

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 20^{ης} ΜΑΡΤΙΟΥ 1941

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΣΩΤΗΡΙΟΥ

ΠΡΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ

ΚΑΤΑΦΕΣΙΣ ΚΛΕΙΣΤΩΝ ΦΑΚΕΛΛΩΝ

Γίνονται δεκταὶ αἱ σχετικαὶ αἰτήσεις τοῦ ἀντροῦ κ. Μαρίνου Βαλλιάνου καὶ ἐπιτρέπεται, συμφώνως τῷ ἄριθμῷ 18 τοῦ Ἑσωτερικοῦ Κανονισμοῦ, ἡ κατάθεσις ἐν τῷ ἀρχείῳ τῆς Ἀκαδημίας τῶν ὑποβληθέντων δύο ἐσφραγισμένων φακέλλων.

ΕΓΚΡΙΣΙΣ ΑΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ 1940

Ἐγκρίνεται ὑπὸ τῆς ὁλομελεῖας ὁ ὑπὸ τῆς Συγκλήτου τῆς Ἀκαδημίας ὑποβληθεὶς αὐτῇ ἀπολογισμὸς τοῦ οἰκονομικοῦ ἔτους 1940.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ.—Οξείδωσις τοῦ μονοξειδίου τοῦ αἴθρακος παρουσίᾳ κολλοειδοῦς ροδίου, ὑπὸ *K. Ζέγγελη καὶ E. Στάθη*.

ΙΣΤΟΡΙΚΟΝ

Μετὰ τὴν ὑπὸ τοῦ Paal ἐπιτευχθεῖσαν παρασκευὴν μετάλλων τῆς ὅμαδος τοῦ λευκοχρύσου καὶ δὴ τοῦ λευκοχρύσου, τοῦ ἱριδίου καὶ τοῦ ὀσμίου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφὴν διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως ὡς προστατευτικῶν κολλοειδῶν τοῦ πρωταλβινικοῦ ἢ λυσαλβινικοῦ δξέος, ἐδοκιμάσθη ὑπὸ τοῦ Ἰδίου καὶ τῶν μαθητῶν αὐτοῦ ἀπορρόφησις τοῦ μονοξειδίου τοῦ αἴθρακος ὑπὸ τῶν εἰρημένων κολλοειδῶν καὶ δξείδωσις αὐτοῦ πρὸς διοξείδιον ἀνθρακος παρουσίᾳ δξυγόνου¹. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν πειρα-

* C. ZENGHELIS ET EL. STATHIS. Oxydation de l'oxyde de carbon en présence de Rhodium colloidal.

¹ Berichte (37) 126 (1904), (37) 137 (1904), (40) 1392 (1907).

μάτων αὐτῶν συνοψίζονται εἰς τὰ ἔξης: 'Ο κολλοειδής λευκόχρυσος ἐνεργεῖ ζωηρότερον τῶν μετάλλων καταλυτικῶς τὴν δέξιδωσιν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὸ ιρίδιον ἐνεργεῖ ἀσθενέστερον καὶ τὸ ὄσμιον πολὺ ἀσθενέστερον.

'Ολίγον βραδύτερον¹ ὁ Wieland κατέδειξεν ὅτι τὸ μονοξειδίον τοῦ ἀνθρακος δύναται καὶ ἀνευ τῆς παρουσίας ἐλευθέρου δξυγόνου νὰ δέξειδωθῇ διὰ μέλανος παλλαξίδιου ἐν αἰωρήσει ἐντὸς ὕδατος, σχηματιζομένης καὶ ἐλαχίστης ποσότητος μυρικοῦ δξέος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



'Ως παρατηρεῖ ὁ Paal,² ἡ ἀντίδρασις δύναται ἵσως νὰ συμβαίνῃ καὶ οὕτω ἀρχικῶς τοῦ ἐκλυομένου ὑδρογόνου δξειδουμένου ἐκ νέου πρὸς ὕδωρ κ. ο. κ. 'Οπωσδήποτε τὰ ὑπὸ τοῦ Paal χρησιμοποιηθέντα μέταλλα καὶ δὴ ὁ λευκόχρυσος ὑπὸ μορφὴν λεπτομερῆ (μέλας λευκόχρυσος) ἀλλὰ μὴ κολλοειδῆ, οὐδόλως δέξειδον τὸ μονοξειδίον τοῦ ἀνθρακος ἀπουσίᾳ ἐλευθέρου δξυγόνου.

Δεδομένου ὅτι καλύτερα ἀποτελέσματα, δηλαδὴ μείζονα καὶ ταχυτέραν ἀπορρόφησιν, εἰς τὰ πειράματα τοῦ Paal ἔδειξεν ὡς καταλύτης ὁ λευκόχρυσος, παραθέτομεν ταῦτα πρὸς σύγκρισιν μὲ τὰ ἥμετερα πειράματα μὲ κολλοειδὲς ρόδιον.

Τὸ πείραμα ἐγένετο ἐντὸς προχοῖδος ἀερίων, δριζοντίως κεκλιμένης διὰ τὴν καλυτέραν ἀπορρόφησιν καὶ ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἀνακινουμένης. Ἐντὸς ταύτης εύρισκετο τὸ μεῖγμα τῶν ἀερίων ἀποτελούμενον ἐκ 18 κ. ἐκ. μονοξειδίου καὶ 24 κ. ἐκ. δξυγόνου.

Χρόνος εἰς ὥρας	3	15	19	40	50	65	74
Ἐλάτ. τοῦ ὄγκου τῶν ἀερίων εἰς κ. ἐκ.	5	9,6	11,6	15	18	20,2	21,4

'Η μετέπειτα γενομένη ἀνάλυσις τοῦ ἀπομείναντος ὄγκου τῶν ἀερίων ἔδωσε τὴν ἔξης σύστασιν:

50,6 κ. ἐκ. τούτου περιεῖχον 21,1 κ. ἐκ. διοξειδίου, 4,5 κ. ἐκ. δξυγόνου, 23,7 κ. ἐκ. μὴ δξειδωθέντος μονοξειδίου καὶ 1,3 κ. ἐκ. μὴ ἀπορροφηθέντος ἀερίου.

Λαμβανομένου ὑπὸ ὅψει καὶ τοῦ διαλυθέντος εἰς τὸν καταλύτην ὄγκου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ὅπερ ενδέθη 3,8 κ. ἐκ. ἐκ τῶν 48 κ. ἐκ. τοῦ ἀρχικᾶς ληφθέντος ὄγκου μονοξειδίου, ὡξειδώμησαν πρὸς διοξείδιον $21,1 + 3,8 = 24,9$ κ. ἐκ. Σημειωτέον ὅτι πρὸς δέξιδωσιν τῶν 24,9 κ. ἐκ. μονοξειδίου ἀπαιτοῦνται 12 κ. ἐκ. περίπου ὀξυγόνου, ἐνῷ εἰς τὸ ἄνω πείραμα κατηγοριώθησαν 18,2 κ. ἐκ. Τὰ ἐπὶ πλέον καταναλωθέντα 6 περίπου κ. ἐκ. ἀπεδόθησαν ἐν μέρει εἰς διάλυσιν αὐτοῦ εἰς τὸ κολλοειδὲς καὶ εἰς δέξιδωσιν τοῦ μὴ χημικᾶς καθαροῦ ὑδραργύρου τῆς προχοΐδος.

Εἰς τὰ μέταλλα τῆς αὐτῆς ὁμάδος ὑπάγεται καὶ τὸ εὐγενὲς ἐπίσης μέταλλον

¹ Berichte (45) 679 (1912).

² Berichte (49) 548 (1916).

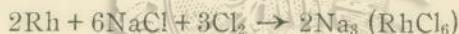
ρόδιον. Τούτου ή παρασκευή είς κολλοειδή μορφήν δὲν είχεν ἐπιτευχθῆ μέχρι τοῦ 1919, ἐπειτέλη δὲ ὑπὸ τοῦ ἑτέρου ἔξ ήμῶν¹ διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς φορμόλης ὡς ἀναγωγικοῦ μέσου ἀντὶ τῆς ὑπὸ τοῦ Paal χρησιμοποιουμένης ὑδραζίνης μὲ προστατευτικὸν πάντοτε τὸ ὑπὸ τοῦ Paal ἐπίσης χρησιμοποιηθὲν ὡς τοιοῦτον πρωταλβινικὸν ὅξυ. Τὸ οὕτω παρασκευασθὲν ρόδιον ἔδειξεν ἀπορροφητικὴν ἴκανότητα εἰς ὑδρογόνον καὶ συνεπῶς καὶ ἀναγωγικὴν ἐπὶ διαφόρων ἐνώσεων ὀργανικῶν ἐντονωτέρων τῶν προηγουμένως ἀναφερθέντων κολλοειδῶν μετάλλων, ὡς καὶ τοῦ κολλοειδοῦς παλλαδίου, ὡς ἔδειξαμεν εἰς προηγουμένην ἀνακοίνωσιν ἥμῶν² εἰς τὴν ἡμετέραν Ἀκαδημίαν.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἥμῶν ἡμετέρας μεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν καταλυτικὴν αὐτοῦ ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ὅξειδώσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ἀντιπαραβάλωμεν αὐτὴν πρὸς τὰ ὑπὸ τοῦ Paal ὡς ἄνω δοκιμασθέντα μέταλλα πρὸς τὸν αὐτὸν σκοπόν.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΟΥ

Τὸ κολλοειδὲς ρόδιον παρεσκευάσαμεν ὡς ἔξης:

Μεταλλικὸν ρόδιον ληφθὲν ἔξ ἀναγωγῆς διαλυμάτων αὐτοῦ θερμαίνεται εἰς ρεῦμα ὑδρογόνου καὶ ἀφίεται πρὸς ψῦξιν. Τὸ οὕτως ληφθὲν ρόδιον ἐθερμάναμεν μετὰ διπλασίου ποσοῦ χλωριούχου νατρίου εἰς ρεῦμα ἔχοντος ἡλεκτρικὸν ἀντόδος λεμβίου ἐκ πορσελάνης μέχρι τῆξεως. Τὸ τῆγμα λειοτριβηθὲν ἐθερμάναμεν ἐκ νέου εἰς ρεῦμα χλωρίου καὶ τὴν ἐργασίαν ταύτην ