

2,38:1325

Β. Κ. ΠΑΠΑΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΟΥΧΟΥ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ
ΤΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ

ΠΕΡΙ
ΤΟΥ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΡΟΔΙΟΥ
ΚΑΙ ΤΙΝΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΥΤΟΥ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑ



ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ
ΤΥΠΟΙΣ Π. Δ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ
1919

Σ 130:1325
Τῷ ἀφολύκῳ κ. Ν. Γερμανῶν
Παδολῶν κ. Α. Παροφρῶν
πρὸ ἰατρικῆς

Β. Κ. Παπακωνσταντίνου

Β. Κ. ΠΑΠΑΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

ΔΙΔΑΚΜΑΤΟΥΧΟΥ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ
ΤΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ

ΠΕΡΙ
ΤΟΥ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΡΟΔΙΟΥ
ΚΑΙ ΤΙΝΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΥΤΟΥ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑΣ



ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ
ΤΥΠΟΙΣ Π. Δ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ
1919

Αρ. 1684 : 919



Ἡ ἀνά χειρας ἐργασία ἐξετελέσθη ἐξ ὀλοκλήρου ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ τῆς Ἀνοργάνου Χημείας τοῦ Ἐθν. Πανεπιστημίου τὸ δὲ θέμα ὑπεδείχθη ὑπὸ τοῦ σεβαστοῦ ἡμῶν καθηγητοῦ κ. Κ. Ζέγγελη, Διευθυντοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου, πρὸς τὸν ὁποῖον, εὐχάριστον πληροῦντες καθήκον ἐκφράζομεν τὰς ἀπείρους ἡμῶν εὐχαριστίας καὶ τὴν εὐγνωμοσύνην, τόσον διὰ τοῦτο, ὅσον καὶ διὰ τὸ μέγα ἐνδιαφέρον τὸ ὁποῖον ἐπέδειξε κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν σπουδῶν ἡμῶν.

Ans. . . . 9



Ὁ Graham πρῶτος τῷ 1862 ἐχώρισε τὰ διαλύματα τῶν σωμάτων εἰς δύο κατηγορίας ἐπὶ τῇ βάσει τῆς διαπιδυτικῆς αὐτῶν ἰκανότητος, εἰς κρυσταλλοειδῆ καὶ κολλοειδῆ. Τὰ κρυσταλλοειδῆ ἔχοντα γενικῶς μικρὸν μέγεθος μορίου διαπιδύουν διὰ ζωϊκῶν λ. γ. μεμβρανῶν, ἐνῶ τὰ κολλοειδῆ ἔχοντα ἐξαιρετικῶς μέγα μέγεθος μορίου στεροῦνται τῆς ιδιότητος ταύτης, ἀδυνατοῦντα νὰ διέλθουν διὰ τῶν μικρῶν σχετικῶς πόρων τῆς ζωϊκῆς μεμβράνης.

Νεώτεροι ἔρευναί ἀπέδειξαν ὅτι τὰ κολλοειδῆ ἀποτελοῦν μεταβατικὴν μορφήν, μεταξύ τῶν κρυσταλλοειδῶν τὰ ὅποια ἐν ὕδατι ἀποτελοῦσι τὰ καθ' αὐτὸ διαλύματα, καὶ τῶν ἐν καταστάσει λεπτοτάτου διαμερισμοῦ αἰωρημάτων (γαλακτωμάτων).

Τὸ μέγεθος τοῦ μορίου τῶν κολλοειδῶν, κεῖται ἐπίσης μεταξύ τοῦ μεγέθους μορίου τῶν κρυσταλλοειδῶν διαλύσεων καὶ τοῦ τῶν αἰωρημάτων, ὑπάρχει ὅμως μεγίστη διαφορὰ μοριακοῦ μεγέθους μεταξύ κρυσταλλοειδῶν καὶ κολλοειδῶν.

Ἐκ τῶν προλεχθέντων καταφαίνεται ὅτι τὰ κολλοειδῆ ἀποτελοῦν οὕτως εἰπεῖν τὸν συνδετικὸν ὀγκύλιον μεταξύ τῶν δύο ἄκρων καταστάσεων, τῶν τυπικῶν διαλυμάτων, καὶ τῶν αἰωρημάτων.

Χαρακτηριστικὸν ἐπίσης τῶν κολλοειδῶν διαλύσεων εἶναι ἡ ἐλαχίστη ὀσμωτικὴ πίεσις ἣν δεικνύουν. Τὰ πρῶτα γνωστὰ κολλοειδῆ ἦσαν ἡ κόλλα (ἐξ ἧς καὶ τὸ ὄνομα τῶν κολλοειδῶν) ἡ ζελατίνη καὶ ἄλλα παρόμοια, βραδύτερον δὲ εὐρέθη ὅτι τὴν κολλοειδῆ

λοειδῆ κατάστασιν δύνανται νὰ λάβουν πλεῖστα ενώσεις καὶ μέταλλα μάλιστα δὲ τὰ πλεῖστα τῶν εὐγενῶν μετάλλων, ἀρκεῖ ταῦτα νὰ παρασκευασθῶσιν ὑπὸ καταλλήλους ὁρους. Οὕτω π. χ. λαμβάνομεν κολλοειδὲς διάλυμα ἀργύρου, ἂν ἀραιὸν διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου εἰς τὸ ὁποῖον ἔχομεν προσθέσει καὶ ὀλίγον κιτρικόν καὶ ὀξεικόν νάτριον, ἀναγάγωμεν διὰ διαλύματος θεικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου.

Ἄν τὰ διαλύματα ταῦτα ἀποχωρίσωμεν κατὰ ἓνα οἰονδήποτε τρόπον τοῦ ὕδατος (εἴτε δι' ἐξατμίσεως τοῦ ὕδατος, εἴτε διὰ καταβύθισεως τοῦ κολλοειδοῦς μέσῳ ἠλεκτρολύτου καὶ διηθήσεως), εἴτε δύνανται ν' ἀναδιαλυθῶσι (ὕδρῳλυμα, sol) εἴτε μὴ καὶ τότε τὸ ἀπομένον κολλοειδὲς καλεῖται πήκτωμα (gel).

Διὰ διαβιβάσεως ἠλεκτρικοῦ ρεύματος φέρονται τὰ κολλοειδῆ διαλύματα μετάλλων ἀναλόγως τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου τὸ ὁποῖον φέρουν, ἢ εἰς τὸν θετικόν, ἢ εἰς τὸν ἀρνητικόν πόλον. Τὰ πλεῖστα τῶν κολλοειδῶν εἶναι ἠλεκτρικῶς ἀρνητικά.

Ἐκ τῶν πολλῶν μεθόδων παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων, δύο κυρίως προέχουν διὰ τὴν τελειότητα τῶν ἀποτελεσμάτων, καὶ τὴν εὐχέρειαν τῆς παραγωγῆς, αἱ τοῦ Bredig ¹⁾ - Svedberg ²⁾ καὶ τοῦ Paal ³⁾.

Διὰ νὰ παραγάγωμεν κολλοειδὲς τι μέταλλον κατὰ τὴν μέθοδον Bredig ἀρκεῖ νὰ σχηματίσωμεν ὑπὸ τὸ ὕδωρ, τόξον ἠλεκτρικὸν μεταχειριζόμενοι ἠλεκτρόδια ἐκ τοῦ μετάλλου οὕτινος ἐπιθυμοῦμεν νὰ παρασκευάσωμεν τὸ κολλοειδὲς.

Τὸ μέταλλον διασπείρεται οὕτω διὰ τοῦ τόξου ἐν τῷ διαλυτικῷ μέσῳ ὑπὸ μορφήν κολλοειδῆ. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης παρασκευάζονται τὰ κολλοειδῆ τῶν πλείστων μετάλλων, ὡς τοῦ ἀργύρου καδμίου καὶ ἰδίως τῶν εὐγενῶν μετάλλων χρυσοῦ λευκοχρύσου κ. λ.

¹⁾ Bredig. Zeitschr. für Phys. Chemie 31—258 (1899).

²⁾ Svedberg. Berichte 39-1705 (1906) Ber. 38—3616 (1905).

³⁾ Paal. Berichte 37—124 (1904).

Τὴν μέθοδον ταύτην ἐτελειοποίησεν ὁ Svedberg μεταχειρισθεὶς ἐναλλασσόμενον ρεῦμα, καὶ μέσα μὴ διαλύοντα τὸ κολλοειδῆς μέταλλον.

Ἡ μέθοδος τοῦ Paal βασίζεται ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς μεταλλικῶν ἀλάτων ἐν μέσῳ διαλυτικῶ περιέχοντι σώματα προφυλακτικὰ τοῦ κολλοειδοῦς (Schutzkolloide) ἢ πλ. σώματα ἄτινα ὑποβαπτίζουσι τὸ κολλοειδῆς ὥστε νὰ παρκαμένη ἐν αἰωρήσει, τοιαῦτα εἶναι, τὸ κόμμι, ἡ ταννίνη, ἡ ζελατίνη, τὸ λεύκωμα καὶ ἄλλα.

Ὁ Paal παρασκευάζει πρῶτον λυσαλβανικὸν ἢ πρωταλβινικὸν ὀξύ¹⁾ τοῦ τελευταίου τούτου περιγράφου μενόν τὴν παρασκευὴν ὡς ἐνδιαφέρουσαν τὸ θέμα²⁾. Πρὸς τοῦτο διαλύει 100 γρ. λευκώματος ὡσὺ ἐντὸς 500 κ. ἐκ. διαλύματος καυστικοῦ νατρίου περιεκτικότητος 3 % εἰς ἄλκαλι, καὶ καταβυθίζων ἐκ τοῦ διηθηθέντος διαλύματος τὸ πρωταλβινικὸν ὀξύ (protalbinsäure) δι' ἀραιῶ θεικοῦ ὀξέος, τὸ μεταβάλλει εἰς πόλτον μεθ' ὕδατος καὶ ὑποβάλλει εἰς διαπίδυτον μέχρι τελείας ἀπομακρύνσεως τοῦ θεικοῦ νατρίου. Τὸ οὕτω ληφθὲν καθαρὸν προῖον ξηραίνει καὶ κωνιοποιεῖ.

Μέρος τοῦ οὕτω ληφθέντος πρωταλβινικοῦ ὀξέος διαλύει εἰς ὕδωρ περιέχον ἐλάχιστον καυστικὸν νάτριον (τόσον ὅσον ἀπαιτεῖται διὰ τὴν διάλυσιν τοῦ πρωταλβινικοῦ ὀξέος) καὶ εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο προσθέτει τὸ ἄλας τοῦ μετάλλου, οὔτινος θέλει νὰ παρασκευάσῃ τὸ κολλοειδῆς, εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν ἀνκλογίαν.

Τέλος προβαίνει εἰς τὴν ἀναγωγήν τοῦ ἄλατος μέσῳ ἐνύδρου ὕδραζίνης καὶ ἀναλόγως τοῦ ἀναγομένου μετάλλου προσθέτει περισσότερον ἢ ὀλιγότερον ποσὸν ὕδραζίνης. Μετὰ τινας ὥρας ὅταν ἡ ἀναγωγή συντελεσθῇ (τοῦτο ἀναγνωρίζεται διότι προστιθεμένου καὶ νέου ποσοῦ ἀναγωγικοῦ μέσου δὲν παράγεται ἀφρὸς

¹⁾ Paal Berichte 37—124 (1904).

²⁾ Ueber die Einwirkung aetzender Alkalien auf Eialbin Ber. 35—2195 (1902)

ώς συμβαίνει ἐφ' ὅσον γίνεται ἡ ἀναγωγὴ) φέρεται τὸ διάλυμα εἰς τὸν διαπιδούτηρα καὶ ἀνανεοῦται τὸ ὕδωρ ἐπανειλημμένως μέχρι τελείας ἀπομικρύνσεως τῶν ἀλάτων. Μετὰ ταῦτα κολλοειδῆς διάλυμα ἐξατμίζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου εἰς θερμοκρασίαν τὸ πολὺ 65⁰ μέχρι σιροπιώδους συστάσεως, καὶ εἰσάγεται εἰς ξηραντήρα γλωριούχου ἀσβεστίου μέχρι τελείας ἀποξηράνσεως.

