

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ
ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΒΗΡΥΛΛΙΟΥ ΚΑΙ ΟΥΡΑΝΙΟΥ
ΥΠΟ ΠΗΚΤΗΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

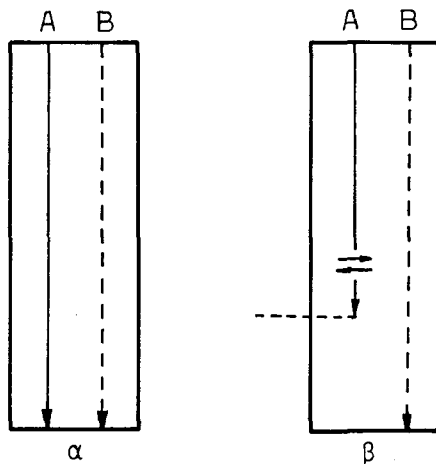
ΟΡΕΣΤΗ Χ. ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ
Καθηγητοῦ τῆς Χημείας εἰς τὴν Α.Β.Σ.Θ.

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ
ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΒΗΡΥΛΛΙΟΥ ΚΑΙ ΟΥΡΑΝΙΟΥ
ΥΠΟ ΠΗΚΤΗΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Προσρόφησης - Ίον ανταλλαγή

Είναι γνωστόν ότι ή ταχύτης μεταφορᾶς συστατικοῦ ἑνὸς διαλύματος, περιέχοντος ἐν διαλύσει δύο οὐσιᾶς Α και Β, διὰ μιᾶς πορώδους στήλης, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν οὐσιῶν τούτων μετὰ τοῦ πορώδους ὑλικοῦ τῆς στήλης, ἐμφανιζομένης διαφορᾶς εἰς τὴν ταχύτητα μεταφορᾶς διὰ μέσου αὐτῆς (σχ. 1).



Σχῆμα 1

Μεταφορὰ διαλύματος δύο οὐσιῶν διὰ πορώδους στήλης: α) ἄνευ ἀλληλεπιδράσεως μετὰ τοῦ ὑλικοῦ τῆς στήλης, β) μετ' ἀλληλεπιδράσεως.

Ὡς αἰτίαι τῆς ἀλληλεπιδράσεως ταύτης ἀναφέρονται πολλαὶ ὅπως, ή προσρόφησης, ή ἰον ανταλλαγή, ὁ σχηματισμὸς νέας στερεᾶς φάσεως κ.ἄ. Ἐχουν ἐπίσης προταθῆ πολλαὶ ἐξηγήσεις τοῦ μηχανισμοῦ ἐκάστης περιπτώσεως, χωρὶς ὅμως αἱ περισσότεραι νὰ ἀποδίδουν πλήρως ἕκαστον φαινόμενον. Ἐπειδὴ δὲ και εἰς τὴν βιβλιογραφίαν δὲν ἀποδίδονται αἱ ἔννοιαὶ αὐταὶ μετὰ

σαφηνείας, διὰ τοῦτο κρίνομεν σκόπιμον νὰ ὀρίσωμεν εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς τοὺς χρησιμοποιουμένους εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ὄρους, πρὸς ἀποφυγὴν συγχύσεων. Προσρόφησις λέγομεν ὅτι λαμβάνει χώραν ἐπὶ ἑνὸς προσροφητικοῦ μέσου, ὅταν τοῦτο συκρατῆται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μίαν διαλελυμένην οὐσίαν, χωρὶς νὰ ἀποδίδῃ εἰς τὸ διάλυμα ἄλλην ἐκ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ¹. Ἐὰν δὲ συκρατῆται ἡ οὐσία ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητικοῦ μέσου ὡς ἔχει, τότε λαμβάνει χώραν *μοριακὴ προσρόφησις*. Πολλάκις μεταξὺ τῆς προσροφουμένης οὐσίας καὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητικοῦ μέσου τελεῖται χημικὴ ἀντίδρασις. Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται *χημικὴ προσρόφησις* ἢ *χημειορρόφησις* ³². Αὕτη χαρακτηρίζεται ἐκ τῆς μὴ ἀντιστρεπτότητός της, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν *φυσικὴν προσρόφησιν*, ἥτις κατὰ κανόνα εἶναι φαινόμενον ἀντιστρεπτόν. Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν χρησιμοποιεῖται γενικῶς ὁ ὄρος «προσρόφησις» διὰ τοῦ ὁποῖου καὶ χαρακτηρίζονται ὅλαι αἱ λαμβάνουσαι χώραν δράσεις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητικοῦ.

Ἐὰν λαμβάνῃ χώραν ὑδρόλυσις διὰ τὴν συκρατῆσιν τῆς οὐσίας ἐπὶ τοῦ προσροφητικοῦ, τότε ἔχομεν τὴν *προσρόφησιν δι' ὑδρολύσεως*, ἥτις εἶναι μερικὴ περίπτωσις τῆς διὰ *καθιζήσεως προσροφήσεως*, κατὰ τὴν ὁποῖαν σχηματίζεται ἐπὶ τοῦ προσροφητικοῦ δυσδιάλυτος ἔνωσις τῇ συμμετοχῇ του.

Ἡ χαρακτηριστικὴ διαφορὰ μεταξὺ προσροφήσεως καὶ *ιονανταλλαγῆς* ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ἡ *ιονανταλλαγή* γίνεται στοιχειομετρικῶς, δηλαδὴ διὰ κάθε ἰσοδύναμον ποσότητα ἑνὸς εἶδους ἰόντος, τὸ ὁποῖον συκρατεῖται ἐπὶ τοῦ προσροφητικοῦ, ἀποδίδεται ὑπὸ τούτου εἰς τὸ διάλυμα ἰσοδύναμος ποσότης ἑνὸς ἄλλου εἶδους ἰόντος τοῦ αὐτοῦ φορτίου.

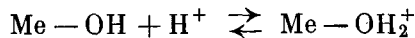
Ἡ συστηματικὴ ἔρευνα τῶν ἀνοργάνων ἰονανταλλακτῶν ἤρχισε μετὰ τὸ 1945, μὲ τὴν ταυτόχρονον ἀνάπτυξιν τῆς πυρηνικῆς ἐρεῦνης. Οἱ ἀνόργανοι ἰονανταλλάκται, λόγῳ τῆς μεγάλης των ἐκλεκτικότητος καὶ τῆς ἀντοχῆς των ἔναντι ὑψηλῶν ἀκτινοβολιῶν καὶ θερμοκρασιῶν, παρέσχον δυνατότητα χρησιμοποιήσεώς των διὰ τὴν κατεργασίαν καὶ διαχωρισμὸν προϊόντων πυρηνικῆς σχάσεως, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς ὀργανικοὺς ἰονανταλλάκτας, οἱ ὁποῖοι παρουσιάζουν εὐαισθησίαν κυρίως εἰς τὰς ἀκτινοβολίας ^{2,34}. Ἐν τούτοις, παρὰ τὸ πλεονέκτημα τοῦτο, οὗτοι παρουσιάζουν τὸ μειονέκτημα τῆς μικρᾶς σχετικῶς χωρητικότητος ἰονανταλλαγῆς καὶ τῆς δυσκολίας παρασκευῆς προϊόντος ὀρισμένου μεγέθους κόκκων καὶ περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ. Τὰ ἀνωτέρω μειονεκτήματα δυσχεραίνουν κατὰ πολὺ τὴν ἐπαναληπτικότητα τῶν ἀποτελεσμάτων ³.

Ὡς ἀνοργάνους ἰονανταλλάκτας χαρακτηρίζομεν συνήθως διάφορα δυσδιάλυτα ἢ ἐνυδατωμένα ὀξειδία, τὰ ὁποῖα κυρίως σχηματίζουν τὰ στοιχεῖα τῆς III καὶ IV ὁμάδος (μετὰ τῶν ὑποομάδων των) τοῦ περιοδικοῦ πίνακος τῶν στοιχείων. Ταῦτα παρουσιάζουν δομὴν πηκτῆς καὶ μεγάλῃν ἐπιφάνειαν. Τινὰ ἐκ τῶν ἐνυδατωμένων τούτων ὀξειδίων συμπεριφέρονται καὶ δροῦν ὡς

ιονανταλλάσσεται, δια τούτο δὲ ἐγένοντο ἀπόπειραι ἐξηγήσεως τῆς προσροφη-
τικῆς των ἱκανότητος δι' ἀναλόγου πρὸς τὴν ἰονανταλλαγὴν μηχανισμοῦ ⁴.

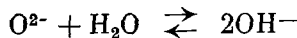
Διὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν ἐνεργῶν ομάδων ἰονανταλλαγῆς παραδέχονται
σήμερον ὅτι ἰσχύουν δύο μηχανισμοί, οἱ ὅποιοι, ἀναλόγως τῆς παρουσίας
 H^+ ἢ OH^- ἐν περισσεΐα, ὀδηγοῦν δι' ὑδρολύσεως τῶν μεταλλικῶν ἰόντων
εἰς ἀνιονικοὺς (α) ἢ κατιονικοὺς (β) ἀνταλλάκτας κατὰ τὸ σχῆμα:

α) εἰς ὄξινον περιβάλλον ἔχομεν μετατροπὴν ἑνὸς μέρους τοῦ ὑδροξει-
δίου τοῦ μετάλλου εἰς $Me - OH_2^+$



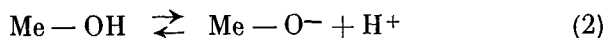
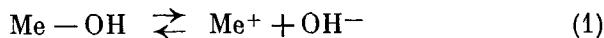
β) εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον ἢ καταβύθισις τοῦ ὑδροξειδίου αὐξάνει τὴν
ἀναλογίαν τῶν ομάδων $-OH$ πρὸς τὴν τῶν ομάδων $-OH_2$

Ὁ Verwey ⁵ προτείνει τὸν ἐξῆς μηχανισμόν, ἀποδίδων τὸν σχηματισμὸν
τῶν ἐνεργῶν ομάδων εἰς τὰ ἰόντα H^+ καὶ OH^- , κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Πληρεστέρα ἔρευνα ⁶ ὀδηγεῖ εἰς τὴν παραδοχὴν ὅτι ἡ ὡς ἄνω ἀντίδρασις
πραγματοποιεῖται εἰς δύο στάδια: 1) ἐνυδάτωσις τῆς ἐπιφανείας· 2) διάστασις
τοῦ ἐπιφανειακῶς σχηματισθέντος ὑδροξειδίου.

