CaZ₂ καὶ MgZ₂ παριστοῦν τὰ μετὰ νατρίου, ἄσβεστιοῦ καὶ μαγνησίου ἄλατα τοῦ ζεολίθου. Ὅταν ἐξαντλήται ἡ ἱκανότης συγκρατήσεως τοῦ ζεολίθου διὰ τὰ ἰόντα ἄσβεστιοῦ καὶ μαγνησίου ὁ ζεολίθος κατεργάζεται διὰ πυκνοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Τὰ ἰόντα ἄσβεστιοῦ καὶ μαγνησίου ἀπομακρύνονται ἐκ τοῦ ζεολίθου, ὁ ὁποῖος μετατρέπεται εἰς τὸ μετὰ νατρίου ἄλας:



Ἡ πορεία αὕτη κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ ζεολίθος μετατρέπεται εἰς τὸ μετὰ νατρίου ἄλας εἶναι γνωστὴ ὡς «ἀναγέννησις». Μετὰ ἐκπλυσιν δι' ὕδατος ὁ ζεολίθος δύναται νὰ ἐπαναχρησιμοποιηθῆ ὡσαύτως διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν ἰόντων ἄσβεστιοῦ καὶ μαγνησίου.

Τὰ ἀργιλλοπυριτικά ἄλατα ἐχρησιμοποιοῦνται εὐρέως εἰς τὴν κατεργασίαν τοῦ ὕδατος καὶ χρησιμοποιοῦνται ἀκόμη καὶ σήμερον, εἶναι ὅμως ἀσταθῆ εἰς ὄξινα καὶ ἀλκαλικά διαλύματα, δύναται δὲ νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἱκανοποιητικῶς μόνον εἰς σχεδὸν οὐδέτερα διαλύματα. Ὁ περιορισμὸς οὗτος ἀργότερον παρεκάμφθη κατόπιν τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ σουλφονωμένου γαιάνθρακος ὡς Ιονανταλλακτικοῦ ὕλικου.

Κατὰ τὸ 1934 ἔλαβε χώραν μία ἄκρως ἐνδιαφέρουσα ἀνάπτυξις, ὅταν οἱ Adams καὶ Holmes ἀνεκάλυψαν ὅτι ἄλλαι μὲν συνθετικαὶ ρητῖναι ἠδύνατο νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς Ιονανταλλακτικὰ ὕλικα λ.χ. διὰ τὴν ἀνταλλαγὴν κατιόντων, ἄλλαι δὲ παρουσίαζον ἀνιονταλλακτικὰς ιδιότητες. Συνθετικαὶ ρητῖναι, αἱ ὁποιαὶ δεικνύουν κατιονανταλλακτικὰς ιδιότητας εἶναι γνωσταὶ ὡς κατιονικαὶ ρητῖναι καὶ αὐταὶ αἱ ὁποιαὶ δεικνύουν ἀνιονανταλλακτικὰς ιδιότητας ὡς ἀνιονικαὶ ρητῖναι. Διὰ μόνης χρήσεως τῶν ρητινῶν αὐτῶν εἶναι δυνατόν κατ' ἀρχὴν νὰ ἀντικαταστήσωμεν οἰονδήποτε ἰὸν εἰς ἓν διάλυμα δι' ἐνὸς ἄλλου ἰόντος τοῦ αὐτοῦ φορτίου διὰ τῆς μεθόδου τῆς Ιονανταλλαγῆς κατὰ τὴν ὁποίαν ἰόντα τοῦ αὐτοῦ διαλύματος ἀνταλλάσσονται μετὰ ἰόντα τῆς ρητίνης.

Αἱ πρῶται κατιονικαὶ ρητῖναι αἱ παρασκευασθεῖσαι ὑπὸ τῶν Adams καὶ Holmes ἐλήφθησαν διὰ συμπυκνώσεως ταννινῶν καὶ φαινόλης μετὰ φορμαλδεύδης· αἱ ἀνιονικαὶ ρητῖναι παρασκευάσθησαν διὰ

* Τμήμα Χημείας Κ. Π. Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ Ἁγία Παρασκευὴ Ἀττικῆς.

συμπυκνώσεως άνιλίνης ή μεταφαινυλενοδιαμίνης μετά φορμαλδεΐδης. Αί πρώται αύται ρητίναι δέν ήσαν χημικώς πολύ σταθεραί, είχον δέ τήν τάσιν νά διαλύωνται είς άλκαλικόν περιβάλλον. Έσχάτως παρεσκευάσθησαν ιονανταλλακτικαί ρητίναι επί τή βάσει πολυμερών του στυρολίου παρουσιάζουσαι μεγάλην χημικήν και φυσικήν σταθερότητα.

*Αρχαί ιονανταλλαγή

I. Τύποι ρητινών.

Η ιονανταλλαγή δύναται νά ορισθῆ ως μία αντίστροφη αντίδρασις μεταξύ ένός στερεού και ένός υγρού. Είς τόν έν λόγφ όρισμόν τό μέν στερεόν είναι ό ιονανταλλάκτης, τό δέ υγρόν τό διάλυμα έντός του όποιου εύρίσκονται τά διάφορα ίόντα. Ο ιονανταλλάκτης δύναται νά θεωρηθῆ ως τρισδιάστατον δίκτυον υδρογονάνθρακων είς τό όποίον εύρίσκονται προσκεκολλημένα αί ιονίσμοι ομάδες. Η φύσις του δικτύου επηρεάζει τήν χημικήν συμπεριφοράν του ιονανταλλάκτου κατά βαθμόν και όχι κατ' είδος. Τό ιδεωδέστερον δίκτυον υδρογονάνθρακος είναι τό σχηματιζόμενον διά συμπολυμερισμού στυρολίου και διβινυλοβενζολίου. Η μορφή αύτη του συμπολυμερούς πλεονεκτεί των άλλων καθ' όσον παρουσιάζει ηῤξημένην άντοχήν είς όξειδωσιν, αναγωγήν, μηχανικήν τριβήν και θραύσιν. Επιπροσθέτως ή μορφή αύτη είναι άδιάλυτος είς τους κοινούς διαλύτες, δυναμένη νά διαμορφωθῆ είς σχήμα μικρών σφαιρών (κόκκων). Ολαι αί ρητίναι Dowex λ.χ. βασίζονται είς τόν προαναφερθέντα τύπον δικτύου υδρογονάνθρακος.

Η φύσις των προσκεκολλημένων είς τό μόριον ιονισίμων ομάδων καθορίζει τήν χημικήν συμπεριφοράν του ιονανταλλάκτου. Υπάρχουν κυρίως τέσσαρα είδη ιονανταλλακτικών ρητινών, αί ισχυρώς όξινοι, αί ισχυρώς βασικαί, αί άσθενώς όξινοι και αί άσθενώς βασικαί. Αί μέν όξινοι ονομάζονται κατιονικαί αί δέ βασικαί άνιονικαί.

α) Ρητίναι ισχυρώς όξινοι

Η Dowex 50 λ.χ. είναι μία ισχυρώς όξινος ρητίνη παρασκευαζομένη διά τής είς τόν πυρήνα του στυρολίου-διβινυλοβενζολίου προσθήκης τής σουλφονικής ομάδος. Δεδομένου ότι ή Dowex 50 είναι έν ισχυρόν όξύ παραμένει ισχυρώς ιονισμένη είς άμφοτέρας τάς μορφάς δηλ. και του όξέος και του άλατος, συνεπώς εμφανίζει ιονανταλλακτικάς ιδιότητας είς όλην τήν κλίμακα του pH. Ούτω λ.χ. δύναται νά μετατρέψη έν άλας είς τό αντίστοιχόν όξύ (μετατροπή άλατος), επί τής αρχής δέ ταύτης στηρίζεται και ή άφαλάτωσις δι' ιονανταλλαγήσ π.χ.



Πάντως πλήρης άφαλάτωσις ή άπιονισμός επιτυγχάνεται διά συνδεδεασμένης χρήσεως κατιονικής ρητίνης

π.χ. Dowex 50 είς τόν κύκλον υδρογόνου και άνιονικής τοιαύτης λ.χ. Dowex 1 είς τόν κύκλον υδροξυλίου. Η Dowex 50 λ.χ. χρησιμοποιείται εύρέως δι' αναλυτικούς και παρασκευαστικούς σκοπούς, όπως άνάληψιν χρωμίου, χαλκού, ψευδαργύρου και άλλων μετάλλων, διαχωρισμόν των διαφόρων αμινοξέων, άπιονισμόν γλυκερίνης, άπομάκρυνσιν ραδιενεργών καταλοίπων, παρασκευήν φαρμάκων, τέλος ως έκ του γεγονότος ότι είναι ισχυρόν όξύ είς στερεάν κατάστασιν χρησιμοποιείται ως όξινος καταλύτης.

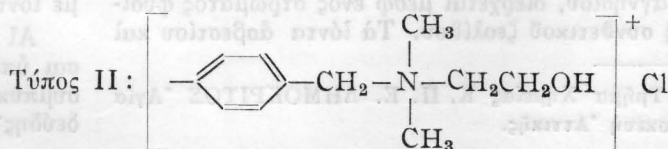
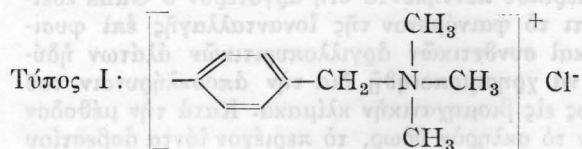
Η Dowex 50W αφ' έτέρου είναι μία ισχυρώς όξινος κατιονική ρητίνη, ή όποία προσομοιάζει μέν ως πρός τάς χημικάς αύτης ιδιότητας πρός τήν Dowex 50, παρουσιάζει δέ βελτιωμένας φυσικάς ιδιότητας και άνωτερότητα έν σχέσει πρός άλλας σήμερον διατιθεμένας παρομοίας ρητίνας. Ούτω αύτη δέν εμφανίζει πτώσιν είς τήν όλικήν ή ωφέλιμον ικανότητα συγκρατήσεως ίόντων έστω και αν χρησιμοποιηθῆ επί άρκετά έτη. Αναφέρεται, ότι, όταν αύτη υπέστη δοκιμασίαν κατά μίαν πορείαν όμοίαν πρός τήν πορείαν τής άποσκληρύνσεως ύδατος διά θερμοδύσβεστοζεολίθου είς τους 125 °C ή πτώσις είς τήν ικανότητα συγκρατήσεως, αί άλλαγαι είς τό μέγεθος του κόκκου και αί σμικρύνσεις είς τήν σφαιρικότητα ήσαν άσήμαντοι. Τέλος, όπως άποδεικνύεται έκ μηχανικών δοκιμών, ή Dowex 50 W έχει μεγαλυτέραν άντοχήν σωματιδίου και γενικώτερον καλύτερον κόκκον.

β) Ρητίναι άσθενώς όξινοι

Αί σήμερον χρησιμοποιούμεναι άσθενώς όξινοι ιονανταλλακτικαί ρητίναι περιέχουν ως δραστικάς ομάδας καρβοξυλικάς τοιαύτας. Δέν δύναται νά μετατρέψουν ουδέτερα άλατα είς τά αντίστοιχα όξέα, χρησιμοποιούνται δέ είς τήν περιοχήν του pH άνω του 7. Είς τήν άφαλάτωσιν του ύδατος ή χρήσις αυτών είναι περιορισμένη, χρησιμοποιούνται όμως σημαντικώς είς είδικάς κατεργασίας ως λ.χ. είς τήν άπομόνωσιν των αντιβιοτικών έκ των στρωμάτων καλλιέργειας.

γ) Ρητίναι ισχυρώς βασικαί

Αί σύγχρονοι ισχυρώς βασικαί ρητίναι έχουν δομήν τύπου τεταρτοταγούσ αμμωνίου π.χ. ή Dowex 1, Dowex 11, Dowex 2 και ή Dowex 21 K. Αί Dowex 1, Dowex 11, Dowex 21 K είναι ρητίναι τύπου I, όπου οι τέσσαρες ύποκαταστάται είς τό άτομον του άζώτου είναι μία πολυμερής βένζυλο και τρεις μέθυλο ομάδες. Η Dowex 2 είναι ρητίνη τύπου II είς τήν όποιαν ή μία μέθυλο ομάδα έχει αντι-κατασταθῆ υπό μιās αϊθανόλο ομάδος.



Αί ρητίναι τύπου I και II διαφέρουν μεταξύ των ως πρὸς τὴν χημικὴν αὐτῶν συγγένειαν διὰ τὰ ἰόντα χλωρίου καὶ ὑδροξυλίου καὶ ὡς πρὸς τὴν χημικὴν αὐτῶν σταθερότητα. Οὕτω ὁ τύπος II μετατρέπεται εὐχερόστερον εἰς τὴν ὑδροξυλικὴν μορφήν, ἐνῶ ὁ τύπος I εἶναι χημικὸς σταθερώτερος ἰδίως εἰς τὴν ὑδροξυλικὴν μορφήν.

Ὡς ἐκ τοῦ μεγάλου βαθμοῦ ἰονισμοῦ τῶν ἀνιονικῶν ρητινῶν τεταρτοταγοῦς ἀμμωνίου δύνανται αὐταὶ νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς ὅλην τὴν κλίμακα τοῦ pH, δίδουσαι ὡσαύτως ἀντιδράσεις μετατροπῆς ἄλατος εἰς τὴν ἀντίστοιχον βᾶσιν π.χ.



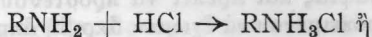
Αἱ ἀνιονικαὶ ρητίναι Dowex 1 καὶ Dowex 2 χρησιμοποιοῦνται εὐρέως καὶ εἰς γενικοὺς σκοποὺς ὡς λ.χ. εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν ἀλκαλίων, ὑδροθείου καὶ μερκαπτάνης, σιδήρου ἐκ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἀνάληψιν οὐρανίου ἐκ τῶν ὑγρῶν κατεργασίας τῶν ὀρυκτῶν οὐρανίου, χρωμικῶν, ἐξουδετέρωσιν τῶν ὀξέων, κατάλυσιν καὶ τέλος εἰς πολυαριθμοὺς ἀναλυτικoὺς διαχωρισμοὺς.

Ἡ Dowex 11 εἶναι μία εἰδικὴ ρητίνη παρασκευασθεῖσα διὰ τὴν εἰδικὴν κατεργασίαν ἐκχυλίσεως τοῦ οὐρανίου ἐκ τῶν πόλτων, ὅπου ἀπαιτεῖται εὐρὺ καὶ συνεχτικὸν μόριον ρητίνης.

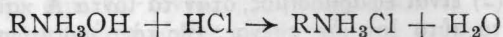
Ἡ Dowex 21 K παρέχει τὰ πλεονεκτήματα τῆς Dowex 1 καὶ ἐπιπροσθέτως ἠῤῥημένην δυνατότητα ἀναγεννήσεως, φυσικὴν σταθερότητα, βελτιωμένην κατανομήν μεγέθους μορίου καὶ μεγάλας ταχύτητας ἀντιδράσεως. Εἶναι ἡ καταλληλοτέρα ρητίνη εἰς ἐφαρμογὰς ἀπιονισμοῦ διὰ διπλῶν καὶ μικτῶν στρωμάτων ρητίνης.

δ) Ρητίναι ἀσθενῶς βασικαὶ

Ἡ Dowex 3 λ.χ. εἶναι μία ἀσθενῶς βασικὴ ρητίνη πολυαμινικοῦ τύπου. Αἱ ρητίναι πολυαμινικοῦ τύπου περιέχουν συνήθως μίγμα πρωτοταγῶν, δευτεροταγῶν καὶ τριτοταγῶν ἀμινομάδων, αἱ δὲ χημικαὶ αὐτῶν ἰδιότητες εἶναι παραπλήσια πρὸς αὐτὰς τῶν διαλυμάτων ἀμινῶν ἢ ἀμμωνίας. Ἰονίζονται ἰσχυρῶς μόνον ὅταν εὐρίσκονται ὑπὸ μορφήν ἄλατος, διὰ τοῦτο δροῦν μόνον κάτω τοῦ pH 7. Συνεπεία τοῦ μικροῦ βαθμοῦ ἰονισμοῦ εἰς τὴν μορφήν τῆς ἐλευθέρως βᾶσεως ἐμφανίζουσι ἐλαχίστην ἰκανότητα μετατροπῆς ἄλατος. Ὄνομάζονται συνήθως προσροφητικαὶ ρητίναι ὡς ἐκ τῆς χρήσεως αὐτῶν εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν ἐλευθέρων ὀξέων ἐκ διαλύματος, π.χ.

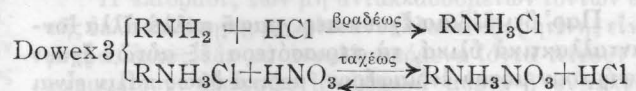


ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ρητίνην ἔνυδρον



Ἡ ταχύτης μὲ τὴν ὁποίαν ἡ δραστηκὴ βασικὴ ὁμάς μιᾶς ἀσθενῶς βασικῆς ρητίνης ἀντιδρᾷ μὲ ἐν ὀξύ, εἶναι κατὰ κανόνα μικροτέρα ἀπὸ τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν τοῦ ὀξέος μὲ μίαν ἰσχυρῶς βασικὴν ρητίνην. Τοῦτο δυνατόν νὰ ὀφείλεται κυρίως εἰς τὸν μικρὸν βαθμὸν ἰονισμοῦ τῆς δραστηκῆς βασικῆς ὁμάδος. Ὄταν αἱ ἀσθενῶς βασικαὶ ρητίναι εὐρίσκονται ὑπὸ τὴν μορ-

φήν ἄλατος, ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἶναι συνήθως μεγάλη π.χ.



Ἡ μειωμένη αὕτη ταχύτης προσλήψεως ὀξέος ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα ἡ μετρομένη ὀφέλιμος ἰκανότης συγκροτήσεως νὰ ἐπηρεάζεται αἰσθητῶς ἀπὸ τὴν ταχύτητα ἐκροῆς, ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος τροφοδοτήσεως κ.λ.π. μεταβλητάς.

Αἱ πολυαμινικαὶ ρητίναι, ἐπειδὴ εἶναι πολὺ ἀσθενεῖς βᾶσεις, δύνανται νὰ σχηματίσουν μόνον πολὺ ἀσταθῆ ἄλατα μὲ ἀσθενῆ ὀξέα. Ὡς ἐκ τούτου δὲν δύνανται ἐπιτυχῶς νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐκ τοῦ ὕδατος καθ' ὅσον ἡ δέσμευσις αὐτοῦ εἶναι περιορισμένη. Αἱ πολυαμινικαὶ ρητίναι εἶναι ἐξαιρετικῶς χρήσιμοι διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀνοργάνων ὀξέων καθὼς ἐπίσης διὰ τὸν διαχωρισμὸν ἀσθενῶν καὶ ἰσχυρῶν ὀξέων.

II. Χηλικαὶ ρητίναι καὶ ἄλλα εἰδικὰ ἰονανταλλακτικὰ δλικά.

Ἐπὶ ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα ἐδόθη μεγάλη προσοχὴ εἰς τὴν σύνθεσιν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν διαθετουσῶν εἰδικὰς δραστηκᾶς ὁμάδας. Αἱ ὁμάδες αὗται ἦσαν λ.χ. χηλικαὶ ὁμάδες, ὁπότε ἡ ρητίνη συνεκράτει ἐκλεκτικῶς ὠρισμένα μεταλλοῖόντα ἢ ἄλλοτε ἦσαν λ.χ. ὀπτικῶς ἐνεργοὶ ὁμάδες, ὁπότε ἡ ρητίνη ἐχρησιμοποιεῖτο διὰ τὸν διαχωρισμὸν ὀπτικῶς ἰσομερῶν ἐνώσεων. Ἡ πρώτη προσπάθεια πρὸς παρασκευὴν μιᾶς χηλικῆς ρητίνης ἔλαβε χώραν περὶ τὸ 1940 ὑπὸ τοῦ Skogseid, ὁ ὁποῖος συνέθεσε μίαν ρητίνην ἐκ πολυστυρολίου περιέχουσαν ὁμάδας ὁμοίας κατὰ τὴν δομὴν πρὸς τὴν διπικρυλαμίνην. Δεδομένου ὅτι ἡ διπικρυλαμίνη σχηματίζει δυσδιάλυτον μετὰ κάλιου ἄλας, ὁ Skogseid ὑπέθεσεν ὅτι ἡ τοιαύτη ρητίνη θὰ συνεκράτει ἐκλεκτικῶς τὸ κάλιον, ὅπως καὶ πράγματι ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ ρητίνη αὕτη συνεκράτει τὸ κάλιον ἰσχυρότερον ἀπὸ τὰς ἄλλας κατιονικὰς ρητίνας. Μετὰ τὴν πρώτην αὐτὴν ἐφαρμογὴν ἀνεκαλύφθησαν καὶ ἄλλαι χηλικαὶ ρητίναι, ἀλλὰ εἰς τὰς περισσοτέρας ἐξ αὐτῶν αἱ ταχύτητες ἀνταλλαγῆς εἶναι μικραὶ καὶ κατὰ συνέπειαν εὐρίσκουν μικρὰν πρακτικὴν ἐφαρμογὴν.

Εἰς πολλὰς ἐργαστηριακὰς ἐφαρμογὰς καὶ εἰδικῶς εἰς τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν ἐν ἰονανταλλακτικὸν ὕλικὸν εἰς τὴν μορφήν χάρτου πλεονεκτεῖ ἔναντι μιᾶς στήλης ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης. Εἰς τὸν διηθητικὸν χάρτην δυνατόν νὰ προσδοθοῦν ἰονανταλλακτικαὶ ἰδιότητες δι' εἰσαγωγῆς ὀξίνων ἢ βασικῶν ὁμάδων εἰς τὸ μόριον τῆς κυτταρίνης. Οὕτω εἶναι δυνατόν νὰ παρασκευασθῇ ἰονανταλλακτικὸς χάρτης ἐξ ἀμινωθείσης ἢ φωσφορυλωθείσης κυτταρίνης. Κατ' ἄλλην μέθόδον πάλιν παρασκευῆς ἰονανταλλακτικοῦ χάρτου εἶναι δυνατόν νὰ ἐνσωματωθῇ εἰς τὸν χαρτοπολιτὸν λεπτῶς κατανεμημένη ἰονανταλλακτικὴ ρητίνη, ὁ ὁποῖος πολτὸς ἐν συνεχείᾳ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ χάρτου ἢ τέλος εἶναι δυνατόν ὁ διηθητικὸς χάρτης

νά διέλθῃ δι' ἑνὸς αἰωρήματος λεπτῶς κατανεμημένης ρητίνης.

Παρ' ὅτι βέβαια ἔχουν περιγραφῆ πολλὰ ἄλλα ιονανταλλακτικὰ ὑλικά, τὰ περισσότερα ἐξ αὐτῶν ἔχουν ἐφήμερον μόνον ἐνδιαφέρον, μερικά ὅμως πάλιν εἶναι ἐνδιαφέροντα εἰς πρακτικὰς ἐφαρμογὰς, π.χ. ἔχουν μετατραπῆ ἀνιονικαὶ καὶ κατιονικαὶ ρητῖναι εἰς εἰδικούς προσροφητὰς πρωτεϊνῶν. Συνδέεται λ.χ. ἐν εἰδικὸν ἀντιγόνον μετὰ τῆς ρητίνης εἴτε διὰ χημικῆς ἀντιδράσεως εἴτε διὰ φυσικῆς προσροφήσεως· τὸ σύμπλοκον ρητίνης ἀντιγόνου δύναται τότε νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν προσρόφησιν τοῦ εἰδικοῦ ἀντισώματος.

III. Χημικαὶ ιδιότητες ρητινῶν.

α) Ἰκανότητες συγκρατήσεως.

Ὡς ὀλικὴ ἰκανότης συγκρατήσεως ιονανταλλακτικῆς ρητίνης ὀρίζεται ὁ ἀριθμὸς τῶν ιονικῶν ἢ ιονισμῶν ὁμάδων ἀνά μονάδα βάρους ἢ ὄγκου ρητίνης. Ἡ ὀλικὴ ἰκανότης συγκρατήσεως κατὰ βάρος ξηρᾶς ρητίνης ἐκφράζεται εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα ἀνά γραμμάριον ξηρᾶς ρητίνης, ἐνῶ ἡ ὀλικὴ ἰκανότης συγκρατήσεως κατ' ὄγκον ὑγρᾶς ρητίνης εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ὁμάδων ἀνά μονάδα ὄγκου τῆς δι' ὕδατος διωγκωμένης ρητίνης, ἐκφράζεται δὲ εἰς χιλιοστοῖσοδύναμα ἀνά χιλιοστόλιτρον διωγκωμένης ρητίνης ἢ εἰς ἄλλας μονάδας βάρους ἑνὸς ἰδιαιτέρου ἰόντος ἀνά μονάδα ὄγκου τῆς δι' ὕδατος διωγκωμένης ρητίνης π.χ. οὐγγίας ἀνά κυβικὸν πόδα κ.λ.π. Ὁ πραγματικὸς ἀριθμὸς τῶν ὁμά-

τὸν νὰ εἶναι μεγαλυτέρα ἀπὸ αὐτὴν τὴν ὁποῖαν εἶχε τοῦτο εἰσερχόμενον.

γ) Ἐκλεκτικότης ρητίνης.

Ὅλαι αἱ ιονανταλλακτικαὶ ρητῖναι ἔχουν προτιμήσεις δι' ὄρισμένα ἰόντα, ἂν δοθῆ εἰς αὐτὰς τὸ ἐλεύθερον τῆς ἐκλογῆς. Ἡ προτιμήσις αὕτη καλεῖται ἐκλεκτικότης τῆς ρητίνης. Οὕτω λ.χ. ἡ Dowex 50 εἶναι συγκρίσιμος πρὸς τὸ ὑδροχλωρικὸν δξύ. Κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον αἱ Dowex 1, Dowex 2 καὶ Dowex 21 K εἶναι συγκρίσιμοι πρὸς τὸ καυστικὸν νάτριον. Τοιουτοτρόπως σχηματίζουν ἰσχυροὺς ἠλεκτρονικοὺς δεσμοὺς μετὰ τὰ διάφορα ἰόντα, τὰ ὁποῖα συγκρατοῦν, οἱ δεσμοὶ δὲ οὗτοι εἶναι ἄλλοι μὲν ἰσχυροί, καὶ ἄλλοι χαλαροί, ἐξαρτώμενοι ἀκριβῶς ἀπὸ τὴν ἐκλεκτικότητα τῆς ρητίνης ἐναντι τῶν ἰόντων αὐτῶν. Τὰ μόνα ἰόντα, τὰ ὁποῖα δὲν δύναται ἀποτελεσματικῶς νὰ συγκρατήσων εἶναι τὰ σύμπλοκα ἰόντα ἢ τὰ ὄργανικα τοιαῦτα, τὰ ὁποῖα εἴτε ἐνεκα τῆς ἰδιομορφίας εἴτε λόγῳ τοῦ μεγέθους τῶν μορίων αὐτῶν δὲν δύναται νὰ εἰσέλθουν ἐντὸς τοῦ μορίου τῆς ρητίνης.

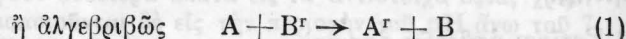
Δεδομένου ὅτι εἰς τὰ συστήματα ρητινῶν δὲν εἶναι αὐστηρῶς ἐφαρμοσίμος ἡ σταθερὰ τῆς φυσικοχημικῆς ἰσορροπίας, διὰ τοῦτο ἡ ἐκλεκτικότης συνήθως ἀντικαθίσταται διὰ τοῦ συντελεστοῦ ἐκλεκτικότητος $(K_c)_B^A$, ὅπου A εἶναι τὰ ἰόντα τοῦ διαλύματος καὶ B τὰ ἰόντα τῆς ρητίνης, ἀμφοτέρων εὐρισκομένων εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, ἥτοι

$$(K_c)_B^A = \frac{(\text{συγκέντρ. ἰόντος A εἰς τὴν ρητίνην}) (\text{συγκέντρ. ἰόντος B εἰς τὸ διάλυμα})}{(\text{συγκέντρ. ἰόντος B εἰς τὴν ρητίνην}) (\text{συγκέντρ. ἰόντος A εἰς τὸ διάλυμα})}$$

δων αἱ ὁποῖα λαμβάνουν μέρος ἀνά δεδομένον ὄγκον ρητίνης καὶ εἰς ἓνα δεδομένον κύκλον ιονανταλλαγῆς εἶναι γνωστὸς ὡς «ὠφέλιμος ἰκανότης συγκρατήσεως» τῆς ρητίνης εἰς τὸν ἐν λόγῳ κύκλον, ἐκφράζεται δὲ κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον, ὅπως ἡ ὀλικὴ ἰκανότης συγκρατήσεως ἢ ὡς ἑκατοστιαία ἀναλογία τῆς ὀλικῆς ἰκανότητος συγκρατήσεως.

β) Ἴσοδυναμία ἀνταλλαγῆς.

Ἴσοδυναμίαν ἀνταλλαγῆς ὀνομάζομεν τὴν ἀντιστοιχίαν τῶν ἰσοδυνάμων, τὰ ὁποῖα προσθέτει τις εἰς τὸ ἄνω ἄκρον μιᾶς στήλης ιονανταλλαγῆς πρὸς ἐκεῖνα τὰ ἰσοδύναμα, τὰ ὁποῖα λαμβάνει ἐκ τοῦ κάτω ἄκρου τῆς στήλης μετὰ τὴν διέλευσιν τοῦ διαλύματος μέσῳ αὐτῆς. Πολλάκις ὅμως δυνατὸν νὰ λάβουν χώραν ἄλλα φαινόμενα, ὥστε ἡ στήλη νὰ ἐμφανίζεται διαφοροτρόπως. Οὕτω λ.χ. κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν δξύος ἢ βάσεως τὸ ἐξερχόμενον ὑγρὸν περιέχει μόνον ὕδωρ. Ὡσαύτως ἐπὶ τῆς στήλης δυνατὸν νὰ σχηματισθοῦν διάφορα ἰζήματα καὶ νὰ συγκρατηθοῦν ἐπ' αὐτῆς ἢ δυνατὸν νὰ ἐγκλεισθοῦν διάφοροι οὐσίαι ἐντὸς τῆς ρητίνης, ἔστω καὶ προσωρινῶς. Γενικῶς ὅμως καίτοι συμβαίνουν τοιαῦτα φαινόμενα, εἶναι εὐκόλον νὰ προσδιορισθοῦν αἱ τοιαῦτα διακυμάνσεις τῆς ἰσοδυναμίας ἀνταλλαγῆς. Ὅπως καὶ ἂν συμβαίη, ἰσχύει ἡ γενικὴ ἀρχή, ὅτι ἡ ὀλικὴ ἰονικὴ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος τοῦ ἐξερχομένου τῆς στήλης δὲν εἶναι δυνα-



$$(K_c)_B^A = \frac{[A^r] [B]}{[A] [B^r]} \quad (2)$$

Εἰς τὸν ὀρισμὸν αὐτὸν δὲν λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος τῶν ἰόντων εἰς τὰς δύο φάσεις δηλ. εἰς τὸ ὑγρὸν ἐντὸς τῶν κόκκων τῆς ρητίνης καὶ εἰς τὸ ὑγρὸν τὸ περιβάλλον τοὺς κόκκους τῆς ρητίνης (διάλυμα). Πρὸς τὸ παρὸν δὲν ὑπάρχει πλήρως ἰκανοποιητικὴ μέθοδος πρὸς προσδιορισμὸν τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος τῶν ἰόντων τῆς ὑγρᾶς φάσεως τῶν κόκκων τῆς ρητίνης καὶ ὡς ἐκ τούτου παραλείπονται. Ὡς πρὸς τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα οὗτοι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν ἐκ τῆς βιβλιογραφίας καὶ πρέπει νὰ προστεθοῦν εἰς τὴν σχέσιν (2) προκειμένου νὰ ἔχωμεν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα, ἰδίως ὅταν ἐργαζώμεθα μετὰ πυκνὰ διαλύματα. Ἡ σχέσις (2) εἶναι ἐφαρμοσίμος, ὅταν τὰ ἰόντα A καὶ B ἔχουν τὸ αὐτὸ ἰονικὸν σθένος. Εἰς τὰς περιπτώσεις ἀνταλλαγῆς ἰόντων διαφόρων σθενῶν ἢ σχέσις καθίσταται πολυπλοκωτέρα.

Ὁ συντελεστὴς ἐκλεκτικότητος ἐξαρτᾶται ἐκ διαφόρων παραγόντων καὶ ὅπως συμβαίνει μετὰ τὰς περισοτέρας σταθερὰς ἰσορροπίας ποικίλλει ἀναλόγως τῶν μεταβολῶν τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως. Ἐχει διαπιστωθῆ ὅμως ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας

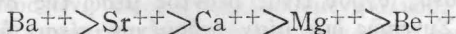
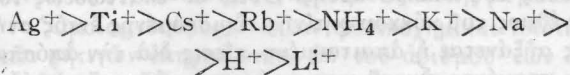
ελάχιστα επηρεάζει τον συντελεστήν εκλεκτικότητας, τέλος ή επίδρασις τῆς πίεσεως δὲν ἔχει εἰσέτι μελετηθῆ συνειρία τῆς φύσεως τῆς τεχνικῆς τῆς ἰονανταλλαγῆς. Πάντως διὰ τὸν ἀσχολούμενον μὲ τὴν τεχνικὴν τῆς ἰονανταλλαγῆς παρουσιάζουν ἐνδιαφέρον ὡς πρὸς τὸν συντελεστήν εκλεκτικότητας τόσον ἀπὸ θεωρητικῆς ὅσον καὶ ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς οἱ κάτωθι παράγοντες :

1) Τύπος δραστηκῶν ομάδων.

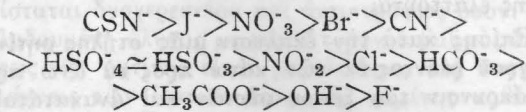
Εἰς μίαν ἰονανταλλακτικὴν ρητίνην πλὴν τῶν ἰονικῶν ομάδων, ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῶν ὁποίων χαρακτηρίζεται ἡ ρητίνη ὡς ἀνιονικὴ ἢ κατιονικὴ, ὑπάρχουν καὶ αἱ δραστικαὶ ομάδες. Ἡ ἐπίδρασις τῶν δραστηκῶν τούτων ομάδων ἐπὶ τῆς εκλεκτικότητος μιᾶς ρητίνης ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ κατὰ πόσον ἡ ρητίνη αὕτη εἶναι, ἰσχυρῶς ἢ μή, ὄξινοσ ἢ βασικὴ. Ἐνῶ ἡ διάκρισις μεταξὺ τῶν ἰσχυρῶν καὶ ἀσθενῶν ρητινῶν εἶναι σαφῆς, ὑπάρχουν κλιμακώσεις ὡς πρὸς τὴν ἰσχὺν εἰς ἀμφοτέρους τὰς κατηγορίας. Ὁ βαθμὸς ἰσχύος ἐξαρτᾶται κατὰ μέγαν ποσοστὸν ἀπὸ τὴν θέσιν, τὴν ὁποίαν κατέχει τὸ ὑδρογόνον ἢ ὑδροξύλιον τῆς ρητίνης εἰς τὴν σειρὰν εκλεκτικότητος ἰόντων. Οὕτω π.χ. εἰς τὰς ρητίνας Dowex 1 καὶ αἱ τρεῖς R ομάδες εἶναι μέθυλο ομάδες ἐνῶ εἰς τὴν Dowex 2 αἱ δύο R ομάδες εἶναι μέθυλο ομάδες, καὶ ἡ τρίτη αἰθανόλο ομάς. Ἡ διαφορὰ αὕτη ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς εκλεκτικότητος τῆς Dowex 2 εἰς τρόπον ὥστε αὕτη νὰ δύναται νὰ μετατραπῆ ἀποδοτικώτερον εἰς τὴν μορφήν τῆς ἐλευθέρως βάσεως.

2) Σθένος καὶ φύσις τῶν ἀνταλλασσομένων ἰόντων.

Εἰς μικρὰς ὀλικὰς συγκεντρώσεις (μικροτέρας τοῦ 0,1 Μ) τὰ δισθενῆ ἰόντα συκρατοῦνται ὑπὸ τῆς ρητίνης ἰσχυρότερον ἀπὸ τὰ μονοσθενῆ καὶ τὰ τρισθενῆ ἰσχυρότερον ἀπὸ τὰ δισθενῆ. Ἀκόμη καὶ μεταξὺ ἰόντων τοῦ αὐτοῦ σθένους ὑπάρχει κλιμακώσεις εκλεκτικότητος ἐκ μέρους τῆς ρητίνης, π.χ. διὰ τὴν Dowex 50 :



Διὰ τὴν Dowex 1 καὶ Dowex 21 K :



Διὰ τὴν Dowex 2 : $Cl^- > OH^- > HCO_3^-$

Εἰς ὅλας σχεδὸν τὰς περιπτώσεις μεταξὺ τοιούτων σειρῶν εκλεκτικότητος ἰόντων, ἡ χημικὴ συγγένεια μεταξὺ ρητίνης - ἰόντος ἀξάνεται, ὅσον ἢ ἀκτὺς τοῦ ἐφυδατωμένου ἰόντος ἀξάνεται.

Δέον νὰ τονισθῆ ὅτι εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας μεταξὺ μορφῶν τινῶν μιᾶς ἰονισμένης οὐσίας, ὡς λ.χ. τὰ χρωμικὰ ὀξέα, ὅλα τὰ ἰόντα τοῦ αὐτοῦ φορτίου συναγωνίζονται διὰ τὰς θέσεις ἐπὶ τοῦ ἰονανταλλάκτου, γεγονός τοῦ ὁποίου γίνεται χρῆσις εἰς τὴν μελέτην τῶν διαφόρων ἰονικῶν μορφῶν καὶ συμπλόκων ὑφισταμένων εἰς ὄρισμένα διαλύματα.

3) Φύσις τῶν μὴ ἀνταλλασσομένων ἰόντων.

Ἡ ἐπίδρασις τῶν μὴ ἀνταλλασσομένων ἰόντων ἐπὶ τῆς εκλεκτικότητος μιᾶς ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης εἶναι μικρά, ἐκτὸς ἐὰν τὰ ἀνταλλασσόμενα ἰόντα τείνουν νὰ σχηματίσουν ἐλαφρῶς ἰονιζόμενα μόρια ἢ σύμπλοκα τοιαῦτα μετὰ τῶν ἀνταλλασσομένων ἰόντων. Παραδειγματικῶς ἀναφέρεται ἡ ἐπίδρασις περισσειᾶς χλωριόντων ἐπὶ τοῦ σχηματιστοῦ χλωρισυμπλόκου τοῦ σιδήρου τῆς μορφῆς $FeCl_4^-$, ὁπότε τὸ σύμπλοκον συκρατεῖται ἰσχυρῶς ὑπὸ ἀνιονικῆς ρητίνης π.χ. Dowex 1 ἢ Dowex 2 ἢ Dowex 21 K. Τὸ γεγονός τοῦτο ἐκμεταλλεῖται διὰ τὸν καθαρισμὸν λ.χ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἀπὸ ἴχνη σιδήρου. Μετὰ τὸν καθαρισμὸν ἡ χρησιμοποιηθεῖσα ρητίνη ἀπαλλάσσεται τοῦ σιδήρου διὰ διελεύσεως ὕδατος ἢ ἀραιοῦ ὀξέος, ὁπότε τὸ σύμπλοκον εἰς τὴν μικρὰν συγκέντρωσιν διασπᾶται.

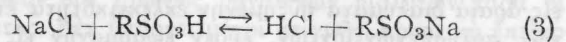
4) Ἴονικὴ μορφή ρητίνης.

Ἐλέχθη ὅτι, ὅταν μία ἰονανταλλακτικὴ ρητίνη διαθέτουσα ἰόντα Β εὐρεθῆ εἰς διάλυμα ἰόντων Α, ἀποκαθίσταται ἰσορροπία ὀριζομένη ὑπὸ τοῦ συντελεστοῦ εκλεκτικότητος $(K_C)_B^A$.

Ἡ εκλεκτικότης μιᾶς ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης δι' ἓν ἰδιαιτερον ἰόν συνήθως ἐλαττοῦται ὅσον ἢ ρητίνη μετατρέπεται εἰς τὴν ἰονικὴν αὐτὴν μορφήν, πάντως ἢ ἐλάττωσις αὕτη εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἀνεπαίσθητος. Ἡ ἰονικὴ μορφή ἐκφράζεται ὡς τὸ μοριακὸν κλάσμα τῆς ρητίνης τῆς εὐρισκομένης ἐν ἰσορροπία πρὸς τὴν μορφήν Α καὶ παρίσταται διὰ τοῦ X_A . Γενικῶς ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ $(K_C)_B^A$ τόσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ μεταβολὴ τοῦ X_A μετ' αὐτοῦ.

5) Ὀλικὴ ἰονικὴ ἰσχὺς διαλύματος.

Ἡ ἐπίδρασις τῆς ὀλικῆς ἰονικῆς ἰσχύος τοῦ διαλύματος εἰς τὰς ἀνταλλαγὰς μεταξὺ μονοσθενῶν ἰόντων εἶναι ελάχιστα σημαντικὴ, εἰς τὰς ἀνταλλαγὰς ὅμως μεταξὺ ἰόντων διαφόρων σθενῶν αὕτη καθίσταται πολὺ σημαντικὴ, οὕτω λ.χ. ἐὰν εἰς τὴν ἀντίδρασιν



$$\text{ὅπου} \quad (K_C)_B^A = \frac{(Na^{+r})(H^+)}{(Na^+)(H^{+r})} \quad (4)$$

ἀντικαταστήσωμεν τὰς τιμὰς τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων νατρίου εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τῆς ρητίνης καὶ εἰς τὸ διάλυμα διὰ τῶν ἰσοδυνάμων κλασμάτων, ἤτοι ἰσοδύναμον κλάσμα Na^+ εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τῆς ρητίνης :

$$X_{Na^+}^r = \frac{(Na^{+r})}{C^r} \quad \text{ὁπότε} \quad (Na^{+r}) = C^r \cdot X_{Na^+}^r \quad \text{καὶ}$$

ἰσοδύναμον κλάσμα Na^+ εἰς τὸ διάλυμα

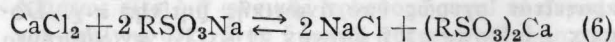
$$X_{Na^+} = \frac{(Na^+)}{C}, \quad \text{ὁπότε} \quad \text{πάλιν} \quad (Na^+) = C \cdot X_{Na^+}, \quad \text{ἐν-}$$

θα $C^r =$ ἡ ὀλικὴ κανονικότης τῆς ὑγρᾶς φάσεως τῆς ρητίνης καὶ $C =$ ἡ ὀλικὴ κανονικότης τοῦ διαλύματος, τότε ἡ ἐξίσωσις (4) μετὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῶν πράξεων λαμβάνει τὴν μορφήν :

$$\frac{X_{Na^+}^r}{1-X_{Na^+}^r} = (K_C)_{H^+}^{Na^+} \frac{X_{Na^+}}{1-X_{Na^+}} \quad (5)$$

Δηλ. εις την εξίσωσιν (5) τὸ ἰσοδύναμον κλάσμα τοῦ Na^+ εις την ὑγρὰν φάσιν τῆς ρητίνης ἐκφράζεται ὡς συνάρτησις τοῦ διαλύματος μετὰ τοῦ ὁποίου ἡ ρητίνη εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ. Ἐς σημειωθῆ ὅτι οἱ ὄροι C^r καὶ C δὲν ἐμφανίζονται εις την εξίσωσιν (5).

Ὁμοίως ἐὰν εις την ἀντίδρασιν



$$\text{ὅπου } (K_C)_{Na^+}^{Ca^{++}} = \frac{(Ca^{++}) (Na^+)^2}{(Ca^{++}) (Na^+)^2} \quad (7)$$

ἀντικαταστήσωμεν τὰς (Ca^{++}) καὶ (Ca^{++}) διὰ τῶν ἰσοδυνάμων κλασμάτων, τότε ἡ εξίσωσις (7) μετὰ την ἐκτέλεσιν τῶν πράξεων λαμβάνει την μορφήν:

$$\frac{X_{Ca^{++}}^r}{(1-X_{Ca^{++}}^r)^2} = (K_C)_{Na^+}^{Ca^{++}} \frac{C^r}{C} \frac{X_{Ca^{++}}}{(1-X_{Ca^{++}})} \quad (8)$$

Εἰς την εξίσωσιν (8) ὁ «φαινόμενος» συντελεστὴς ἐκλεκτικότητος εἶναι ὁ ὄρος $(K_C)_{Na^+}^{Ca^{++}} \frac{C^r}{C}$. Παρατηροῦμεν λοιπὸν ὅτι ἡ ἐκλεκτικότης τῆς ρητίνης διὰ τὸ δισθενὲς ἰόν εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος πρὸς την ὀλικὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος. Ὅθεν ὅσον ἀραιότερον εἶναι τὸ διάλυμα τόσο ἐκλεκτικότερα καθίσταται ἡ ρητίνη διὰ τὸ δισθενὲς ἰόν.

Ὁ φαινόμενος συντελεστὴς ἐκλεκτικότητος ἔχει την αὐτὴν μορφήν καὶ δι' ἀνταλλαγὰς μεταξὺ δισθενῶν καὶ τρισθενῶν ἰόντων. Εἰς την περίπτωσιν ἀνταλλαγῆς μεταξὺ μονοθενῶν καὶ τρισθενῶν ἰόντων οὗτος λαμβάνει την μορφήν

$$(K_C)_{B^+}^{A^{++}} \left(\frac{C^r}{C} \right)^2$$

Ἡ ιδιότης αὕτη τῶν ρητινῶν τοῦ νὰ ἐμφανίζουσι εἰς ἀραιὰ διαλύματα ἠϋξημένην ἐκλεκτικότητα ἔναντι τῶν πολυσθενῶν ἰόντων, εὔρην ἐφαρμογὴν εἰς την ἀποσκήρυνσιν τοῦ ὕδατος, ὅπου τὰ ἰόντα ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου τοῦ σκληροῦ ὕδατος (πολὺ ἀραιοῦ διαλύματος) ἐκλεκτικῶς παραλαμβάνονται ὑπὸ τῆς ρητίνης ἐκ τῆς ὁποίας ἐν συνεχείᾳ ἀπομακρύνονται δι' ἐκπλύσεως αὐτῆς διὰ πυκνοῦ διαλύματος (10-15%) χλωριούχου νατρίου. Ἀντιστρόφως εἰς πυκνὰ διαλύματα εἶναι δύσκολον ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας νὰ ἀπομακρύνωμεν ἐκλεκτικῶς δισθενῆ λ.χ. ἰόντα ἀπὸ μονοθενῆ τοιαῦτα. Ἡ ιδιότης αὕτη τῆς ἠϋξημένης ἢ ἠλαττωμένης ἐκλεκτικότητος τῆς ρητίνης ἔναντι ἰόντων διαφοροτικοῦ σθένους, ἐὰν τὸ διάλυμα εἶναι ἀραιὸν ἢ πυκνόν, ἰσχύει καὶ διὰ τὰς ἀνιονικὰς καὶ διὰ τὰς κατιονικὰς ρητίνας.

Εἰς τὰ πολυσθενῆ ὄξεα, τὰ ὁποία ἔχουν σημαντικῶς διαφέροντας βαθμοὺς διαστάσεως εἰς τὰ διάφορα στάδια ἰονισμοῦ, ἡ ἐπίδρασις τοῦ πολυσθενοῦς ἰόντος κατὰ την ἰονανταλλαγὴν εἶναι πολύπλοκος. Οὕτω λ.χ. εἰς ἀραιὰ μὲν διαλύματα θειϊκοῦ ὄξεος ἔχομεν δέσμευσιν τῶν SO_4^{--} ἐνῶ εἰς πυκνὰ διαλύματα δέσμευσιν

HSO_4^- , τέλος εἰς διαλύματα ἐνδιαμέσου συγκεντρώσεως ἔχομεν δέσμευσιν καὶ τῶν δύο ἰονικῶν εἰδῶν.

Παράγοντες ἐπηρεάζοντες τὰς φυσικοχημικὰς ιδιότητας τῶν ρητινῶν.

Αἱ σύγχρονοι ἰονανταλλακτικαὶ ρητῖναι χαρακτηρίζονται, ἐκτὸς τῆς κυρίας ιδιότητος αὐτῶν τοῦ νὰ εἶναι ὄξινοι ἢ βασικαί, καὶ ἐκ δύο ἄλλων ιδιοτήτων, τοῦ μεγέθους τοῦ σωματιδίου ἢ κόκκου καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν διακλαδώσεων. Οὕτω τροποποιήσις τοῦ ὑδρογονανθρακικοῦ δικτύου ἐπιφέρει μεταβολὴν εἰς τὰς φυσικοχημικὰς ιδιότητας μιᾶς ρητίνης.

α) Μέγεθος σωματιδίου (κόκκου)

Τὰ σωματίδια τῆς ρητίνης ἢ οἱ κόκκοι δύνανται νὰ ἔχουν διάμετρον κυμαινομένην ἀπὸ 0,04—1 mm. Κόκκοι μὲ διάμετρον μεγαλυτέραν τοῦ 1 mm τείνουσι νὰ διασπασθοῦν κατὰ την βιομηχανικὴν ἐπεξεργασίαν αὐτῶν. Τὸ μέγεθος τῶν κόκκων τῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν χαρακτηρίζεται ὑπὸ κλίμακος Ἀμερικανικῶν προτύπων μεγέθους τῶν «mesh» ἢ κλίμακος ἄλλων τῶν διαστάσεων. Τὸ μέγεθος τοῦ κόκκου τελικῶς μετὰ την δι' ὕδατος διόγκωσιν τῆς ρητίνης θὰ ἐξαρτηθῆ ἐκ τοῦ εἴδους τῆς δραστικῆς ὁμάδος καὶ τοῦ μεγέθους τῆς διακλαδουμένης ἀλύσου.

Μείωσις τοῦ μεγέθους τοῦ κόκκου τῆς ρητίνης συνεπάγεται ἐλάττωσιν τοῦ ἀπαιτουμένου χρόνου διὰ νὰ φθάσῃ αὕτη εἰς την κατάστασιν ἰσορροπίας μετὰ τοῦ ἐν ἐπαφῇ διαλύματος. Ἡ τοιαύτη ἀντίδρασις εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος πρὸς τὸν κύβον τῆς διαμέτρου τοῦ κόκκου. Οὕτω ὅσον ἐλαττωθῆ ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος διὰ την ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, τόσο ἡ ἀποδοτικότης τῆς ρητίνης ἀνὰ δεδομένον ὄγκον αὐτῆς αὐξάνεται.

Αἱ καθαρῶς φυσικαὶ ιδιότητες μιᾶς ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης μεταβάλλονται δι' ἀλλαγῆς τοῦ μεγέθους τοῦ κόκκου αὐτῆς. Οὕτω δι' ἐλαττώσεως τοῦ μεγέθους τοῦ κόκκου ρητίνης εὐρισκομένης ἐντὸς στήλης αὐξάνεται ἡ ἀπαιτουμένη πίεσις διὰ την ἀπόσπασιν σταγόνος ὑγροῦ τινος ρέοντος μέσω τῆς στήλης ταύτης. Συνεπῶς διὰ μίαν δεδομένην πίεσιν ἡ ροὴ τῆς στήλης μειοῦται ὅσον τὸ μέγεθος τῶν κόκκων τῆς ρητίνης ἐλαττωθῆ.

Ἐπίσης κατὰ την ἐκπλυσιν μιᾶς στήλης ρητίνης δι' ὑγροῦ ρέοντος ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ξένων οὐσιῶν καὶ ἀνακατάταξιν τῶν κόκκων, οἱ κόκκοι οὗτοι θὰ ἐξαπλωθοῦν εἰς διαφόρους ἀποστάσεις ἀναλόγως τοῦ εἰδικοῦ βάρους τῆς ρητίνης, τοῦ μεγέθους τοῦ κόκκου, τοῦ σχήματος τῶν κόκκων καὶ τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ ὑγροῦ ἐκπλύσεως. Συνεπῶς ὅσον μικρότερον εἶναι τὸ μέγεθος τῶν κόκκων καὶ μικρότερα ἢ πυκνότης τῆς ρητίνης τόσο μεγαλυτέρα θὰ εἶναι ἡ ἀπόστασις εἰς την ὁποίαν θὰ ἐξαπλωθοῦν οἱ κόκκοι.

Ἐχει παρατηρηθῆ ὅτι ὅσον μικρότεροι εἶναι οἱ κόκκοι τῆς ρητίνης (ἕως 50 mesh) τόσο φυσικῶς σταθερωτέρα εἶναι αὕτη. Ἡ ιδιότης αὕτη παίζει σπουδαῖον ρόλον εἰς ἐφαρμογὰς κατὰ τὰς ὁποίας ἡ ρητίνη εἴτε μετακινεῖται εἴτε ὑφίσταται μεγάλης ἀλλαγῆς ὄγκου.

β) Ἀριθμὸς διακλαδώσεων.

Δευτέρα μεταβλητή, ἡ ὁποία ἐξετάζεται εἰς τοὺς κόκκους μιᾶς ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν διακλαδώσεων. Ἡ διακλαδουμένη ἄλυσος εἰς τὰς ρητίνες Dowex λ.χ. συνίσταται ἐκ διβινυλοβενζολίου, τὸ ποσοστὸν δὲ τοῦ διβινυλοβενζολίου, τὸ ὁποῖον φέρει, ἐνδείκνυται ὑπὸ ἐνὸς ἀριθμοῦ «X» ἀκολουθοῦντος τὸ ὄνομα τῆς ρητίνης. Οὕτω λ.χ. ρητίνη Dowex 1X4 σημαίνει ὅτι τὸ ποσοστὸν τῆς ἐκ διβινυλοβενζολίου διακλαδουμένης ἄλυσος εἶναι 4% ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον 96% ἀποτελεῖται ἐκ στυρολίου καὶ ἄλλων μονοβινυλομονομερῶν εἰς τὸ δίκτυον τοῦ πολυμεροῦς.

Ὁ βαθμὸς διογκώσεως μιᾶς ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ποσοστοῦ τῆς διακλαδουμένης ἄλυσος. Ρητῖναι ἐνέχουσαι εἰς τὸ μῶριον αὐτῶν μικρὸν ποσοστὸν διβινυλοβενζολίου εἶναι μὲν ἀδιάλυτοι ἀλλὰ κατὰ τὴν ἐπαφὴν αὐτῶν μετὰ τοῦ ὕδατος παραλαμβάνουν διογκούμεναι τοιαύτην πολλαπλασίαν τοῦ βάρους τοῦ διβινυλοβενζολίου ποσότητα ὕδατος, ὥστε μετατρέπονται εἰς μίαν ζελατινώδη μάζαν. Κόκκοι ἐνέχοντες ποσοστὸν διβινυλοβενζολίου 30 ἕως 40% ἐμφανίζουν τόσον συνεκτικὴν διακλαδουμένην ἄλυσον, ὥστε εἶναι δύσκολον νὰ παρασκευάσωμεν ρητίνες ἐξ αὐτῶν.

Τὸ ποσοστὸν τῆς διακλαδουμένης ἄλυσος ἐπηρεάζει τὴν ἰκανότητα συγκρατήσεως μιᾶς ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης κατὰ δύο τρόπους. Ὅσον αὐξάνεται ἡ διακλαδουμένη ἄλυσος τόσον μεγαλύτερος καθίσταται ὁ ἀριθμὸς τῶν διαθέσιμων δακτυλίων βενζολίου πρὸς ἐνεργοποίησιν, συνεπῶς τόσον αὐξάνεται ἡ ἰκανότης συγκρατήσεως τῆς ρητίνης. Ἀφ' ἐτέρου δι' αὐξήσεως τοῦ ποσοστοῦ τῆς διακλαδουμένης ἄλυσος ἡ δυνατότης διογκώσεως τῆς ρητίνης, ὅταν αὕτη εὐρεθῇ εἰς ὕδατικὸν διάλυμα, ἐλαττοῦται, συνεπῶς ὁ ἀνά μονάδα ὄγκου ἀριθμὸς ἐνεργῶν ὁμάδων τῆς ρητίνης αὐξάνεται, ἄρα ἡ ἰκανότης συγκρατήσεως αὐτῆς μεγαλώνει.

Ὅμοιως διάφοροι ἄλλαι φυσικοχημικαὶ ιδιότητες τῶν ρητινῶν ἐπηρεάζονται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν διακλαδώσεων. Ὅσον ἡ διακλαδουμένη ἄλυσος αὐξάνεται τόσον μικρότερα εἶναι ἡ διόγκωσις τῆς ρητίνης καὶ συνεπῶς ἡ διάχυσις τῶν ἰόντων μέσῳ τῆς ρητίνης καθίσταται δυσχερεστέρα καὶ ἀντιστρόφως ὅσον ἡ διακλαδουμένη ἄλυσος μειοῦται τόσον ὁ βαθμὸς διογκώσεως τῆς ρητίνης εἶναι μεγαλύτερος καὶ συνεπῶς ἡ διάχυσις τῶν ἰόντων μέσῳ τῆς ρητίνης καθίσταται εὐχερεστέρα. Τὸ φαινόμενον τοῦτο παρέχει τὴν δυνατότητα ἐξευρέσεως μεθόδων διαχωρισμοῦ ἰόντων ἀναλόγως τοῦ μεγέθους αὐτῶν. Παραδειγματικῶς ἀναφέρεται ἡ ἀπομάκρυνσις θεικῶν ἰόντων ἐξ ἐνὸς σουλφονικοῦ ὀξέος μεγάλου μοριακοῦ βάρους διὰ χρήσεως ρητίνης μεγάλης διακλαδουμένης ἄλυσος.

Ἡ διαφορὰ ἐκλεκτικότητος μιᾶς ρητίνης διὰ δύο διαφορετικὰ ἰόντα ἐλαττοῦται ὅσον τὸ μέγεθος τῆς διακλαδουμένης ἄλυσος μειοῦται, ἐνεκα τοῦ ὅτι ἡ ρητίνη γίνεται περισσότερο πορώδης καὶ συνεπῶς ἡ διάχυσις τῶν δύο διαφορετικῶν ἰόντων μέσῳ τῆς ρητίνης καθίσταται ὀλιγότερον ἐκλεκτικὴ.

Ἡ διακλαδουμένη ἄλυσος ἐπηρεάζει ἐπίσης καὶ

τὰς καθαρῶς φυσικὰς ιδιότητας μιᾶς ρητίνης. Οὕτω ρητῖναι πολὺ μικρᾶς διακλαδουμένης ἄλυσος διογκοῦνται μεγάλως καὶ καθίστανται μαλακαὶ καὶ εὐκόλως ἀποσχηματίζονται. Ρητῖναι πάλιν μεγάλου ποσοστοῦ διακλαδουμένης ἄλυσος καθίστανται εὐθραπτοί.

Ἐνῶ διὰ πρακτικῶν σκοποῦς ὅλη ἡ διακλαδουμένη ἄλυσος εἰς τὴν Dowex 50 καὶ τὸ πλεῖστον αὐτῆς εἰς τὴν Dowex 1 καὶ Dowex 2 ἀποτελεῖται ἐκ διβινυλοβενζολίου, τοῦτο δὲν ἰσχύει ἀναγκαστικῶς καὶ δι' ὅλας τὰς ἰονανταλλακτικὰς ρητίνες. Αἱ πολυαμινικαὶ ρητῖναι λ.χ. ἔχουν μεγάλον ποσοστὸν τῆς διακλαδουμένης ἄλυσος ἀποτελούμενον ἐξ ἀμινικῆς δομῆς παράλληλως πρὸς τὸ ἐκ διβινυλοβενζολίου. Ἐνεκα τούτου αἱ ρητῖναι αὗται δὲν ἐμφανίζουν στενὴν σχέσιν τῶν φυσικοχημικῶν αὐτῶν ιδιοτήτων μετὰ τῆς εἰς διβινυλοβενζόλιον περιεκτικότητος αὐτῶν.

Τέλος ἡ παρασκευὴ ἀνιονικῶν ρητινῶν τύπου τεταρτοταγοῦς ἀμμωνίου (π.χ. Dowex 21 K) παρέσχε τὴν δυνατότητα εἰσαγωγῆς διακλαδουμένης ἄλυσος διαφορετικῆς ἀπὸ αὐτὴν τὴν εἰσαχθεῖσαν εἰς τὸ ὑδρογονανθρακικὸν δίκτυον. Οὕτω αἱ ρητῖναι αὗται συνδυάζουν πολλὰ τῶν πλεονεκτημάτων τῶν ρητινῶν μικροῦ ποσοστοῦ διακλαδουμένης ἄλυσος ὅπως ἠῤῥξημένην περιεκτικότητα εἰς ὕδωρ, μεγάλας ταχύτητας ἀντιδράσεως καὶ ἠῤῥξημένην δυνατότητα καλῆς ἀναγεννήσεως μετὰ πλεονεκτήματα τῶν τυπικῶν ρητινῶν, ὅπως ὑψηλὴν φυσικὴν ἀντοχὴν, μεγάλην ἰκανότητα συγκρατήσεως καὶ μικρὰν ἀλλαγὴν ὄγκου κατὰ τὴν μετάπτωσιν ἀπὸ τὴν μίαν ἰονικὴν μορφήν εἰς τὴν ἄλλην.

IV. Συμπεριφορὰ ρητινῶν εἰς μικτοὺς διαλύτας

α) Γενικότητες.

Ἡ θεωρία τῆς ἰονανταλλαγῆς, ὅπως ἐξετέθη προηγουμένως ἐφαρμόζεται κατ' ἀρχὴν εἰς πάντα διαλύτην. Φυσικά, ἡ φύσις τοῦ διαλύτου ἐπηρεάζει τὴν διαλυτότητα, τὴν διάστασιν, τὴν ἐπιδιαλύτωσιν καὶ τὴν συμπεριφορὰν τοῦ ἰονανταλλάκτου, ὠρισμένοι δὲ ἰδιότητες καὶ δευτερεύοντα φαινόμενα εὐνοοῦνται περισσότερο διὰ χρήσεως ὀργανικῶν διαλυτῶν παρὰ δι' ὕδατος. Δὲν ὑπάρχει μέχρι στιγμῆς ποσοτικὴ ἐπεξεργασία, οὔτε τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἢ αἱ θεωρητικαὶ θεμελιώσεις εἶναι ἐπαρκεῖς. Εἶναι ἀκόμη ἀδύνατον νὰ εἴπη τις, ὅτι ἡ ποιοτικὴ εἰκὼν εἶναι πραγματικῶς πλήρης ἢ θὰ πρέπει νὰ βελτιωθῇ διὰ συμπληρώσεως καὶ μετὰ ἄλλα δεδομένα.

β) Ἐκλεκτικὴ διόγκωσις.

Ὅταν μία ξηρὰ ρητίνη φέρεται εἰς μικτὸν διάλυτην ὡς λ.χ. ὕδωρ-ἀκετόνη, ἡ ρητίνη παραλαμβάνει ἀμφοτέρωτα τὰ συστατικὰ τοῦ διαλύτου. Κατὰ κανόνα ἐν τούτοις ἐν συστατικὸν προτιμᾶται περισσότερο ὑπὸ τῆς ρητίνης καὶ παραλαμβάνεται ἐντονώτερον. Τὸ ἐν συστατικὸν δύναται αὐθαιρέτως νὰ κληθῇ «διαλύτης» καὶ τὸ ἕτερον «ἐν διαλύσει συστατικόν», οὕτω δὲ καθίστανται ἐφαρμοσίμοι οἱ κανόνες περὶ προσροφῆσεως τῶν μὴ ἠλεκτρολυτῶν. Ἡ ρητίνη προτιμᾶ τὸ συστατικὸν διὰ τὸ ὁποῖον ἔχει τὴν μεγαλύτεραν χημικὴν συγγένειαν. Ἡ χημικὴ συγγένεια δυνατὸν νὰ ὀφείλεται εἰς ἠλεκτροστατικὰς ἐνδοδράσεις μεταξὺ τῶν ἰόντων ἢ τῶν ἰονικῶν ὁμάδων τῆς ρητίνης καὶ τῶν

πολικών μορίων του διαλύτου ή εις ένδοδράσεις London μεταξύ των μορίων του διαλύτου και των όμοιων συντακτικώς συστατικών της ρητίνης, αϊ όποϊαι ένδοδράσεις συνήθως είναι πολύ άσθενέστεραι. Έν επαρκώς αξιόπιστον μέτρον διά την χημικην συγγένειαν είναι ή έκτασις διογκώσεως της ρητίνης εις τον καθαρόν διαλύτην. Η ρητίνη συνήθως προτιμά τόν πλέον πολικόν συστατικόν έξ ένός μίγματος διαλυτών. Αϊ περισσότεραι ρητίναι κάμνουν μικράν διάκρισιν μεταξύ ύδατος, μεθανόλης και αιθανόλης δεδομένου ότι αϊ διπολικαί ροπαϊ των ούσιών αυτών είναι περίπου της αυτης τάξεως μεγέθους, έν πάσει περιπτώσει, προτιμούν τόν ύδωρ από τά όλιγώτερον πολικα ώς λ.χ. την άκετόνην ή την διοξάνην. Τό γεγονός τουτο καθίσταται έντιονώτερον εις ρητίνας μεγάλης δακλαδουμένης άλύσου και κατ' αντιστοιχίαν ύψηλών έσωτερικών ιονικών συγκεντρώσεων και εις διαλύματα μικράς εις ύδωρ περιεκτικότητος. Η προφανής αιτία είναι ή ισχυρά τάσις πρός έφυδάτωσιν των ίόντων εις την ρητίνην.

γ) Ίκανότητες συγκρατήσεως

Όταν ερράζεται τις με μικτούς διαλύτας, ή διόγκωσις της ρητίνης είναι μικρότερα και ή άποκατάστασις της ίσορροπίας ιονανταλλαγής δυνατόν να είναι τόσον βραδεία, υπό τας συνήθεις πειραματικές συνθήκας, ώστε μέγαν ποσόν της ρητίνης παραμένει χωρίς να λάβη μέρος εις την ανταλλαγην των εκ του διαλύματος προερχομένων ίόντων. Τοιουτοτρόπως ή παρατηρουμένη ώφέλιμος ικανότης συγκρατήσεως δυνατόν να είναι μικρότερα από την θεωρητικήν τοιαύτην.

Εις τούς οργανικούς διαλύτας ή ιονανταλλαγή υπερκαλύπτεται από ισχυράν προσρόφησιν των ηλεκτρολυτών. Παραδειγματικώς αναφέρεται, ότι έχει εύρεθί, ότι μερικώς άφυδατωμένη ρητίνη προσρροφά, άνα καθωρισμένην ιονικην ομάδα, πλέον του ένός και ήμισος ίσοδύνομα ηλεκτρολυτών ώς CoCl_2 εκ της άκετόνης. Τοιουτοτρόπως ή ικανότης προσροφήσεως είναι συχνά ύψηλοτέρα από ότι θα ήτο εις ύδατικόν διάλυμα.

δ) Ίσορροπία ιονανταλλαγής και προσροφήσεως

Αϊ ίσορροπία ιονανταλλαγής και προσροφήσεως επηρεάζονται ισχυρώς υπό του διαλύτου. Η ίσορροπία γενικώς έξοριτάται εκ του βαθμού διαστάσεως εις την ρητίνην και εις τόν διάλυμα, εκ της επιδιαλυτώσεως των ίόντων, εκ της διογκώσεως της ρητίνης, εκ του σχηματισμού συμπλόκων και έξ άλλων ειδικών ένδοδράσεων. Τά ώς άνω φαινόμενα επηρεάζονται μέγαν από την φύσιν του διαλύτου. Με τούς μικτούς διαλύτας ή μη όμοϊόμορφος κατανομή των συστατικών του διαλύτου εισάγει ένα πρόσθετον παράγοντα επηρεάζοντα την ίσορροπίαν.

Η ίσορροπία ιονανταλλαγής εις μικτούς διαλύτας έχει μελετηθί υπό πολλών έρευνητών. Πρός τόν παρόν, έν τούτοις, ή θεωρία εύρίσκειται μακράν από του να είναι ικανή να προείπη ίσορροπίαν υπό ώρισμένης συνθήκας. Ο ρόλος των διαφόρων και συχνά αντιθέτων παραγόντων είναι πολύ πολύπλοκος και όλιγα

επίσης είναι γνωστά δι' αυτούς τούς ίδίους τούς παράγοντας. Τά πειραματικά δεδομένα λοιπόν δύναται να έξηγηθησούν κατά δοκιμαστικόν τρόπον.

Η ίσορροπία ιονανταλλαγής επηρεάζεται ισχυρώς δι' αλλαγής του διαλύτου, εάν λαμβάνουν χώραν ειδικαί ένδοδράσεις ώς λ.χ. σχηματισμός συμπλόκων. Η ισχύς και αϊ διαλυτότητες των συμπλόκων έξοριτώνται μέγαν εκ της φύσεως του διαλύτου, π.χ. ή παρουσία άλκοολών ένισχύει τον σχηματισμόν χλωρισυμπλόκων και τοιουτοτρόπως έννοείται ή παραλαβή του συμπλόκου του μετάλλου υπό των άνιονανταλλακτών. Ούτω διά προσθήκης άλκοολών, ή τεχνική του διαχωρισμού μετάλλων δι' ιονανταλλαγής των μετά χλωρίου συμπλόκων αυτών δύναται να επεκταθί εις μέγαν αριθμόν μετάλλων, των όποιων τά σύμπλοκα εις καθαρώς ύδατικά διαλύματα είναι λίαν άσθενή.

Η προσρόφησις των ηλεκτρολυτών είναι, κατά κανόνα, ισχυρότερα με οργανικούς και μικτούς διαλύτας παρά με ύδωρ ώς διαλύτην. Με καθαρώς οργανικούς διαλύτας, ή παρουσία ένός διαλύτου χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς εις την ρητίνην έννοεί την σύνδεσιν των ίόντων και τον σχηματισμόν ιονικών ζευγών και τοιουτοτρόπως έλαττώνει τόν δυναμικόν Donnan. Με μικτούς οργανικούς διαλύτας, όπως ύδωρ-άκετόνη ή ύδωρ-διοξάνην, συσσωρεύεται ύδωρ έντός της ρητίνης και οι ύδροφιλοι ηλεκτρολύται προτιμούν τόν πλέον ύδατικόν περιβάλλον από τόν έξωτερικόν ύγρόν όπου ή συγκέντρωσις του οργανικού διαλύτου είναι μέγαν.

Εις συστήματα με μικτούς διαλύτας, ή ίσορροπία προσροφήσεως δύναται να θεωρηθί ώς κατανομή των έν διαλύσει συστατικών μεταξύ δύο ύγρών φάσεων και ειδικώς του έσωτερικου ύγρου της ρητίνης και της έξωτερικης ύγρής φάσεως. Η ρητίνη ενεργεί ώς ό στερεός φορέυς διά τόν έσωτερικόν ύγρόν της ρητίνης, ταυτοχρόνως όμως είναι υπεύθυνος διά την διαφορετικήν σύστασιν των δύο φάσεων. Η κατανομή του διαλελυμένου ηλεκτρολύτου έξοριτάται κυρίως εκ των διαφορών του βαθμού επιδιαλυτώσεως, εκ του βαθμού διαστάσεως εις τας δύο φάσεις και φυσικά εκ των ένδοδράσεων με τά άλλα συστατικά της ρητίνης. Παραδειγματικώς αναφέρεται ότι τόν σύστημα ύδατος-άκετόνης δύναται να χρησιμοποιηθί πρός ένίσχυσιν της εκλεκτικότητος κατιονικών ρητινών. Τό K^+ , τόν όποιον προτιμάται εις ύδατικά συστήματα, έχει μικρότεραν τάσιν από τά άλλα ίόντα των άλκαλίων να σχηματίξη εις άκετόνην ζεύγη ίόντων μετά άνιόντων. Τοιουτοτρόπως ή προσρόφησις λ.χ. του KCl εις τόν σύστημα ύδατος-άκετόνης είναι ισχυρότερα από την προσρόφησιν των χλωριούχων αλάτων των άλλων άλκαλίων. Συνεπώς ή εκλεκτικότης της ρητίνης διά τόν K^+ αυξάνεται διά προσθήκης άκετόνης.

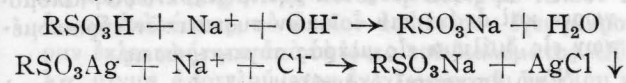
V. Μέθοδοι χρήσεως ρητινών

Δύο μέθοδοι χρήσεως των ιονανταλλακτικών ρητινών είναι γνωσταί: α) ή μέθοδος λουτρού και β) ή μέθοδος στήλης. Η μέθοδος στήλης δύναται να υποδιαιρεθί εις ύπομεθόδους άναλόγως του εάν ή ρητίνη είναι παγιωμένη ή κινηται και εάν τά διαλύματα άναγεννήσεως και τροφοδοτήσεως ρέουν μέσα της ρητι-

νης κατά την αὐτὴν ἢ κατ' ἀντιθέτους διευθύνσεις.

α) Τεχνικὴ λουτροῦ

Κατὰ τὴν τεχνικὴν λουτροῦ ἡ ρητίνη τοποθετεῖται μετὰ τοῦ διαλύματος ἐντὸς δοχείου καὶ ἀναταράσσεται μέχρις ὅτου ἀποκατασταθῆ ἰσορροπία. Ἐν συνεχείᾳ ἡ ρητίνη διηθεῖται καὶ ἀναγεννᾶται προκειμένου νὰ ἐπαναχρησιμοποιηθῆ. Ἡ ἔκτασις τῆς ἰονανταλλαγῆς περιορίζεται ἀπὸ τὴν ἐκλεκτικότητα τῆς ρητίνης ὑπὸ τὰς συνθήκας ἰσορροπίας. Ὡς ἐκ τούτου μόνον τῆς ὀλικῆς ἱκανότητος τῆς ρητίνης χρησιμοποιεῖται, ἔκτος ἐὰν ἡ ἐκλεκτικότης τῆς ρητίνης διὰ τὴν ἰονανταλλαγὴν ταύτην εἶναι πολὺ μεγάλη, διὰ τοῦτο ἡ τεχνικὴ λουτροῦ εἶναι συμφέρουσα μὲν δι' ἰονανταλλαγὴν, ἀσύμφορος δὲ δι' ἀναγέννησιν τῆς ρητίνης. Ἐξαίρεσιν ἀποτελοῦν αἱ περιπτώσεις ἐκεῖναι κατὰ τὰς ὁποίας ἀπομακρύνονται τὰ ἰόντα ἐκ τοῦ διαλύματος, ὅπως λ.χ. συμβαίνει εἰς τὰ κάτωθι παραδείγματα :



Ἡ τελευταία μάλιστα ἀντίδρασις εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν εἰς μικρὰν κλίμακα ἀφαλάτωσιν τοῦ θαλασίου ὕδατος. Φυσικὰ τοιαῦτα ἀντιδράσεις ἰονανταλλαγῆς βαίνουν καθ' ὀλοκληρίαν ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀνεξαρκῆτως ἐκλεκτικότητος τῆς ρητίνης.

β) Τεχνικὴ στήλης

Ἡ τεχνικὴ στήλης δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς μέγας ἀριθμὸς τεχνικῶν λουτροῦ ἐν σειρᾷ. Παρ' ὅτι καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἔκτασις τῆς ἰονανταλλαγῆς περιορίζεται ἐκ τῆς ἐκλεκτικότητος τῆς ρητίνης διὰ τὸ ἀνταλλάσσόμενον ἰόν, παρ' ὅλα ταῦτα τὸ τελικὸν ποσοστὸν τῆς ἰονανταλλαγῆς εἶναι εὐνοϊκώτατον καὶ ἂν ἀκόμη ἡ ρητίνη δὲν παρουσιάζῃ προτίμησιν διὰ τὸ ἐν ἢ τὸ ἄλλο ἰόν (ὁ συντελεστὴς ἐκλεκτικότητος ἰσοῦται μὲ τὴν μονάδα : $(K_C) \frac{A^+}{B^+} = 1$) ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ διάλυμα τὸ περιέχον τὰ πρὸς ἀνταλλαγὴν ἰόντα διέρχεται μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας ἀπὸ ἓνα νοητὸν ὑποδοχέα εἰς τὸν ἐπόμενον κ.ο.κ. ἐμπλουτιζόμενον εἰς ἰόντα B^+ ἐκ τῆς ρητίνης, ἐνῶ παρέχει εἰς αὐτὴν ἰόντα A^+ . Οὕτω αὐξάνοντες τὸν ἀριθμὸν τῶν σταδίων διελεύσεως τοῦ διαλύματος μέσῳ τῶν νοητῶν αὐτῶν ὑποδοχέων τῆς ρητίνης, δυνάμεθα νὰ φθάσωμεν εἰς ἓν διάλυμα περιέχον ἰόντα B^+ παρ' ὅτι δὲν ὑπάρχει ἐκ μέρους τῆς ρητίνης ἰδιαίτερα προτίμησις διὰ τὰ ἰόντα A^+ ἢ B^+ .

Ἡ ὡς ἄνω περιγραφὴ τῆς λειτουργίας τῆς ρητίνης κατὰ τὴν τεχνικὴν στήλης ὑπάρχοντος τοῦ περιορισμοῦ τῆς ἐκλεκτικότητος εἶναι βεβαίως ὑπεραλοποιημένη. Καθίσταται ἔμφανές ὅτι εἰς ἕκαστον στάδιον ἡ ἀπόδοσις ἰονανταλλαγῆς εἶναι μικροτέρα ἀπὸ τὴν πραγματοποιηθεῖσαν εἰς τὸ προηγούμενον στάδιον. Πάντως παρ' ὅτι ἡ ἐπίδρασις τῆς ἐκλεκτικότητος ἐπὶ τῆς ἀποδόσεως τῆς ἰονανταλλαγῆς παρακάμπτεται διὰ τῆς τεχνικῆς στήλης, δὲν παύει ὅμως ἡ τεχνικὴ αὕτη νὰ εἶναι ἀποδοτικώτερα ὅσον ἡ ἐκλεκτικότης εἶναι εὐνοϊκωτέρα.

Γίνεται ἀντιληπτὸν ὅτι αἱ ἀλληλοδιδόρα φάσεις

λειτουργίας κατὰ τὴν τεχνικὴν λουτροῦ εἰς τὴν ὑποτιθεμένην στήλην ὁμοιάζουν πρὸς τὰς πλάκας εἰς μίαν στήλην ἀποστάξεως, εἶναι δὲ δυνατόν αἱ φάσεις αὗται λειτουργίας νὰ ἐπεξεργασθοῦν μαθηματικῶς καὶ γραφικῶς, ὁπότε ἐξάγονται χρήσιμοι γνώσεις πρὸς ἀποκτησὴν εὐρυτέρας ἀντιλήψεως τοῦ συστήματος καὶ καθοδήγησιν τῆς πειραματικῆς ἐργασίας.

Εἰς τὴν πράξιν ἡ συστοιχία τῶν νοητῶν ὑποδοχέων εἰς τὴν περιγραφείσαν ἀπεικόνισιν εἶναι εἰς καθέτος σωλὴν πληρούμενος μὲ ἰονανταλλακτικὴν ρητίνην, στηριζομένην ἐπὶ τοῦ πυθμένος ἐν εἶδει φίλτρου, διὰ μέσου τῆς μάζης τῆς ὁποίας διέρχεται τὸ ὑγρὸν ἐκλούσεως ἢ ἀναγεννήσεως εἴτε ἐκ τῶν ἄνω πρὸς τὰ κάτω (τεχνικὴ κατερχομένης ροῆς) εἴτε ἀντιστρόφως (τεχνικὴ ἀνερχομένης ροῆς).

Ἡ πλέον ἐν χρήσει τεχνικὴ εἶναι ἡ τῆς κατερχομένης ροῆς, διότι παρέχει τὴν μεγίστην ἐπαφὴν διαλύματος ρητίνης καὶ δημιουργεῖ ἐλάχιστα μηχανικὰ προβλήματα. Τὰ κατεργαζόμενα διαλύματα πρέπει νὰ μὴ περιέχουν ἀδιάλυτα συστατικά τὰ ὁποῖα θὰ ἐπικαθήσονται εἰς τὸ ἄνω μέρος τῆς στήλης καὶ οὕτω πιθανῶς θὰ προκαλέσουν ταχεῖαν ἀνύψωσιν τῆς ἀπαιτουμένης πιέσεως διὰ τὴν διέλευσιν τοῦ ὑγροῦ ἐκλούσεως ἢ δημιουργίαν διωρύγων μέσῳ τῆς ρητίνης.

Κατὰ τὴν τεχνικὴν τῆς ἀνερχομένης ροῆς καὶ τὰ δύο διαλύματα τῆς τροφοδοτήσεως καὶ τῆς ἀναγεννήσεως διέρχονται πρὸς τὰ ἄνω μέσῳ τοῦ στρώματος τῆς ρητίνης. Ἡ τεχνικὴ μειονεκτεῖ κατὰ τὸ ὅτι ἡ ρητίνη εὐρίσκειται εἰς ρευστὴν κατάστασιν καὶ ἡ ἀπόδοσις εἶναι σχετικῶς μικρά.

Μία στήλη παγιωμένης ρητίνης δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἐπίσης μὲ ροὰς ἀντιρόπου παροχῆς. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ ὑγρὸν τροφοδοτήσεως παρέχεται διὰ κατερχομένης ροῆς, τὸ δὲ ὑγρὸν ἀναγεννήσεως δι' ἀνερχομένης ροῆς ἢ ἀντιστρόφως. Τὸ πλεονέκτημα ἐνὸς τοιούτου συστήματος εἶναι ὅτι μειοῦται εἰς ἐλάχιστον βαθμὸν ἡ πιθανότης ἑλλειποῦς ἀναγεννήσεως τῆς ρητίνης, αὐξανόμενον οὕτω τοῦ βαθμοῦ ἀναγεννήσεως.

Σήμερον ὑπάρχει μέγας ἀριθμὸς διαφορῶν διατάξεων μὲ σκοπὸν τὴν βελτίωσιν εἰς τὴν λειτουργίαν. Ὅλαι αἱ διατάξεις αὗται, ἂν ἐξετασθοῦν κεχωρισμένως, ἐμπέτουν εἰς τὰς ὡς ἄνω δύο κατηγορίας.

γ) Τεχνικὴ κινουμένου στρώματος

Κάπως διαφορετικὸς τύπος τεχνικῆς στήλης εἶναι ὁ ἀπαντῶμενος εἰς μίαν μέθοδον ἰονανταλλαγῆς κατὰ τὴν ὁποίαν τόσον ἡ ρητίνη ὅσον καὶ τὰ διαλύματα τροφοδοτήσεως καὶ ἀναγεννήσεως ρέουν διὰ μέσου τοῦ συστήματος κατ' ἀντιθέτους διευθύνσεις. Ἡ ρητίνη κινεῖται διαρκῶς ἀπὸ ἓν στάδιον εἰς ἕτερον. Ἡ φυσικοχημεία μιᾶς τοιαύτης τεχνικῆς εἶναι πολὺ συναφῆς πρὸς τὴν φυσικοχημείαν τῆς τεχνικῆς τῆς παγιωμένης ρητίνης. Τὰ παρουσιεζόμενα πλεονεκτήματα κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν μιᾶς τοιαύτης τεχνικῆς εἶναι ὅτι ἐπιτυγχάνεται σταθερὰ ἀπόδοσις εἰς προῖον ὁμοιόμορφου ποιότητος μὲ μειωμένην ἐπένδυσιν εἰς χῶρον, ἐργασίαν καὶ κεφάλαιον. Αἱ μονάδες κινουμένων στρωμάτων θὰ εὐρουν εὐρείαν ἐφαρμογὴν ἀπαξ καὶ λυ-

θοῦν τὰ διάφορα ἀναφύμενα μηχανολογικά προβλήματα κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς τεχνικῆς ταύτης.

Ἐφαρμογαὶ ἰονανταλλαγῆς

Αἱ ἐφαρμογαὶ τῆς ἰονανταλλαγῆς καὶ αἱ χρήσεις αὐτῆς δύνανται νὰ διαιρεθοῦν εἰς δύο μεγάλας κατηγορίας, εἰς τὴν κατεργασίαν τοῦ ὕδατος καὶ εἰς τὰς χημικὰς μεθόδους.

I. Κατεργασία ὕδατος

Μία τῶν πλέον διαδεδομένων χρήσεων τῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν εἶναι ἡ ἀποσκλήρυνσις τοῦ ὕδατος ἐπιτυγχανομένη διὰ κατιονανταλλακτικῶν ρητινῶν εἰς τὴν μορφήν νατρίου ἢ τὸν κύκλον νατρίου. Ἄλλη κατεργασία ὕδατος δι' ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν εἶναι ὁ ἀπιονισμὸς τοῦ ὕδατος διὰ χρήσεως διπλῶν, πολλαπλῶν ἢ μικτῶν στρωμάτων ἀνιονικῶν καὶ κατιονικῶν ρητινῶν. Εἰς τὸν ἐν λόγω ἀπιονισμὸν ἡ μὲν κατιονικὴ ρητίνη χρησιμοποιεῖται εἰς τὸν κύκλον ὑδρογόνου, ἡ δὲ ἀνιονικὴ εἰς τὸν κύκλον ὑδροξυλίου. Ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν ἀνθρακικῶν εἶναι μία ἄλλη περιοχὴ χρήσεως τῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν κατὰ τὴν ὁποίαν ἀπομακρύνονται ἐκ τοῦ ὕδατος τὰ οὐδέτερα καὶ ὄξινα ἀνθρακικά ἄλατα ἢ δι' ἰσχυρῶς ἀνιονανταλλακτικῶν ρητινῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τὸν κύκλον χλωριούχων, ἢ διὰ κατιονικῆς ρητίνης χρησιμοποιουμένης εἰς τὸν κύκλον ὑδρογόνου καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀπαερώσεως τοῦ ὕδατος. Τέλος ἄλλαι ποικίλαι ἐφαρμογαὶ κατεργασίας ὕδατος περιλαμβάνουν τὴν ἀπομάκρυνσιν θεικῶν καὶ ὑδροθείου καὶ τὴν ἀναγωγὴν νιτρικῶν δι' ἀνιονικῶν ρητινῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τὸν κύκλον χλωριούχων.

II. Χημικαὶ μέθοδοι

Αἱ ἐφαρμογαὶ τῶν χημικῶν μεθόδων δι' ἰονανταλλαγῆς εἶναι πολυάριθμοι περιλαμβάνουσαι τὴν ἐπεξεργασίαν λ.χ. ποτῶν, χημικῶν προϊόντων, φαρμάκων, ζελατίνης, γάλακτος καὶ προϊόντων αὐτοῦ, πετρελαίου, σακχάρους, ὑπολειμμάτων κατεργασιῶν κλπ. Αἱ χημικαὶ μέθοδοι δι' ἰονανταλλαγῆς δύνανται γενικώτερον νὰ καταταγοῦν εἰς τὰς ἀκολούθους κατηγορίας: μετατροπῆ, καθαρισμὸς, συμπύκνωσις, κλασματικὸς διαχωρισμὸς ἢ χρωματογραφία, κατάλυσις, νέα τεχνολογία καὶ εἰδικαὶ ἐφαρμογαί.

α) Μετατροπῆ

Ἡ μετατροπῆ περιλαμβάνει τὴν χρῆσιν τῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν διὰ τὴν μετατροπὴν τῶν ἀλάτων εἰς τὰ ἀντίστοιχα ὄξέα ἢ τὰς βάσεις αὐτῶν καὶ ἀντιστρόφως. Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν τῶν ἐφαρμογῶν γίνεται κυρίως χρῆσις ἰσχυρῶς ὀξείνων καὶ ἰσχυρῶς βασικῶν ρητινῶν, πλὴν ὅμως χρησιμοποιοῦνται εἰς μικρὸν βαθμὸν καὶ αἱ ἀσθενῶς βασικαὶ ρητίναι.

Παραδείγματα τῆς ἐφαρμογῆς ταύτης εἶναι λ.χ. ἡ ἀπασβέτωσις τοῦ αἵματος (χρῆσις ρητίνης Dowex 50 εἰς τὸν κύκλον νατρίου), ἡ παρασκευὴ τοῦ μετὰ καλίου ἄλατος τῆς πενικιλίνης (χρῆσις τῆς Dowex 50 εἰς τὸν κύκλον καλίου), ἡ παρασκευὴ τῆς βιταμίνης θειαμίνης (χρῆσις τῆς Dowex 3 εἰς τὸν κύκλον νιτρικῶν) κ.λ.π.

β) Καθαρισμὸς

Ἡ χρῆσις τῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν εἰς τὸν τομέα αὐτὸν εἶναι εὐρυτάτη περιλαμβάνει δὲ τὴν ἀπομάκρυνσιν ὀξέων ἢ βάσεων ἐκ τῶν ἀλάτων αὐτῶν, τῶν μετάλλων ἐκ τῶν ὀξέων καὶ βάσεων, τὴν ἀπομάκρυνσιν ἰόντων ἐκ τῶν ὀργανικῶν διαλυτῶν κ.λ.π. Παραδείγματα τῆς ἐφαρμογῆς ταύτης εἶναι λ.χ. ἡ ἀπομάκρυνσιν τοῦ σιδήρου καὶ ἀργιλίου ἐκ τῶν χρωμικῶν ὀξέων (χρῆσις Dowex 50 εἰς τὸν κύκλον ὑδρογόνου), ἡ ἀπομάκρυνσις μετάλλων ἀπὸ φωσφορικῶν ὀξέων, ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ καυστικῆς νατρίου ἐκ τῆς ἀλκοόλης, ἡ ἀπομάκρυνσις χρωστικῶν ἐκ τῆς σακχάρους (χρῆσις Dowex 21 K εἰς τὸν κύκλον χλωριούχων) κ.λ.π.

γ) Συμπύκνωσις

Εἶναι γεγονός ὅτι ἡ ἰονανταλλαγὴ προσφέρεται ὡς χρήσιμος μέθοδος διὰ τὴν συμπύκνωσιν, ἀπομόνωσιν καὶ ἀνάκτησιν ἰονικῶν συστατικῶν εὐρισκομένων εἰς διάλυμα εἰς μικρὰς συγκεντρώσεις.

Ἐνῶ ἐπικρατεῖ ἡ ἀντίληψις ὅτι ἡ ἰονανταλλαγὴ εἶναι ἡ οἰκονομικώτερα μέθοδος διὰ τὴν συμπύκνωσιν ἑνὸς συστατικοῦ, ὅταν ἡ συγκέντρωσις αὐτοῦ εἶναι μικροτέρα τοῦ 1%, τοῦτο δὲν εἶναι πάντοτε ἀληθές, ἐνεκα τοῦ μεγάλου κόστους τόσον τῆς ρητίνης ὅσον καὶ τῶν ἐγκαταστάσεων διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου ταύτης.

Δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἰονανταλλαγῆς διὰ τὴν συμπύκνωσιν διαλύματος δύνανται νὰ ἐπιτευχθῆ πολλαπλῆ αἴξησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ συμπυκνουμένου διαλύματος. Ὁ βαθμὸς συμπύκνωσεως θὰ ἐξαρτηθῆ ἐκ τῆς μεγίστης πραγματοποιησίου συγκεντρώσεως τοῦ ὑγροῦ ἀναγεννήσεως, τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἰονικοῦ συστατικοῦ, τὸ ὅποιον ἀνεκτήθη καὶ τῶν ἄλλων συστατικῶν τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος τροφοδοτήσεως. Οὕτω εἰς μεταλλουργικὰς κατεργασίας ἀνακτᾶται λ.χ. ἐκ τῶν ὑγρῶν ἐκπλύσεως καὶ συμπυκνοῦται πρὸς ἐπαναχρησιμοποίησιν χαλκός, ψευδάργυρος καὶ χρωμικὸν ὀξύ, διὰ χρήσεως ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν (Dowex 50 εἰς τὸν κύκλον ὑδρογόνου). Ἐπίσης εἰς τὴν συμπύκνωσιν καὶ ἀνάκτησιν οὐρανίου ἀπὸ ὄξινον διάλυμα γίνεται χρῆσις ρητινῶν (Dowex 21 K καὶ Dowex 1 εἰς τὸν κύκλον νιτρικῶν). Τέλος λιπαρὰ ὄξέα, κωτρικὸν ὄξύ καὶ ἀμινοξέα συμπυκνοῦνται καὶ ἀνακτῶνται ἐκ τῶν ὑπολειμματικῶν ὑγρῶν χρησιμοποιοῦντες ἀνιονικὰς ρητίναις (Dowex 1, 2 καὶ 21 K εἰς τὸν κύκλον ὑδροξυλίου).

δ) Χρωματογραφία

Κατὰ τὴν χρωματογραφίαν δι' ἰονανταλλαγῆς ὁ διαχωρισμὸς τῶν ἰόντων τῶν συγκρατουμένων ἐπὶ τῆς στήλης δύνανται νὰ πραγματοποιηθῆ μὲ ἓνα ἐκ τῶν κατωτέρω τρόπων.

Ἀντικατάστασις. Ὡς παράδειγμα ἀντικαταστάσεως ἀναφέρεται τὸ ἑξῆς:

Θεωρήσωμεν στήλην περιέχουσαν κατιονανταλλακτικὴν ρητίνην εἰς τὴν μορφήν ὑδρογόνου π.χ. Dowex 50. Ἐπὶ τῆς στήλης ἀποτίθεται διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Ἐν συνεχείᾳ διέρχεται διὰ τῆς στήλης ὡς ὑγρὸν ἐκλύσεως διάλυμα χλωριούχου ἀσβε-

στιού. ${}^3\text{Eπειδή η σειρά εκλεκτικότητας ιόντων είναι } \text{Ca}^{++} > \text{Na}^{++} > \text{H}^+$, έπεται ότι μετ' όλιγον τά ύδρογονοιόντα τής ρητίνης θά αντικατασταθοϋν προοδευτικώς υπό τών ιόντων νατρίου και ταϋτα πάλιν υπό τών ιόντων άσβεστίου. Οϋτω έκ τής στήλης μετά την δημιουργίαν σαφοϋς περιοχής ένός έκάστου τών ιόντων θά άρχίσουν έκλούμενα κατ' αντίστροφον σειράν εκλεκτικότητας τά ιόντα ύδρογόνου, νατρίου και άσβεστίου, λαμβανομένων έκ τοϋ κάτω μέρους τής στήλης, ύδροχλωρικού όξέος, χλωριούχου νατρίου και χλωριούχου άσβεστίου με συγκεντρώσεις ίσοδυνάμους πρός αϋτάς τών εισελθόντων. Η τεχνική αϋτη χρησιμοποιείται γενικώς, όσάκις επιδιώκεται η άπομόνωσης ένός ιδιαίτέρου ιόντος, όπως συμβαίνει λ.χ. κατά την άπομόνωση τών σπανίων γαιών.

Έκλουσις. Η έκλουσις είναι τó αντίστροφον τής αντικαταστάσεως. Είς την έν λόγω περίπτωσιν η ίονική μορφή τής ρητίνης είναι η αϋτή με τó ιόν τοϋ ύγροϋ έκλούσεως, τó όποιον άφ' έτέρου έχει μικρότεραν εκλεκτικότητα άπό τά ιόντα τοϋ διαλύματος. Οϋτω λ.χ. μίγμα άποτελούμενον έκ χλωριούχου νατρίου και χλωριούχου άσβεστίου δύναται νά διαχωρισθῆ ποσοτικώς επί κατιονικής ρητίνης διά χρήσεως ώς ύγροϋ έκλούσεως ύδροχλωρικού όξέος, όποτε διαχωρίζεται πρώτον τó χλωριούχον νάτριον και έν συνεχεία τó χλωριούχον άσβέστιον. Κατά την έκλουσιν η συγκέντρωσις τών ιόντων τοϋ διαλύματος είναι πάντοτε μικρότερα τής συγκεντρώσεως τοϋ ύγροϋ έκλούσεως, αντίθετως δηλ. πρός ό,τι συμβαίνει είς την αντικατάστασιν. Η τεχνική τής έκλούσεως εύρεν έκτενεστάτην εφαρμογήν τόσον είς αναλυτικούς όσον και είς βιομηχανικούς διαχωρισμούς.

Μετωπική ανάλυσις. Η συνεχής διέλευσις τοϋ μίγματος τών ιόντων τοϋ διαλύματος μέσφ τοϋ στρώματος τής ρητίνης καλείται μετωπική ανάλυσις. Η έν λόγω μέθοδος δυνατόν νά περιλαμβάνη είτε αντικατάστασιν είτε έκλουσιν είτε πάλιν άμφότερα. Τά ιόντα τοϋ διαλύματος θά εμφανισθοϋν είς τó έξερχόμενον ύγρόν κατά τάξιν άξαναομένης εκλεκτικότητας. Η τεχνική αϋτη χρησιμοποιείται διά την άπομάκρυνσιν ένός άνεπιθυμήτου συστατικοϋ (π.χ. άποσκήρυνσις ύδατος) η διά την προκαταρκτικήν μελέτην ένός άγνώστου μίγματος ιόντων είς διάλυμα.

Έφαρμογαι τής χρωματογραφίας δι' ιονανταλλαγής είναι λ.χ. ό διαχωρισμός τών σπανίων γαιών, άμινοξέων, τών στοιχείων 97, 98, 100, 101 και 102 (Dowex 50). Όμοίως έχουν επιτευχθῆ ποσοτικοί διαχωρισμοί ζιρκονίου, νιοβίου, τανταλίου, όξέων καρπών κ.λ.π. (Dowex 1). Όσαϋτως έχει διαχωρισθῆ πλήθος όργανικών ένώσεων, όπως λ.χ. τά όξέα γλυκολικόν, όξαλικόν, πυροσταφυλικόν, γλυκονικόν, μηλεϊνικόν κ.λ.π. (Dowex 2, Dowex 3).

ε) Κατάλυσις.

Αί ιονανταλλακτικαι ρητίναι είναι άδιάλυτα πολυμερή ύλικά με όξίνους η βασικάς ιδιότητας, συνεπώς δύναται νά προαγάγουν αντιδράσεις καταλυόμενας υπό όξέων η βάσεων. Τά πλεονεκτήματα τών ιονανταλλακτικών καταλυτών είναι τά έξής: εύκολία διαχωρισμοϋ διά διηθήσεως η μεταγίσεως μετά την συμ-

πλήρωσιν τής αντιδράσεως, μείωσις τών έξόδων δεδομένου ότι ό καταλύτης δύναται νά επαναχρησιμοποιηθῆ και συνήθως άνευ άναγενήσεως, ηύξημένη άπόδοσις είς τó προϊόν και άποφυγή τών προβλημάτων διαβρώσεως. Τό σπουδαιότερον μειονέκτημα είναι ό περιορισμός είς την θερμικήν και χημικήν σταθερότητα.

Πολλαι έκ τών καταλυομένων αντιδράσεων δι' ιονανταλλαγής έχουν τās αναλόγους αϋτών είς την κλασικήν χημείαν, περιλαμβάνουν δέ τούς άκολουθους τύπους αντιδράσεων: σχηματισμόν άκεταλδεϋδης, άφυδάτωσιν αλκοόλης, αλδολικήν συμπύκνωσιν, έστεροποίησην και ύδρόλυσιν έστέρων, αντιδράσεις Knoevenagel κ.λ.π. Είς ειδικάς έφαρμογάς χρησιμοποιείται ιονανταλλακτική κατάλυσις περιλαμβάνουσα την άναστροφήν τής σακχαρόζης, συμπύκνωσιν φουρφοϋράλης με n-ξανάλην και n-έπτανάλην και την έποξειδωσιν τών λιπών και έλαίων. Είς την βιβλιογραφίαν παρουσιάζονται έργασίαι άναφερόμεναι είς προϊόντα καταλυόμενα υπό ιονανταλλακτικών ρητινών μορφής άλατος, ώς λ.χ. είς μίαν περίπτωσιν κατιονικής ρητίνης είς την μορφήν άλατος δισθενούς ύδραργύρου η είς άλλας περιπτώσεις άνιονικής ρητίνης είς την μορφήν κυανιούχων η όξικών.

στ) Νέα τεχνολογία και ειδικαι έφαρμογαι

Είς την περιοχήν τής νέας τεχνολογίας ιονανταλλαγής και τών ειδικών έφαρμογών συμπεριλαμβάνονται αι άκόλουθοι περιπτώσεις: άπομάκρυνσις ιόντων, μη ίονικοί διαχωρισμοί, αναλυτικοί διαχωρισμοί, διαχωρισμοί δι' ίονεπιβραδυντικών ρητινών, διαχωρισμοί όξέων έκ τών άλάτων αϋτών η όργανικών οϋσιών διά τής μεθόδου πολυσθενούς μονοσθενούς ίσορροπίας και διαχωρισμοί βασίζόμενοι επί αντιδράσεων προσθήκης.

1) Άπομάκρυνσις ιόντων

Κατά την μέθοδον αϋτην είναι δυνατός ό διαχωρισμός ίονισμένων άπό μη ίονισμένα η έλαφρώς ίονισμένα συστατικά εύρισκόμενα είς έν διάλυμα. Κατά την τεχνικήν αϋτην χρησιμοποιοϋνται συνήθεις ιονανταλλακτικαι ρητίναι. Έάν θεωρήσωμεν στήλην ιονανταλλακτικής ρητίνης αϋτη συνίσταται έκ τριών φάσεων, ητοι έκ τοϋ στερεοϋ δικτύου τών κόκκων τής ρητίνης, τής ύγρās φάσεως είς τó έσωτερικόν τών κόκκων τής ρητίνης και τής ύγρās φάσεως τής περιβαλλούσης τούς κόκκους τής ρητίνης.

Τά πλείστα μικροϋ μοριακοϋ βάρους συστατικά τοϋ διαλύματος διαχέονται έλευθέρως έντός και έκτός τής ύγρās φάσεως τών κόκκων τής ρητίνης. Τά μη ίονικά όργανικά συστατικά τοϋ διαλύματος τείνουν συνήθως νά έχουν την αϋτην συγκέντρωσιν είς άμφότερας τās ύγρās φάσεις τοϋ έσωτερικοϋ τών κόκκων τής ρητίνης και τοϋ περιβάλλοντος τούς κόκκους αϋτης, τοϋτο όμως δέν συμβαίνει με τά ίονικά συστατικά, ένεκα τοϋ φαινομένου Donnan. Οϋτω ταϋτα εύρίσκονται είς μικρότεραν συγκέντρωσιν είς τó ύγρόν έντός τών κόκκων τής ρητίνης άπό ό,τι εύρίσκονται είς τó ύγρόν τó περιβάλλον τούς κόκκους αϋτης. Ένεκα τοϋ φαινομένου τούτου, εάν έν διάλυμα περιέχον ίονικά και μη ίονικά συστατικά τοποθετηθῆ επί στήλης ρητίνης και έκπλυθῆ δι' ύδατος, τó ίονικόν συ-

στατικόν θά ἐξέλθῃ πρῶτον ἐκ τοῦ κάτω ἄκρου τῆς στήλης καθ' ὅσον ἔχει νὰ διατρέξῃ μόνον τὸ ὑγρὸν τὸ περιβάλλον τοὺς κόκκους τῆς ρητίνης ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ μὴ ἰονικὸν συστατικόν, τὸ ὁποῖον ἔχει ἐπιπροσθέτως νὰ διατρέξῃ ἀρχικῶς τὸ ὑγρὸν τῶν κόκκων τῆς ρητίνης καὶ κατὰ συνέπειαν θά ἐμφανισθῇ μετὰ τὴν διέλευσιν τοῦ ἰονικοῦ συστατικοῦ μέσῳ τῆς στήλης. Οὕτω ἡ μέθοδος ἀπομακρύνσεως ἰόντος παρέχει τὴν δυνατότητα διαχωρισμοῦ τῆς πλειονότητος τῶν ἰονικῶν συστατικῶν ἀπὸ ὄργανικά προϊόντα.

Παραδειγματικῶς ἀναφέρεται ὁ διαχωρισμὸς ὀξέων καὶ ἀλάτων ἐκ γλυκερίνης, ἀλκοόλης καὶ ἀμινοξέων, ὁ διαχωρισμὸς ὀξικοῦ ὀξέος ἀπὸ ἀνόργανα ὀξέα καθὼς ἐπίσης ὁ διαχωρισμὸς δι- καὶ τριαιθανολαμίνης ἀπὸ μόνου, δι- καὶ τριχλωροξικόν ὀξύ.

2) Μὴ ἰονικοὶ διαχωρισμοὶ

Κατὰ τὴν μελέτην τῆς μεθόδου ἀπομακρύνσεως ἰόντος παρατηρήθη ὅτι δι' ἐν ἑκαστὸν τῶν ὄργανικῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος ὑπάρχει ἰδιαίτερα ἰσορροπία μεταξὺ τῆς συγκεντρώσεως ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν ἐντὸς τῶν κόκκων τῆς ρητίνης ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τὴν περιβάλλουσαν τοὺς κόκκους αὐτῆς, διαφέρει σημαντικῶς. Τοιοῦτοτρόπως ὑπάρχει δυνατότης διαχωρισμοῦ πολλῶν διαλυτῶν ὄργανικῶν οὐσιῶν δι' ἀπλῆς ἐκπλύσεως αὐτῶν δι' ὕδατος μέσῳ στήλης ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης. Ἡ αἰθυλενογλυκόλη λ.χ. κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξὺ τῶν δύο ὑγρῶν φάσεων, ἐνῶ ἡ φαινόλη προτιμᾷ τὴν ἑξωτερικὴν ὑγρὰν φάσιν τῆς ρητίνης. Ἐπίσης ὑπάρχει δυνατότης διαχωρισμοῦ μὴ ἰονικῶν συστατικῶν, ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ μεγέθους τῶν μορίων, διὰ χρήσεως τροποποιημένης μεθόδου ἀπομακρύνσεως ἰόντος. Οὕτω λ.χ. ἐπιτυγχάνεται ὁ διαχωρισμὸς μεθανόλης- γλυκόζης (Dowex 50). Τὸ μόριον τῆς γλυκόζης λόγῳ τοῦ μεγαλύτερου μεγέθους αὐτοῦ ἔχει τὴν τάσιν νὰ ἀπομακρυνθῇ ἐκ τοῦ ἑσωτερικοῦ τῶν κόκκων τῆς ρητίνης καὶ οὕτω ἐμφανίζεται πρῶτον εἰς τὸ ἐξερχόμενον ὑγρὸν ἐκ τῆς στήλης.

3) Ἀναλυτικοὶ διαχωρισμοὶ

Αἱ ἰονανταλλακτικαὶ ρητῖναι χρησιμοποιοῦνται πλεον εὐρύτατα εἰς τὴν λύσιν διαφόρων προβλημάτων ἀναλυτικῆς χημείας, ὅπου ἄλλαι τεχνικαὶ ὑστεροῦν. Ἡ εὐρεία αὐτῆς χρήσεως τῶν ρητινῶν ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι κατὰ μίαν ἰονανταλλακτικὴν πορείαν δύναται νὰ διαχωρισθῶν πολλὰ ἰονικὰ εἶδη καὶ νὰ ληφθῇ ἐν ἑκαστὸν ποσοτικῶς. Οὕτω λοιπὸν ὄλαι αἱ ὡς ἄνω τεχνικαὶ ἰονανταλλαγῆς δυνατὸν νὰ ἐφαρμοσθῶν ἐπὶ μιᾶς ἀναλυτικῆς βάσεως. Κατὰ τὴν ἀνάλυσιν λ.χ. τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων παρενοχλοῦν τὰ φωσφορικά ἰόντα, τὰ ὁποῖα ὅμως δύναται νὰ ἀπομακρυνθῶν ἐν τῷ ὅλῳ διάλυμα διέλθῃ διὰ στήλης καιτιονικῆς ρητίνης (Dowex 50), ὁπότε δεσμεύονται τὰ ἀλκαλικά μέταλλα ἐνῶ διέρχονται τὰ παρενοχλοῦνται φωσφορικά. Ἐν συνεχείᾳ εἶναι δυνατὸν τὰ δεσμευθέντα ἀλκαλικά μέταλλα νὰ ἐκλουσθῶν ἐκλεκτικῶς καὶ νὰ ληφθῶν ποσοτικῶς. Ὁμοίως λ.χ. δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὸ μαγνήσιον καὶ τὸ ἀσβέστιον εἰς τὸ γάλα ἢ τὸν σίδηρον, τὸ κοβάλτιον, τὸν χαλκὸν καὶ τὸν ψευδάργυρον εἰς τὸ καθαρὸν ἀργίλλιον κλπ.

4) Διαχωρισμοὶ ἰσορροπίας

Αἱ ἀνιονικαὶ ρητῖναι τεταρτοταγοῦς ἀμμωνίου εἰς τὴν μορφήν θεικῶν παρουσιάζουν τὰς ὀξύ-προσορφητικὰς ἰδιότητας μιᾶς ἀσθενῶς βασικῆς ρητίνης. Οὕτω ἡ σύστασις μιᾶς τοιαύτης ρητίνης τεταρτοταγοῦς ἀμμωνίου εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας εἰς διάλυμα θεικῶν ὀξέος ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὀξέος. Τόσον ὁ ἰονισμὸς τοῦ θεικῶν ὀξέος εἰς δύο φάσεις ὅσον καὶ ἡ μονοθενῆς δισθενῆς φύσις τῆς ἀνταλλαγῆς τῶν οὐδετέρων - ὀξίνων θεικῶν τείνουν νὰ ὀδηγήσῃ τὴν ρητίνην εἰς τὴν μορφήν τῶν οὐδετέρων θεικῶν εἰς ἀραιὰ διαλύματα ὀξέος καὶ εἰς τὴν μορφήν τῶν ὀξίνων θεικῶν εἰς πυκνὰ διαλύματα ὀξέος. Ἡ συμπεριφορὰ αὕτη παρέχει μίαν ἐνδιαφέρουσαν μέθοδον ἀπομακρύνσεως ἰσχυρῶν ὀξέων ἐξ ἑνὸς διαλύματος ἀνευ ἀνάγκης χρήσεως διαλυμάτων ἀναγεννήσεως. Ἡ δισθενῆς μορφή ρητίνης λ.χ. οὐδετέρων θεικῶν θά προσροφήσῃ τὸ ἰσχυρὸν ὀξύ καὶ κατὰ τὴν πορείαν θά μετατραπῇ εἰς τὴν μορφήν τῶν ὀξίνων θεικῶν. Τὸ ὀξύ ἀφ' ἑτέρου δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ τῆς ρητίνης δι' ἐκπλύσεως δι' ὕδατος. Ἡ μέθοδος αὕτη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν διαχωρισμὸν ἰσχυρῶν ὀξέων ἀπὸ ἀσθενῆ ὀξέα ἢ ὕδατοδιαλυτὰ ὄργανικά ὑλικά. Ὁσαύτως δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν διαχωρισμὸν ἀλάτων πολυσθενῶν ὀξέων ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ὀξέων αὐτῶν.

5) Ἀντιβράσεις προσθήκης.

Εἰς τὸν τομέα αὐτὸν περιλαμβάνονται ἐφαρμογαὶ ὡς εἶναι ἡ ἀπομάκρυνσις ἀλδευδῶν καὶ κετονῶν ἐκ διαλύματος διὰ χρήσεως ἰσχυρῶν βασικῶν ἀνιονικῶν ρητινῶν εἰς τὸν κύκλον τῶν ὀξίνων θειωδῶν τοῦ διαχωρισμοῦ ἐξαρτωμένου ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ συμπλόκου προσθήκης μεταξὺ ὀξίνων θειωδῶν καὶ ἀλδευδῆς ἢ κετόνης. Ὁμοίως ἀναφέρεται ἡ ἀπομάκρυνσις χαλκοῦ ἐκ διαλύματος διὰ χρήσεως ρητίνης εἰς τὸν κύκλον κυανιούχων ἢ θειοκυανιούχων.

6) Ἐπιβράδυνσις ἰόντων.

Ἡ ἐπιβράδυνσις ἰόντος εἶναι μία σύγχρονος τεχνικὴ ἰονανταλλαγῆς χρήσιμος εἰς τὸν διαχωρισμὸν ὕδατοδιαλυτῶν συστατικῶν. Κατ' αὐτὴν γίνεται χρῆσις ἐιδικῶν ρητινῶν, αἱ ὁποῖαι, φέρουν ἀνιονικὴν καὶ καιτιονικὴν ἰονικὰς ομάδας εἰς τὸ αὐτὸ μόριον ρητίνης. Οὕτω ἡ τοιαύτη ρητίνη προσροφᾷ καὶ τὰ ἀνιονικὰ καὶ τὰ καιτιονικὰ συστατικὰ τοῦ διαλύματος τροποδοτήσεως. Αἱ ἰονικαὶ αὗται ομάδες τῆς ρητίνης ἐξουδετεροῦν μερικῶς τὰ μεταξὺ αὐτῶν ἠλεκτρικὰ φορτία καὶ οὕτω τὰ προσροφώμενα ἰόντα συγκρατοῦνται ἀσθενῶς ὑπ' αὐτῶν δυνάμενα ἐν συνεχείᾳ νὰ ἀποσπασθῶν ἐκ τῆς ρητίνης δι' ἀπλῆς ἐκπλύσεως δι' ὕδατος. Ἐδόθη ἡ ὀνομασία «ἐπιβράδυνσις ἰόντων» λόγῳ τῆς ἐπιβραδύνσεως τῶν ἰόντων κατὰ τὴν διέλευσιν αὐτῶν μέσῳ τῆς στήλης, ἔνεκα τῶν ἰονο-προσορφητικῶν ἰδιοτήτων τῆς ρητίνης.

Κατὰ τὴν τεχνικὴν ταύτην χρησιμοποιοῦνται ἀλληλοδιαδόχως διάλυμα τροφοδοτήσεως καὶ ὕδωρ ἐκπλύσεως. Ἐξίς σημασίας εἶναι ἡ δυνατότης διαχωρισμοῦ δύο ἠλεκτρολυτῶν ὡς λ.χ. δισθενοῦς θεικῶν σιδήρου ἀπὸ θεικῶν ψευδάργυρου, ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου

από χλωριοϋχον νάτριο, χλωριούχου θμμωνίου από χλωριοϋχον ψευδάργυρον κ.λ.π.

Ἡ ἔφαρμογή τῆς τεχνικῆς ταύτης εἶναι ὁ διαχωρισμός ἑνὸς ἠλεκτρολύτου ἀπὸ ἕνα μὴ ἠλεκτρολύτην. Ἀπὸ τῆς πλευρᾶς αὐτῆς ἡ ἐπιβράδυνσις ἰόντος ὁμοιάζει πρὸς τὴν ἀπομάκρυνσιν ἰόντος μὲ τὴν διαφοράν ὅτι ἔχει τὸ πρόσθετον πλεονέκτημα τῆς δυνατότητος διαχωρισμοῦ ἀλάτων ἀπὸ μὴ ἰονικὰ μόρια μεγάλου μεγέθους. Τοιοῦτος διαχωρισμὸς καθίσταται ἐφικτὸς καθ' ὅσον ἡ ἐφαρμογή τῆς μεθόδου ἀπαιτεῖ τὸ ἅλας μόνον νὰ διέρχεται διὰ τοῦ στρώματος τῆς ρητίνης.

Ἡ μέθοδος τῆς ἐπιβράδυνσεως ἰόντος ὑπόσχηται πολλὰ εἰς τὰς περιπτώσεις διαχωρισμοῦ ἰονικῶν μιγμάτων, κατὰ κλάσματα, ὅπου τὸ κόστος εἴτε τοῦ ὑγροῦ ἐκλούσεως εἴτε τοῦ ὑγροῦ ἀναγεννήσεως διὰ μιᾶς πορείας δι' ἰονανταλλαγῆς εἶναι ἐξόχως μεγάλον. Ὁμοίως προσφέρεται εἰς τὰς περιπτώσεις ἀπιονισμοῦ μιγμάτων ἰονικῶν - μὴ ἰονικῶν συστατικῶν, ὅπου αἱ ἰονικαὶ συγκεντρώσεις εἶναι μεγάλαί καὶ συνεπῶς ἡ πορεία δι' ἰονανταλλαγῆς πολυδάπανος. Τέλος ἐξυπηρετεῖ εἰς περιπτώσεις ὅπου τὰ μὴ ἰονικὰ συστατικά εἶναι εὐαίσθητα ἔναντι τῆς ὀξύτητος ἢ ἀλκαλικότητος τῶν ἰονανταλακτικῶν ρητινῶν.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Συνέδρια - Σεμινάρια

Ἐκδηλώσεις εἰς τὸν τομέα τῆς Ἀτομικῆς Ἐνεργείας.
Διεθνὲς Συνέδριον ἐπὶ τῆς ἀσφαλείας τῶν ἀντιδραστηρίων μὲ ταχέα νετρόνια διοργανοῦται ὑπὸ τῆς CEA ἀπὸ 19-22/9/67 εἰς Aix - En - Provence (Γαλλία).

4ον Σεμινάριον χημικῶν ἀναλύσεων διὰ συσκευῶν διοργανοῦται ὑπὸ τῆς Junta de Energia Nuclear ἀπὸ 2-28/10 εἰς Μαδρίτην (Ἰσπανία). Πληροφορία εἰς Βιβλιοθήκην «Δημοκρίτου» τηλ. 652.611 ἔσωτ. 239.

Ἐκδηλώσεις τοῦ ΕΛΚΕΠΑ.

ὑπὸ τὴν Διεύθυνσιν τοῦ Καθηγητοῦ τοῦ Ε. Μ. Π. κ. Α. Παππά διοργανοῦνται τὰ ἑξῆς:

3ον Σεμινάριον ἐπὶ τῆς χρήσεως ἠλεκτρονικῶν διερευνητῶν καὶ τῆς μεθόδου ἀναλύσεως συστήματος εἰς τὴν ἐπίλυσιν προβλημάτων. α) Ἐφοδιασμοῦ Ἀποθεμάτων καὶ β) Παραγωγῆς Ἐλέγχου Ποιότητος.

4ον Σεμινάριον ἐπὶ τῆς χρήσεως ἠλεκτρονικῶν διερευνητῶν καὶ τῆς μεθόδου ἀναλύσεως συστήματος εἰς τὴν ἐπίλυσιν προβλημάτων. α) Χρηματοοικονομικῆς λειτουργίας καὶ β) Ἐμπορικῆς λειτουργίας. Τὰ ὡς ἄνω σεμινάρια θὰ διεξάγονται ἑκάστην Δευτέραν, Τετάρτην καὶ Παρασκευὴν 6-9 μ.μ. μὲ συνολικὴν διάρκειαν ἑκάστου περίπου 85 ὥρων, οὕτως ὥστε θὰ ἐκτελεσθοῦν τὸ μὲν 3ον ἀπὸ ἀρχῶν Σεπτεμβρίου μέχρι τέλους Ὀκτωβρίου 1967, τὸ δὲ 4ον ἀπὸ τέλους Ὀκτωβρίου μέχρι τέλους Δεκεμβρίου 1967.

Ὡς προσόντα ἀπαιτοῦνται δι' ἀμφότερα ἀπολυτήριον γυμνασίου, στοιχεῖα ἀγγλικῆς, γνώσεις μηχανογραφῆσεως καὶ χρήσεως ἀριθμητικῶν δεδομένων (π.χ. προϋπηρεσία εἰς λογιστήρια, ἀποθήκας κ.λ.π.) Δικαίωμα συμμετοχῆς δι' ἕκαστον κατ' ἄτομον 2000 δρχ.

Σεμινάριον ἐπὶ ἐφηρμοσμένης στατιστικῆς. Θὰ διεξάγεται ἑκάστην Τρίτην καὶ Πέμπτην 6-9 μ.μ. μὲ συνολικὴν διάρκειαν περίπου 90 ὥρων ἀπὸ Β' δεκαήμερον Σεπτεμβρίου μέχρι Γ' δεκαήμερον Δεκεμβρίου 1967.

Ὡς προσόντα ἀπαιτοῦνται πτυχίον. Ἀνωτάτης Σχολῆς ἢ Μέσης τοιαύτης μὲ ἐνημέρωσιν εἰς θέματα στατιστικῆς.

Δικαίωμα συμμετοχῆς κατ' ἄτομον 2000 δρχ.
Πληροφορία εἰς ΕΛΚΕΠΑ, Καποδιστρίου 28, Ἀθῆναι 147, τηλ. 616.663 - 616.664.

Τὸ 7ον Συνέδριον Χημικῶν Ἰταλίας. Ἐκ τοῦ Ὑπουργείου Βιομηχανίας ἀνεκοινώθη ὅτι εἰς τὸ Μιλάνον συ-

νέρχεται ἀπὸ 14-17 Ὀκτωβρίου τὸ 7ον συνέδριον τῶν Χημικῶν τῆς Ἰταλίας τὸ ὅποιον τελεῖ ὑπὸ τὴν προστασίαν τοῦ Προέδρου τῆς Ἰταλικῆς Δημοκρατίας καὶ θὰ ἀσχοληθῇ κυρίως μὲ τὴν ἐξυγιάνσιν τῶν πάσης φύσεως βιομηχανικῶν ἀποβλήτων καὶ ἀγροτικῶν καὶ ἀστικῶν ὕδατων. Τὸ Ὑπουργεῖον Βιομηχανίας θὰ ἀντιπροσωπεύσῃ εἰς τὸ ἐν λόγω συνέδριον ὁ χημικὸς κ. Ι. Μερκάτης, Διευθυντῆς Ὑπουργείου Βιομηχανίας.

Συνέδρια

Ἀνακοίνωσις τῆς Διεθνούς Ἐπιτροπῆς Ἀπορρυπαντικῶν.— Ἡ Διεθνὴς Ἐπιτροπὴ Τασιεργῶν προϊόντων «C. I. D.» (Γραμματεία 70 Champs - Elysees, 75 Paris 8, France) μὲ χαρὰ ἀναγγέλλει τὴν πρόσφατον δημιουργίαν τῆς Διεθνούς Ἐπιτροπῆς Τασιεργῶν προϊόντων τῆς Ρωσσίας, ὑπὸ τὴν προεδρίαν τοῦ Καθηγητοῦ P. Rehbindler, μέλους τῆς Ρωσικῆς Ἀκαδημίας Ἐπιτημῶν καὶ Καθηγητοῦ στὸ Πανεπιστήμιον τῆς Μόσχας. Ἐπὶ πλέον αὐτὴ ἡ Ἐπιτροπὴ θέτει ἐπίσημον ἐρώτημα ἀναγνωρίσεως τῆς ὡς τακτικοῦ μέλους τοῦ C. I. D.

Ἡ Διεθνὴς Ἐπιτροπὴ Τασιεργῶν προϊόντων ἐδημιουργήθη τὸ 1957 ὑπὸ τὴν ἐπωνυμίαν «Διεθνὴς Ἐπιτροπὴ Ἀπορρυπαντικῶν» κατόπιν εὐχῆς διατυπωθείσης ὑπὸ τῶν μελῶν τοῦ 1ου Διεθνούς Συνεδρίου Ἀπορρυπαντικῶν στὸ Παρίσι τὸ 1954.

Τὸ C. I. D. πού ἦτο ἀρχικῶς ἡ Γενικὴ Γραμματεία τῶν διοργανωθέντων Διεθνῶν Συνεδρίων Ἀπορρυπαντικῶν στὸ Λονδίνο τὸ 1937, στὴν Κολωνία τὸ 1960 καὶ στὶς Βρυξέλλες τὸ 1964, ἀποσκοπεῖ τὴν ἑναρμόνισιν τῆς ὁρολογίας ὡς ἐπίσης τῶν μεθόδων ἀναλύσεων καὶ δοκιμῶν ὅσον ἀφορᾷ τὴν χημείαν τῶν Τασιεργῶν προϊόντων.

Τὸ ἐπόμενον Συνέδριον διοργανούμενον ὑπὸ τὴν αἰγίδα τοῦ C. I. D. θὰ λάβῃ χώραν εἰς Βαρκελώνην (Ἰσπανία) ἀπὸ 9 ἕως 13 Σεπτεμβρίου 1968.

Μὲ τὴν προσχώρησιν τῆς Ρωσσίας στὸ C. I. D. τὰ ἐνεργὰ μέλη θὰ εἶναι 16. Τὰ σημερινὰ μέλη εἶναι τὰ ἑξῆς: Γερμανία, Ἀργεντινὴ, Αὐστρία, Βέλγιο, Ἰσπανία, Γαλλία, Ἑλλάς, Ἰσραήλ, Ἰταλία, Κάτω χῶραι, Πορτογαλία, Ἀγγλία, Σουηδία, Ἑλβετία, Γιουγκοσλαβία.

Υποτροφία

Ἡ Σχολὴ Διπλωματούχων τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Τολέντο, δέχεται αἰτήσεις διὰ μελέτας διπλωματούχων ἐπὶ τῷ σκοπῷ ἀποκτήσεως τοῦ βαθμοῦ τοῦ Διδάκτορος εἰς τὴν Χημείαν. Τὸ Πανεπιστήμιον προσφέρει ὑποτροφίας βοηθῶν πρὸς διδασχὴν ἢ ἔρευναν. Μισθὸς ἀπὸ 3.200 ἕως 3.600 δολλάρια τὸ ἔτος ἀναλόγως τῆς πείρας τῶν ὑποψηφίων. Δίδακτρα ἐλεύθερα.

Οἱ ἐνδιαφερόμενοι παρακαλοῦμεν νὰ ἀποτανηθοῦν εἰς τὴν ἀκόλουθον διεύθυνσιν: Dr. John Chrysochoos, Assistant Professor of Chemistry, Department of Chemistry, The University of Toledo, Toledo, Ohio 43606, U. S. A.

Βιβλιοθήκη τῆς Ε.Ε.Χ.

Εἰς τὴν Βιβλιοθήκην τῆς Ε.Ε.Χ. ἀπεστάλησαν:

1) Ἡ δεκάτη κατὰ σειρὰν μελέτη ἐπὶ τοῦ Ἑλληνικοῦ Ἐλαιολάδου, ἐκπονηθεῖσα ὑπὸ τοῦ Εἰδικοῦ Πειραματικοῦ Ἐργαστηρίου τῆς 4ης Διευθύνσεως Χημικῶν καὶ Τεχνολογικῶν Ἐρευνῶν τοῦ Ὑπουργείου Ἐμπορίου καὶ ἀναφερομένη εἰς τὸ ἐλαιοκομικὸν ἔτος 1965 - 1966.

2) Τὸ ὑπ' ἀριθμ. 19 Ἐπιστημονικὸν Δελτίον τοῦ Ἰνστιτούτου Σιτηρῶν τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας με θέμα «Ἐπίδρασις ψεκασμῶν οὐρίας εἰς διαφόρους δόσεις καὶ ἐποχὰς ἐπὶ τῆς ποιότητος τοῦ σίτου—vulgare». Ἡ μελέτη ἐγένετο ὑπὸ τῶν κ.κ. Γ. Μπουρντῶνα καὶ Α. Βαλταδώρου.

3) Τὸ ὑπ' ἀριθμ. Ν9 (ΕΕ) Δελτίον Τεχνικῶν Πληροφοριῶν με τίτλον «Μέθοδος ὑπολογισμοῦ ἰσοποχῆς τριτεουσῶν διωρῶν ἀρδευτικῶν δικτύων» ἐκπονηθέντος ὑπὸ τοῦ κ. Κωνσταντίνου Σαλατιπῖδα, γεωπόνου, εἰδικοῦ ἐπὶ τῶν ἀρδεύσεων.

4) Τὸ ὑπ' ἀριθμ. 23 (ΕΕ) Δελτίον Διοικητικῶν Ὁργανωτικῶν καὶ Οἰκονομικῶν πληροφοριῶν ὑπὸ τὸν τίτλον «Ἐκθεσις δραστηριότητος Ὑπηρεσίας Ἐγγείων Βελτιώσεων ἀπὸ 1.10.66 — 31.12.66 ἐκπονηθὲν ὑπὸ τοῦ Γραφείου εἰδικῶν Μελετῶν καὶ δημοσιεύσεων τῆς Δ/νσεως ΥΕΒ τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας.

5) Τὸ ὑπ' ἀριθμ. 374 Βασιλικὸν διάταγμα δημοσιευθὲν εἰς τὸ ὑπ' ἀριθμ. 114/Α' /67 Φ.Ε.Κ. «Περὶ τρόπου διαθέσεως τῶν τοξικῶν γεωργικῶν Φαρμάκων καὶ τινῶν μέτρων ἐλέγχου οἰκιακῶν ἐντομοκτόνων».

Πανελληνίος Σύνλογος Χημικῶν Βιομηχανίας

Φέρεται εἰς γνῶσιν τῶν κ.κ. Συναδέλφων τοῦ ὑφ' ἡμᾶς Συλλόγου ὅτι τὸ Δ. Συμβούλιον ἀπεφάσισεν συμφῶνως πρὸς τὴν ὑπ' ἀριθμ. 6998/67 ἀπόφασιν τοῦ Προέδρου Πρωτοδικῶν Ἀθηνῶν, ὅπως συγκαλέσῃ Γεν. Συνέλευσιν τῶν μελῶν αὐτοῦ τὴν 1ην Νοεμβρίου 1967, ἡμέραν Τετάρτην καὶ ὥραν 6.30' μ.μ. εἰς τὰ Γραφεῖα τῆς Ε.Ε.Χ.

Εἰς περίπτωσιν μὴ ἀπαρτίας ἢ ὡς ἄνω Γεν. Συνέλευσις θὰ ἐπαναληφθῇ τὴν 8ην Νοεμβρίου 1967, τὴν αὐτὴν ἡμέραν καὶ ὥραν καὶ εἰς τὸν αὐτὸν χῶρον.

Ἐκ τῆς Γραμματείας

Ὁ Πανελληνίος Σύνλογος Χημικῶν Βιομηχανίας ἀπέστειλεν πρὸς ἅπαντας τοὺς συναδέλφους. τοὺς ἐρ-

γαζομένους εἰς τὴν Βιομηχανίαν, τὴν κάτωθι κοινοποιομένην ἐπιστολὴν δι' ἧς καλοῦνται οἱ μὴ ἐγγεγραμμένοι εἰσεῖτι ὡς ἄνω συναδέλφοι, ὅπως γίνωσιν μέλη τοῦ ἡμετέρου Συλλόγου.

Κύριε Συναδέλφε,

Ὁ Πανελληνίος Σύνλογος Χημικῶν Βιομηχανίας, κύριος σκοπὸς τοῦ ὁποίου εἶναι ἡ προάσπισις τῶν συμφερόντων τῶν Χημικῶν τῶν ἐργαζομένων εἰς τὴν Βιομηχανίαν, ἐπιθυμεῖ νὰ συνδεθῇ με συναδέλφους, οἱ ὅποιοι ἐργάζονται ἀπανταχοῦ τῆς Ἑλλάδος.

Μέχρι σήμερον τὸ πλεῖστον τῶν ἐνεργῶν μελῶν τοῦ Π.Σ.Χ. Βιομηχανίας ἦσαν οἱ Χημικοὶ Βιομηχανίας τοῦ Νομοῦ Ἀττικῆς.

Ἡ ἐκβιομηχάνισις ὅμως τῆς χώρας, ἔχει μεταφέρει τὸ δυναμικὸν τῶν Χημικῶν Βιομηχανίας εἰς πολλὰς περιοχὰς τῆς χώρας, ὅπου ζοῦν καὶ ἐργάζονται πάρα πολλοὶ συναδέλφοι, καὶ οἱ ὅποιοι θὰ πρέπει νὰ γίνωσιν ἐνεργὰ μέλη τοῦ Συλλόγου μας. Πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ σκοποῦ τούτου τὸ Δ.Σ. ἀπεφάσισεν νὰ ἀποστείλῃ τὴν παροῦσαν ἐγκύκλιον πρὸς τοὺς Χημικοὺς Βιομηχανίας ὅλης τῆς Ἑλλάδος, ὁμοῦ με ἓν ἔντυπον αἰτήσεως ἐγγραφῆς τῶν εἰς τὸν Π.Σ.Χ. Βιομηχανίας ὡς καὶ ἓν ἀπογραφικὸν δελτίον διὰ τὸν καταρτισμὸν τοῦ Μητρώου.

Τὸ Δ.Σ. πιστεῖεῖ ὅτι ἡ προσπάθειά του αὐτῆ, διὰ τὴν ἐγγραφὴν ὅλων τῶν συναδέλφων τῆς Βιομηχανίας τῶν ἐργαζομένων εἰς τὰς ἐπαρχίας, θὰ ὠφελήσῃ τὸν κλάδον καὶ ἀπὸ ἐπαγγελματικῆς καὶ ἀπὸ ἐπιστημονικῆς πλευρᾶς καὶ τὸ σπουδαιότερον ὅτι θὰ ἐνώσῃ τοὺς Χημικοὺς τῆς Βιομηχανίας ὅλης τῆς χώρας.

Ἡ χρηματικὴ ἐπιβάρυνσις τῶν μελῶν εἶναι:

α) Ἡ ἐφ' ἅπαξ ἐγγραφή ἐκ 40 δρχ. καὶ β) ἡ μηνιαία συνδρομὴ τῶν πρὸς τὸν Π.Σ.Χ. Βιομηχανίας ἐκ 10 δρχ.

Οἱ Συναδέλφοι τῆς Θεσσαλονίκης, Πατρῶν, Λαρίσης - Βόλου, Ἡρακλείου, Χανίων, Καλαμάτας καὶ Χαλκίδος, δύνανται, ἐφ' ὅσον τὸ ἐπιθυμοῦν, νὰ ἐγγραφῶσιν εἰς τὸν Π.Σ.Χ.Β., ἀποτείνόμενοι εἰς τὰ γραφεῖα τῶν Τοπικῶν Χημικῶν Συνδέσμων ἢ Συλλόγων.

Οἱ Συναδέλφοι ἐκ τῶν λοιπῶν Ἐπαρχιῶν ὅπου δὲν ὑφίστανται τοπικοὶ Σύνλογοι ἢ Σύνδεσμοι Χημικῶν, δύνανται νὰ ἀποστείλουν τὴν αἴτησιν ἐγγραφῆς τῶν ὡς καὶ τὸ ἀπογραφικὸν δελτίον τῶν, εἰς τὸ Γραφεῖον τοῦ Π.Σ.Χ. Βιομηχανίας ὁδὸς Κάνιγγος 27, βος ὄροφος Ἀθῆναι (147).

Ἐλπίζομεν ὅτι οἱ συναδέλφοι τῆς Βιομηχανίας οἱ ἐργαζόμενοι εἰς τὰς Ἐπαρχίας, ἀντιλαμβανόμενοι καλλύτερον παντὸς ἄλλου τὴν σημασίαν τῆς ὑπάρξεως τοῦ Π.Σ.Χ. Βιομηχανίας θὰ ἐνισχύσουν τὸ Δ. Σ. εἰς τὴν προσπάθειάν του διὰ τὴν ἐξύψωσιν τοῦ Χημικοῦ τῆς Βιομηχανίας εἰς τὴν ἀρμόζουσαν εἰς αὐτὸν θέσιν.

Μὲ συναδελφικοὺς χαιρετισμοὺς

Ὁ Πρόεδρος Ὁ Γεν. Γραμματεὺς
Χαράλ. Σωτηρόπουλος Αἰμὴλ. Χρυσάγης

Σύνδεσμος Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον ἀπέφασκε τὴν διοργάνωσιν ἐκδρομῆς εἰς Κωνσταντινούπολιν.

Ἀναχώρησις τὴν πρωΐαν τῆς 25ης Ὀκτωβρίου καὶ ἐπιστροφή τὴν νύκτα τῆς 29ης Ὀκτωβρίου.

Μετέσχε του Συνεδρίου της 'Ελβετικής Φυσιολογικής 'Εταιρείας 1946, και ως προσκεκλημένος του Συνεδρίου των κατόχων βραβείου Νόμπελ 1948. Πολλάκις, κατόπιν αιτήσεως της Σουηδικής 'Ακαδημίας των 'Επιστημών, επρότεινε υποψηφίους διά τὸ βραβεῖον Νόμπελ.

Βασιλικὸν Ἴδρυμα ἔρευνῶν, Διϋλιστήρια, Ἀξωτοῦχα Λιπάσματα, Ἀλλουμίνιον, Βιομηχανία Ζαχάρους καὶ ὅλαι αἱ μεγάλαι μεταπολεμικαὶ βιομηχανικὲς ἐπενδύσεις καὶ πολεμικαὶ ἐπινοήσεις, φέρουν τὴν σφραγίδα τῆς προσωπικότητός του.

Τεχνικὸς Σύμβουλος κατὰ καιροὺς πλείστον ἀλλοδαπῶν Τεχνικῶν Ἐταιρειῶν.

Μέλος τῆς Ἑλβετικῆς Χημικῆς Ἐταιρείας καὶ τῆς Ἐταιρείας Γερμανῶν Χημικῶν.

Ἡ ὡς ἄνω ἐπιστημονικὴ δρασίς του ἐκλιπόντος καὶ ἡ μεγίστη αὐτοῦ ἐνεργητικότης, κατέστησαν τοῦτον γνωστὸν εἰς τοὺς Ἑθνοπαίους Ἐπιστημονικοὺς κύκλους, ὅπου ἔχαιρεν ἰδίως μεγάλης ἐκτιμήσεως.

Ἐπίσης διὰ τὴν ἐπιστημονικὴν του δρασίαν ἔλαβεν τὰ παράσημα:

—Ταξίαρχος Φοίνικος.

—Μέγας Σταυρὸς Ἀξίας Γερμανικῆς Δημοκρατίας.

Συγγράμματα — Μελέται :

Ἐκ τῶν μελετῶν καὶ συγγραμμάτων αὐτοῦ ἀναφέρονται τὰ κυριώτερα: «Zur Kenntnis des Nitroaethylens» καὶ «Die Nitrierung des Aethylens» (Συνεργασίᾳ Καθηγητοῦ H. Wieland). «Über die Einwirkung von Brom

auf Nitrophenolsulfoneäuren und Sulfo-carbonsäuren». «Über Elnige Doppelsätze der Diazoverbindungen mit Blei (4) - Chlorid». «Zur Kenntnis der Reaktion der Organomagnesiumverbindungen mit Kupfer (2) - Chlorid». «Über eine Verbesserte Methode zur Darstellung der O - Nitro Phenylarsinsäure». «Zur Kenntnis der Carbonsäuren der Diphenylarsinsäure». «Phtalimidsynthesen mit Hilfe von P - Toluolsulfonsäureestern». «Purification of Hydroxymethyl - Phtalimide Through a Molecular Compound with Pyridin» 1948, «Über die Partielle Verseifung des Pyrogalloltribenzolsulfonats und Über Einige Aether - Ester des Pyrogallols. Δίτομον λιθόγραφον σύγγραμμα Ὀργανικῆς Χημικῆς Τεχνολογίας, πρὸς χρῆσιν τῶν σπουδαστῶν τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου.

Τὸ ὄνομα τοῦ ἐκλιπόντος ἀναγράφεται εἰς πλείστα ὄσα ξενόγλωσσα ἐπιστημονικὰ συγγράμματα, τούτων ἀναφερομένων εἰς τὰς πρωτοτύπους μελέτας του.

Συνειργάσθη ἐπίσης κατὰ καιροὺς, τόσον μὲ τὸν ἡμεροῖσιον, ὅσον καὶ τὸν Περιοδικὸν Ἐπιστημονικὸν τύπον.

Περαινομεν μὲ τὰ λόγια τοῦ κ. Κουγιουμτζέλη:

«... Ἀγαπητὴ μας Εὐκλείδη,

Θὰ σὲ θυμόμαστε ὅσο ζοῦμε, θὰ θυμόμαστε πάντα τὸν Ἐπιστήμονα συνάδελφο καὶ τὸν ἀμείλικτο κριτὴ τῶν Ἐπιστημονικῶν πονημάτων, ἀλλὰ καὶ τὸν γεμᾶτο χιοῦμορ ἐγκυκλοπαιδικὸ συζητητὴ, τὸν στοργικὸ οἰκογενειάρχην.

Αἰώνια σου ἡ μνήμη.»

X. K. Δ.

ΠΑΝ. ΣΥΛ. Χ. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Ἐν Ἀθήναις τῇ 15 Ὀκτωβρίου 1967

ΠΡΟΣΚΛΗΣΙΣ

Ἐκτάκτου Γενικῆς Συνελεύσεως

Κύριε Συνάδελφε,

Παρακαλεῖσθε ὅπως προσέλθητε εἰς Ἐκτακτὸν Γενικὴν Συνέλευσιν τὴν 1ην Νοεμβρίου ἡμέραν Τετάρτην καὶ ὥραν 6.30' μ. μ. ἀκριβῶς εἰς τὸ Ἐντευκτήριον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος 27.

Θ Ε Μ Α Τ Α :

1. Καθορισμὸς ἡμερομηνίας Ἀρχαιρεσιῶν.
2. Ἐκλογή Ἐφορευτικῆς Ἐπιτροπῆς.
3. Ἐκθεσίς Πεπραγμένων Δ. Σ. ἀπὸ 29/5 — 21/11/67
4. Οἰκονομικὸς ἀπολογισμὸς ἀπὸ 29/5 — 31/10/67 καὶ Προϋπολογισμὸς 1968 — 1969.
5. Συζήτησις ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω θεμάτων.

Τονίζεται ἰδιαίτερος ἡ σημασία τῆς προσελεύσεώς σας, διότι θὰ δοθῇ ἡ εὐκαιρία διὰ τὴν συζήτησιν λίαν ἐνδιαφερόντων θεμάτων τοῦ Κλάδου μας.

Εἰς περίπτωσιν ἐλλείψεως ἀπαρτίας ἡ Συνέλευσις θὰ πραγματοποιηθῇ ὅπωςδήποτε εἰς τὸν αὐτὸν χῶρον τὴν 8ην Νοεμβρίου ἡμέραν Τετάρτην καὶ ὥραν 6.30' μ. μ. ἄνευ ἐτέρας εἰδοποιήσεως, συμφῶνως τῷ Καταστατικῷ.

Μὲ συναδελφικοὺς χαιρετισμοὺς

Ὁ Πρόεδρος
Χ. ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΣ

Ὁ Γεν. Γραμματεὺς
ΑΙΜ. ΧΡΥΣΑΓΗΣ

KPV

KLARE PRÄZISIONS - VERBINDUNG
ΔΙΑΦΑΝΕΙΣ ΣΥΝΔΕΣΕΙΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ



άνευ
έσμουριματος

καλλιτέρα στεγανότης - εύκολωτέρα αποκόλλησις -
- διαφανείς

Αί νέαι συνδέσεις KPV συνιστοῦν μίαν πραγματικὴν πρόοδον διὰ τὰς υαλίνοιας συσκευάς. Διότι αἱ συνδέσεις KPV μὲ τὴν τελείως λείαν, μὴ έσμουρισμένην ἐπιφάνειάν των ἐξασφαλίζουν οὐσιώδη πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν μέχρι σήμερον χρησιμοποιουμένων έσμουρισμάτων :

- Καλλιτέρα στεγανότης καθιστῶσα τὴν χρῆσιν μέσου λιπάνσεως ἀναγκαίαν μόνον εἰς σπανίας περιπτώσεις ὑψηλοῦ κενοῦ.
- Εὐκολωτάτη ἀποκόλλησις μεταξύ των, ἀκόμη καὶ μετὰ μακροχρόνιον ἐργασίαν ὑπὸ κενόν. Ὡς ἐκ τούτου οὐδεὶς κίνδυνος θραύσεως ἢ τραυματισμοῦ κατὰ τὸν ἀποχωρισμόν.
- Τελεία καθαριότης, λόγῳ ἐλλείψεως μέσου λιπάνσεως.
- Τελεία διαφάνεια ἐξασφαλίζουσα ἄνετον παρατήρησιν.
- Μεγαλυτέρα μηχανικὴ καὶ θερμικὴ ἀνθεκτικότης.
- Ἀπόλυτος ἐφαρμογὴ εἰς τὰ συνήθη έσμουρίσματα Νο. 14, 19, 24, 29 κτλ., ἀνταποκρινόμενα εἰς τὶς διεθνεῖς Νόρμες DIN, ISO, BS, CS, NF.

Ζητήσατε τὸν ἀναλυτικὸν Κατάλογον Νο. 2110

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ : ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙ
ΑΘΗΝΑΙ (126) : ΝΙΚΗΣ 4-ΤΗΛ. 235.139-ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΕΡΜΟΥ 53-ΤΗΛ. 79.035



G 55 A

JENA^{ER} GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

ΣΠΕΚΤΡΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ

ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΥΘΡΩΝ

MODEL 139 UV—VIS SPECTROPHOTOMETER

Σπεκτροφωτόμετρον υπεριώδους-όρατου, άπλης ακτίνας φωτός, συνδυάζον στερεότητα κατασκευής και ακρίβειαν μετρήσεων. Λόγω του χαμηλού κόστους προσφέρεται ως το κατ'έξοχην όργανον αναλύσεων ρουτίνας εις τὰ χημικά εργαστήρια. Συνοδεύεται από σταθεροποιητήν τάσεως, φωτοπολλαπλασιαστήν, λυχνίας βολφραμίου και ύδρογόνου ή δευτερίου, κυψελίδας και τὰ απαραίτητα ανταλλακτικά. Βασικόν γνώρισμα είναι ή δυνατότης προσθήκης σειράς διαφόρων εξαρτημάτων διά μετρήσεις φλογοφωτομετρίας, φθοριομετρίας, νεφελομετρίας, χρονικού έλέγχου αντιδράσεων εις δεδομένον μήκος κύματος, φωτομετρικής τιτλοδοτήσεως, χρωματομετρικής μετρήσεως ακριβείας, φωτομετρικής έκπομπής κτλ.

MODEL 450 UV-VIS-NIR SPECTROPHOTOMETER

Σπεκτροφωτόμετρον μακρών υπεριωδών (165mμ) — υπεριώδους-όρατου — έγγυς υπερύθρων, ύψιστης αποδόσεως και ακριβείας, διπλής ακτίνας φωτός, μετά αυτόματου καταγραφέως. Έξασφαλίζει τόν μέγιστον δυνατόν διαχωρισμόν κυρίως εις τήν περιοχόν τών μακρών υπεριωδών, με καταγραφήν ως ABSORBANCE ή TRANSMITTANCE, και δυνατότητα προεκτάσεως τής κλίμακος TRANSMITTANCE κατά 5x, 10x, 20x και 50x. Παρέχει ρυθμιζομένην ταχύτητα καταγραφής από 15 δευτερόλεπτα μέχρι 10 λεπτά, ως και δυνατότητα προσθήκης σειράς εξαρτημάτων και τής χρησιμοποίησεως ποικιλίας κυψελίδων και μικροκυψελίδων αναλόγως τής έκάστοτε έργασίας.

MODEL 257 IR — SPECTROPHOTOMETER

Σπεκτροφωτόμετρον υπερύθρων, περιοχής 4.000-625 cm^{-1} (2,5-16μ), διπλής ακτίνας φωτός, μετά καταγραφέως αυτόματου συγχρονισμού. Τρεις ταχύτητες καταγραφής και δυνατότης καταγραφής μεταβολών απορροφήσεως εις σταθερόν μήκος κύματος συναρτήσεϊ του χρόνου. Ό τύπος 257 αποτελεί τó τελευταίον όργανον εις τήν σειράν τών διεθνώς επιβληθέντων Σπεκτροφωτομέτρων υπερύθρων τής PERKIN-ELMER χαμηλού κόστους INFRACORD:

MODEL 137 B : Διά τήν βασικήν περιοχόν υπερύθρων 2,5-15μ (4000-665 cm^{-1})

MODEL 137 KBr: Διά τήν μακράν περιοχόν υπερύθρων (MIR) 12,5-25μ (800-400 cm^{-1})

MODEL 137 G : Διά τήν έγγυς περιοχόν υπερύθρων 0,83 / 7,65μ (12000-1300 cm^{-1})

MODEL 237 B : Διά τήν βασικήν περιοχόν υπερύθρων 2,5-7,7 / 5,0-16μ (4000-1250 / 2000-625 cm^{-1})

MODEL 337 : Διά τήν βασικήν και μακράν περιοχόν υπερύθρων 2,5-8,3 / 7,5-25μ (4000 - 1200 / 1333-400 cm^{-1})

ΜΕΡΙΚΟΙ ΑΚΟΜΗ ΤΥΠΟΙ :

MODEL 202 UV — VIS, MODEL 21 IR, MODEL 221 IR, MODEL 421 IR, MODEL 521 IR, MODEL 621 IR, MODEL 125 IR, MODEL 225 IR κ.ά.

Ζητήσατε περισσότερας πληροφορίας, βιβλιογραφίαν και έντυπα :

PERKIN-ELMER

U.S.A.
W. Germany
United Kingdom
Japan
Switzerland

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ : ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ
ΑΘΗΝΑΙ (126) : ΝΙΚΗΣ 4-ΤΗΛ. 235.139-ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΕΡΜΟΥ 53-ΤΗΛ. 79.035

Για την αύξηση της παραγωγικότητας

Χρώματα Όξυμαχα
και για

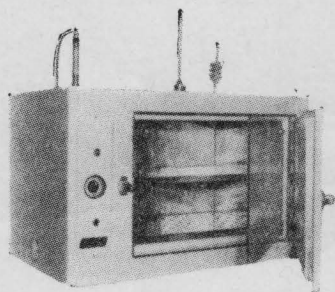
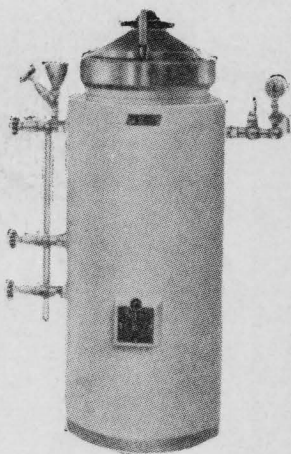
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ



R
D)
S
v
E
i-
a
i,
v
i
S
25
α-
εβ
v
p-
u-
v-
i-
ύ-
ύ-
00
ύ-
-1)
ύ-
0/
τε-
5μ
EL
S.A.
any
lom
pan
and
/AI
035



ΕΠΙΠΛΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ
Πάγκοι - Άπαγωγοί - Τράπεζαι Ζυγίσεως
ΟΡΓΑΝΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ: Κλίβανοι
Έπωαστικοί, Ξηραντήρια, Ύδατόλουτρα
Ύαλινα σκεύη και μικρά Συσκευαί,
Φιλτρόχαρτα, Λύχνοι, Θερμόμετρα.
MICHELE BIRAGHI - Νεάπολις Ίταλίας
Άντιπρόσωποι δια τήν Έλλάδα:
ΟΙΝΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕ
Άθηναι (101) Σωκράτους 52 - Τηλ. 520.404

