

1870 δὲν εἶχε παρατηρηθῆ παρ' ἡμῖν βόρειον σέλας τῆς ἐντάσεως καὶ λαμπρότητος οἷαι αἱ τοῦ βορείου σέλαος τῆς 25^{ης} πρὸς τὴν 26^{ην} παρελθόντος Ἰανουαρίου.

Ἐν συνεχείᾳ παρατίθενται αἱ παρατηρήσεις τοῦ τελευταίου φαινομένου δέκα πέντε ἑλληνικῶν σταθμῶν, ἀπὸ τῆς Θράκης μέχρι τῆς Κρήτης, σταλεῖσαι ὑπὸ τοῦ κ. Γ. Χόρς, πλοίαρχου τοῦ Β. Ν., γενικοῦ Διευθυντοῦ τοῦ Ἀστεροσκοπείου Ἀθηνῶν· ἐπίσης ἔξ παρατηρήσεις διαβιβασθεῖσαι ὑπὸ τῶν ἀστρονόμων κ. κ. Στ. Πλακίδου καὶ Δ. Κωτσάκη ὡς καὶ συμπληρωτικαὶ πληροφορίαι ληφθεῖσαι ἐκ τοῦ καθημερινοῦ Τύπου, μετὰ γενικῶν συμπερασμάτων ἔξ ὅλων τῶν παρατηρήσεων.

Τέλος δημοσιεύεται σημεῖωμα τοῦ Διευθυντοῦ τῆς Γεωμαγνητικῆς Ὑπηρεσίας, πλοίαρχου τοῦ Β. Ν. κ. Α. Χρυσάνθη, παρέχον τὰς παρατηρηθείσας ἀνωμαλίας τῆς γῆνης μαγνητικῆς ἀποκλίσεως (μαγνητικῆς θυέλλης) ἐν τῷ μαγνητικῷ Σταθμῷ τοῦ Τατοῖου, κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ τελευταίου βορείου σέλαος.

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Περὶ ὑδρογονώσεως ὀργανικῶν ομάδων διὰ κολλοειδοῦς ροδίου, ὑπὸ Κωνστ. Ζέγγελη καὶ Αἰκ. Σιάθη.

Ἡ ὑδρογόνωσις, ἥτοι προσθήκη ὑδρογόνου εἰς ἐνώσεις ὅπου ὑπάρχουν διαθέσιμοι μονάδες συγγενείας, ἀπὸ τινων δεκαετηρίδων κατέχει δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν τὰ σκῆπτρα μεταξὺ τῶν διαφόρων συνθετικῶν μεθόδων τῆς ὀργανικῆς χημείας.

Τὸ ὑδρογόνον εἰς ὄχι ἀρκούντως ὑψηλὰς θερμοκρασίας φέρεται μᾶλλον ὡς ἀδρανὲς στοιχεῖον. Κατὰ τὰς τελευταίας οὐχ ἦττον τέσσαρας δεκαετηρίδας διάφοροι μέθοδοι ἐπενοήθησαν δι' ὧν τὸ ὑδρογόνον ἐνεργοποιεῖται, τουτέστιν ἀποκτᾷ μεγαλυτέραν ἐνέργειαν καὶ καθίσταται δραστικώτερον.

Τοῦτο κατέστη δυνατόν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως διαφόρων καταλυτῶν κατὰ τὰς ὑδρογονώσεις, μεταξὺ τῶν ὁποίων σπουδαίαν θέσιν κατέχουν τὰ ὑπὸ τοῦ Paal καὶ Amberger κατὰ ἰδίαν αὐτῶν μέθοδον παρασκευασθέντα εὐγενῆ μέταλλα ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν, ἥτοι ὁ λευκόχρυσος, τὸ παλλάδιον τὸ ὄσμιον καὶ τὸ ἱρίδιον. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐτροποποιήθη βραδύτερον ὑπὸ τοῦ Skita.

Κατὰ τὰς μεθόδους αὐτὰς δὲν κατέστη δυνατόν νὰ ληφθῆ εἰς κολλοειδῆ μορφήν καὶ τὸ ρόδιον, τὸ ὁποῖον οὐχ ἦττον κατὰ τροποποίησιν τῆς ἀρχικῆς μεθόδου τοῦ Paal ὑπὸ τοῦ ἐτέρου ἔξ ἡμῶν¹, κατωρθώθη τῷ 1919 νὰ ληφθῆ ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν ληφθέντος ὡς ἀναγωγικοῦ μέσου τῆς φορμαλδεύδης, ὡς προστατευτικοῦ δὲ κολλοειδοῦς, τοῦ πρωταλβινικοῦ ὀξέος. Καὶ κατεδείχθησαν τότε αἱ ἐξαιρετικαὶ καταλυτικαὶ τοῦ στοιχείου τούτου πρὸς ὑδρογονώσεις ιδιότητες. Οὕτω διὰ τῆς χρησιμοποίησεως αὐτοῦ ὡς καταλύτου συνετέθη ἡ ἀμμωνία εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν ἐκ τῶν συστατικῶν τῆς κλπ.

¹ C. R., 170, 1058-1061, 170, 1178-80.

Αί ποικίλαι ἐν τῷ μεταξὺ ἐπιτευχθεῖσαι ὑδρογονώσεις διὰ τῶν κολλοειδῶν μετάλλων τῆς οἰκογενείας τῶν εὐγενῶν εἰς ὄργανικὰς ομάδας καὶ πλὴν ἐλαχίστων μετ' ἐπιτυχίας πολλῆς, ὤθησαν ἡμᾶς εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ ροδίου εἰς ὁμοίας περιστάσεις.

Ἡ συσκευή τοῦ πειραματισμοῦ ἀπετελεῖτο ἐκ δοχείου ἐν ᾧ εὕρισκετο τὸ πρὸς ὑδρογόνωσιν σῶμα ἐν διαλύσει μετὰ τοῦ καταλύτου. Τὸ δοχεῖον ἀνεδεύετο διὰ μηχανικοῦ συστήματος συνεικονῶν δὲ πρὸς ὄγκομετρικὴν προχοῖδα ἐν ἧ εὕρισκετο τὸ ὑδρογόνον. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου κατωρθοῦτο ἡ παρακολούθησις τῆς ὑδρογονώσεως.

Ἰδιαιτέρα φροντὶς ἐλαμβάνετο διὰ τὴν καθαρότητα τοῦ χρησιμοποιουμένου ὑδρογόνου παρασκευαζομένου διὰ χημικῶς καθαρῶν θεικοῦ ὀξέος καὶ ψευδαργύρου καὶ καθαιρομένου διὰ σειρᾶς πλυντρίδων περιεχοσῶν ὑπερμαγγανικὸν κάλιον, νιτρικὸν ἄργυρον, καυστικὸν κάλι καὶ θεικὸν ὀξὺ πυκνόν.

Εἰς ἕκαστον πείραμα ἐχρησιμοποιεῖτο νέον ποσὸν καταλύτου τὸ ὅποιον προηγουμένως ἐκορέννυτο δι' ὑδρογόνου.

Πείραμα 1^{ον}

Κιναωμοικὸν ὀξὺ. 1 γρ. διελύθη εἰς 30 κ. ἐκ. ὕδατος ἐξουδετερώθη δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου. Ποσὸν καταλύτου 15 κ. ἐκ. περιέχον 0,0419 γρ. κολλοειδοῦς ροδίου.

Ταχύτης ὑδρογονώσεως

Χρόνος	0'	5'	10'	20'	30'	50'	70'	100'	130'	160'
ἀπορρ. Η εἰς κ. ἐκ.	0	20	35	55	75	105	140	170	175	175

Ἐπανάληψις τοῦ πειράματος ἔδωσε τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα:

Χρόνος	0'	5'	10'	20'	30'	50'	70'	100'	130'	160'
κ. ἐκ. Η	0	20	40	65	90	130	160	175	178	178

ἦτοι ἀπερροφήθησαν 178 κ. ἐ. ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν 756.4 καὶ θερμοκρασίαν 27.5° ἦτοι 160 ὑπὸ πίεσιν 760 καὶ 0° ἀντὶ τῶν θεωρητικῶν 161.

Τὸ παραχθέν σῶμα μετὰ τὴν καταβύθισιν δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος τοῦ καταλύτου ἀπερροφήθη καὶ ἐκρυσταλλώθη ἐξ αἰθερικοῦ διαλύματος. Ἐλήφθη εἰς βελόνας σημείου τήξεως 48-49°. Σημεῖον τήξεως ὑδροκινναωμοικοῦ ὀξέος 48.7°.

Πείραμα 2^{ον}

Μηλεϊνικὸν ὀξὺ. Ἐλήφθησαν 0,3 γρ., διελύθησαν εἰς 15 κ. ἐκ. ὕδατος καὶ ἐξουδετερώθησαν. Ποσὸν καταλύτου 0,042 γρ.

Ταχύτης ἀντιδράσεως

Χρόνος	0'	5'	10'	15'	20'	25'	30'	40'	50'
κ. ἐκ. Η	0	25	44	57	59	59,5	60	61	61

Ἀπερροφήθησαν 61 ἐκ. ἀντιστοιχοῦντα εἰς 760 χλστ. πίεσιν καὶ 0° εἰς 55.2 ἀντὶ τῶν θεωρητικῶν 57.3

Τὸ παραχθέν ἠλεκτρικὸν ὀξὺ ἔδωσε σημείον τήξ. 183, ἐξύγιζε δὲ γρ. 0,2505. Ἀπόδοσις 82,1%.

Πείραμα 3^{ον}

Φουμαρικών όξύ. Ἐλήφθησαν 0,3 γρ., διελύθησαν εἰς 15 κ. ἐκ. ὕδατος καὶ ἐξουδετερώθησαν. Προσετέθησαν 0,042 καταλύτου.

Χρόνος 0' 5' 10' 15' 20' 25' 30' 35' 40' 45' 50' 55' 60' 65' 70' 75' 80' 85'
κ. ἐκ. Η 0 8.5 18 27 36 41.5 47.5 52.5 56.5 59.5 62 63 63.5 64 64.5 65 65.5 65.5

Ἀπερροφήθησαν 65.5, κ. ἐκ. Η ἀντιστοιχοῦντα εἰς 60.7 εἰς 760 χλστ. καὶ 0°.

Τὸ παραχθέν ἠλεκτρικὸν όξύ ἔδειξε σημεῖον τήξ. 183, ἐξύγχιζε 0,273 γρ. Ἀπόδοσις 89.4%.

Πείραμα 4^{ον}

Βενζονιτρίλιον. Ἐλήφθη 1 γρ., διελύθη εἰς 15 κ. ἐκ. ἀπολύτου ἀλκοόλης, καταλύτου 0,08 γρ.

Χρόνος	15'	95'	170'	255'	315'	375'	435'	490'
κ. ἐκ. Η	5	20	30	40	45	55	60	70

Ἀπερροφήθησαν 430 κ. ἐκ. ὑπὸ 760 καὶ 0° ἀντὶ τῶν θεωρητικῶν 432.

Παρήχθη διβενζυλαμίνη, συγχρόνως δὲ καὶ βενζαλδεϋδη καὶ ἀμμωνία.

Ἡ βενζαλδεϋδη ἐπιστοποιήθη διὰ μεταβολῆς αὐτῆς δι' ὕδραζίνης εἰς βενζαλαζίνην μὲ σημεῖον τήξεως 95° ἢ δὲ βενζυλαμίνη διὰ βενζοϋλιώσεως αὐτῆς κατὰ τὴν μέθοδον Schotten-Baumann εἰς βενζοϋλο - βενζυλαμίνην $C_6H_5.CO.NH.CH_2.C_6H_5$ μὲ σημεῖον τήξεως 106°.

Πείραμα 5^{ον}

Νιτροβενζόλιον. Ἐλήφθη 1,5 γρ., διελύθη εἰς 20 κ. ἐκ. ἀπολύτου ἀλκοόλης, προσετέθησαν καταλύτου 0,042, ἀπερροφήθησαν 914.7 κ. ἐκ. Η ὑπὸ 760 καὶ 0°, ἀντὶ τῶν θεωρητικῶν 919,4.

Χρόνος	0	10'	40'	100'	160'	220'	280'
κ. ἐκ. Η	0	15	50	95	145	180	220

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς σχηματισθείσης ἀνιλίνης μετεβάλαμεν αὐτὴν δι' ἀνυδρίτου όξεικοῦ όξέος εἰς ἀκετανιλίδιον μὲ σημεῖον τήξεως 114°. Ἐξύγχιζεν 1.399. Ἀπόδοσις 84.9%.

Πείραμα 6^{ον}

Ἀζωβενζόλιον. Ἐλήφθη 1 γρ., διελύθη εἰς 30 κ. ἐκ. ἀνύδρου ἀλκοόλης, προσετέθησαν καταλύτου 0,083 εἰς 5 κ. ἐκ. ὕδατος.

Ἡ ὕδρογόνωσις χωρεῖ εἰς δύο στάδια. Τὰ πρῶτα 40' παράγεται ἀποκλειστικῶς σχεδὸν ἀνιλίνη. Κατόπιν ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ βραδύτερον.

Χρόνος	0'	10'	20'	30'	40'	50'	80'	100'	150'	180'
κ. ἐκ. Η	0	35	55	70	90	105	150	170	210	225

καὶ συμπληροῦται ἡ ὕδρογόνωσις πρὸς κυκλοεξάνιον καὶ ἀμμωνίαν ἐντὸς 10 εἰκοσιτετραῶρων, καθ' ἃ ἀπερροφήθησαν 1.230 κ. ἐκ. Η ὑπὸ 760 καὶ 0°.

Πείραμα 7^{ον}

Ἀνιλίνη. Ὁρμηθέντες ἐκ τοῦ προηγουμένου πειράματος ἐξ οὗ κατεδείχθη ὅτι ἡ παραχθεῖσα κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον ἀνιλίνη ὕδρογονοῦται κατόπιν περαιτέρω εἰς κυκλοεξάνιον καὶ ἀνιλίνην, ἐλάβομεν πρὸς περαιτέρω ὕδρογόνωσιν ἀνιλίνην.

Ἐλήφθη 1 γρ. ἀνιλίνης, διελύθη εἰς 15 κ. ἐκ. ἀπολύτου ἀλκοόλης, προσετέθησαν καταλύτου 0,083 γρ. Ἡ ὅλη ὕδρογόνωσις διήρκεσε 240 ὥρας, ἐξ ὧν τὸ διάλυμα εὐρίσκετο ἐν κινήσει

κατά τὰς 64. Ἀπερροφήθησαν 861,5 κ. ἐκ. ὑδρογόνου ὑπὸ 760 καὶ 0°, ἔναντι τῶν θεωρητικῶν 858, σχηματισθέντων οὕτως ἀμμωνίας καὶ ἐξαῦδροβενζολίου. Τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀμμωνίας ἐβεβαιώσαμεν διὰ μεταβολῆς αὐτῆς εἰς βενζαμίδιον μὲ σημεῖον τήξεως 127° κατὰ τὴν μέθοδον Schotten-Baumann διὰ προσθήκης βενζοϋλοχλωριδίου.

Πείραμα 8ον

Βενζόλιον. Ἐλήφθησαν 2 γρ., διελύθησαν εἰς 12 κ. ἐκ. ἀπολύτου οἴνοπνεύματος, προσετέθησαν καταλύτου 0,067.

Ταχύτης ὑδρογονώσεως

Χρόνος εἰς ὥρας	0	2	4	6	8
κ. ἐκ. Η	0	15	30	40	55

Ἡ ὅλη ἐργασία διήρκεσε 288 ὥρας ἐκ τῶν ὁποίων μόνον κατὰ τὰς 91 ἐγένετο ἀνάδευσις. Ἀπερροφήθησαν 792 κ. ἐκ. ὑδρογόνου ὑπὸ 760 καὶ 0° ἔναντι θεωρητικῶν 775, μετατραπέντος οὕτω τοῦ βενζολίου εἰς κυκλοεξάνιον. Ἡ ἐπὶ πλέον μικρὰ διαφορὰ ἀποδοτέα εἰς ἀναπότρεπτα σφάλματα κατὰ τὰς μετρήσεις λόγῳ τοῦ μεγάλου ὄγκου τοῦ ὑδρογόνου καὶ τῆς μακρᾶς διαρκείας τοῦ πειράματος.

Πείραμα 9ον

Ἀκετόνη. Ἐλήφθησαν 2 γρ. Ποσὸν καταλύτου 0,05 γρ. Ἀπερροφήθησαν 778 κ. ἐκ. ὑδρογόνου ὑπὸ 760 καὶ 0° ἔναντι τῶν θεωρητικῶν 773. Ἡ ὅλη ἐργασία διήρκεσε 131 ὥρας ἐξ ὧν τὸ μίγμα ἀνεδεύετο κατὰ τὰς 52. Ἐβεβαιώθη ἡ παρασκευὴ ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης ἐκ τῆς ροδοχόου χροιάς μετὰ τὴν προσθήκην πιπερονάλης 0,5% πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος, θερμάνσεως καὶ προσθήκης εἶτα 30% ὀξικοῦ ὀξέος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων προκύπτει ὅτι τὸ ρόδιον ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν ἀποτελεῖ καταλύτην πρὸς ὑδρογονώσεις ἰσχυρότερον ὢλων τῶν λοιπῶν τῆς ομάδος τῶν εὐγενῶν μετάλλων, τοὺς ὁποίους ἐχρησιμοποίησεν ὁ Paal καὶ ἡ σχολὴ αὐτοῦ. Ἐκτὸς τοῦ ὅτι δι' αὐτοῦ ἐπιτυγχάνονται ταχύτερον αἱ ὑδρογονώσεις τῶν ομάδων ἐφ' ὧν οὗτοι εἰργάσθησαν, ἐπετεύχθησαν ὑδρογονώσεις καὶ ἐπὶ ομάδων αἵτινες δὲν ὑδρογονοῦνται ἐν συνήθει τουλάχιστον θερμοκρασίᾳ καὶ πίεσιν ὑπὸ τῶν λοιπῶν κολλοειδῶν μετάλλων.

Τοιαῦτα εἶναι ἡ ὑδρογόνωσις τῆς καρβονυλικῆς ομάδος πρὸς ἀλκοολικὴν ἐν οὐδετέρῳ διαλύματι καὶ συνήθει θερμοκρασίᾳ καὶ πίεσει, ἥτις κατέστη δυνατὴ διὰ λευκοχρῶσου ὡς καταλύτου ὑπὸ τοῦ Skita, μόνον ὑπὸ πίεσιν καὶ ἐν ἰσχυρῶς ὀξίνῳ διαλύματι. Περαιτέρω ἡ διάσπασις τῶν διπλῶν δεσμῶν τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος ἥτις μόνον ὑπὸ πίεσιν κατορθώθη (Ipatief, Skita), καὶ ἡ τελεία ὑδρογόνωσις τῆς ἀνιλίνης πρὸς ἐξαῦδροβενζόλιον καὶ ἀμμωνίαν.