Τὸ προϊόν εἶναι φυλλίδια μέλανος χρώματος καὶ στιλπνοτάτης ὄψεως, ἀναδιαλυόμενα ταχέως εἰς τὸ ὕδωρ καὶ διατηρούμενα ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα ἀναλλοίωτα.

Τὰ κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ληφθέντα κολλοειδῆ δεικνύουν πολὺ ἐντονωτέραν καταλυτικὴν ἐνέργειαν, δυνάμενα νὰ συγκρατήσωσι μέγα μέρος τοῦ μετάλλου εἰς κολλοειδῆ κατάστασιν ἐντὸς τοῦ διαλύματος. Ἐντεῦθεν ἐπεζητήσαμεν τὴν παρασκευὴν ἀναλόγου κολλοειδοῦς ροδίου παρακινούμενοι καὶ ἐκ τῶν ἀξιοσημειώτων καταλυτικῶν ιδιοτήτων ἅς τὸ μέταλλον τοῦτο ἐν λεπτῷ διαμερισμῷ δεικνύει¹⁾ καὶ αἵτινες μέχρι τοῦδε ἀτελῶς ἐξερευνηθήσαν. Ἡ ὅλη ἐργασία διηρέθη εἰς τέσσαρα μέρη.

A'.

- 1) Παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος ροδίου.

B'.

- 2) Μέτρησις ἀπορροφήσεως ὑδρογόνου ὑπὸ κολλοειδοῦς ροδίου.

- 3) Παρασκευὴ ἀμμωνίας καταλυτικῶς, μέσῳ κολλοειδοῦς ροδίου, ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου.

- 4) Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ κολλοειδοῦς ροδίου.

¹⁾ Blackadder Zeitschr. für Physik. Chemie (1913) 81—85

A'.

1) Παρασκευή κολλοειδοῦς διαλύματος ροδίου.

Ὡς ἀρετηρίαν διὰ τὴν παρασκευὴν κολλοειδοῦς διαλύματος ροδίου εἶχομεν ἓν γραμμάριον ἓν ὄλφ μεταλλικοῦ ροδίου, ἐκ τούτου παρεσκευάσαμεν ἄλλας γλωριούχου νατριοροδίου $\text{Na}_6\text{Rh}_2\text{Cl}_{12}$ ὡς ἐξῆς:

Ἐπειδὴ ὡς γνωστὸν τὸ ρόδιον ὑπὸ συμπαγῆ μεταλλικὴν μορφήν ἐλάχιστα (σχεδὸν οὐδὲως) προσβάλλεται ὑπὸ τῶν ὀξέων καὶ τοῦ βασιλικοῦ ὕδατος, μετεβάλλομεν πρῶτον τοῦτο κατὰ Deville εἰς κρᾶμα μετὰ ψευδαργύρου.

Δι' ὕδρογλωρικοῦ ὀξέος ἀπεμακρύνομεν κατόπιν τὸν ἐν περισσειᾷ ψευδάργυρον, ὅποτε ἀπέμεινε τὸ κρᾶμα ὑπὸ μορφήν λεπτῆς κρυσταλλικῆς κόνεως. Τὸ κρᾶμα τοῦτο προσεβάλλομεν μετέπειτα διὰ βασιλικοῦ ὕδατος καὶ ἐκ τοῦ οὕτω προκύψαντος διαλύματος ἀπεμακρύνομεν δι' ἐξηκτίσεως τὴν περίσσειαν τῶν ὀξέων, καὶ κατεβυθίσσαμεν τὸ ρόδιον ἐν διαλύματι μυρμηκικοῦ νατρίου, ἐν θερμῇ διὰ μυρμηκικοῦ ὀξέος.

Ἡ καταθύσις βραδύνει κατ' ἀρχὰς εὐθὺς ὅμως μετὰ τὴν ἑναρξιν προχωρεῖ ταχέως, ἀπομένει δ' ἐν τέλει ἐλάχιστον ρόδιον ἐν τῷ διαλύματι ὑπὸ μορφήν κολλοειδοῦς διαλύματος, χρώματος κυανοπράτίνου, ὅπερ καταπίπτει καὶ τοῦτο διὰ συμπυκνώσεως τοῦ διαλύματος. Τὸ οὕτω παρῆχθὲν μεταλλικὸν ρόδιον ἐν καταστάσει λεπτοῦ διαμερισμοῦ, ἀναμιγνύομενον κατὰ τὰ γνωστὰ μετὰ τοῦ ἀνιλόγου ποσοῦ γλωριούχου νατρίου θερμαίνεται μέχρι ἐνάρξεως τήξεως εἰς ρεῦμα γλωρίου ὑγροῦ, ὅποτε λαμβάνει χῶρᾶν ἢ ἀντιδράσει: $6\text{NaCl} + \text{Rh}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{Na}_6\text{Rh}_2\text{Cl}_{12}$, τοῦ ροδίου μεταβαλλομένου πλέον εἰς εὐδιάλυτον ἄλλας.

Τὸ διάλυμα τοῦ ἄλατος τούτου ἐξουδετερωθὲν ἀνεμίχθη μετὰ διαλύματος πρωταλβινικοῦ νατρίου (Protalbinsaures Natrium)

παρασκευασθέντος κατά Paal ¹⁾ και επί του μίγματος έδοκιμάσθησαν διάφορα αναγωγικά μέσα τὰ εξής.

α.) **Θεική Ύδραζίνη και καυστικόν Νάτριον.** Η αναγωγή τελεΐται εν ψυχρῷ βραδύτατα (εντός 4-5 ἡμερῶν) εν θερμῷ ὅμως (εις 60 βαθμούς περίπου) τελεΐται εντός 24-30 ὡρῶν· τὸ κολλοειδές ξηραίνόμενον δὲν αναδιαλύεται.

β.) **Ενυδρος Ύδραζίνη.** Η αντίδρασις τελεΐται εν ψυχρῷ, μέρος τοῦ ροδίου καταπίπτει ὑπὸ μορφήν κόνεως.

γ.) **Ύδρογόνον.** Η αναγωγή χωρεΐ βραδύτατα εν ψυχρῷ (εντός 5 περιῖπου ἡμερῶν συμπληροῦται) εις θερμοκρασίαν 60^ο-70^ο γίνεται πολὺ ταχυτέρα, ἀλλὰ τὰ μέταλλον καταπίπτει ὡς κόνις. Η προσφορωτέρα θερμοκρασία εἶναι ἡ τῶν 40^ο, ὅποτε χωρεΐ μὲν ἡ αντίδρασις βραδέως, τελεΐται εντός 40 περιῖπου ὡρῶν, ἀλλὰ τὸ αναγόμενον μέταλλον μένει κολλοειδές. Ἀξιοσημείωτος διὰ τὰ μετέπειτα (εν σελίδι 11) ἀναφερόμενα εἶναι και ἡ ἐξῆς παρατήρησις.

Κατὰ τὴν δι' ὕδρογόνου, εις οἰανδήποτε θερμοκρασίαν, αναγωγὴν τοῦ ροδίου, τὸ διάλυμα γίνεται κατ' ἀρχὰς μὲν θολόν, τὸ δὲ χρῶμα του μεταβάλλεται ἀπὸ ἐρυθροῦ εις κίτρινον, ὅπερ προΐούσης τῆς αναγωγῆς ἐπισκοτιζεται, και τέλος καθίσταται μέλαν.

δ.) **Ἀμάλαμα Νατρίου.** Διὰ τούτου τελεΐται ἡ αναγωγὴ ταχέως και ὁμαλῶς εν θερμῷ, ἀλλ' ἐπειδὴ διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἔρχεται τὸ διάλυμα τοῦ μετάλλου εις ἐπαφήν μεθ' ὕδραργύρου, προτιμῶμεν ν' ἀποφύγωμεν τὸ μέσον τοῦτο τῆς αναγωγῆς.

ε.) **Τέλος ἡ μυρμηκική Ἀλδεϋδη,** ἔδωκε τὸ ποθούμενον ἀποτελεσμα, τελοῦσθ τάχιστα, και ὁμαλῶς τὴν αναγωγὴν εις τὴν θερμοκρασίαν τῶν 40^ο. Μετὰ τὴν αναγωγὴν οὐδεμίαν ἀπόθεσις μετάλλου παρατηρεΐται τὸ δὲ διάλυμα τοῦ κολλοειδοῦς εἶναι ἀρκετὰ διαυγές.

Μετὰ τὸν καθαρισμὸν διὰ παρατεταμένης διαπιδύσεως, τὸ

¹⁾ Paal, Ueber die Einwirkung u. s. w. Berichte 35—(1902)—2195.

κολλοειδές συμπυκνούμενον εις θερμοκρασίαν ούχι άνωτέραν τών 40°, καί υπό ξηραντήρα μετά κενού, άπομένει εις φυλλίδια μελανά καί στιλπνά (όψειως έβένου) τελείως διαλυτά εις ύδωρ.

Τό παρασκευασθέν προϊόν είναι λίαν εύσταθές, όπως καί τά υπό του Paal παρασκευασθέντα κολλοειδή άλλων μετάλλων.

Τά διαλύματα του παρασκευάσματος τούτου διετηρήθησαν άναλλοίωτα, επί δύο σχεδόν έτη.

Διά τής άνωτέρω περιγραφείσης μεθόδου παρήχθησαν τά εξής παρασκευάσματα.

α.) Διάλυμα κολλοειδούς ροδίου περιεκτικότητος 0,134% εις ρόδιον μεταλλικόν· σχέσις ροδίου προς πρωταλβινικόν νάτριον (Protalbinsaures Natrium) 1:2,25.

β.) Ρόδιον κολλοειδές έν ξηρά καταστάσει τής εξής συστάσεως, ρόδιον 33% πρωταλβινικόν νάτριον 66.5%.

Η διά μυρμηκικής άλδεύδης άναγωγή του άλατος ροδίου προς κολλοειδές μέταλλον είναι ή μόνη έπενεχθεΐσα μεταβολή εις τήν μέθοδον του Paal προς παρασκευήν κολλοειδών μετάλλων, κατεφύγομεν δ' εις ταύτην, έπειδή ή δι' ένύδρου ύδραζίνης μέθοδος δέν απέδωκε εις τήν περίπτωση ταύτην τό ποθούμενον άποτελεσμα, παρουσιάζουσα τήν άτέλειαν να καταβυθίζη ως άδιάλυτον κόκκιν μέρος του άναγομένου μετάλλου.

Ο Castoro ¹⁾ μεταχειρισθείς άλλυλικόν πνεύμα καί άχρολείην ως άναγωγικά μέσα τών διαλυμάτων εύγενών μετάλλων ως χρυσού, λευκοχρύσου, ιριδίου, ροδίου όσμίου κ.λ. άναφέρει ότι τό άλας του ροδίου δίδει κολλοειδές κίτρινον, ή κιτρινοπράσινον μέχρι καστανού, τούτο κατά τήν ήμετέραν τουλάχιστον σχηματιθεΐσαν ύπόνοιαν, δέν θά ήτο τό κολλοειδές μέταλλον, αλλά μάλλον κολλοειδής τις ένωση αύτου, πιθανόν κολλοειδές όξειδίου αύτου, δεδομένου μάλιστα του όλιγώτερον εύγενούς χαρακτήρος του ροδίου.

Τήν ύπόθεσιν ήμών ταύτην βασίζομεν εις τήν παρατήρησιν

¹⁾ Castoro Zentr. Blatt 2 (1904)-938 Zeitschr. f. Anal. Chem. 41-(1904)-126.

ἦν ἐν τῷ ὑπὸ τὸ ψηφίον (γ) πειράματι ἀναφέρομεν, ὅτι δηλ. μετὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ ἄλατος ροδίου πρὸς κολλοειδῆς μέταλλον δι' ὑδρογόνου, τὸ διάλυμα κατ' ἀρχὰς γίνεται ἀνοικτοτέρου χρώματος (κίτρινου) τὸ χρῶμα δ' αὐτὸ ἀναφέρει ὡς τὸ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου ὁ Castoro.¹⁾

Ἄλλὰ καθὼς εἰς σχετικὴν παρατήρησιν ἐν τῷ ἀναφερομένῳ πειράματι μας τονίζομεν, μετὰ τὴν ἐπὶ τὸ ἀνοικτότερον (πρὸς τὸ κίτρινον) μεταβολὴν τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος ἡμῶν, ἐπακολουθεῖ ἐπισχόσις αὐτοῦ μέχρι τοῦ τελικοῦ καθαρῶς μέλανος ἐθένου.

Κατὰ πᾶσαν λοιπὸν πιθανότητα ὁ Castoro ἔφθασεν εἰς τὸ πρῶτον στάδιον ἀναγωγῆς (τὸ κίτρινον) χωρὶς νὰ προχωρήσῃ μέχρι τῆς τελείας καὶ ὀλοκληρωτικῆς ἀναγωγῆς (χρῶμα μέλαν).

B'.

Μελέτη ιδιοτήτων τινῶν τοῦ παρασκευασθέντος κολλοειδοῦς Ροδίου

Τὰ διὰ τῶν ἐν τῷ πρώτῳ μέρει τῆς ἐργασίας ταύτης περιγραφειῶν μεθόδων, παραγόμενα κολλοειδῆ μέταλλα κατέχουν ἐξόχους καταλυτικὰς ιδιότητας, δεδομένου ὅτι ὑπὸ τὴν μορφήν ταύτην τὰ μέταλλα παρέχουν τὴν μεγίστην ἐφικτὴν ἐπιφάνειαν, ἀσυγκρίτως μείζονα καὶ αὐτῶν τῶν ὑπὸ μορφήν σπογγώδη καὶ λεπτοτάτου διαμερισμοῦ εὐρισκομένων μετάλλων. Ἐκ τῆς ιδέας ταύτης ἀγόμενος ὁ Bredig ἐμελέτησεν²⁾ ἐκ τῶν πρώτων τὰ διὰ τῆς ὑπ' αὐτοῦ εὐρεθείσης μεθόδου παραγόμενα κολλοειδῆ διαλύματα μετάλλων, καὶ κατέδειξε διὰ σειρᾶς ἐργασιῶν³⁾ τὰς ἰσχυρὰς καταλυτικὰς ιδιότητας τῶν κολλοειδῶν λευκοχρύσου καὶ παλλαδίου,

¹⁾ Zentr. Blatt 2 (1910) - 271.

²⁾ Zeitschr. f. Phys. Chem. 31—(1904)—258 & 37 (1901) - 1.

³⁾ Ber. 37 (1904)—798.

ιδίως μάλιστα όταν τὰ ἐν τοιαύτῃ καταστάσει μέταλλα ἔχουν ἀπορροφήσει καὶ ὑδρογόνον. Μετὰ τὸν Bredig ὁ Svedberg ¹⁾ καὶ ὁ Paal ἐμελέτησαν ἐπίσης μὲ τὴν αὐτὴν κατεύθυνσιν, ἕκαστος τὰ δι' ἰδίαις μεθόδου παρασκευασθέντα κολλοειδῆ ²⁾ ὡς πρώτην δ' ἐργασίαν ἐξετέλεσαν, τὴν μέτρησιν τοῦ ὑπὸ τῶν διαλυμάτων τούτων ἀπορροφωμένου ὑδρογόνου ³⁾, μεταγενεστέρως δὲ τὰς καταλυτικὰς ιδιότητας τοῦ ὀσμίου ⁴⁾ ὡς καὶ τὴν ἐπιφερομένην ἐπιτάχυνσιν κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ τούτου καὶ ἄλλων κολλοειδῶν μετάλλων ⁵⁾ καὶ τὴν ὑπὸ κολλοειδῶν μετάλλων ἀποσύνθεσιν τοῦ μурμηκικοῦ ὀξέος.

Ἐν Ἑλλάδι τελευταίως ἐμελετήθη ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Κ. Ζέγγελη ⁶⁾ ἡ μέσω, κολλοειδῶν διαλυμάτων ὡς καταλυτῶν παρασκευὴ ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν τῆς, ἀπεδείχθη δὲ διὰ τῆς ἐπιστημονικῆς ταύτης ἐργασίας, ὅτι τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ ἄζωτον δύνανται μέσφω τοιούτων καταλυτῶν νὰ ἐνῶνται πρὸς ἀμμωνίαν. Τὰ μελετηθέντα μέταλλα ἦσαν παλλάδιον λευκόχρυσος χρυσοῦς ἄργυρος χαλκὸς ὑδράργυρος.

Ἐπιτυχόντες τὴν παρασκευὴν, ὡς ἄνω ἐδείχθη, διαλύματος κολλοειδοῦς ροδίου λίαν σταθεροῦ, καὶ ἐντόνου ὡς θὰ ἴδωμεν καταλυτικῆς ἐνεργείας, ἐσπουδάσαμεν τὴν καταλυτικὴν αὐτοῦ ἐνεργειαν ἐπὶ τῶν ἀκολούθων τριῶν περιπτώσεων.

1) Προσδιορισμός, τῆς ἀπορροφητικῆς δυνάμεως εἰς ὑδρογόνον, τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου ὑπὸ τὴν συνήθη ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν.

2) Καταλυτικὴ σύνθεσις ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν τῆς

¹⁾ Svedberg Berichte 39—(1906)—1705.

²⁾ Paal. „ 37—(1904)—124.

³⁾ „ „ 38—(1905)—1398.

⁴⁾ „ „ 40—(1907)—1392.

⁵⁾ „ „ 40—(1907)—2201.

⁶⁾ Ἡ ἐργασία αὕτη ἀνεκοινώθη τῇ 5 Ἰουνίου 1916 εἰς τὴν Γαλλικὴν Ἀκαδημίαν τῶν Ἐπιστημῶν ὑπὸ τοῦ κ. Lemoine.

αζώτου και υδρογόνου δια κολλοειδοῦς ροδίου ὑπὸ τὴν συνήθη πίεσιν.

3) Καταλυτικὴ ἀποσύνθεσις ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου ὑπὸ κολλοειδοῦς ροδίου, ἐπιδράσις ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς διασπάσεως ταύτης τοῦ υδρογόνου καὶ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος

Ἡ μελέτη τῆς καταλυτικῆς διασπάσεως ἐπὶ τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος διὰ τοῦ ροδίου δὲν κατέστη δυνατὴ καθ' ὅσον καὶ εἰς ἀσθενέστατα ὄξινα διαλύματα καταπίπτει τοῦτο.

1. Ἀπορρόφῃσις υδρογόνου ὑπὸ κολλοειδοῦς Ροδίου.

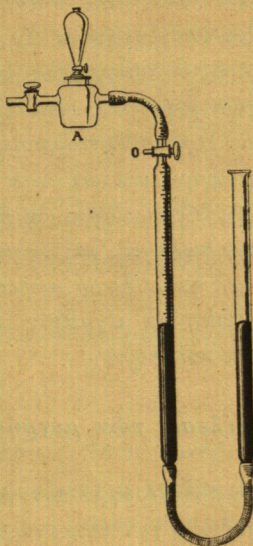
Ἐν ἀνακοινώσει αὐτοῦ ὁ Paal ¹⁾ ἀναφέρει τὴν ὑπὸ κολλοειδῶν μετάλλων καὶ δὴ ὑπὸ κολλοειδοῦς παλλαδίου καὶ λευκοχρύσου ἐν διαλύσει, ἀπορρόφῃσιν υδρογόνου, ἐν προηγουμένῃ δ' ἀνακοινώσει ἀναφέρει ²⁾ καὶ περὶ ἀπορροφήσεως υδρογόνου ὑπὸ μετάλλων κολλοειδῶν ἐν ξηρᾷ κηχτατάσει, ὅπότε κατώρθωτε νὰ πειραματισθῆ καὶ εἰς ἄνω τῶν 100⁰ θερμοκρασίαν, ἀπέδειξε δ' ἐν τῇ πρώτῃ αὐτοῦ ἐργασίᾳ ὅτι ἡ ἀπορρόφῃσις υδρογόνου φθάνει εἰς τοιοῦτον βαθμὸν ὥστε νὰ ἔχωμεν κολλοειδῆ παλλάδιον τοῦ τύπου Pd. H. Ἡ ἔνωσις αὕτη παράγεται μὲν πάντοτε κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ ἁλατος πρὸς κολλοειδῆ μέταλλον ὑπὸ τῆς ἐνύδρου ὑδραζίνης, ἀλλ' ὡς ἐκ τῆς ἐπιδράσεως ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος κατὰ τὰς μετὰ τὴν ἀναγωγὴν ἐπεξεργασίας τοῦ κολλοειδοῦς (διαπίδυσιν καὶ λ.), τὸ υδρογόνον τοῦτο καίεται πρὸς ὕδωρ καὶ ἀπομένει πλέον τὸ κολλοειδῆ μέταλλον.

Τὸ κολλοειδῆ διάλυμα ἔχει τὴν ἰκανότητα ν' ἀπορροφᾷ ἐκ νέου υδρογόνον σχηματίζον πάλιν τῆς αὐτῆς καὶ προηγουμένως συνθέσεως κολλοειδῆς, τοῦτο δὲ χάρις εἰς τὸ περιεχόμενον υδρογόνον ὀρᾷ ἀναγωγικῶς ἀνάγον π. χ. τὸ νιτροβενζένιον πρὸς ἀνιλίνην.

¹⁾ Berichte 41—(1908)—805.

²⁾ Ber. 38—(1905)—1398 Berichte 40—(1907)—2209.

Τὸ ποσὸν τοῦ ὑδρογόνου τὸ ὁποῖον ἀπορροφᾷ τὸ κολλοειδὲς μέταλλον (κατὰ τὸν αὐτὸν πάντοτε ἐρευνητὴν) εἶναι ἀσυγκρίτως ἀνώτερον τοῦ ὑπὸ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου ἀπορροφωμένου, ὅταν τὸ μέταλλον τοῦτο δὲν εὑρίσκεται ὑπὸ κολλοειδοῦ μορφῆν. Οἱ Mond, Ramsay καὶ Shields ¹⁾ ὑπελόγησαν τὸ ὑπὸ τοῦ μεταλλικοῦ παλλαδίου ἀπορροφώμενον ὑδρογόνον εἰς 873 ὄγκους, ἐνῶ κατὰ τὰς ἐργασίας τοῦ Paal τὸ ὑπὸ τοῦ κολλοειδοῦς παλλαδίου ἀπορροφώμενον ὑδρογόνον ἀνέρχεται εἰς 926 ἕως 2950 περίπου ὄγκους.



Σγ. 1.

Ἐπιθυμοῦντες νὰ ἐξακριβώσωμεν καὶ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου τὴν ἀπορροφητικὴν εἰς ὑδρογόνον ἰκανότητα, πρόέβημεν εἰς μετρήσεις ἀκολουθοῦντες τὴν μέθοδον ἐργασίας τῶν προηγουμένως ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ θέματος ἐργασθέντων, μὲ ἑλαφρὰς τινὰς παραλλα-

¹⁾ Zeitschr. f. Anorg. Chemie 16 · 325.

²⁾ Zeitschr. f. Physik. Chemie 206 · 109.

γὰς ὅταν ἀπορῶ τὰς χρησιμοποιηθείσας συσκευάς. Πρὸς μέτρησιν τοῦ ὑπὸ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου ἀπορροφωμένου ὄγκου ὑδρογόνου, μετεχειρίσθημεν ἀπλοῦν σύστημα σωλῆνων μετρήσεως ἀερίων, ἐξ ὧν ὁ εἷς ὀγκομετρικὸς (προχοῖς Winkler) ὁ δὲ ἕτερος ἄνευ ὑποδιαίρέσεων, χρησιμεύων μόνον διὰ τὴν ἰσοστάθμησιν τοῦ ὑδραργύρου ὥστε νὰ μὴ μεταβάλληται ἡ πίεσις λόγῳ διαφορᾶς στάθμης. Οἱ δύο σωλῆνες συνεχικινῶνουν διὰ σωλῆνος εὐκάμπτου ἐλαστικοῦ, εἰς τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ ὀγκομετρικοῦ σωλῆνος ὑπῆρχε στρόφιγξ διπλῆ συγκοινωνοῦσα δι' ἐλαστικοῦ σωλῆνος μήκους 2⁵ ἕκαστος μετὰ τοῦ δοχείου ἀπορροφήσεως Α.

Τὸ δοχεῖον τοῦτο, ὡς ἐν τῷ σχήματι φαίνεται φέρει δύο βραχίονας, ὧν ὁ εἷς μετὰ στρόφιγγος, εἰς τὸ ἄνω δὲ μέρος ἀπολήγει εἰς λαϊμόν, φέροντα δι' ἐλαστικοῦ πώματος καλῶς προσηρμοσμένην διαχωριστικὴν χοάνην, μικρῶν διαστάσεων. Ὁ ἐξ ἐλαστικοῦ σωλῆν ὁ φέρων εἰς συγκοινωνίαν τὸ δοχεῖον ἀπορροφήσεως μετὰ τοῦ ὀγκομετρικοῦ σωλῆνος, καίτοι μετὰ δοκιμὴν ἀπεδείχθη τελείως στεγανός, οὐχ' ἤττον λόγῳ μεγαλειτέρας προφυλάξεως, ἐσωτερικῶς μὲν ἐπεχρίσθη διὰ μίγματος ἑξαζελίνης καὶ παραφφίνης, ἐξωτερικῶς δὲ διὰ κολλοδίου.

Ἐκτέλεσις τῶν μετρήσεων

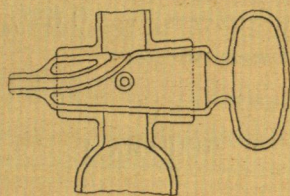
Μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ ἀέρος ἐκ τοῦ ὀγκομετρικοῦ σωλῆνος, δι' ἀνυψώσεως τῆς στάθμης τοῦ ὑδραργύρου μέχρι τῆς στρόφιγγος, πληροῦται τὸ δοχεῖον ἀπορροφήσεως δι' ὕδατος, ἐκδιωκομένου μετέπειτα ὑπὸ ὑδρογόνου, παραχθέντος ἐκ χημικῶς καθαρῶν ὑλικῶν, καὶ πλυνομένου διὰ σειρᾶς τριῶν πλυντηρίων περιεχοσῶν διαλύματα νιτρικοῦ ἀργύρου, ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, καὶ τέλος καυστικοῦ νατρίου.

Μετὰ τοῦτο συνδέεται τὸ δοχεῖον ἀπορροφήσεως, διὰ τοῦ βραχίονος τοῦ μὴ φέροντος στρόφιγγα, μετὰ τοῦ ὀγκομετρικοῦ σωλῆνος, οὕτινος ἡ διπλῆ στρόφιγξ εἶναι διακορυθμισμένη ὥστε τὸ

μὲν ἔσωτερικὸν τοῦ ὀγκομετρικοῦ νὰ ᾖ ἀποκεκλεισμένον ἀπὸ τοῦ ἀέρος, τὸ δὲ στόμιον (ο) τὸ μετὰ τοῦ ἐλαστικοῦ σωλῆνος συνδεόμενον νὰ ἐπικοινωνῶν ἑλευθέρως μετὰ τῆς ἀτμοσφαιράς (θέσις στρόφιγγος —), καὶ διοχετεύεται ἐξακολουθητικῶς ὑδρογόνον μέχρι τελείας ἐκδιώξεως παντὸς ἔχοντος ἀέρος ἀπὸ τὸν ἐλαστικὸν σωλῆνα συνδέσεως.

Τέλος ἀνοίγεται ἡ στρόφιγγς κατὰ τὴν ἄλλην αὐτῆς διεύθυνσιν τὴν φέρουσαν δηλ. εἰς ἐπικοινωνίαν τὸν ἐλαστικὸν σωλῆνα συνδέσεως μετὰ τοῦ ἔσωτερικοῦ τοῦ ὀγκομετρικοῦ σωλῆνος, (θέσις στρόφιγγος |), ὅστις καταβιάζομένης τῆς στάθμης τοῦ ὕδραργύρου, πληροῦται μέχρις ὠρισμένου σημείου δι' ὑδρογόνου.

Τούτων οὕτως ἐχόντων κλείεται ἡ στρόφυγγς, τοῦ βραχίονος



Σχ. 2.

τοῦ δοχείου ἀπορροφήσεως, ὅστις συνέχεται μετὰ τῆς ἀεριογόνου συσκευῆς, καταβιάζεται ἡ στάθμη τοῦ ὕδραργύρου ὥστε νὰ σχηματισθῆ ἀσθενές τι κενὸν τόσον ἐν τῷ ὀγκομετρικῷ σωλῆνι, ὅσον καὶ ἐν τῷ δοχείῳ ἀπορροφήσεως, καὶ ἀνοίγεται ὁ κρουνοὺς τῆς διαχωριστικῆς χοάνης, τῆς ἐκ τῶν προτέρων περιεχοσῆς τὸ διάλυμα τοῦ κολλοειδοῦς, ὅτε τοῦτο εἰσέρχεται εἰς τὸ δοχεῖον ἀπορροφήσεως.

Πρὶν ἢ αἱ τελευταῖαι σταγόνες τοῦ διαλύματος εἰσέλθωσιν εἰς τὸ δοχεῖον ἀπορροφήσεως, κλείεται ἡ στρόφυγγς τῆς διαχωριστικῆς χοάνης ἵνα μὴ εἰσέλθῃ ἐν τῇ συσκευῇ ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ, ἐκπλύνεται ἡ χοάνη διὰ 2-3 κ. ἐκ. ὕδατος τὰ ὅποια ἀφίνομεν

νά εισέλθουν εἰς τὴν συσκευὴν ἀπορροφήσεως κλείοντες πάλιν τὴν στρόφιγγα ἐγκαίρως πρὶν ἢ αἱ 2-3 τελευταῖαι σταγόνες εἰσέλθωσιν ἐν τῇ συσκευῇ. Τότε ἰσοσταθμίζομεν τὸν ὑδράργυρον εἰς τοὺς δύο σωλῆνας καὶ σημειοῦμεν τὸν χρόνον τῆς ἐνάρξεως τοῦ πειράματος, τὴν πίεσιν, τὴν θερμοκρασίαν, ὡς καὶ τὰ κ. ἐκ. ὑδρογόνου τὰ περιεχόμενα ἐν τῷ ὀγκομετρικῷ σωλῆνι.

Τὸ δοχεῖον ἀπορροφήσεως ἀναταράσσεται ἡπίως ἀλλὰ συνεχῶς ὑπὸ ἠλεκτροκινητήρος καταλλήλως συνδεθέντος μετὰ τῆς συσκευῆς.

Διὰ τὰς μετρήσεις μετεχειρίσθημεν τὰ ἐξῆς διαλύματα κολλοειδοῦ ροδίου.

1) Διάλυμα περιεκτικότητος γρ. 0,034% εἰς ρόδιον καὶ γρ. 0,066% εἰς πρωταλβινικὸν νάτριον.

2) Διάλυμα περιεκτικότητος γρ. 0,65% εἰς ρόδιον καὶ γρ. 0,72% εἰς πρωταλβινικὸν νάτριον.

ΠΕΙΡΑΜΑ I.

Ἐλήφθησαν 10 κ. ἐκ. ἐκ. τοῦ πρώτου διαλύματος τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου ἤτοι κολλοειδῆς ξηρὸν ἐν ὄλῳ γρ. 0,01.

Ρόδιον περιεχόμενον γρ. 0,0034

Ἀρχὴ πειράματος θερμοκρ. 25° Πίεσις 758 χιλ.
κ. ἐκ. ὑδρογ. 7,80.

Τέλος πειράματος θερμοκρ. 27° Πίεσις 758 χιλ. κ. ἐκ. ὑδρογ. 6.05

Διάρκεια ἀπορροφήσεως ὥραι 22.

Ἀρχικὸς ὄγκος ὑδρογόνου ἀνηγμένος εἰς 0° καὶ 760 χιλ.
κ. ἐκ. 7,00

Τελικὸς ὄγκος ὑδρογόνου ἀνηγμένος εἰς 0° καὶ 760 χιλ.
κ. ἐκ. 5,43.

Ἀπορροφηθὲν ὑδρογόνον κ. ἐκ. 1,57

Ἐκ τοῦ ὅλου ποσοῦ τοῦ ἀπορροφηθέντος ὕδρογόνου δέον ν' ἀφαιρεθῶσι.

1) Τὸ ὕδρογόνον τὸ ἀπαιτούμενον διὰ τὴν ἔνωσιν μετὰ τοῦ εἰς τὸ ὕδωρ τοῦ κολλοειδοῦς διαλύμακτος περιεχομένου ὀξυγόνου¹⁾.

2) Τὸ ὕδρογόνον τὸ ἐνούμενον μετὰ τοῦ εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ κολλοειδὲς περιεχομένου Ὄξυγόνου²⁾.

3) Τὸ ὕδρογόνον τὸ διαλυόμενον εἰς τὸ ὕδωρ τῆς κολλοειδοῦς διαλύσεως³⁾.

Ἦτοι ἐκ τοῦ ὅλου ποσοῦ τοῦ ἀπορροφηθέντος ὕδρογόνου ἐκ κ. ἐ. 1,57

Ἀφαιροῦνται διὰ τὴν 1^ην αἰτίαν κ. ἐ. 0,10

» » » 2^{αν} » κ. ἐ. 0,55

» » » 3^{ην} » κ. ἐ. 0,21

Ἐν ὅλῳ κ. ἐ. 0,86 κ. ἐ. 0,86

ἀπομένουν. κ. ἐ. 0,71

Τὰ ἀπομένοντα 0,71 κ. ἐκ. ἀντιστοιχοῦν πρὸς 2509 ὄγκους τοῦ χρησιμοποιηθέντος μεταλλικοῦ Ροδίου.

ΠΕΙΡΑΜΑ II.

Ποσὴν κολλοειδοῦς 10 κ. ἐ. Περιεχόμενον ξηρὸν κολλοειδὲς γρ. 0,01.

Περιεχόμενον ρόδιον γρ. 0,0034.

¹⁾ Τὸ εἰς τὸ ὕδωρ διαλυτὸν ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος εἰς συνήθη πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν εἶναι 0,006 ἕως 0,01 τοῦ ὄγκου τοῦ ὕδατος.

²⁾ Τὸ κατεχόμενον μικρὸν ποσὸν τοῦ κολλοειδοῦς δὲν μᾶς ἐπέτρεψε τὸν προσδιορισμὸν τῆς εἰς ὀξυγόνον περιεκτικότητος τοῦ κολλοειδοῦς, εἰς τὰ πλείστα ὁμῶς μέχρι τοῦδε μελετηθέντα κολλοειδῆ ἢ εἰς Ὄξυγόνον περιεκτικότητος οὐδέποτε ὑπερβαίνει τὸ 4%. ὑπολογίζομεν καὶ ἡμεῖς ἐπὶ τῇ βάσει τῆς περιεκτικότητος ταύτης, καίτοι τὸ ἡμέτερον παρασκεύασμα ὡς πρόσφατον πιθανὸν νὰ μὴ περιεῖχε τοσοῦτον Ὄξυγόνον.

³⁾ Διαλυτότης τοῦ ὕδρογόνου εἰς ὕδωρ θερμοκρ. 26° εἶναι 2,15% κατ' ὄγκον. Τὸ πρωταλβ. νάτριον δὲν ἀπορροφᾷ σχεδὸν ὕδρογόνον Paal Berichte 41-812 (1908).

Ἀρχὴ πειράματος θερμ.	24° Πίεσις χιλ.	763 κυβ. ἐκ. ὕδρογ.	17.5
Τέλος	» » 24°,5 » »	763 » » »	15.8
Διάρκεια ἀπορροφήσεως	20 ὥραι	Ὀλικὴ διαφορά κ. ἐκ.	1.7
Ἀρχικὸς ὄγκος ὕδρογόνου ἀνηγμένος εἰς 0° καὶ	760 χιλ. κ. ἐκ.		16.17
Τελικὸς	» » » » » » »		14.47
	διαφορὰ κυβ. ἐκ.		1.70

Ἀφαιροῦνται ἐκ τοῦ ἀπορροφηθέντος ὕδρογόνου διὰ τοὺς ἐν τῷ I πειράματι ἀναφερομένοις τρεῖς λόγους κ. ἐ. 0.86 ἤτοι ἀπομένουν κ. ἐκ. 0.84 ὕδρογόνου ἀπορροφηθέντος ὑπὸ τοῦ κολλοειδοῦς. Ταῦτα ἀντιστοιχοῦν πρὸς 2960 ὄγκους περίπου.

Θεωρήσαντες, τὸ εἰς τὰ δύο προεκτεθέντα πειράματα χρησιμοποίηθῃ πᾶσι κολλοειδοῦς, ὡς πολὺ μικρόν, ἐπομένως καὶ τ' ἀποτελέσματα τῶν πειραμάτων τούτων σχετικῶς οὐχὶ ἀρκετὰ ἀκριβῆ, προέβημεν ἐκ νέου εἰς πειράματα μεταχειρισθέντες πολὺ μείζονα ποσὰ κολλοειδοῦς.

Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποίησαμεν διάλυμα κολλοειδοῦς περιεκτικότητος 0.65% εἰς ρόδιον. Διὰ τὰ πειράματα μετεχειρίσθημεν ἀνὰ 10 κ. ἐκ. ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου ἤτοι γρ. 0.065 κολλοειδοῦς μετάλλου.

ΠΕΙΡΑΜΑ III.

10 κ.ἐκ. διαλύματος κολλοειδοῦς. ρόδιον γρ. 0.065. Πρωταλβ. νάτρ. γρ. 0.072.

Ἀρχὴ πειράματος θερμ.	12° 8 Πίεσις χιλ.	754
Ὅγκος ὕδρογόνου κ. ἐκ.		24.1
Τέλος πειράματος θερμ	12° Πίεσις	746 Ὅγκος
ὕδρογόνου κ. ἐκ.		2.3
Διάρκεια	30 ὥραι	
Ἀρχικὸς ὄγκος ὕδρογόνου ἀνηγμένος εἰς 0° καὶ	760	
χιλ. κ. ἐκ.		22.76

Τελικός ὄγκος ὑδρογόνου ἀνηγμένος εἰς 0 ^ο καὶ 760	
χιλ. κ. ἐκ.	2.16
Ἀνηγμένος ὄγκος ἀπορροφ. ὑδρογόνου κ. ἐκ. . . .	20.60
ὄλον ἀπορ. ὑδρ. κ. ἐκ.	20.60
Ἀφαιρῶνται διὰ τοὺς προρρηθέντας λόγους 1) κ.ἐκ.	0.01
	2) 6.85
	3) 0.18
Ὅλον κ. ἐκ.	7.04
Ἀπορροφηθὲν ὑδρογ. κ. ἐκ.	13.56
Ἀντιστοιχοῦντα πρὸς 2510 ὄγκους ὑδρογόνου.	

ΠΕΙΡΑΜΑ IV

Διάλυμα κολλ. 10 κ. ἐκ. Μέταλλον κολλοειδῆς γρ. . .	0.065
Πρωταλβ. νάτριον γρ. . . .	0.072
Ἐναρξίς θερμ. 11 ^ο . Πίεσις 733 χιλ. Ὅγκος ὑδρο-	
γόνου κ. ἐκ.	28.80
Τέλος θερμ. 12 ^ο Πίεσις 755 χιλ. Ὅγκος ὑδρογ. . .	5.90
Ἀρχικὸς ὄγκος ἀνηγμένος εἰς 0 ^ο καὶ 760 χιλ. κ. ἐκ.	27.39
Τελικὸς » » » » » » » »	5.61
Ὅγκος ἀπορροφηθέντος ὑδρογόνου κ. ἐκ. . . .	21.78
Διάρκεια πειράματος 32 ὥραι.	
Ὅλικὸν ποσὸν ἀπορροφ. ὑδρογ. κ. ἐκ.	21.78
Μεῖον διὰ τοὺς 3 προρρηθέντας λόγους.	7.04
Κυβ. ἐκ. ὑδρογόνου ἀπορροφ. ὑπὸ τοῦ κολλ. . .	14.74
Ἀντιστοιχοῦντα πρὸς 2728 ὄγκους.	

2. Καταλυτικὴ Παρασκευὴ Ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς Ἀζώτου καὶ Ὑδρογόνου μέσω κολλοειδοῦς Ροδίου.

Εἰς τὴν μελέτην τῆς μέσῳ καταλυτικῶς δρώντων κολλοειδῶν μετάλλων, παρασκευῆς τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν τῆς

υδρογόνου και άζώτου, ήκολουθήσαμεν τόν τρόπον και τάς μεθόδους έργασίας του προηγουμένως επί του αύτου θέματος έργασθέντος καθηγητού κ. Κ. Ζέγγελη¹⁾ και διά τò βμοιόμορφον και διά τήν παραβολήν τών άποτελεσμάτων.

Έπειραματίσθημεν εις δύο θερμοκρασίας ήτοι εις 40⁰-45 και εις 90⁰.

Η παραγομένη άμμωνία προσδιωρίζετο όγκομετρικώς, μετ' άπόσταξιν μετά κυστικού νάτρου· διά διαλύματος θεικού όξέος έκατοστοκανονικού. Η διάρκεια τών πειραμάτων έκυμαίνετο μεταξύ 60' και 240' διά τά εις θερμοκρασίαν 90⁰ εκτελεσθέντα πειράματα και μεταξύ 6 έως 9 ώρων διά τά λοιπά.

Η κατάλυσις έτελειτό έντός δοκιμαστικού σωλήνος εις άσθενές άλκαλικόν διάλυμα (δέν ήδυνήθημεν νά έργασθώμεν εις όξινον διάλυμα, καίτοι εξ έλαφρώς όξίνων διαλυμάτων έπετεύχθησαν τά άριστα τών άποτελεσμάτων διά τών υπό του Καθηγητού κ. Ζέγγελη χρησιμοποιηθέντων κολλοειδών, διότι τò κολλοειδές ρόδιον κατέπιπτεν άμέσως και εις άσθενέστατα όξινα διαλύματα).

Τά χρησιμοποιηθέντα άζωτον και υδρογόνον επλύνοντο καλώς διά πλυντρίδων περιεχουσών θεικόν όξύ, διάλυτιν ύπερμαγγανικού καλίου, και τέλος διά πύργου περιέχοντος στερεόν κυστικόν νάτριον.

Η άναλογία τών διαβιβαζομένων αερίων ήτο κατ' όγκους 3 υδρογόνου προς 1 άζώτου. Κατά 1' λεπτόν διεβιβάζοντο έν 3λφ 120 ρυσαλλίδες άντιστοιχοῦσαι προς 23 κυβ. εκ. αερίων.

Έν τή αναγραφή τών άποτελεσμάτων αναφέρεται εις ιδίαν στήλην ό ολικός όγκος τών διαβιβασθέντων αερίων.

Τò χρησιμοποιηθέν κολλοειδές διάλυμα ήτο τής εξής συστάσεως ρόδιον 0,034% πρωταλβινικόν νάτριον 0,066%, δι' εκ-

¹⁾ Συνθετική παρασκευή τής 'Αμμωνίας κ Κ. Ζέγγελη τεύχος Α'. έπιστημονικών έργασιών του Έργαστ. τής Άνοργάνου Χημείας έτος 1916-1917 σελίς 1. Η έργασία αύτη άνεκοινώθη εις τήν συνεδρίασιν τής Γαλλικής Άκαδ. τών έπιστημών υπό του κ. Lemoine τή 3η 'Ιουνίου 1916.

στον δὲ πείραμα ἐχρησιμοποιήθησαν ὃ κυβ. ἐκ. τοῦ κολλοειδοῦς τούτου διαλύματος.

Ὁ κατωτέρω πίναξ δίδει συνοπτικῶς τὰ ἐπιτευχθέντα εἰς ἕκαστον πείραμα ἀποτελέσματα.

Κυβ. ἐκ. ἀερ.	Χρόνος	Θερμοκρ.	Ποσὸν παρ. ἀμμων.	Λευκὸν Πείραμα	Διαφορὰ
2.100	90'	90°	1 κ. ἐκ. N/100	0,2 κ. ἐκ. N/100	κ. ἐκ. 0,8 N/100
1.500	60'	90°	1 κ. ἐκ. >	>	κ. ἐκ. 0,8
4.400	240'	90°	3,4 κ. ἐκ. >	>	κ. ἐκ. 3,2
	9 ὄραι	40°-45°	1,5, κ. ἐκ. >	>	κ. ἐκ. 1,30

Ἐκ πρώτης ὄψεως τὸ ποσὸν τῆς παραγομένης ἀμμωνίας φαίνεται ἐλάχιστον ἐν τούτοις ἂν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν τὸ ἐλάχιστον ποσὸν τοῦ χρησιμοποιηθέντος καταλύτου, (γρ. 0,0017 ροδίου κολλοειδοῦς) καὶ ὑπολογισθῆ ἢ ἀπόδοσις ἐπὶ ποσοῦ ἑκατονταπλασίου καταλύτου ὡς συνήθως ἐγένοντο τὰ πειράματα τοῦ κ. Κ. Ζέγγελη ¹⁾ πρὸς τούτοις ὅτι εἰργάσθημεν ἐπὶ ἀλκλικῶν διαλυμάτων ἤτοι ὑπὸ οὐχὶ εὐνοϊκοῦς διὰ τὴν ἐπίτευξιν καλῆς ἀπόδοσεως ὄρους, θὰ ἰδῶμεν (θεωροῦντες ὅτι ἡ ὀρθῆσις τοῦ καταλύτου αὐξάνει ἀναλόγως τοῦ ποσοῦ αὐτοῦ) ὅτι ἡ ὀρθῆσις τοῦ ἡμετέρου καταλύτου ἐν σχέσει πρὸς ἄλλα κολλοειδῆ μέταλλα εἶναι τοῦλάχιστον ἴση ἂν οὐχὶ πολλαπλασῶς ἰσχυροτέρα. Ἡ εἰς ἀμμωνίαν ἀπόδοσις τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου εἶναι ὡς ἐκ τῶν πειραμάτων προκύπτει 3% ἐπὶ τοῦ θεωρητικοῦ ἐνῶ διὰ παλλαδίου π. γ. ἐπιτεύχθη ἀπόδοσις ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς πᾶντοτε οὐχὶ εὐνοϊκοῦς ὄρους (ἀλκαλικὸν διάλυμα) 0,6%.

3) Περὶ τῆς καταλυτικῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ κολλοειδοῦς Ροδίου.

Οἱ Paal καὶ Bredig ἠσχολήθησαν προηγουμένως ἐπὶ τοῦ ἰδίου θέματος μεταχειρισθέντες ὡς καταλύτας κολλοειδῆ μέταλλα

¹⁾ Βλέπε Ἐπιστημ. Ἔργασίαι Ἐργαστηρ. Ἀνοργ. Χημείας Ἐθν. Πανεπιστημίου ἔτος 1916-1917 τεύχος Α' σελίς 1.

κατὰ τὴν ἰδίαν ἐκάστου μέθοδον παρασκευασθέντα. Ὁ μὲν Bredig ἐμελέτησε τὴν διάσπασιν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ὑπὸ κολλοειδοῦς λευκογύσου¹⁾ καὶ κολλοειδοῦς παλλαδίου²⁾, ὁ δὲ Paal³⁾ μεταγενέστερον τὴν αὐτὴν διάσπασιν ὑπὸ κολλοειδοῦς ὀσμίου, παλλαδίου, λευκογύσου, ἰριδίου.

ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω τούτων παρατηρήσεων κινήθεντες ἐζητήσαμεν νὰ μελετήσωμεν τὴν ἰδίαν καταλυτικὴν ἀποσύνθεσιν μέσῳ κολλοειδοῦς ροδίου, ἀκολουθοῦντες τὸν τρόπον ἐργασίας τῶν ὡς ἄνω περατηρητῶν, ἐπὶ τῷ σκοπῷ νὰ περαθάλωμεν τὴν ἔντασιν τῆς καταλυτικῆς ἰσχύος τοῦ ροδίου, ἐν σχέσει πρὸς τὰ μέχρι τοῦδε μελετηθέντα κολλοειδῆ.

Διαλύματα χρησιμοποιοιθέντα.

1) **Κολλοειδὲς διάλυμα ροδίου** παρεσκευασμένον δίμηνον πρὸ τῶν μετρήσεων, ἔχον δὲ τὴν ἐξῆς σύστασιν· ρόδιον 0,134%· πρωταλβινικὸν νάτριον 0,302%. Σχέσις ροδίου πρὸς πρωταλβινικὸν νάτριον 1:2,25.

Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου παρεσκευάσαμεν διάλυμα περιεκτικότητος ἐνὸς γραμματοῦ μετᾶλλου εἰς 700 λίτρα ὕδατος, καὶ ἐκ τοῦ νέου τούτου διαλύματος, ἄλλα δεκαπλασίως καὶ ἑκατονταπλασίως ἀραιότερα, ἧτοι περιεκτικότητος 1 γραμματοῦ, εἰς 7000 καὶ 70000 λίτρα ὕδατος, ἧτοι ἀνάλογα διαλύματα μετὰ τῶν ὑπὸ τοῦ Paal πρὸς τὸν αὐτὸν σκοπὸν χρησιμοποιοιθέντων. Εἰς τὸ διάλυμα ἐνὸς γρ. ἀτόμου κολλοειδοῦς μετᾶλλου εἰς 700 λίτρα ὕδατος ἀντιστοίχει πρωταλβινικὸν νάτριον 0,034 %.

2) **Διάλυμα ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου.** Διὰ τὰ προκαταρκτικὰ πειράματα μετεχειρίσθημεν διάλυμα ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ἐγχωρίου κατασκευῆς (Χρωματουργεῖων Πειραιῶς)

¹⁾ Bredig. Anorg. Fermente Leipzig (1901).

²⁾ Berichte 37 — (1904) — 798.

³⁾ Berichte 40 — (1907) — 2201.

τὸ ὀξυγόνοῦχον τοῦτο ὕδωρ ἦτο ὀξυνισμένον διὰ θειικοῦ ὀξέος (0,01906%) πρὸς συντήρησιν. Διὰ τὰ τελικὰ πειράματα μετεχειρίσθημεν Perhydrol τοῦ οἴκου Merck. Ἐξ ἀμφοτέρων τούτων παρεσκευάσθη διάλυμα περιέχον ἓν γραμμομόριον ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, εἰς 22 λίτρα δις ἀποσταχθέντος ὕδατος.

3) **Διάλυμα καυστικοῦ Νατρίου** περιεκτικότητος ἐνὸς γραμμομορίου εἰς 50 λίτρα, ἧτοι διάλυμα πεντηκοστοκανονικόν.

4) **Διάλυμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου**, περιεκτικότητος γρ. 0,237 εἰς λίτρον, πρὸς μέτρησιν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου τοῦ περιεχομένου ἐν τοῖς διαλύμασιν. 1 κ. ἐκ. τοῦ διαλύματος ἀντιστοιχεῖ πρὸς γρ. 0,00155 ὑπεροξειδίου.

Ἐπειδὴ κατὰ τὰς μετρήσεις τὰς γενομένας ὑπὸ τοῦ Paal εὐρέθη ὅτι καὶ τὸ πρωταλθινικὸν νάτριον ἐνεργεῖ ἐν τινι μέτρῳ καταλυτικὴν διάσπασιν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, προέβημεν εἰς ἐκτέλεσιν λευκῶν πειραμάτων μὲ καταλύτην διάλυμα μόνον πρωταλθινικοῦ νατρίου, περιεκτικότητος ἴσης πρὸς τὴν χρησιμοποιουμένου διαλύματος κολλοειδοῦς (0,034%).

Ἡ διὰ τοῦ πρωταλθινικοῦ νατρίου προκαλουμένη διάσπασις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου εἶναι τόσον μικρὰ ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν κατωτέρω πινάκων ὥστε εἶναι σχεδὸν παραμελητέα, οὐχ ἧττον ἀναφέρεται καὶ αὕτη πρὸς παρεβολήν.

Διὰ τὰς μετρήσεις ἐλαμβάνομεν ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως κλύπτομένου δι' ὕψους ὠρολογίου ἀνὰ 10 ἢ ἀνὰ 20 κ. ἐκ., ἀναλόγως τοῦ ποσοῦ τῶν μετέπειτα ἀπαιτηθητομένων μετρήσεων, ἐξ ἐκάστου τῶν δικλυμάτων τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, τοῦ κυστικοῦ νατρίου καὶ τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος ροδίου.

Αἱ κατὰ περιόδους μετρήσεις ἐπὶ τῆς πορείας τῆς διασπάσεως ἐγένοντο ἐπὶ ποσοῦ 5 κ. ἐκ., λαμβανομένου ἐκ τοῦ ὡς ἄνω μίγματος τῶν διαλυμάτων, εἰς τοῦτο προσετίθεντο 2 κ. ἐκ. θειικοῦ ὀξέος 1:1 καὶ ἐπηκολούθει ὀγκομέτρησις δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

Τὰ 5 κ. ἐκ. δι' ὧν ἐκάστοτε ἐπειραματιζόμεθα ἀπετελοῦντο ἐξ ἴσων ὀγκῶν ἐκ τῶν τριῶν ληφθέντων διαλυμάτων. Ἐπομένως

ὅταν πειραματιζόμεθα χρησιμοποιούντες διάλυμα κολλοειδοῦς ροδίου 1:700 λίτρα ἐν τῷ ἄλλῳ μίγματι ἔχομεν ἀραιώσεις κολλοειδοῦς 1:2100.

**Προκαταρκτὰ πειράματα
δι' ἐγchwρίου ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου.**

ΠΕΙΡΑΜΑ Α'.

10 κε. Κολλοειδοῦς γραμμοάτομον 1:700 λίτρα

10 κε. Ὑπεροξ. τοῦ ὕδρογόνου

10 κε. Διαλ. καυστικ. νατρίου

Ἦτοι ἐπὶ τοῦ ἄλλου διαλύματος ἀντεστοίχει γραμμοάτομον 1:2100 λίτρα

Ἐξετελέσθησαν 2 πειράματα, παραλλήλως ὑπὸ τοὺς ἀριθμοὺς 1 καὶ 2.

	χρόνος	0	1'	3'	10'	15'	20'	25'
1) κ. ἐ. ὑπερμαγ.		22.4	19.2	16.0	9.0	4.9	1.5	0
2) " "		22.4	19.1	16.0	9.0	4.8	1.5	0

Θερμοκρασία 15°.

ΠΕΙΡΑΜΑ Β' ΛΕΥΚΟΝ

10 κέ. Πρωταλβ. νατρίου 0,034%

10 κέ. Ὑπεροξ. τοῦ ὕδρογόνου

10 κέ. Καυστικοῦ νατρίου.

	Χρόνος	0'	1'	20'	30'	1060
κ. ἐκ. ὑπερμαγ.		22.9	22.8	22.3	21.7	11.0

Θερμοκρ. 15°

ΠΕΙΡΑΜΑ Γ'.

10 κ. ἐκ. κολλοειδοῦς γρ. ἄτομον 1:7000 λίτρα.

10 κ. ἐκ. Ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου

10 κ. ἐκ. Καυστικοῦ νατρίου.

Ἐπί τοῦ ὕδατος διαλύματος ἀντιστοιχεῖ 1 γραμμοάτομον ρο-
δίου πρὸς 21000 λίτρα διαλύματος

Ἐξετελέσθησαν ἐκ παραλλήλου δύο ὁμοίαι μετρήσεις.

Χρόνος	0'	1'	30'	60'	120'	180'
1) κ. ἐκ. ὑπερμκχ.	22.4	21.8	12.9	7.9	2.8	0
2) » » »	22.4	21.6	12.8	7.8	2.7	0

Θερμοκρ. 12°

ΠΕΙΡΑΜΑ Δ'.

20 κ. ἐκ. κολλοειδῆς 1:70.000

20 κ. ἐκ. ὑπεροξ. τοῦ ὕδρογόνου

20 κ. ἐκ. Διαλ. καυστικοῦ νατρίου

Ἐπί τοῦ ὕδατος ἀντιστοιχεῖ 1 γρ. ἄτομον ροδίου εἰς 210.000 λίτρ.

Χρόνος	0'	1'	30'	90'	150'	180'	200'	230'
1) κ. ἐκ. ὑπερ.	21	20.9	17.0	10.6	3.8	0.4	0	0
2) » » »	21.9	21.8	17.0	11.5	4.3	0.7	0.4	0

Θερμοκρ. 12°

Τελικὰ πειράματα διὰ διαλύσεως Perhydrol, Merck
1 γραμμοάτομον ροδίου εἰς 700 - 7000 - 70000 λίτρα.

ΠΕΙΡΑΜΑ Ε'.

20 κ. ἐκ. κολλοειδοῦς ροδίου γρ. ἄτομον 1:700 λίτρα ὕδατος

20 κ. ἐκ. Διάλυμα Perhydrol 1 γρ. μωρ H₂ O₂ εἰς 22 λίτρα ὕδατος

20 κ. ἐκ. Διάλυμα καυστικοῦ νατρίου.

Δύο σύγχρονοι μετρήσεις.

Χρόνος	0'	1'	4'	7'	15'	20'	25'
1) κ. ἐκ. ὑπερμ.	23.20	20.35	14.75	10.45	4.40	1.90	0'
2) » » »	23.15	20.30	14.65	10.40	4.30	1.85	0'

Θερμοκρασία 13°

Εἰς τὸ ὕδρον 1 γρ. ἄτομον ροδίου: 2100 λίτρα διαλύματος.

ΠΕΙΡΑΜΑ Σ'.

Ἀνά 20 κ. ἐκ. ἐκ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου γρ. ἀτ. 1.7000 λίτρα
 20 κ. ἐκ. Διαλύματος Perhydrol
 20 κ. ἐκ. Διαλ. καυστικοῦ νατρίου

Χρόνος	0'	1'	30'	60'	120'	180'
κ. ἐκ. Perm.	22.0	20,6	12.7	7.2	2.4	0

Θερμοκρασία 11°
 1 γραμ. ἄτομον Ροδίου εἰς 21.000 λίτρ.

ΠΕΙΡΑΜΑ Ζ'.

20 κ.ἐκ. κολλοειδοῦς ροδίου 1 γραμ. ἄτομ. εἰς 70.000 λίτρα
 20 κ.ἐκ. Διαλύματος Perhydrol
 20 κ.ἐκ. Καυστικοῦ νατρίου.

Χρόνος	0'	30'	90'	150'	180'	200'	230'
κ.ἐκ. ὑπερμ.	23.05	18 05	10.80	4.60	0.9	0.5	0

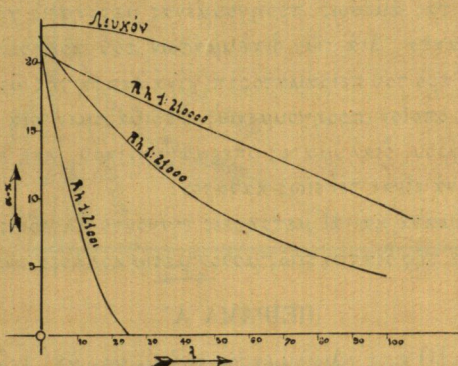
Θερμοκρασία 11°

Ἐκ τῶν πειραμάτων ἐμφαίνεται ὅτι μεταξὺ τοῦ χημικῶς καθαροῦ προϊόντος Merek. καὶ τοῦ ὀξυγονοῦχου κοινοῦ ὕδατος, ὅσον ἀφορᾷ τὴν ταχύτητα τῆς καταλυτικῆς αὐτῶν διασπάσεως ὑπὸ τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος ροδίου, οὐδεμία σαφῆς τοῦλάχιστον διαφορὰ ὑφίσταται.

Εἰς τὸν κατωτέρω ὑπ' ἀριθμὸν 1 πίνακα διακρίνεται καταρρανεστερον καὶ περιληπτικῶς ἡ πορεία τῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου εἰς τὰς διαφόρους πυκνότητας τῶν κολλοειδῶν διαλύσεων, ὡς καὶ ἡ μεγίστη ἐπὶ ἔλαττον διαφορὰ τῆς ταχύτητος διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ὑπὸ μόνου τοῦ πρωταλδινικοῦ νατρίου.

**Ἐπίδρασις ὑδρογόνου
ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου
τοῦ ὑδρογόνου διὰ κολλοειδοῦς Ροδίου.**

Οἱ Paal καὶ Bredig ¹⁾ παρατήρησαν ὅτι ἐν διὰ τῶν κολλοειδῶν μεταλλῶν, δι' ὧν θὰ προκαλέσωμεν τὴν διάσπασιν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, διαβιβάσωμεν ὑδρογόνον, τοῦτο ἀπορροφούμενον ὑπὸ τῶν περιῶν ὁ λόγος μετάλλων, ἐπιβοηθεῖ τὴν κατάλυσιν καὶ ἐπιταχύνει αὐτήν.



Πίναξ 1.

Εὐθύς ὡς τοῦτο παρατηρήθη ἐπήλθεν ἡ ἰδέα ὅτι, τὸ ὑδρογόνον ἔδρα οὐχὶ ὡς καταλύτης ἀλλ' ὡς ἀναγωγικὸν μέσον καὶ ὅτι τῇ καταλυτικῇ ἐνεργείᾳ τοῦ κολλοειδοῦς μετάλλου, ἀνῆγε τὸ ὑπεροξειδίον τοῦ ὑδρογόνου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν $H_2O_2 + H_2 = 2H_2O$.

Τοῦτο μετέπειτα ἀπεδείχθη ἀναληθὲς δεδομένου ὅτι τὸ ὑπὸ τοῦ κολλοειδοῦς ἀπορροφούμενον ὑδρογόνον δὲν ἀποτελεῖ ἢ ἐλάχιστον ποσὸν τοῦ διὰ τὴν ὡς ἄνω ἀντίδρασιν ἀπαιτουμένου

¹⁾ Berichte 40—(1907)—2201 & 37—(1904)—798. Zeitschrift für Physic. Chemie 31-258.

υδρογόνου. (Πρβλ. εἰς τὸ περὶ ἀπορροφήσεως Η ὑπὸ κολλοειδῶν)
 Ἄλλ' ἐκτὸς τούτου ἐν πρᾶγματι τὸ υδρογόνον ἐκκίετο πρὸς ὕδωρ,
 ἀνάγον τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ υδρογόνου, ἔπρεπε κατ' ἀρχὰς μὲν ἢ
 ἀντιδράσεις νὰ ᾗ ταχθεῖα καὶ ἔντονος, μετὰ δὲ τὴν καύσιν τοῦ
 υδρογόνου νὰ ἐπιβραδύνηται, πρᾶγμα τὸ ὅποιον δὲν συμβαίνει
 καθὼς τοῦλάχιστον καὶ μέχρι τούδε πειρατηρήσεις ἀπέδειξαν. Ἡ
 ἐπὶ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου ἐπιδράσεις τοῦ υδρογόνου ἐπιταχύνει
 ἐπίσης τὴν μέσῳ τοῦ κατὰλύτου τούτου διάσπασιν τοῦ ὑπεροξει-
 δίου τοῦ υδρογόνου.

Πρὸς μελέτην τῆς ἐπιδράσεως ταύτης* μετεχειρίσθημεν τὰ
 αὐτὰ καὶ εἰς τὰς ἀμέσως προηγουμένας μετρήσεις χρησιμοποιοῦ-
 θέντα διαλύματα. Διὰ τῶν διαλυμάτων τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου
 διεδιβάζομεν πρὸ τοῦ πειράματος ἐπὶ τινα λεπτὰ τῆς ὥρας (10'·15')
 υδρογόνον τὸ ὅποιον προηγουμένως διεδιβάζομεν διὰ πλυντρίδων
 νιτρικοῦ ἀργύρου, διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ, καὶ θεικοῦ ὀξέος,
 οὔτως ὥστε νὰ εἶναι τελείως καθαρὸν.

Τὰ πειράματα καὶ αἱ μετρήσεις ἐγένοντο ἀκριβῶς ὡς καὶ εἰς
 τὰ πειράματα τῆς διασπάσεως μόνον μέσῳ κολλοειδοῦς μετάλλου.

ΠΕΙΡΑΜΑ Α'.

	10	κ.	ἔ.	Διαλύματος	ροδίου	γρ.	ἄτ.	1:700	λίτρα
	10	κ.	ἔ.	»	ὑπεροξειδίου	τοῦ	υδρογόνου		
	10	κ.	ἔ.	Καυστικοῦ	νατρίου.				
Χρόνος	0	1'	5'	7'	10	12'	15'		
κ.ἔ. ὑπερμγγ.	22.4	11.6	1.7	0.85	0.45	0.2	0		
	Ἐπὶ τοῦ ὄλου διαλύματος 1 γρ. ἄτομ. ροδίου εἰς 2100 λίτρα.								
	Θερμοκρασία 12°								

ΠΕΙΡΑΜΑ Β'.

- 20 κ. ἔ. Διαλύματος κολλοειδοῦς
- 20 κ. ἔ. Διαλύματος ὑπεροξειδίου
- 20 κ. ἔ. Καυστικοῦ νατρίου

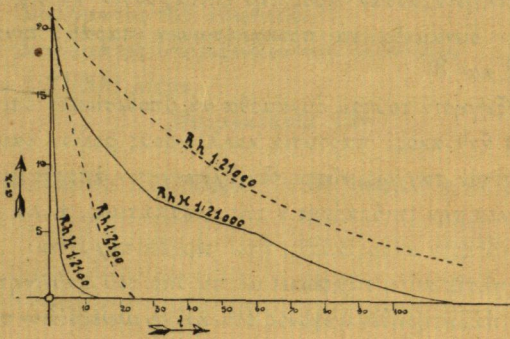
Ἐπὶ τοῦ ὄλου 1 γραμ. ἄτομ. ροδίου εἰς 21000 λίτρα.

Ἐξετελέσθησαν 2 μετρήσεις παραλλήλως.

Χρόνος	0'	1'	5'	10'	15'	30'	60'	90'	105'	120'
1) κέ. ὑπερ.	22.3	20.0	14.8	13.2	11.6	7.4	4.9	1.7	1.0	0
» »	22.4	20.0	14.7	13.1	11.4	7.3	4.5	1.5	0.6	0

Θερμοκρασία 13°

Εἰς τὴν κατωτέρω γραφικὴν τῶν ἀποτελεσμάτων παράστα-
σιν ἐνεγράφησαν διὰ στικτῆς γραμμῆς καὶ τὰ ἀποτελέσματα τῶν



Πίναξ 2.

πειραμάτων διασπάσεως διὰ μόνου τοῦ κολλοειδοῦς μετάλλου
πρὸς παραβολὴν.

Ἐπίδρασις τοῦ Μονοξειδίου τοῦ Ἄνθρακος ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ Ὑδρογόνου.

Ἰπὸ τῶν τίτλων Lähmender und nachträglich aktivierenden Einfluss von Kohlenoxyd γράφει ὁ Bredig ¹⁾ ὅτι μελετήσας τὴν ἐπίδρασιν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἐπὶ τῆς διασπάσεως αὐτῆς εὗρεν, ὅτι τὸ ἀέριον τοῦτο δηλητηριάζει τὴν κατάλυσιν

¹⁾ Berichte 37—(1904)—798.

κατ' ἀρχάς, μετὰ ταῦτα ὁμοῦς καιόμενον πρὸς διοξειδίου ἄνθρακος, οὐ μόνον ἀφίνει αὐτὴν ἐλευθέραν νὰ ἐπαναλάβῃ τὴν αὐτὴν ἔντασιν ἣν θὰ εἶχεν ἐάν δὲ ὑπῆρχε τὸ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ἀλλὰ καὶ ἐντείνει αὐτὴν ἔτι μᾶλλον.

Εἰς τὰς ἡμετέρας παρατηρήσεις διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου διὰ κολλοειδοῦς ροδίου, δι' οὗ διοχετεύσαμεν μονοξειδίου ἄνθρακος, οὐ μόνον οὐδεμίαν παρετηρήσαμεν κατ' ἀρχάς ἐπιβροδύουσιν τῆς διασπάσεως, ἀλλὰ τὸν αὐτὸν μεγάλῃ ἐπιτάχυνσιν, πλησιάζουσιν πρὸς τὴν ἐπιτάχυνσιν ἣν διὰ τοῦ ὕδρογόνου μόνον δυνάμεθα νὰ προκαλέσωμεν (παράβ. πίνακας ὑπ' ἀριθμούς 2 καὶ 3).

Πρὸς ἐξήγησιν τούτου δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, παρουσίᾳ κολλοειδοῦς ροδίου καίεται πρὸς διοξειδίου τόσον ταχέως, ὥστε δὲν ἔχομεν τὸν ἀπαιτούμενον χρόνον νὰ ἴδωμεν τὴν ἐπιβροδύουσιν τῆς διασπάσεως, ἀλλὰ βλέπομεν μόνον τὸ δεύτερον μέρος αὐτῆς ἧτοι τὴν ἐπιτάχυνσιν.

Ἡ ἐξήγησις αὕτη συμφωνεῖ μὲ τὸ ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Κ. Ζέγγελη ¹⁾ παρατηρηθὲν γεγονός ὅτι, καὶ τὸ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος τὸ ἀπερροφημένον ὑπὸ λευκοχρύσου δεικνύει ὅπως καὶ τὸ ὕδρογόνον ἐντονωτέραν πολὺ ἀναγωγικὴν ἰκκνότητα ἀπὸ τὸ σύνθετες.

Πρὸς μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἐπὶ τῆς διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, διεβιδάσαμεν διὰ τοῦ πρὸς διάσπασιν, ὡς κατακλύτου χρησιμοποιηθέντος κολλοειδοῦς ροδίου, ἐπὶ 16' λεπτὰ χημικῶς καθαρόν μονοξειδίου ἄνθρακος.

ΠΕΙΡΑΜΑ Α'.

Ἐλήφθησαν 20 κ. ἐκ. διαλύματος κολλοειδοῦς ροδίου περιεκτικότητος 1 γρ. ἀτόμου ροδίου εἰς 700 λίτρα διαλύματος.

20 κ. ἐκ. ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ καυστικοῦ νατρίου

20 κ. ἐκ. τοῦ διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου

¹⁾ Zengelis Zeitschrift für Analytische Chemie 38-47.

Ἦτοι ἐπὶ τοῦ ὄλου διαλύματος ἀντεστοίχει ἐν γραμμώτομον ροδίου: 2100 λίτρα.

Θερμοκρασία πειράματος 12°

Χρόνος	0'	1'	3'	5'	7'	10'	12'	15'	20'
1) Μέτρ. κ. ἐ. ὑπερ.	22,7	12,8	5,4	2,5	1,0	0,50	0,35	0,2	0
2) Μέτρ. » »	22,7	12,6	5,2	2,6	1,05	0,50	0,35	0,2	0

ΠΕΙΡΑΜΑ Β'.

20 κ. ἐκ. κολλοειδούς διαλύματος ροδίου 1 γρ. ἄτ. 7000 λίτρα.

20 κ. ἐκ. Διαλύματος τοῦ ἀλκάλειως

20 κ. ἐκ. Διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου
ροδίου 1:21000 λίτρα.

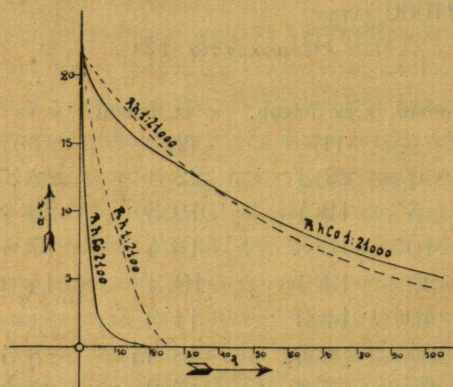
Θερμοκρασία 12°

Χρόνος	κ. ἐκ. ὑπερμ. (1)	κ. ἐκ. ὑπερμ. (2)	κ. ἐκ. ὑπερμ. (3)
0'	22.3	22.3	22.3
5'	19.4	19.5	20.4
10'	16.3	16.4	17.1
30'	13.3	13.3	14.0
40'	11.3	11.3	—
60'	8.5	8.55	8.5
90'	5.9	5.8	5.4
120'	3.6	3.6	3.4
180'	1.3	1.3	1.3
210'	0.4	0.45	0.3
240'	0	0	0.

Εἰς τὸν κατωτέρω πῖνακα πρὸς εὐκολωτέραν κατανόησιν τῆς ἐπιταχύνσεως ἧτις ἐπέρχεται διὰ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος γράφομεν διὰ στικτῆς γραμμῆς τὴν πορείαν τῆς καταλυτικῆς διασπάσεως ὡς αὕτη ἔχει εἰς τὸν πῖνακα 1 (ἄνευ μονοξειδίου).

**Σταθεραί τινες τῆς ταχύτητος τῆς διασπάσεως
τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ὑπὸ κολλειδῶς Ροδίου**

Ὁ Bredig ἀπέδειξεν ὅτι ἡ διάσπασις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ὑπὸ τῶν κολλειδῶν μετάλλων (Λευκοχρύσου καὶ Παλλιδίου) ἀκολουθεῖ τὸν τύπον τῆς ταχύτητος τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων καὶ ἐπομένως ἐφαρμόζεται εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὁ τύπος $K = \frac{1}{T \cdot 0.4343} \text{Lg} \frac{a}{a-x}$ ἔνθα T ὁ χρόνος, a ἡ ἀρχικὴ εἰς ὑπεροξειδίου ὕδρογόνου περιεκτικότης τοῦ διαλύματος, ἢ



Πίναξ Γ'.

ἔπερ τὸ αὐτὸ τὰ ἀντίστοιχα κ. ἐκ. διαλύματος ὑπερμαγνητικοῦ καλίου τὰ ὑπ' αὐτοῦ καταναλισκόμενα. $(a-x)$ τὸ μετὰ χρόνον T ὑπολειπόμενον ποσὸν ἀδιασπαστοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ἢ τ' ἀντίστοιχα κ. ἐκ. τοῦ διαλύματος ὑπερμαγνητικοῦ καλίου. Ἐὰν εἰς τὰς μετρήσεις τὰς γενομένας ἐν τῷ περὶ διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου κεφαλαίῳ, θελήσωμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν K εὐρίσκομεν,

ΠΕΙΡΑΜΑ Α'

ΠΕΙΡΑΜΑ Ε'

Ρόδιον 1 γρ. άτομον: 2.100 λίτρα

	$\alpha-\chi$	K.	$\alpha-\chi$	K.
T=15'	4.9	0,10137	4.4	0,11082
T=20'	1.5	0,13523	1.9	0,12506

ΠΕΙΡΑΜΑ Γ'

ΠΕΙΡΑΜΑ Ζ'

Ρόδιον 1 γρ. άτομον: 21.000 λίτρα

	$\alpha-\chi$	K.	$\alpha-\chi$	K.
T= 30'	12.9	0,02297	12.7	0,0182
T= 60'	7.9	0,01739	7.5	0,01797
T=120'	2.8	0,01737	2.4	0,01866

ΠΕΙΡΑΜΑ Δ'

ΠΕΙΡΑΜΑ Η'

Ρόδιον 1 γρ. άτομον: 210 000 λίτρα

	$\alpha-\chi$	K.	$\alpha-\chi$	K.
T= 90	10.6	0,00733	10,8	0,00827
T=150	3.8	0,01141	4,6	0,01072
T=180	0.4	0,02200	0,9	0,01915

**Σταθεραί τινες τῆς αὐτῆς ὡς ἄνω διασπάσεως
ἐπιταχυνθείσης διὰ παρουσίας Ὑδρογόνου.**

ΠΕΙΡΑΜΑ Α'

ΠΕΙΡΑΜΑ Β'

Ρόδιον 1 γρ. άτομον: 2100 λ.

Ρόδιον 1 γρ. άτομον: 21000 λ.

	$\alpha-\chi$	K.		$\alpha-\chi$	K.
T=5'	1.7	0,51557	T=15'	11.6	0,04314
T=7'	0.85	0,46734	T=60'	4.9	0,02509
T=10'	0.45	0,39075	T=105'	1.0	0,02956

Σημ. Τὰ ψηφία ὑπὸ τὰ ὅποια φέρονται τὰ πειράματα εἶναι τὰ ἀντίστοιχα τῶν ἐν ταῖς οἰκείαις κεφαλαίαις ἀναφερομένων ἀρχικῶν μετρήσεων.

**Σταθεραί τινες ἐπὶ τῆς διασπάσεως
ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου μέσῳ κολλοειδῶν μετάλλων
ἀπορροφησάντων μονοξειδίου ἀνθρακος.**

ΠΕΙΡΑΜΑ Α΄

ΠΕΙΡΑΜΑ Β΄

Ρόδιον 1 γρ. ἄτομον: 2100 λ. Ρόδιον 1 γρ. ἄτομον: 21000 λ.

	$\alpha - \gamma$	K.		$\alpha - \gamma$	K.
T= 3'	5.4	0,47914	T= 30'	13.3	0,01720
T= 5'	2.5	0,44121	T= 60'	8.5	0,01611
T= 7'	1.0	0,44933	T= 99'	5.9	0,01480
T=15'	0.2	0,31560	T=120'	3.6	0,01520

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τὰ ἐπιτευχθέντα διὰ τῆς ἐργασίας ταύτης ἀποτελέσματα καὶ τὰ ἐκ τούτων προκύπτοντα συμπεράσματα εἶναι ἐν ὀλίγοις τὰ ἑξῆς.

1) Παρασκευὴ κολλοειδοῦς ροδίου. Αὕτη ἐπιτεύχθη τὸ πρῶτον ἤδη χρησιμοποιηθέντος καὶ προφυλακτικοῦ τοῦ κολλοειδοῦς (Schutzkolloide), ἐπὶ τῆ αὐτῆ βάσει ὅπως καὶ ἡ μέθοδος τοῦ Paal ἀλλὰ δι' ἀνχωγῆς οὐχὶ δι' ἐνύδρου ὑδραζίνης ἀλλὰ διὰ μυρμηκικῆς ἀλδεύδης. Τὸ κολλοειδὲς τοῦτο ξηραίνομενον ἀπομένει ὑπὸ μορφὴν μικρῶν στιλπνῶν φυλλιδίων μέλανος χρώματος εὐχερῶς διαλυομένων εἰς τὸ ὕδωρ, εἶναι δὲ πολὺ εὐσταθές, καὶ κέκτηται ὡς τὰ πειράματα ἀπέδειξαν ἰσχυρὰς καταλυτικὰς ιδιότητας.

2) Σύνθεσις ἀμμωνίας ἀπ' εὐθείας ἐξ ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου μέσῳ κολλοειδοῦς ροδίου. Κατὰ τὴν σύνθεσιν ταύτην ἐδείχθη ὅτι ὁ χρησιμοποιηθεὶς καταλύτης κέκτηται μείζονα καταλυτικὴν ἐνέργειαν τῶν ἄλλων κολλοειδῶν μετάλλων τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρῶσου.

3) Μέρησις τοῦ ποσοῦ τοῦ ὑπὸ κολλοειδοῦς ροδίου ἀπορροφωμένου ὑδρογόνου, ἐκ τῆς μετρήσεως ταύτης εὐρέθη ὅτι τὰ κολλοειδῆ ρόδιον ἀπορροφᾷ 2.500-2.900 ὄγκους ὑδρογόνου ὄσους δηλ. καὶ τὸ κολλοειδῆς παλλάδιον τοῦ Paal. τὸ ὁποῖον κατέχει τὴν μεγίστην ἀπορροφητικὴν εἰς ὑδρογόνον δύναμιν.

4) Ποσοτικὴ μελέτη τῆς καταλυτικῆς διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου μέσῳ κολλοειδοῦς ροδίου καὶ παρακολούθησις ταύτης ἀπὸ κινητικῆς ἀπόψεως. Ἡ διάσπασις αὕτη ἀκολουθεῖ ὡς ἀπεδείχθη (καὶ μάλιστα διὰ τὰ πυκνότερα διαλύματα) τὸν τύπον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων.

5) Μελέτη τῆς βοηθητικῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἀπορροφημένου ὑδρογόνου ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς ἰσχύος τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου.

6) Μελέτη τῆς ἐπίσης βοηθητικῆς ἐπιδράσεως, τοῦ ἀπερροφημένου ὑπὸ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου, μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς ἰσχύος τοῦ κολλοειδοῦς τούτου, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ μέχρι τοῦδε ὑπὸ τοῦ Bredig παρατηρηθέντα περὶ ἀντι-καταλυτικῆς δηλ. ἐνεργείας τοῦ ἀερίου τούτου, εὐρέθη ὅτι τὸ μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος παρῶν καταλυτῶν ὄρᾳ ὡς καὶ τὸ ὑδρογόνον ἐπιταχυντικῶς.

ΤΟΥ ΑΥΤΟΥ

D. Tsacalotos et B. Papaconstantinou Chlorhydrate et Bromhydrat de Pinène dextrogyres; Camphène dextrogyre. — Journal de Pharm. et de Chimie (1916), XIV, p. 97.

D. Tsacalotos et B. Papaconstantinou Sur la transformation du d-camphène en acétate d'isobornyl. — Journal de Pharm. et de Chimie (1918) — XVII p. 198.

Α. Τσακαλότου και Β. Παπακωνσταντίνου Διαδικα μίγματα ὧν τὸ ἓν τῶν συστατικῶν εἶναι δεξιότροπὸς Πινένιον. — Ἐπιστ. Ἐργασία. Ἐργαστηρίου Ἀνοργάνου Χημείας Ἐθν. Πανεπιστημίου. — Τόμος Α'. (1916 — 1917) Σελίς 39.
