

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΦΟΡΕΩΣ ΙΟΝΤΩΝ $^{35}\text{SO}_4^-$ ΕΠΙ
ΣΤΗΛΗΣ ΨΕΥΔΟΜΟΡΦΟΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (III)

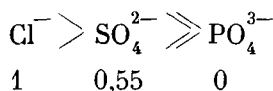
ΟΡΕΣΤΗ Χ. ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ
Ἐκτάκτου καθηγητοῦ τῆς Χημείας
εἰς τὴν Α.Β.Σ.Θ.

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΦΟΡΕΩΣ ΙΟΝΤΩΝ $^{35}\text{SO}_4^{=}$ ΕΠΙ
ΣΤΗΛΗΣ ΨΕΥΔΟΜΟΡΦΟΥ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (III) *

Μελετᾶται ἡ προσρόφησης τῶν ἐλευθέρων φορέως ἀνιόντων $^{35}\text{SO}_4^{=}$ ἐπὶ στήλης ψευδομόρφου ὕδροξειδίου τοῦ σιδήρου (III) τῇ βοήθειᾳ τῆς καμπύλης ἐκλούσεως καὶ συναρτῆσει τοῦ pH. Τὰ ἐλεύθερα φορέως ἀνιόντα $^{35}\text{SO}_4^{=}$ παραλαμβάνονται ποσοτικῶς ἐκ τῆς στήλης κατὰ τὴν δι' ὕδατος ἐκλουσίν της, ἀκόμη καὶ εἰς ἴχνη.

Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ὡς ὕλικου πληρώσεως προσροφητικῶν στηλῶν ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν Glemser καὶ Rieck¹, μάλιστα δὲ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ Al_2O_3 . Ἀργότερον οἱ Kohlschütter καὶ Hofmann² ἐμελέτησαν τὴν ψευδομορφὴν τοῦ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ τοῦ ὁποίου ἡ εὐκόλος κατεργασία συντομεύει κατὰ πολὺ τὴν προπαρασκευήν.

Οἱ αὐτοὶ ὡς ἄνω ἐρευνηταὶ³ ἐργασθέντες εἰς στήλην $\text{Fe}(\text{OH})_3$ μᾶς παρέσχον τὴν καμπύλην ἐκλούσεως τῶν θεικῶν ἀνιόντων εἰς pH 4,5, 7, καὶ 12, εἰς ἄμορφον ὡς καὶ εἰς ψευδομορφον $\text{Fe}(\text{OH})_3$ συγκρίναντες τὰ ἀποτελέσματα. Ἐπίσης ὑπὸ τῶν ἰδίων καὶ ἄλλων συνεργατῶν των ἐμελετήθη ἡ ταχύτης μεταφορᾶς διαφόρων ἀνιόντων (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) εἰς στήλην $\text{Fe}(\text{OH})_3$ εἰς pH 6 καὶ 13 καὶ εἰς θερμοκρασίας 20° C, 50° C καὶ 100° C. Εὐρέθη δὲ ὅτι διὰ pH 6 ἡ ταχύτης μεταφορᾶς τῶν ὡς ἄνω ἀνιόντων εἶναι :



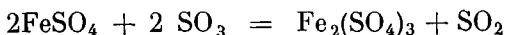
Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἦτο πρωτίστως ἀναγκαῖον νὰ μελετηθῇ ἡ συμπεριφορὰ πολὺ μικρῶν ποσοτήτων θεικῶν ἀνιόντων εἰς στήλην $\text{Fe}(\text{OH})_3$

* Ἀνεκoinώθη εἰς τὸ Γ' Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέδριον (Ἀθήναι, Ἰούνιος 1962).

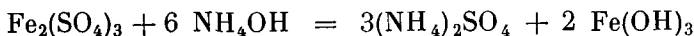
τῆ βοηθεία ἰχνηθέτου ^{35}S . Ἡ ἐνέργεια τῶν ἀκτίνων β^- τοῦ ^{35}S εἶναι τόσον μικρὰ (0,168 MeV), ὥστε ἡ διὰ μετρητοῦ ἔξωθεν παρακολούθησις τῆς πορείας των ἐντὸς τῆς στήλης καθίσταται ἀδύνατος. Διὰ τοῦτο ἡ μέτρησις τῆς ραδιενεργείας ἐγένετο ἐπὶ διαφόρων ποσοτήτων ὑγροῦ ἐκλούσεως μετὰ τὴν ἔξοδόν του ἐκ τῆς στήλης.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ζέεται μετὰ πυκνοῦ H_2SO_4 ⁴



Ἐπιδρῶμεν κατόπιν δι' ἀμμωνίας ⁵



Τὸ ἴζημα ξηραίνεται δι' ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ καὶ κατόπιν εἰς πυριατήριον μέχρι 50°C . Ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν Kohlschütter καὶ Kamp ⁶.

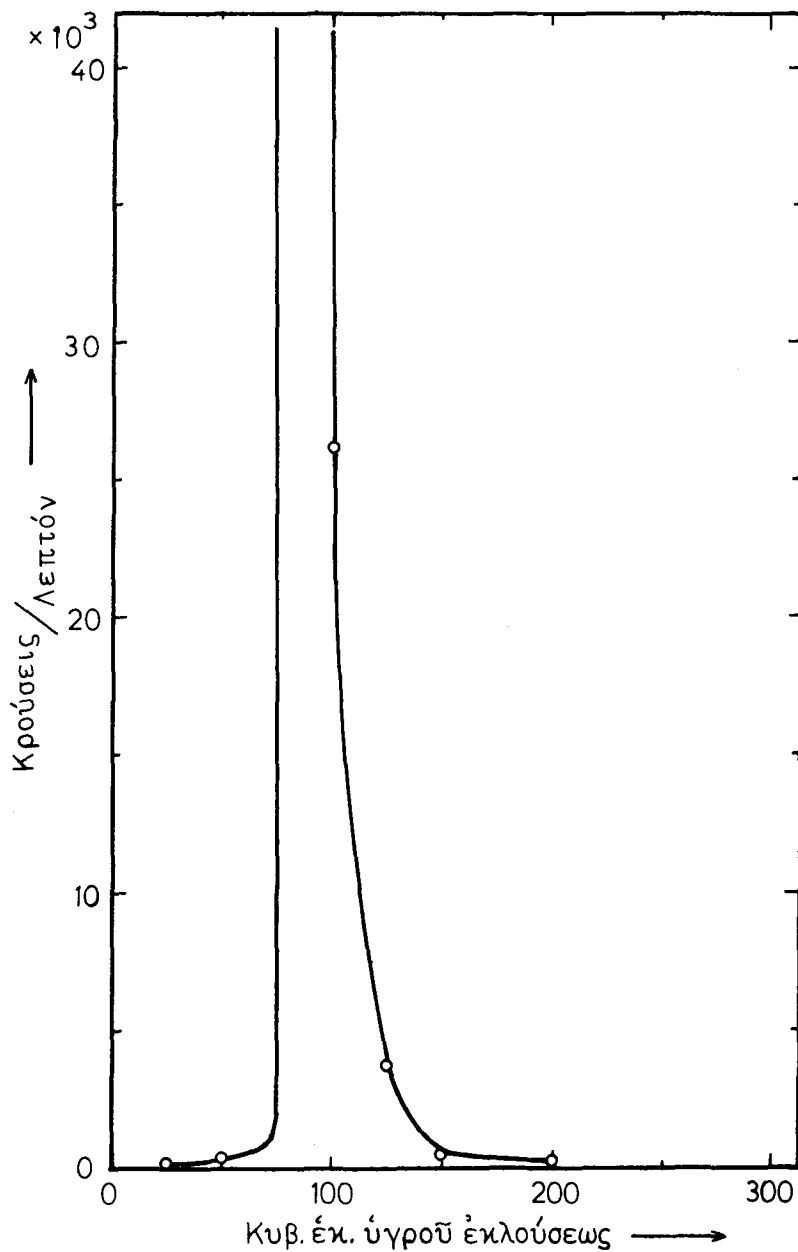
Ἡ παροῦσα μελέτη ἐγένετο μὲ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ παραχθέν ὡς περιγράφεται ἀνωτέρω ὥστε νὰ ληφθῆ ἡ ψευδομορφὴ αὐτοῦ. Τὸ μέγεθος τῶν τεμαχίων του ὁμοιάζει πρὸς τὸ μέγεθος τῶν κρυστάλλων τοῦ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

ΠΕΙΡΑΜΑ 1ον

Εἰς μίαν στήλην $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ὕψους 8 ἐκ. καὶ διαμέτρου 2 ἐκ. φέρονται 12 κυβ. ἐκ. διαλύματος $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ ἐλευθέρου φορέως καὶ κατόπιν ἐπακολουθεῖ ἐκλούσις τῆς στήλης διὰ 25, 50, καὶ 100 κυβ. ἐκ. ὕδατος. Ἐκάστου κλάσματος μετράται ἡ ραδιενέργεια δι' ἐξατμίσεως 0,5 κυβ. ἐκ. τοῦ ὑγροῦ ἐκλούσεως ἐντὸς καψιδίου Al διὰ λυχνίας ὑπερύθρων ἀκτίνων (πίναξ I, σχῆμα 1).

Μετὰ τὴν διέλευσιν ἐκ τῆς στήλης τοῦ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 500 κυβ. ἐκ. ὕδατος παρελήφθη πρακτικῶς τὸ σύνολον τῆς ποσότητος τῶν θεικῶν ἀνιόντων. Τὸ τοιοῦτον ἐπιβεβαιουῖται καὶ διὰ διαλύσεως τοῦ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ εἰς HCl καὶ ἐξατμίσεως 1 κυβ. ἐκ. τοῦ ἀνωτέρω ὑγροῦ ἐντὸς καψιδίου Al. Μετρηθεῖσα ἡ ραδιενέργειά του εὑρέθη πρακτικῶς ἴση μὲ 0.

Ἐπομένως τὰ ἐλεύθερα φορέως θεικὰ ἀνιόντα ($^{35}\text{SO}_4^-$) παραλαμβάνονται ποσοτικῶς ἐκ στήλης $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ὅταν αὕτη ἐκλουσθῆ δι' ὕδατος.



Σχήμα 1. Καμπύλη εκλούσεως $\text{Na}_2^{36}\text{SO}_4$.

ΠΙΝΑΞ Ι

α/α Κλάσματος	Κυβ. έκ. ύδατος	Ραδιενέργεια 0,5 κ. έκ., κρούσεις / λεπτόν
1	25	39
2	25	264
3	25	582885
4	25	26146
5	25	3898
6	25	298
7	50	184
8	100	138
9	100	29
10	<u>100</u>	17
	Σύνολον 500	

ΠΕΙΡΑΜΑ 2ον

400 κυβ. έκ. ενός διαλύματος $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ ελευθέρου φορέως, φέρονται τμηματικῶς εἰς μίαν στήλην $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ὕψους 12 κυβ. έκ. καὶ διαμέτρου 1,25 έκ. Ἐξ ἐκάστου κλάσματος λαμβάνεται δεῖγμα 0,5 κυβ. έκ. καὶ ἐξατμίζεται ἐπὶ καψιδίου Al διὰ λυχνίας ὑπερύθρων ἀκτίνων. Ἡ μετρηθεῖσα ραδιενέργεια (κρούσεις/λεπτόν) ἐκφράζεται ἐπὶ τῆς ὅλης ποσότητος τοῦ κλάσματος (πίναξ II).

Τὸ σύνολον τῆς ραδιενεργείας τῶν 400 κυβ. έκ. δίδει, ἐν συγκρίσει μὲ τὴν ἀρχικῶς ληφθεῖσαν, μίαν διαφορὰν 44250 κρούσεων/λεπτόν. Ἡ διαφορὰ αὐτὴ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ 2,8% τῆς ραδιενεργείας εἰσαγωγῆς (ἀρχικῆς). Αὐτὴ ἢ ὑπολειπομένη ραδιενέργεια δύναται νὰ παραληφθῇ ἐν συνεχείᾳ δι' ὕδατος (ἰδὲ πείραμα 1ον).

Ἐκ τούτου δύναται τις νὰ συμπεράνη ὅτι τὰ ἐλεύθερα φορέως $^{35}\text{SO}_4^-$ διέρχονται ποσοτικῶς ἐκ τῆς στήλης τοῦ $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

ΠΙΝΑΞ II

α/α Κλάσματος	Κυβ. έκ. ύδατος	Ραδιενέργεια εις 0,5 κυβ.	Κρούσεις / λεπτόν συνολική
1	25	938	46900
2	25	2576	128800
3	25	2476	123800
4	25	2421	121050
5	25	2649	132250
6	25	2505	125250
7	50	2531	253250
8	100	2537	507400
9	100	2493	498600
		Συνολική έκ τής εκλούσεως	1937350
		Συνολική αρχική	1981600
		Διαφορά κατακρατηθείσα	44250

ΠΕΙΡΑΜΑ 3ον

Είς μίαν στήλην $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ύψους 12 έκ. και διαμέτρου 1,25 έκ. φέρονται 500 κυβ. έκ. ενός διαλύματος $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ έλευθέρου φορέως, 0,5 κυβ. έκ. του ως άνω διαλύματος δίδουν, κατόπιν έξατμίσεως των εις καψίδιον **Al**, ραδιενέργειαν ίσην με 6337 κρούσεις/λεπτόν, αντίστοιχούσαν εις 6337000 κρούσεις/λεπτόν του ύλου αρχικού διαλύματος. Μετά την διέλευσιν 100 κυβ. έκ. έκ τής στήλης, προσθέτομεν εις τὸ διάλυμα μερικὰς σταγόνας πυκνοῦ υδροχλωρικοῦ ὀξέος μεταβάλλοντες οὕτω τὸ pH πρὸς τὸ ὄξινον.

Παρατηροῦμεν ὅτι ἀναστέλλεται ἡ έξοδος τῶν θεικῶν ἀνιόντων έκ τής στήλης και ἐπομένως δὲν ἐμφανίζεται ραδιενέργεια εις έξερχόμενον έξ αὐτῆς ὑγρόν, συγκρατουμένων τῶν $^{35}\text{SO}_4^{=}$ ὑπὸ τοῦ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ σταθερῶς, λόγω τής μεταβολῆς τοῦ pH. Τοῦτο καταδεικνύεται εις τὸν πίνακα III.

Ἐκλούομεν κατόπιν στήλην διὰ 250 κυβ. έκ. ὕδατος (pH 6) χωρὶς ἡ ραδιενέργεια τοῦ έξερχομένου ὕδατος νὰ παρουσιάξη αὔξησίν τινα. Ἀκολού-

θως εκλούομεν τήν στήλην δι' άραιᾶς άμμωνίας (pH 8,5), όποτε παρατηροϋμεν άπότομον αύξησιν τῆς ραδιενεργείας (48514 κρούσεις/λεπτόν) καί κατόπιν έλάττωσιν. Μετά διέλευσιν 175 κυβ. έκ. άραιᾶς άμμωνίας διαλύομεν τὸ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ εἰς ύδροχλωρικόν όξύ καί μετροϋμεν τήν ραδιενέργειαν τοϋ διαλύματος εἰς 1 κυβ. έκ. άνευ θετικῶν άποτελέσματος. Ἄρα τὰ έλεύθερα φορέως $^{35}\text{SO}_4^{=}$ έξελούσθησαν ποσοτικῶς.

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ

α/α Κλάσματος	Κυβ. έκ.	Υγρόν εκλούσεως	Ραδιενέργεια εἰς 0,5 κυβ. έκ. κρούσεις/λεπτόν
1	25	$\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$	2758
2	25	»	6770
3	25	»	7977
4	25	»	6665
5	25	» έλαφρῶς όξινον	5976
6	25	» » »	5154
7	100	» » »	3180
8	100	» » »	322
9	100	» » »	36
10	50	» » »	11
11	50	Υδωρ pH 6	7
12	100	» » »	8
13	100	» » »	2
14	25	NH_4OH pH 8,5	8
15	50	» » »	48514
16	50	» » »	261
17	50	» » »	30

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς προσροφήσεως διαλύματος $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ ἐλευθέρου φορέως ἐπὶ στήλης ψευδομόρφου ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου (III), παρακολουθοῦνται τῇ βοήθειᾳ τῆς καμπύλης ἐκλούσεως. Μέτρησις τῶν σχηματιζομένων ἐσωτερικῶς τῆς στήλης ζωνῶν κατανομῆς δὲν εἶναι δυνατὴ λόγῳ τῆς μικρᾶς ραδιενεργείας τῶν ἀκτίνων β^- ποῦ ἐκπέμπει ὁ ἰχνηθέτης ^{35}S .

Ἡ καμπύλη ἐκλούσεως ἔχει ἰδεώδη μορφήν κώδωνος, τὸ δὲ περιεχόμενον τῆς στήλης, διαλυόμενον, δὲν παρουσιάζει ὑπολειπομένην ραδιενέργειαν. Τὰ ἐλεύθερα φορέως $^{35}\text{SO}_4^{=}$ παραλαμβάνονται ποσοτικῶς ἐκ τῆς στήλης κατὰ τὴν δι' ὕδατος ἐκλουσίν της ἀκόμη καὶ εἰς ἴχνη.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ὑγρὸν ἐκλούσεως (ὕδωρ) καταστῆ ὄξινον ἐμφανίζεται ἀναστολὴ τῆς δυνατότητος παραλαβῆς τῶν $^{35}\text{SO}_4^{=}$. Τὰ συκρατηθέντα ἀνιόντα, λόγῳ τῆς ἀλλαγῆς τοῦ pH, παραλαμβάνονται ποσοτικῶς δι' ἐκλούσεως δι' ἀραιᾶς ἀμμωνίας.

ADSORPTION VON TRÄGERFREIEN $^{35}\text{SO}_4^{=}$ IN EISEN (III)
HYDROXYD PSEUDOMORPHOSENSÄULE

Von

ORESTIS CH. PAPA VASSILIOU

ZUSAMMENFASSUNG

Der Durchfluss von trägerfreien $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ durch Eisenhydroxydsäulen wurde mit Hilfe von Elutionskurven verfolgt.

Es wurde auch gezeigt, dass die Transportgeschwindigkeit dieses Anion $^{35}\text{SO}_4^{=}$ von der Konzentration und den pH-Wert abhängig ist. Als Beispiel analog den Messungen zum Transport von trägerfreien unwägbaren Mengen durch eine Eisenhydroxydsäule wurde der Transport von trägerfreien $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ unter Wasser messend verfolgt. Diese Messungen zeigten mit grosser Empfindlichkeit an, dass die Anionen $^{35}\text{SO}_4^{=}$ mit Wasser quantitativ durch die Säule transportiert werden können.

BIBΛIOΓPAΦIA

1. O. Glemser - G. Rieck: *Angew. Chem.* 69, 91 (1957).
2. H. Kohlschütter und Mitarbeiter: *Z. analyt. Chem.* 166, 262 (1959).
3. H. Kohlschütter - G. Hofmann: *Dipl. Arbeit*, T. H. Darmstadt (1959).
4. H. Siecke: *Doktor Arbeit*, Freiburg (1935).
5. K. Lieser - F. Stetter - H. Kohlschütter: *Z. Naturforsch.* 13b, 352 (1958).
6. H. Kohlschütter - G. Kampf: *Z. Naturforsch.* 13b, 259 (1958).