Αἱ ἐπιφανειακῶς σχηματιζόμεναι ομάδες OH δίστανται ἀναλόγως τοῦ
περιβάλλοντος (ὅταν τὸ ὄξειδιον εἶναι ἀμφοτερίζον):



Ἡ ἀντίδρασις (1) λαμβάνει χώραν εἰς ὄξινον περιβάλλον καὶ ὀδηγεῖ εἰς
τὸν σχηματισμὸν ἀνιονικοῦ ἀνταλλάκτου, ἢ δὲ (2) λαμβάνει χώραν εἰς ἀλκα-
λικὸν περιβάλλον καὶ μᾶς δίδει κατιονικὸν ἀνταλλάκτην.

Ἡ διάστασις εἰς τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον δεικνύει ἐν ἐλάχιστον εἰς
ἐλεύθερα ἀνιόντα, ἂν καὶ ἡ σταθερὰ διαστάσεως καὶ διὰ τὰς δύο ἀντιδράσεις
εἶναι μεγάλη καὶ δὲν δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν ἕαν λαμβάνῃ χώραν προσρόφη-
σις ἢ ἰονανταλλαγῆ κατιόντων καὶ ἀνιόντων εἰς ἰσοδυνάμους ποσότητας ⁷.

Ἡ πηκτὴ πυριτίου ὡς προσροφητικὸν μέσον ἀνταλλαγῆς

Ἄπαντα τὰ ἀνωτέρω λεχθέντα, σχετικῶς μὲ τὰ ὄξειδια τὰ ἐμφανίζοντα
ἐπαμφοτεριζούσας ιδιότητες, τῶν ὁποίων τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον κεῖται
εἰς τὴν οὐδετέραν περιοχὴν, μᾶς βοηθοῦν νὰ σκεφθῶμεν τὴν πηκτὴν τοῦ διο-
ξειδίου τοῦ πυριτίου. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἐπιφανειακῶν OH -ομάδων
ἐπροτάθησαν πολλοὶ μέθοδοι, ἐκ τῶν ὁποίων τὴν μεγαλυτέραν σπουδαιότητα
παρουσιάζουν αἱ ἐργασίαι τοῦ Glemser ^{8,9} καὶ Wirzing ¹⁰. Αἱ ἐργασίαι αὐταὶ

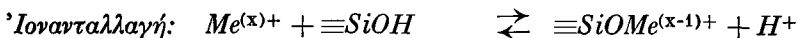
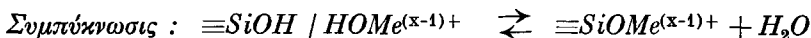
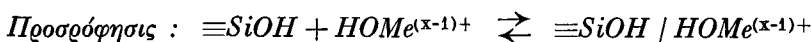
ἐπιτρέπουν τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ χημικῶς ἠνωμένου ὕδατος ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν OH -ὀμάδων καὶ τοῦ διὰ προσροφήσεως συγκρατουμένου τοιοῦτου, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῆς ὑπερύθρου φασματοσκοπίας. Τελικῶς ὑπάρχει ἀκόμη μία δυνατότης προσδιορισμοῦ τῶν Si-OH -ὀμάδων δι' ὀγκομετρήσεως.

Ἡ πηκτὴ τοῦ πυριτίου ὑπερέχει ἔναντι τῶν ἄλλων ἀνοργάνων ἰονανταλλακτῶν, διότι παρέχει εὐχέρειαν παρασκευῆς κόκκων ἐπιθυμητοῦ μεγέθους καὶ διαμέτρου πόρων. Ἡ πηκτὴ μετὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ξηραίνεται καὶ μετατρέπεται εἰς ξηροπηκτὴν. Εἰς τὰς ἀκτίνας Röntgen παρουσιάζεται αὕτη ὡς ἄμορφος.

Ἐκ τῶν ἤδη ἐκτεθέντων καθίσταται φανερόν, ὅτι τὸ πρόβλημα τῆς συγκρατήσεως διαφόρων ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς πηκτῆς πυριτίου δὲν δύναται νὰ ἐξηγηθῇ μὲ ἓνα μόνον μηχανισμόν. Ἀρκετοὶ ἐρευνηταὶ ἀπέδειξαν τὴν ἰσχὺν τῶν ἐξισώσεων προσροφήσεως τῶν Freundlich καὶ Langmuir, ἱκανὸς ὅμως ἀριθμὸς ἄλλων ἐξήγησαν τὴν συγκράτησιν αὐτὴν δι' ἀντιδράσεως ἀνταλλαγῆς.

Ὁ Kohlschütter^{11-14, 29-31} καὶ οἱ συνεργάται του, ἐξετάζοντες δυνατότητας χρησιμοποίησεως τῆς πηκτῆς πυριτίου δι' ἀναλυτικὸς σκοπούς, κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ συγκράτησις τῶν κατιόντων ὑπὸ τῆς πηκτῆς πυριτίου εἶναι φαινόμενον πολὺπλοκον, δυνάμενον μόνον ἐν γενικαῖς γραμμαῖς νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς φαινόμενον ἰονανταλλαγῆς.

Ἡ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου κατὰ τοὺς ἀνωτέρω ἐρευνητὰς δύναται νὰ ἀποδοθῇ διὰ τῆς κάτωθι σειρᾶς ἀντιδράσεων:



Ἐκ τῆς ἀνωτέρω σχηματικῆς παραστάσεως ἐξάγονται τὰ κάτωθι:

Ἐξ ὀξείνων διαλυμάτων ἀλάτων μετάλλων προσροφᾷ ἡ πηκτὴ τοῦ πυριτίου τὰ κατιόντα ἐκεῖνα, διὰ τὰ ὁποῖα εἶναι γνωστὸν, ὅτι σχηματίζουν κατ' ἀρχὰς εἰς τὸ διάλυμα διαλυτὰ προϊόντα ὕδρολύσεως, ἐλευθερουμένων ἰόντων ὕδρογόνου. Ἐὰν λαμβάνῃ χώραν ταυτοχρόνως συμπύκνωσις, ἢ ἐὰν ἡ προσρόφησις τῶν προϊόντων ὕδρολύσεως καὶ ἡ συμπύκνωσις ἀποτελοῦν διακεκριμένα στάδια, δὲν εἶναι εἰσέτι γνωστὸν. Βέβαιον εἶναι, ὅτι ἡ λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις, δὲν παρουσιάζει τὰ χαρακτηριστικὰ ἐνὸς ἀπλοῦ φαινομένου ἰονανταλλαγῆς.

Τοποθέτησις τοῦ ὑπὸ μελέτην θέματος

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἡ χρησιμοποίησις τῆς πηκτῆς πυριτίου δι' ἀναλυτικούς διαχωρισμούς ἔτυχεν μεγάλης προσοχῆς^{11,12}. Ἰδιαιτέρως μὲ τὴν βοήθειαν τῆς πηκτῆς πυριτίου ἐπεχειρήθησαν διαχωρισμοί, οἱ ὅποιοι συνδέονται μὲ προηγηθεῖσαν ὑδρόλυσιν τῶν πρὸς διαχωρισμὸν στοιχείων^{15,16,33}. Γενικῶς στοιχεῖα, τῶν ὁποίων τὰ ἅλατα διαφέρουν μεταξύ των ὡς πρὸς τὰς συνθήκας ὑδρολύσεώς των, θὰ πρέπει νὰ δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως στήλης πηκτῆς πυριτίου.

Ἐμελετήθη ἡ προσρόφησις τοῦ Be^{++} καὶ τοῦ UO_2^{++} ὑπὸ τῆς πηκτῆς πυριτίου. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς προσροφῆσεως τοῦ βηρυλλίου παρελληλίσθησαν μὲ τὰ δοθέντα ὑπὸ τῶν Kakihana καὶ Sillen²³. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ UO_2^{++} ἐκτὸς τῆς μελέτης προσροφῆσεώς του ὑπὸ τῆς πηκτῆς πυριτίου μελετῶνται καὶ αἱ δυνατότητες διαχωρισμοῦ τοῦ ζεύγους $\text{UO}_2^{++} - \text{Cu}^{++}$ τῇ βοηθείᾳ στήλης πηκτῆς πυριτίου.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Γενικά περί τοῦ τρόπου ἐργασίας

Διὰ τὰ προκαταρκτικὰ πειράματα καὶ πρὸς διαπίστωσιν τῶν συνθηκῶν ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐνδείκνυται ἡ διεξαγωγή τῆς ὅλης ἐργασίας τῆς ἰονανταλλαγῆς, εἶναι ἀπαραίτητοι μετρήσεις μετὰ τὴν ἐπίτευξιν ἰσορροπίας. Διὰ τοῦτο ὠρισμένη ποσότης προσροφητικοῦ (1 gr) ἀνεταράσσεται μετ' ὠρισμένον ὄγκον τοῦ διαλύματος μέχρι ἐπιτεύξεως ἰσορροπίας. "Ὅλα τὰ πειράματα ἐγένοντο εἰς θερμοκρασίαν δωματίου (25° C). Ἐχρησιμοποιήθησαν δὲ διὰ τὰ ὡς ἄνω πειράματα κωνικαὶ φιάλαι μετ' ἐσμυρισμένου πώματος τῶν 100 ml. Ἡ σχέσις διαλύματος πρὸς τὸ προσροφητικὸν μέσον εἰς ὅλα τὰ πειράματα διτηρεῖτο σταθερά: 25 ml/gr πηκτῆς.

Ἡ χρησιμοποίηθεῖσα ὡς προσροφητικὸν μέσον πηκτὴ πυριτίου ἦτο τοῦ οἴκου Merck διὰ χρωματογραφίαν μεγέθους κόκκων 0,05 - 0,2 mm Ø.

"Ἀπαντα τὰ χρησιμοποιηθέντα ἀντιδραστήρια ἦσαν τοῦ αὐτοῦ ὡς ἄνω οἴκου καὶ βαθμοῦ καθαρότητος p.a.

"Υδὼρ ἐχρησιμοποιήθη, δις ἀπεσταγμένον ἐκ συσκευῆς Quarz, pH 6,0 - 6,5.

Αἱ μετρήσεις τοῦ pH ἐγένοντο διὰ πεχαμέτρου Pusch - Typ 12, ἐχρησιμοποιήθη δὲ συνδυασμένον ἠλεκτρόδιον - 1290 τῆς ἰδίας ὡς ἄνω ἐταιρίας (pH 1-14).

Προκατεργασία πηκτῆς πυριτίου

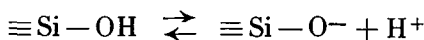
Ἡ εἰς τὸ ἐμπόριον φερομένη πηκτὴ πυριτίου διὰ χρωματογραφίαν περιέχει σίδηρον^{17,18}. Εἶναι ἀναγκαῖος λοιπὸν ὁ καθαρισμὸς αὐτῆς διὰ πλύσεως μετ' ὄξυ πρὸ τῆς χρησιμοποιήσεώς της διὰ τὰ πειράματα.

Ἐκ καθαρισμὸς γίνεται ὡς ἐξῆς³¹: 1000 gr τοῦ προϊόντος θερμαίνονται ἐπὶ δώρον μετὰ 2,5 λίτρων πυκνοῦ HCl (Merck p.a.). Μετὰ τὴν ψύξιν ἀποχύνεται τὸ ὑπερκείμενον, χρωματισθὲν κίτρινον, ὑδροχλωρικὸν ὄξυ καὶ πλύνεται ἡ πηκτὴ δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος (10-15 λίτρα) μέχρι ἀρνητικῆς ἀντιδράσεως Cl⁻, Fe³⁺. Διηθεῖται, ξηραίνεται εἰς πυριατήριον εἰς 105° C, ἐπὶ 24ωρον καὶ φυλάσσεται εἰς ξηραντήρα ὑπεράνω P₂O₅.

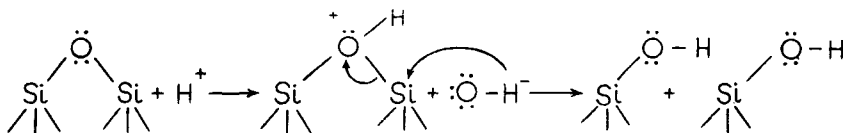
Ἡ πηκτὴ τοῦ πυριτίου ὡς ἰονανταλλάκτης

Διὰ τῆς προκατεργασίας τῆς πηκτῆς δι' ὄξεος, ἐμφανίζεται αὕτη ὡς ἀνταλλάκτης μορφῆς H⁺ μετ' εὐχερῆ δυνατότητα ἀνταλλαγῆς τῶν H⁺ — ἰόν-

των (ισχυρῶς ἄξινοι ἀνταλλάκτης) ²⁷. Ἡ συγκράτησις αὐτῶν τῶν H⁺ — ἰόντων δύναται νὰ γίνῃ ἐπὶ τῶν ἐλευθέρων ζευγῶν τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ὀξυγόνου τῶν γεφυρῶν ≡Si—O—Si≡ ^{7,28}. Εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν ἡ χωρητικότης αὐξάνει λόγῳ αὐξήσεως τῆς διαστάσεως τῶν SiOH—ὀμάδων:



Ἐπιπροσθέτως ἔχομεν καὶ τὴν διάσπασιν τῶν γεφυρῶν ὀξυγόνου ≡Si—O—Si≡ (Siloxanbrücken) ὑπὸ σχηματισμὸν ἑτέρων SiOH—ὀμάδων:



Χαρακτηρισμὸς τῆς πηκτῆς - Περιεκτικότης εἰς ὕδωρ

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς συνολικῆς εἰς ὕδωρ περιεκτικότητος τῆς πηκτῆς ἐγένετο προσδιορισμὸς τῆς ἀπωλείας διὰ πυρώσεως ¹⁹ εἰς 1000° C.

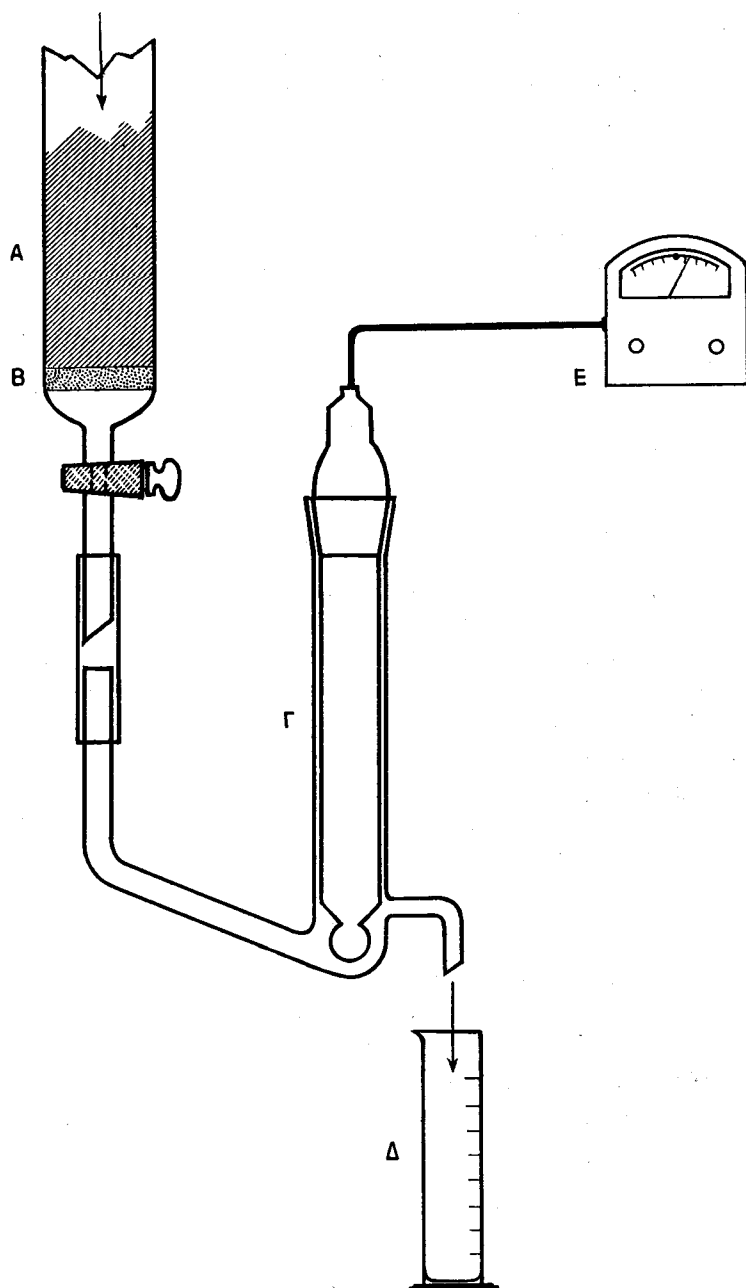
Ἐκ τῆς ὡς ἄνω καθαρισθείσης πηκτῆς 0,3 - 0,4 gr ζυγίζονται εἰς χωνευτήριον πλατίνης καὶ πυροῦνται εἰς ἠλεκτρικὸν κλίβανον μέχρι σταθεροῦ βάρους (4 ὥραι περίπου). Μετὰ τὸ πέρασ τῆς πυρώσεως ψύχεται τὸ χωνευτήριον εἰς ξηραντήρα ἐπὶ 1 λεπτόν καὶ τὸ θερμὸν εἰσέτι περιεχόμενον φέρεται εἰς προζυγισθὲν φιαλίδιον ζυγίσεως. Ἡ συνολικὴ περιεκτικότης εἰς ὕδωρ διὰ τὸ προῖδον μεγέθους κόκκων 0,05-0,2 mm Ø εὐρέθῃ 6,0 ± 0,2%. Ἡ τιμὴ αὕτη ἐπετεύχθη κατ' ἐπανάληψιν.

Συσκευή

Ἡ εἰκονιζομένη εἰς τὸ σχῆμα 2 συσκευή ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὰς ἐν στήλῃ μετρήσεις τῆς παρούσης ἐργασίας, ὡς καὶ διὰ τὰς συνεχεῖς μετρήσεις τῆς τιμῆς τοῦ pH κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν πειραμάτων.

Ἡ σωλὴν (A) ἦτο διαμέτρου 1,5 cm καὶ εἰς τὸ κάτω μέρος ἔφερε συντετηγμένον πορώδη πυθμῆνα (B), μεγέθους πόρων G3. Ἡ στήλη (A) περιεῖχε 12 gr ξηροπηκτῆς (ὑψος στήλης ~ 15 cm). Ἡ μεταφορὰ τῆς ξηροπηκτῆς εἰς τὴν στήλην ἐγένετο διὰ δις ἀπεσταγμένου ὕδατος (ἐν εἶδει αἰωρήματος), προσεκτικῶς, πρὸς ἀποφυγὴν ἐγκλεισμοῦ εἰς τὴν στήλην φυσαλίδων ἀέρος.

Ἡ στήλη πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς ἐργασίας ἐπλύνετο διὰ διαλύματος Titriplex III (0,05 M) καὶ διὰ 2N HCl (~ 100 ml), ἐν συνεχείᾳ δὲ διὰ δις ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρις συμπτώσεως τῆς τιμῆς τοῦ pH τοῦ ὑγροῦ εἰσόδου καὶ ἐξόδου.



Σχήμα 2
Διάγραμμα χρησιμοποιηθείσας συσκευής.

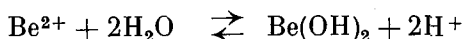
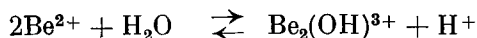
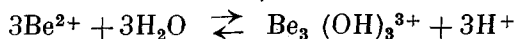
Τò pH έμετρείτο διά τοῦ συνδυασμένου ηλεκτροδίου (Γ) τοῦ πεχαμέτρου (Ε).

Ἄπαντα τὰ πειράματα ἐγένοντο εἰς θερμοκρασίαν δωματίου (25° C).

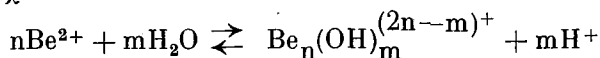
Προσρόφησις βηρυλλίου υπό στήλης πηκτής πυριτίου

Ἦδη ἀπό τοῦ 1929 ὁ Prytz²⁰ και τὸ 1933 οἱ Heukeshoven και Winkel²¹ παρεδέχοντο ὅτι τὸ ἰόν βηρύλλιον ὑδρολύεται σχηματίζον σύμπλοκα διαφόρου βαθμοῦ πολυμερισμοῦ μετὸ ὕδωρ. Ἀκολουθῶς ὁ Mattock (1954)²² και ἐν συνεχείᾳ οἱ Kakihana και Sillen (1956)²³ ἐπιστοποίησαν διάφορα προϊόντα ὑδρολύσεως τοῦ βηρυλλίου, χρησιμοποίησαντες διαφόρους μεθόδους ὅπως π.χ. τὴν διά μετρήσεως τῶν συντελεστῶν διαχύσεως διαφόρων ἰόντων περιεχόντων βηρύλλιον ἢ τὴν δι' ὀγκομετρήσεως διαλυμάτων ἀλάτων Be μετ' ἀλκαλι εἰς σταθερὰν ἰονικὴν ἰσχύιν.

Περισσότεραν σημασίαν ἔχουν σήμερον τὰ ὑπὸ τῶν Kakihana και Sillen προταθέντα σχήματα ὑδρολύσεως ἰόντων βηρυλλίου:



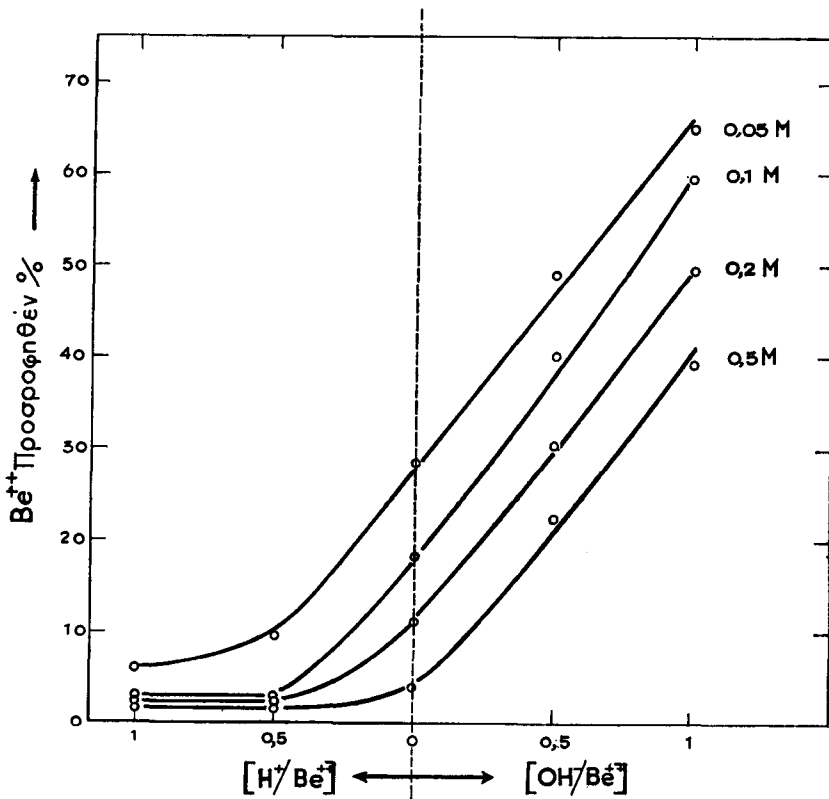
ἤτοι γενικῶς ἰσχύει:



Πρὸς διαπίστωσιν τῆς ἐπιδράσεως τῆς συγκεντρώσεως τῶν διαλυμάτων τοῦ βηρυλλίου ἐπὶ τῆς προσροφήσεως τοῦτου ὑπὸ πηκτής πυριτίου, ἐγένοντο πειράματα διά διαλυμάτων νιτρικοῦ βηρυλλίου διαφόρων βαθμῶν ὑδρολύσεως και συγκεντρώσεων (0,5 M, 0,2 M, 0,1 M, 0,05 M).

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ βηρυλλίου ἐγένετο σταθμικῶς διά καταβυθισεῶς του διά διαλύματος ἀμμωνίας ὡς $\text{Be}(\text{OH})_2$, πυρώσεώς του εἰς 1100° C και ζυγίσεώς του ὡς BeO . Ἡ ὅλη ἐργασία ἐγένετο εἰς ἀπαγωγὸν λόγῳ τῆς κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη διαπιστωθείσης τοξικότητός του²⁴.

Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα ἀπεικονίζονται γραφικῶς εἰς τὸ σχῆμα 3. Ἐκ τῆς μελέτης τῶν καμπυλῶν προσροφήσεως τοῦ βηρυλλίου εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις, προκύπτει ὅτι ἡ προσρόφησις αὐξάνει κατὰ τὴν ἀραίωσιν τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος τοῦ βηρυλλίου ἐντὸς τῶν ὁρίων 0,5 M - 0,05 M. Αἱ καμπύλαι —τουλάχιστον εἰς τὴν βασικὴν περιοχὴν— βαίνουν παραλλήλως ἀκολουθοῦσαι γραμμικὴν σχεδὸν αὐξῆσιν μετὰ τῆς τιμῆς τοῦ pH. Εἰς τὸ σχῆμα 4B ἀπεικονίζονται γραφικῶς ἡ προσρόφησις βηρυλλίου ἐκ διαλύματος 0,1 M

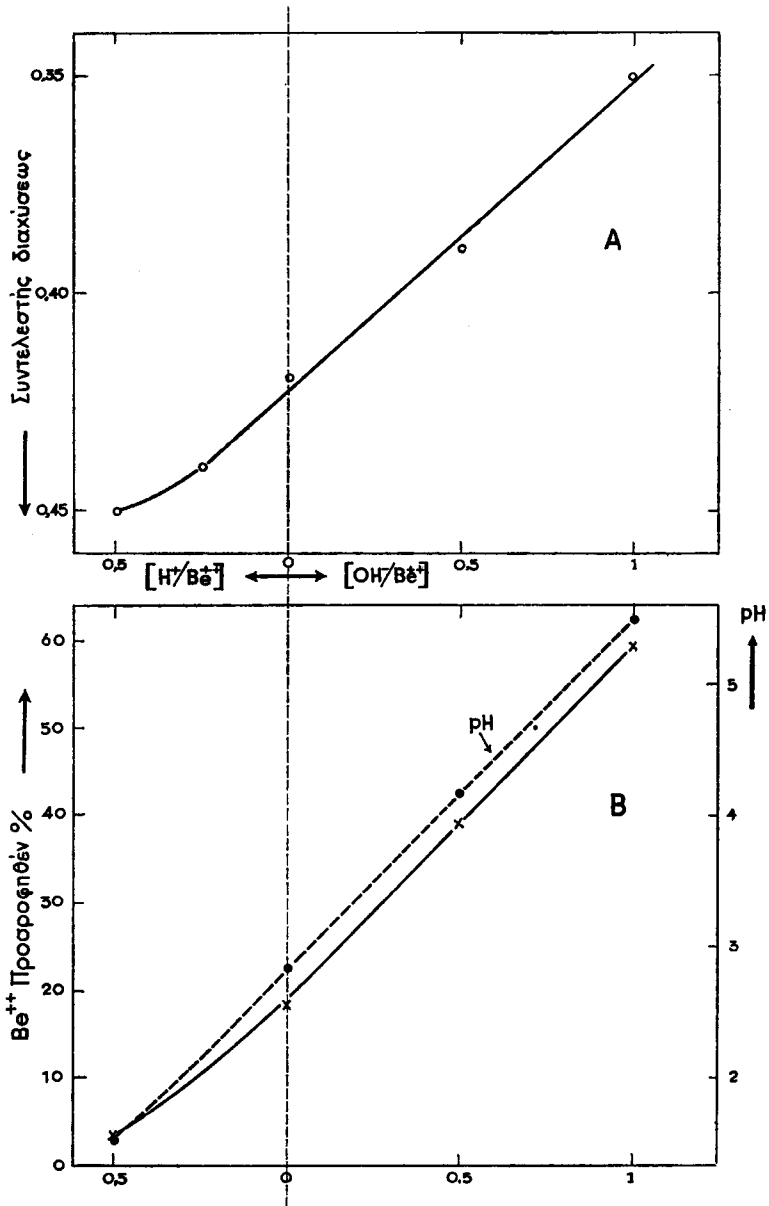


Σχήμα 3

'Επίδρασις τῆς συγκεντρώσεως ἐπὶ τῆς προσοφθέσεως Be^{++} ὑπὸ στήλης πηκτῆς πυριτίου.

καθὼς καὶ ἡ μεταβολὴ τοῦ pH πρὸς σύγκρισιν. Δι' ἐκάστην λοιπὸν μεταβολὴν (ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ δέξεος, αὐξήσις τῆς συγκεντρώσεως τῆς βάσεως, ἀραιώσεις) δυναμένη νὰ ἐπηρεάσῃ τὴν ὑδρόλυσιν, ἔχομεν χαρακτηριστικὴν αὐξήσιν τῆς προσοφουμένης ὑπὸ τῆς στήλης τῆς πηκτῆς πυριτίου ποσότητος βηρυλλίου.

Τὰ πειράματα ἐπανελήφθησαν —ἰδίᾳ τὰ τῶν συγκεντρώσεων 0,5 M καὶ 0,2 M— μετὰ μίαν ἐβδομάδα διὰ τῶν ἰδίων ἀρχικῶν διαλυμάτων καὶ ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας πρὸς διαπίστωσιν πιθανῆς ἀλλαγῆς τῶν προϊόντων ὑδρολύσεως (γῆρας κλπ.) καὶ τὴν ἐξάρτησίν των ἐκ τοῦ χρόνου παραμονῆς, οὐδεμίαν δὲ ἀπόκλισιν παρατηρήθη ἐκ τῶν ἀρχικῶς ληφθεισῶν τιμῶν. Οἱ Heukeshoven καὶ Winkel²¹ ἐμελέτησαν τὴν ὑδρόλυσιν διαλυμάτων ἀλάτων τοῦ βηρυλλίου διὰ προσδιορισμοῦ τῶν συντελεστῶν διαχύσεως.



Σχῆμα 4

Συγκριτικά καμπύλια μεταξύ προσροφῆσεως καὶ μεταβολῆς τοῦ συντελεστοῦ διαχύσεως ²¹ διὰ διαλύματα βηρυλλίου 0,1 Μ.

Ἐμελετήθη ἡ ὑδρόλυσις τοῦ νιτρικοῦ βηρυλλίου, διότι τὸ ἅλας τοῦτο δεικνύει μικρὰν τάσιν σχηματισμοῦ συμπλόκων ἐνώσεων.

Ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν μελέτην διάλυμα $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M καὶ διὰ προσθήκης ὠρισμένης ποσότητος HNO_3 ἢ KOH , μετεβάλλετο —ὅπως κατὰ τὴν μελέτην τῆς προσροφήσεως— ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, δηλαδὴ ὁ βαθμὸς ὑδρολύσεως. Πρὸς σύγκρισιν παρατίθεται γραφικὴ ἀπεικόνισις τῶν ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω ἐρευνητῶν εὐρεθέντων συντελεστῶν διαχύσεως (D.z) (σχ. 4 A) καὶ τοῦ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν προσροφηθέντος βηρυλλίου κατὰ τὰ ἡμέτερα πειράματα (πιν. 1) (σχ. 4 B) ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας.

ΠΙΝΑΞ 1

Προσρόφης Be^{++} ὑπὸ στήλης πηκτῆς πυριτίου ἐκ διαλυμάτων 0,1 M

$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Be}^{++}]}$	$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Be}^{++}]}$	Be^{++} προσροφ. %	Be^{++} μὴ προσροφ. %	Σύνολον %	pH
1	—	3,0	96,7	99,7	1,05
0,5	—	2,8	97,3	100,1	1,55
—	—	18,2	82,1	100,3	2,85
—	0,5	39,1	60,8	99,9	4,15
—	1	59,5	40,7	100,2	5,50

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν ἀνωτέρω προκύπτουν τὰ ἐξῆς:

— Αἱ καμπύλαι εἶναι σχεδὸν ὅμοιαι.

— Ἡ γραμμικὴ αὐξήσις τῆς τιμῆς τοῦ pH τοῦ ὑπὸ μελέτην διαλύματος ἁλατος βηρυλλίου συνδέεται μὲ ἐλάττωσιν τῶν συντελεστῶν διαχύσεως καὶ μὲ αὐξήσιν τῆς προσροφουμένης ποσότητος τοῦ βηρυλλίου.

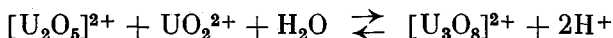
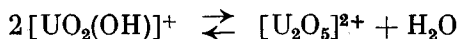
— Ἡ ἐλάττωσις τῆς τιμῆς τῶν συντελεστῶν διαχύσεως ἄρχεται ἀπὸ τοῦ ἰδίου σημείου ἀπὸ τοῦ ὁποίου ἄρχεται καὶ ἡ αὐξήσις τῆς τιμῆς τοῦ προσροφουμένου βηρυλλίου ἤτοι κατὰ τὴν προσθήκην 0,5 M ὀξέος ἀνὰ Mol $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{H}^+/\text{Be}^{++} = 0,5$). Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἤδη καὶ εἰς τὴν στοιχειομετρικῶς ὀξιγονο περιοχὴν εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς συμπλόκων ὡς πρωτογενῶν προϊόντων ὑδρολύσεως ἐξ ἀπλῶν ἰόντων Be^{++} . Ὁ ὡς ἄνω σχηματισμὸς ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττωσιν τῶν συντελεστῶν διαχύσεως καὶ τὴν αὐξήσιν τῆς προσροφήσεως, διότι ἀφ' ἑνὸς μὲν τὰ σύμπλοκα ταῦτα προσροποῦνται εὐκολώτερον τῶν ἀπλῶν ἰόντων τοῦ βηρυλλίου ὑπὸ τῆς πηκτῆς πυριτίου ἀφ' ἑτέρου ὁμοως ταῦτα διαχέονται μετὰ μικροτέρας ταχύτητος.

Τὸ γεγονός ὅτι αἱ καμπύλαι A καὶ B τοῦ σχήματος 4 ὁμοιάζουν, ἐνισχύει

τὴν ἀποψιν καθ' ἣν ὑπὸ τῆς πηκτῆς πυριτίου προσροφοῦνται τὰ προϊόντα τῆς ὑδρολύσεως τοῦ βηρυλλίου.

Προσρόφησης οὐρανίου ὑπὸ στήλης πηκτῆς πυριτίου

Τὸ οὐράνιον ἂν και εἰς τὰ διαλύματα του φέρεται ὡς ἐξασθενές, ἐν τούτοις ἡ προσρόφησης του ὑπὸ στήλης πηκτῆς πυριτίου παρουσιάζει ὁμοιότητας πρὸς τὴν προσρόφησην τοῦ βηρυλλίου, λόγῳ τοῦ σχηματισμοῦ ἰόντων οὐρανούλιου, UO_2^{++} . Ἡ ὑδρόλυσις τῶν ἰόντων UO_2^{++} ἀποδίδεται κατὰ τοὺς Emeleus και Aderson (1954) ὑπὸ τοῦ σχήματος:



κ.ο.κ.

Παρασκευὴ διαλυμάτων

Διὰ τὴν μελέτην τῆς προσροφήσεως παρεσκευάσθησαν τὰ κάτωθι διαλύματα: Οὐδέτερα ἢ ὄξινα διαλύματα $[UO_2^{++}] : [HNO_3] = 1 : 0$ ἕως $1 : 2$.

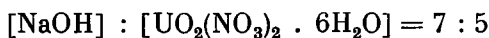
Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὡς ἄνω διαλυμάτων συγκεντρώσεως 0,1 M ἐζυγίσθησαν 12,5546 gr $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (p.a. Merck) και διελύθησαν εἴτε μόνον εἰς 250 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος εἴτε συνεπληρώθησαν δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος εἰς ὄγκον 250 ml, ἀφοῦ προηγουμένως προσετέθη ἡ ἀπαιτουμένη ποσότης HNO_3 1N. Τὰ διαλύματα συγκεντρώσεως 0,01 M παρεσκευάσθησαν δι' ἀραιώσεως τοῦ διαλύματος 0,1 M.

Ἀλκαλικά διαλύματα: $[UO_2^{++}] : [NaOH] = 1 : 0$ ἕως $1 : 2$

Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὡς ἄνω διαλυμάτων συγκεντρώσεως 0,1 M ἐζυγίσθησαν ὁμοίως 12,5546 gr. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (p.a. Merck), διελύθησαν εἰς ὀλίγον ἀπεσταγμένον ὕδωρ, προσετέθη ἐν συνεχείᾳ ἡ ἀπαιτουμένη διὰ τὰς χρησιμοποιοιούμενας συγκεντρώσεις ποσότης διαλύματος 0,4 N NaOH και τελικῶς συνεπληρώθη ὁ ὄγκος εἰς 250 κ.έκ. Κατὰ τὴν προσθήκην NaOH σχηματίζεται κατ' ἀρχὰς κίτρινον ἴζημα, τὸ ὁποῖον διαλύεται εὐκόλως δι' ἀναδεύσεως. Τὰ διαλύματα παρέμειναν διαυγῆ ἐφόσον ἴσχυε ἡ σχέσις $[NaOH] : [UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 1 : 1$.

Τὰ διαλύματα συγκεντρώσεως 0,01 M παρεσκευάσθησαν ὁμοίως δι' ἀραιώσεως διαλύματος 0,1 M.

Εἰς ταῦτα ἡδύνατο νὰ ληφθοῦν διαυγῆ διαλύματα (ἄνευ ἰζήματος) ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν σχέσιν:



ΠΙΝΑΞ 2

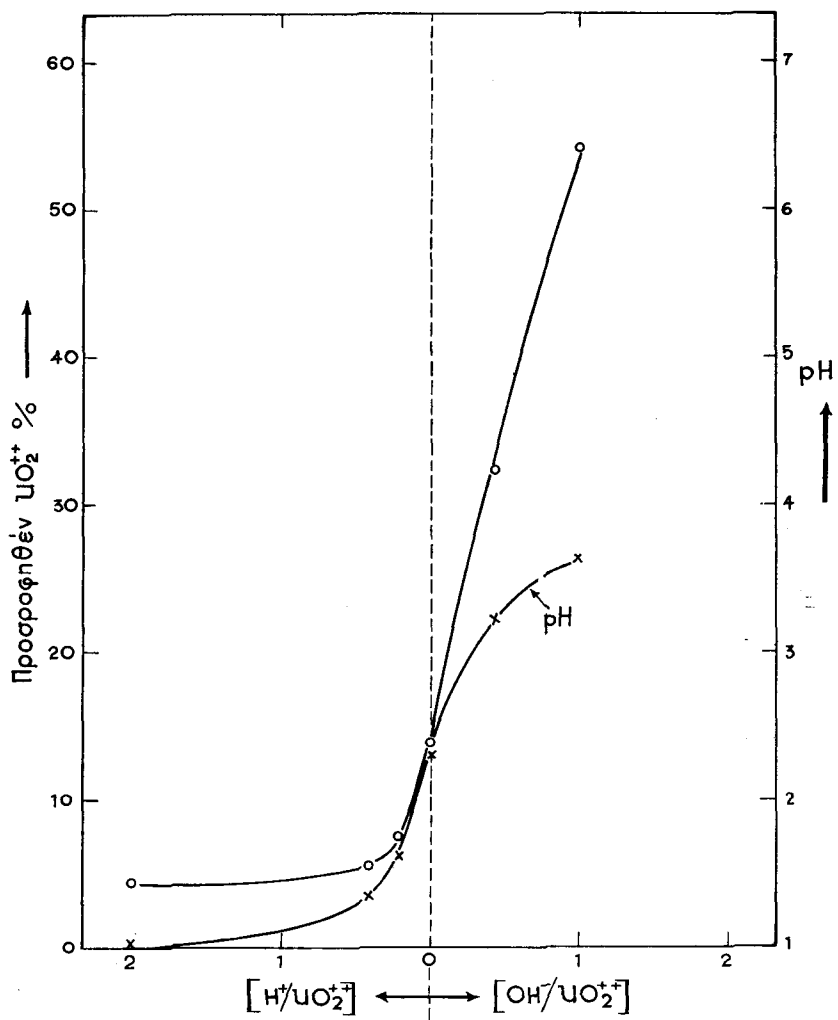
Προσρόφησις UO_2^{++} υπό στήλης πηκτικής πυριτίου εκ διαλυμάτων 0,1 M

$\frac{[H^+]}{[UO_2^{++}]}$	$\frac{[OH^-]}{[UO_2^{++}]}$	pH	UO_2^{++} % προσροφ.	UO_2^{++} % μη προσροφ.	Σύνολον %
2	—	1,05	4,3	96,0	100,3
0,4	—	1,35	5,6	94,4	100,0
0,2	—	1,60	7,7	92,4	100,1
—	—	2,40	14,1	86,0	100,1
—	0,4	3,20	32,5	67,5	100,0
—	1	3,60	58,4	41,7	100,1

ΠΙΝΑΞ 3

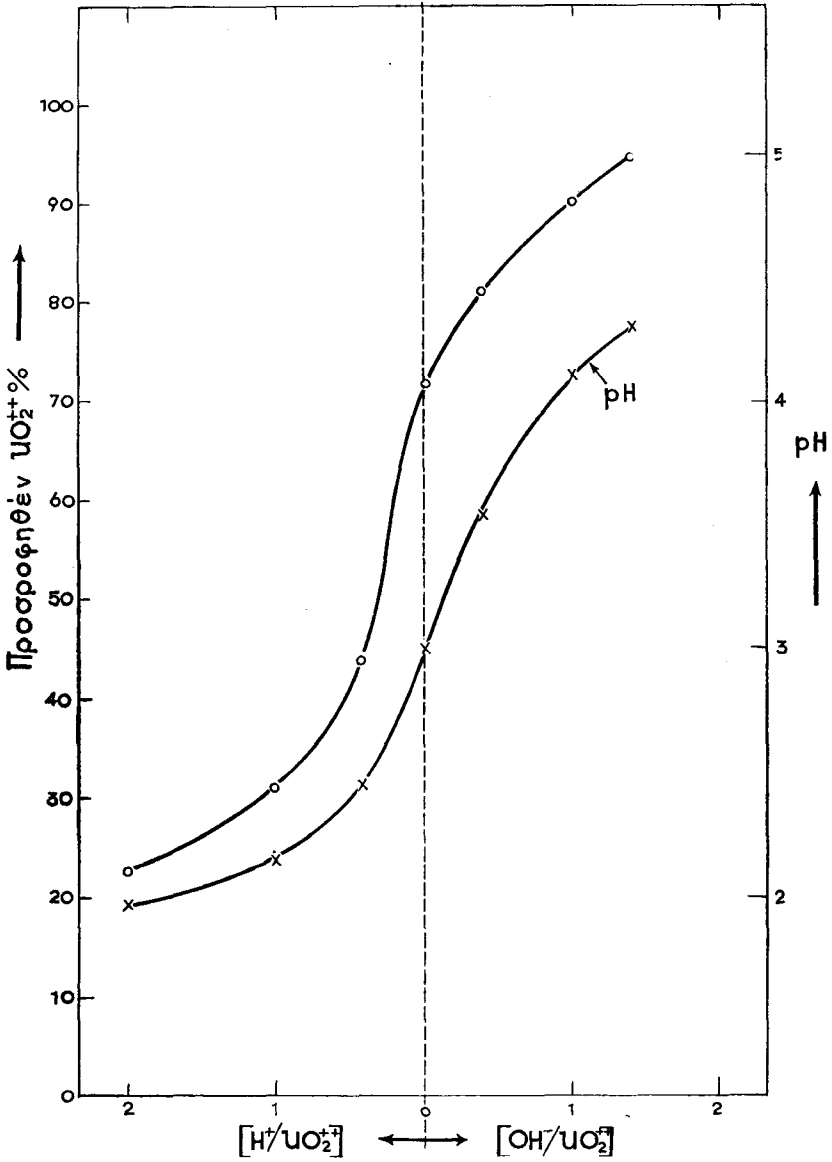
Προσρόφησις UO_2^{++} υπό στήλης πηκτικής πυριτίου εκ διαλυμάτων 0,01 M

$\frac{[H^+]}{[UO_2^{++}]}$	$\frac{[OH^-]}{[UO_2^{++}]}$	pH	UO_2^{++} % προσροφ.	UO_2^{++} % μη προσροφ.	Σύνολον %
2	—	1,95	22,5	77,7	100,2
1	—	2,15	31,0	68,9	99,9
0,4	—	2,45	43,3	56,8	100,1
—	—	3,00	71,7	28,6	100,3
—	0,4	3,55	81,3	18,7	100,0
—	1	4,10	90,0	10,1	100,1
—	1,4	4,30	94,8	5,3	100,1



Σχῆμα 5

Προσρόφησις οὐρανυλίου ὑπὸ στήλης πηκτιῆς πυριτίου ἐκ διαλυμάτων 0,1 M.



Σχήμα 6

Προσρόφησις ούρανιλιου υπό στήλης πηκτής πυριτίου ἐκ διαλυμάτων 0,01 M.

Διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ οὐρανίου ἐχρησιμοποιήθη ἡ ὑπὸ τοῦ Berg²⁵ προταθεῖσα μέθοδος διὰ χρησιμοποίησεως 8-ὑδροξυκινολίνης. Τὸ σχηματιζόμενον δι' αὐτῆς ἐρυθροκαστανόχρουν ἴζημα διελύθη εἰς 100 ml θερμοῦ HCl 2N καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐγένετο ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς διὰ διαλύματος 0,1N KBrO₃ (1 ml 0,1N KBrO₃ = 1,98 mgr U).

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς προσροφήσεως τοῦ οὐρανίου ὑπὸ στήλης πηκτῆς πυριτίου ἐκ διαλυμάτων 0,1 καὶ 0,01 M δίδονται εἰς τοὺς πίνακας 2 καὶ 3 ἀπεικονίζονται δὲ γραφικῶς συναρτήσῃ τοῦ pH εἰς τὰ σχήματα 5 καὶ 6. Ἐκ τούτων προκύπτει ὅτι, ὡς καὶ εἰς τὸ βηρύλλιον, ὑπάρχει ἐξάρτησις μεταξὺ τῆς συγκεντρώσεως τῶν διαλυμάτων καὶ τῆς προσροφήσεως: Ἡ προσρόφησις αὐξάνεται ἐλαττουμένης τῆς συγκεντρώσεως.

Ἐπίσης, ὡς καὶ εἰς τὸ βηρύλλιον, ἡ προσρόφησις τοῦ οὐρανίου αὐξάνεται αὐξανόμενου τοῦ pH τοῦ διαλύματος.

Ἰσχύει λοιπὸν καὶ διὰ τὰ ἰόντα τοῦ οὐρανυλλίου ὅτι καὶ διὰ τὰ τοιαῦτα τοῦ βηρυλλίου: Ἐκάστη μεταβολή, ἡ ὁποία ἐπηρεάζει τὴν ὑδρόλυσιν (ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὀξέος, αὐξησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀλάλεως, ἀραιώσις) αὐξάνει τὸ προσροφούμενον ὑπὸ τῆς στήλης ποσὸν τοῦ οὐρανίου.

Τὰ πειράματα ἐπὶ τῆς προσροφήσεως ἐπανελήφθησαν, κατὰ τὸν αὐτὸν ἀκριβῶς τρόπον καὶ μετὰ τῶν αὐτῶν διαλυμάτων μὲ ἐπαναληψιμότητα ἀποτελεσμάτων (ἀπόκλισις $\pm 0,2\%$). Τοῦτο ἀποδεικνύει ὅτι τὰ προϊόντα τῆς ὑδρόλυσεως ἀμφοτέρων τῶν μελετηθέντων ἰόντων δὲν ἐπηρεάζονται ἐκ τοῦ χρόνου παραμονῆς των. Ἐμελετήθη ἐν συνεχείᾳ ἡ ἐπίδρασις ρυθμιστικοῦ διαλύματος NH₄Ac-HAc ἐπὶ τῆς προσροφήσεως τοῦ οὐρανυλλίου (UO₂⁺⁺) ὑπὸ πηκτῆς πυριτίου διὰ μετατροπῆς του εἰς ἀνιὸν δξεικὸν σύμπλοκον.

Διὰ τὸν ὡς ἄνω σκοπὸν ἐχρησιμοποιήθη ἡ ἰδία στήλη πηκτῆς πυριτίου ἀφοῦ προηγουμένως ὑπέστη κατεργασίαν διὰ ρυθμιστικοῦ διαλύματος 10% NH₄Ac, τὸ ὁποῖον διὰ προσθήκης HAc εἶχεν ρυθμισθῆ εἰς pH 5,75.

Ὡς διάλυμα οὐρανυλλίου ἐχρησιμοποιήθησαν ἐκάστην φορὰν 5 ml διαλύματος 0,1 M UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O (≈ 119 mgr U), τὰ ὁποῖα ἀνemίχθησαν μετὰ 20 ml διαλύματος NH₄Ac 10% καὶ ἐρυθμίσθησαν εἰς τὸ ἐπιθυμητὸν pH διὰ πυκνοῦ HAc. Τὸ ὅλον μίγμα φέρεται ἐφ' ἅπαξ εἰς τὴν στήλην, ἡ ὁποία ἀκολούθως ἐκλούεται διὰ 40 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος (pH 5,75) καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ δις ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρις συμπληρώσεως ἐξερχομένου ὄγκου ἐκ τῆς στήλης 500 ml. Τὸ προσροφηθὲν οὐρανύλιον παραλαμβάνεται κατόπιν ἐκ τῆς στήλης δι' ἐκλούσεως διὰ 50 ml HCl (1 : 1) καὶ ἐν συνεχείᾳ δι' ἐκπλύσεως διὰ 450 ml δις ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ προσδιορίζεται κατὰ τὰ γνωστά.

Εἰς τὸν πίνακα 4 παρέχονται τὰ δεδομένα τῶν ὡς ἄνω ἀναλύσεων εἰς τὰς διαφόρους περιοχὰς pH ἀρχικοῦ διαλύματος. Διὰ ρυθμίσεως τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος διὰ πυκνοῦ διαλύματος NH₄OH ἄνω τῆς τιμῆς pH 6,95 κατέπεσεν κίτρινον ἴζημα.

ΠΙΝΑΞ 4

Προσρόφησις ούραυλίου ἐκ πηκτιῆς πυριτίου

pH διαλύματος	UO ₂ ⁺⁺ % προσροφηθέν	UO ₂ ⁺⁺ % μὴ προσροφηθέν	Σύνολον %
4,45	59,7	40,2	99,9
4,55	69,0	30,8	99,8
4,75	79,5	20,6	100,1
5,00	94,5	5,5	100,0
5,20	99,9	0,0	99,9
6,10	100,2	0,0	100,2
6,95	100,1	0,0	100,1

Δι' ἐξετάσεως τοῦ πίνακος 4 προκύπτει ἡ δυνατότης ποσοτικῆς προσροφήσεως τοῦ ούραυλίου εἰς τιμὰς pH 5,2 ἕως 6,95 τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος.

Πρὸς ἐκμετάλλευσιν τῆς ὡς ἄνω δυνατότητος ἐξελέγη τὸ ζεῦγος τῶν κατιόντων UO₂⁺⁺/Cu⁺⁺. Ἐμελετήθη —ὐπὸ τὰς ἰδίας συνθήμας ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐμελετήθη καὶ ἡ προσρόφησις τοῦ ούραυλίου— ἡ προσρόφησις τοῦ χαλκοῦ.

ΠΙΝΑΞ 5

Προσρόφησις χαλκοῦ ὑπὸ πηκτιῆς πυριτίου

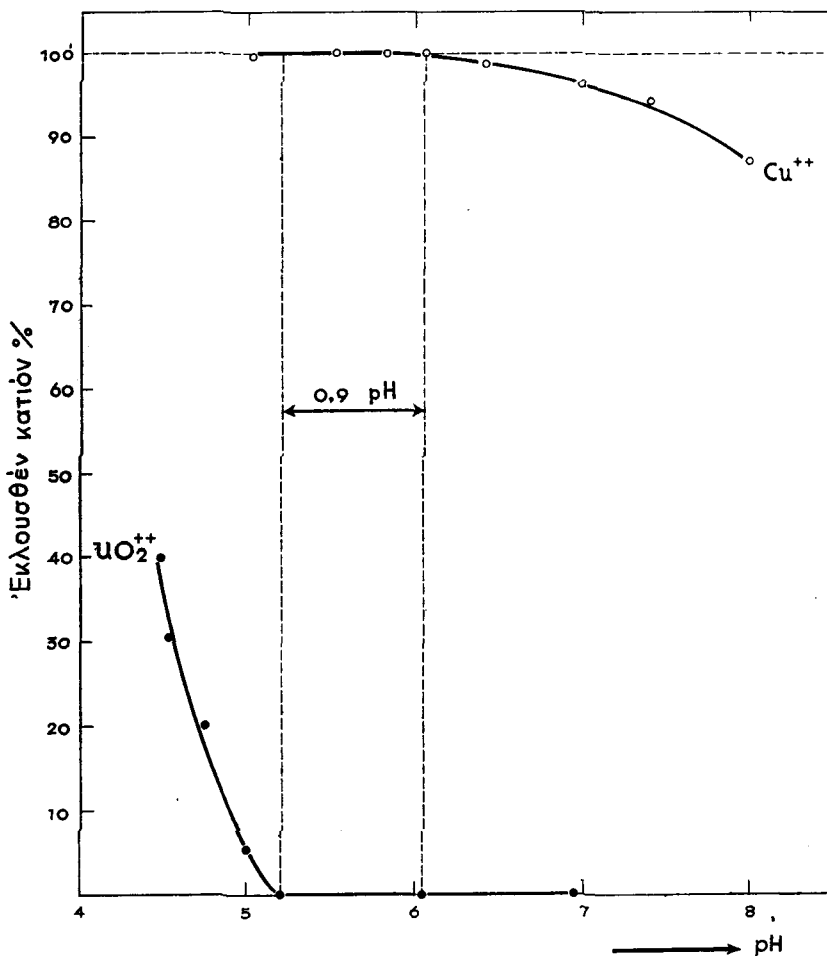
pH διαλύματος	Cu ⁺⁺ % προσροφηθεῖς	Cu ⁺⁺ % μὴ προσροφηθεῖς	Σύνολον %
5,05	0,0	99,6	99,6
5,55	0,0	100,4	100,4
5,85	0,0	100,0	100,0
6,10	0,0	100,0	100,0
6,40	1,6	98,3	99,9
7,00	3,0	96,7	99,7
7,40	5,9	94,3	100,2
8,00	12,8	87,0	99,8

Ὡς διάλυμα χαλκοῦ ἐλήφθη διάλυμα περιέχον εἰς 10 ml, 100 mgr χαλκοῦ. Τὰ 10 ml τοῦ διαλύματος τούτου ἀνemiχθησαν μετὰ 20 ml διαλύματος NH_4Ac 10% καὶ ἐρυθμίσθησαν εἰς τὸ ἐπιθυμητὸν pH διὰ πυκνοῦ HAc ἢ πυκνῆς NH_4OH .

Ὁ χαλκός, προσροφηθεὶς καὶ μῆ, προσδιορίσθη ὀγκομετρικῶς διὰ Ti-triplex III .

Εἰς τὸν πίνακα 5 παρέχονται τὰ δεδομένα τῶν ὡς ἄνω ἀναλύσεων εἰς διαφόρους περιοχὰς pH.

Ἀπεικονίζοντες τὰ δεδομένα τῶν πινάκων 4 καὶ 5 εἰς καμπύλας λαμβάνομεν τὸ σχῆμα 7 ἐκ τοῦ ὁποίου καθίσταται φανερὰ ἡ δυνατότης ἑνὸς ποσοτικοῦ διαχωρισμοῦ τῶν δύο κατιόντων εἰς περιοχὴν pH 5,2 - 6,1.



Σχῆμα 7

Διάγραμμα ποσοτικοῦ διαχωρισμοῦ UO_2^{++} - Cu^{++} .

Διαχωρισμός ούρανιλλίου - χαλκοῦ

Ἡ δυνατότης τοῦ ποσοτικοῦ διαχωρισμοῦ τῶν δύο κατιόντων (UO_2^{++}/Cu^{++}) εἰς τὴν περιοχὴν pH 5,2 - 6,1 (0,9 μονάδες pH) ἠλέγχθη ὡς κάτωθι:

Ἡ στήλη τῆς πηκτῆς πυριτίου ἐπληρώθη διὰ ρυθμιστικοῦ διαλύματος pH 5,75. Κατόπιν εἰς τὸ πρὸς διαχωρισμὸν μῖγμα (119 mgr U + 100 mgr Cu) προσετέθησαν 20 ml διαλύματος NH_4Ac καὶ πυκνὸν HAc , οὕτως ὥστε νὰ ἐπιτευχθοῦν τιμαὶ pH κείμεναι ἐντὸς τῆς ὡς ἄνω ἀναφερθείσης περιοχῆς καὶ ἀφέθη τοῦτο νὰ διέλθῃ ἐκ τῆς στήλης. Ἀκολούθως ἐκλούσθη αὕτη διὰ 40 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος pH 5,75 καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ δις ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρι συμπληρώσεως ὄγκου 500 ml. Εἰς τὸ ὑγρὸν ἐκλούσεως ἐγένετο προσδιορισμὸς τοῦ χαλκοῦ διὰ Titriplex. Τὸ ὑπὸ τῆς στήλης προσροφηθὲν οὔρανύλιον ἐκλούσθη διὰ διαλύματος 50 ml HCl (1 : 1) καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ 450 ml δις ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρι συμπληρώσεως ὄγκου ἐπίσης 500 ml καὶ ἐγένετο ὁ προσδιορισμὸς του διὰ 8-ὕδροξυκινολίνης.

ΠΙΝΑΞ 6

*Προσροφηθεῖσαι ποσότητες UO_2^{++} καὶ Cu^{++}
ἐν μίγματι ὑπὸ πηκτῆς πυριτίου
(μῖγμα 119 mgr U + 100 mgr Cu)*

<i>A/A δείγ.</i>	<i>pH Μίγματος UO_2^{++} καὶ Cu^{++}</i>	<i>εὐρεθὲν UO_2^{++} εἰς mgr</i>	<i>εὐρεθείς Cu^{++} εἰς mgr</i>
1	6,05	118,5	100,0
2	5,75	119,5	99,7
3	5,55	118,5	100,2
4	5,35	119,0	100,4
5	5,25	119,5	100,2

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἀναλύσεων παρέχονται εἰς τὸν πίνακα 6.

Τὸ ἐμφανιζόμενον σφάλμα δι' ἀμφότερα τὰ ἰόντα εἶναι τῆς τάξεως τὸ πολὺ $\pm 0,5$ mgr δύναται δὲ νὰ θεωρηθῇ ὡς σφάλμα ἀναλύσεως.

Ἐπαλήθευσις καὶ ἀκριβῆς καθορισμὸς τῆς περιοχῆς pH εἰς ἣν δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ διαχωρισμὸς τοῦ ζεύγους τῶν κατιόντων $UO_2^{++} - Cu^{++}$

Ἡ ὅλη σειρὰ τῶν ἀρχικῶν πειραμάτων ἐπανελήφθη καθ' ὅμοιον τρόπον μὲ μόνην τὴν διαφορὰν ὅτι διὰ τὴν ἀρχικὴν κατεργασίαν τῆς στήλης καὶ τὴν

μετὰ τὴν προσρόφησιν ἐκλουσίν τῆς, δὲν ἐχρησιμοποιήθη ρυθμιστικὸν διάλυμα μὲ τιμὴν pH 5,75 ἀλλὰ τοιοῦτον μὲ τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς pH τοῦ μίγματος ἀναλύσεως. Ὅμοίως αἱ ἀναλύσεις ἐγένοντο κατὰ τὴν αὐτὴν μέθοδον τρηθεισῶν τῶν συνθηκῶν ἀναλύσεως ὁμοίων μετὰ μεγίστης ἀκριβείας. Τὰ δεδομένα τῶν ἀναλύσεων διὰ τὸ UO_2^{++} καὶ τὸν Cu^{++} δίδονται εἰς τοὺς πίνακας 6α καὶ 6β.

Ἐκ τούτων εὐκόλως συνάγεται ὅτι ἡ περιοχὴ, εἰς τὴν ὁποῖαν δέον ὅπως κρατηθῆ ἡ τιμὴ τοῦ pH διὰ τὴν ἐπίτευξιν κατὰ τὸ δυνατόν ἰδανικῶν συνθηκῶν ποσοτικοῦ διαχωρισμοῦ τοῦ ζεύγους τῶν κατιόντων $UO_2^{++} - Cu^{++}$, εἶναι ἡ κειμένη μεταξὺ τῶν ὁρίων pH 5,55 - 5,90.

ΠΙΝΑΞ 6α

Προσρόφησις UO_2^{++}

pH	UO_2^{++} % προσροφηθὲν	UO_2^{++} % μὴ προσροφηθὲν	Σύνολον %
5,00	43,9	56,3	100,2
5,30	79,1	20,8	99,9
5,55	100,1	0,0	100,1
5,65	100,0	0,0	100,0
5,75	99,9	0,0	99,9
6,10	100,2	0,0	100,2

ΠΙΝΑΞ 6β

Προσρόφησις Cu^{++}

pH	Cu^{++} % προσροφηθεῖς	Cu^{++} % μὴ προσροφηθεῖς	Σύνολον %
5,50	0,0	99,8	99,8
5,75	0,0	100,0	100,0
5,90	0,0	99,5	99,5
6,10	4,0	96,7	100,1
6,30	8,7	91,6	100,3

III. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

Ἐκ τῆς μελέτης τῆς προσροφήσεως τοῦ Be^{++} ὑπὸ στήλης πηκτῆς πυριτίου συνάγεται ὅτι δι' ἐκάστην μεταβολὴν ἐπηρεάζουσιν τὴν ὑδρόλυσιν ἔχομεν χαρακτηριστικὴν αὐξησιν τῆς προσροφουμένης ὑπὸ πηκτῆς πυριτίου ποσότητος βηρυλλίου (σχ. 3). Τὸ γεγονός τοῦτο μᾶς ἀναγκάζει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ὑπὸ τῆς πηκτῆς πυριτίου προσροφοῦνται τὰ προϊόντα ὑδρολύσεως τοῦ βηρυλλίου.

Ἡ ὁμοιότης τῆς ὑδρολύσεως τῶν ἀλάτων τοῦ οὐρανίου πρὸς τὰ τοιαῦτα τοῦ βηρυλλίου ὠδήγησεν εἰς τὴν μελέτην τῆς προσροφήσεώς του ὑπὸ στήλης πηκτῆς πυριτίου. Τὸ οὐράνιον ἐν διαλύματι λόγῳ τοῦ σχηματισμοῦ ἰόντων οὐρανυλίου (UO_2^{++}) ἐμφανίζει τὴν αὐτὴν σχεδὸν συμπεριφορὰν, ἔναντι τῆς πηκτῆς πυριτίου πρὸς τὰ ἰόντα τοῦ βηρυλλίου. Ἡ προσρόφησης τῶν ἰόντων UO_2^{++} αὐξάνει, αὐξανομένου τοῦ βαθμοῦ ὑδρολύσεως τοῦ ἐν διαλύσει ἄλατος (σχ. 5 καὶ 6).

Ἐκ τῆς μελέτης τῆς προσροφήσεως τῶν ἰόντων UO_2^{++} ὑπὸ στήλης πηκτῆς πυριτίου καὶ ἐκ τῶν προκυψάντων ἀποτελεσμάτων ἐκ τῆς μελέτης τῆς ἐπιδράσεως ρυθμιστικοῦ διαλύματος ($\text{NH}_4\text{Ac} - \text{HAc}$) ἐπὶ ταύτης, συνάγεται ὅτι τὸ UO_2^{++} δύναται νὰ προσροφηθῇ ποσοτικῶς ὑπὸ τῆς στήλης εἰς τιμὰς pH τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος 5,2 - 6,95.

Ἡ ιδιότης αὕτη δίδει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα εἰς τὸν διαχωρισμὸν μίγματος $\text{UO}_2^{++} - \text{Cu}^{++}$ καθισταμένου δυνατοῦ τοῦ ποσοτικοῦ διαχωρισμοῦ τῶν ἀνωτέρω ἰόντων εἰς περιοχὴν pH 5,2 - 6,1 (σχ. 7).

DIE ADSORPTIONSEFFEKTE BEIM TRANSPORT VON Be— UND UO_2 — SALZLOESUNGEN DURCH SILICAGELSAEULEN

Von ORESTIS CH. PAPA VASSILIOU

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwendung von Silicagel für analytische Trennungen findet heutzutage starke Beachtung. Insbesondere werden Säulen mit Silicagel für die Trennung von Elementen verwendet.

Die Trennung durch Silicagel beruht auf Prozesse, die mit der Hydrolyse zusammenhängen. Man kann annehmen, dass Elemente, die sich durch ihre hydrolytische Eigenschaften voneinander unterscheiden, können an einer solchen Säule getrennt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden der Transport von Be— und UO_2 — Salzlösungen durch Silicagelsäulen untersucht.

Die Adsorptionseffekte beim Transport von Be-Salzlösungen durch Silicagelsäulen zeigen bei der Hydrolyse keine Überlagerung von primären und sekundären Vorgängen. Faktoren die eine Hydrolyse der Be-nitratlösungen begünstigen (Abnahme des Säurezusatzes, Zunahme des Laugezusatzes, Verdünnung), erhöhen den Be-Gehalt des an Silicagel adsorbierten Anteils (Abb. 3).

Die Hydrolyse von Uransalzen verläuft ähnlich wie die von Berylliumsalzen. Beim Transport von UO_2 — Salzlösungen durch Silicagelsäulen. nimmt der UO_2 —Gehalt des adsorbierten Anteils mit zunehmenden Hydrolysegrad des gelösten Salzes zu (Abb. 5, 6).

Günstige Verhältnisse entstehen durch die Möglichkeit Uranyl-Ionen in anionischen Acetato - Komplexe überzuführen. Eine quantitative Adsorption von Uran ist im pH-Bereich 5,2 - 6,1 möglich. Für die quantitative Trennung wurde das Kationenpaar UO_2^{++} — Cu^{++} ausgewählt (Abb. 7).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Hayek E.*: J. Chromatog. 2, 334, (1959).
2. *Nater K. A.*: NSA 13, 7053, (1959).
3. *Umland F. Kirchner K.*: Z. anorg. allg. Chem. 280, 241, (1955).
4. *Kraus K. A.*: Peacef. Uses Atomic Energy 28, 3, (1958).
5. *Verwey E. J.*: Colloid Chem. Vol. VII N. Y. 1950.
6. *Kiselev A. V.*: Surface Chemical Compounds Section II: Silica gel.
7. *Iler R. K.*: The chemistry of Silica and Silicates N. Y. 1955.
8. *Glemser O.*: Angew. Chem. 73, 785, (1961).
9. *Glemser O. - Rieck G.*: Z. anorg. allg. Chem. 297, 179, (1958).
10. *Wirzing G.*: Naturw. 13, 466, (1963).
11. *Kohlschütter H. W.*: Z. anal. Chem. 166, 262, (1959).
12. *Kohlschütter H. W.*: Getrost H. Z. anal. Chem. 167, 264, (1959).
13. *Kohlschütter H. W.*: Chimia 14, 285, (1960).
14. *Kohlschütter H. W.*: Getrost H. Miedtank S.
Z. anorg. allg. Chem. 308, 190, (1961).
Z. anal. Chem. 192, 381, (1962).
15. *Sulzek Z. - Michal J. - Dolezal J.*: Coll. Czechoslov. Cem. Comm. 24, 1815, (1959).
16. *Sulzek Z. - Michal J. - Dolezal J.*: Coll. Czechoslov. Cem. Comm. 25, 283, (1960).
17. *Παπαβασιλείου Ο.* Χημικά Χρονικά 29Α, 267, (1964).
18. *Παπαβασιλείου Ο.* Χημικά Χρονικά 31Α, 17, (1966).
19. *Hübschmann U.*: Dipl. Arbeit T. H. Darmstadt 1955.
20. *Prytz M.*: Z. anorg. Allg. Chem. 180, 355, (1929).
21. *Heukeshoven W. - Winkel A.*: Z. anorg. allg. Chem. 213, 1, (1933).
22. *Mattock G.*: J. Amer. Chem. Soc. 76, 4835, (1954).
23. *Kakihana H. - Sillen L. G.*: Acta Chem. Scand. 10, 985, (1956).
24. *Schubert J.*: Chimia 13, 321, (1959).
25. *Berg R.*: Die chem. Analyse XXXIV, Das Oxychinolin, 1935.
26. *Καββασιάδης Κ. - Παπαβασιλείου Ο.* Χημικά Χρονικά 31Α, 74 (1966).
27. *Amphlett C. B.*: Inorganic Ion exchangers, London 1964.
28. *Emons H. H. - Hellmold P. Z.*: Z. anorg. allg. Chem. 341, 78, (1965).
29. *Kohlschütter H. W. - Hoffmann G.*: Z. anorg. allg. Chem. 327, 51, (1964).
30. *Kohlschütter H. W. - Katzenmeyer W.*: Z. anorg. allg. Chem. 329, 163, (1964).
31. *Kohlschütter H. W. - Risch A. - Unger K. - Vogel K.*: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 849, (1965).
32. *Hayward D. O. - Trapnell B. M. W.*: Chemisorption, London 1964.
33. *Vydra F. - Galba J.*: Z. anal. Chem. 235, 166, (1968).
34. *Stamm H. H. - Papavassiliou O.*: Z. anal. Chem. 244, 315 (1969).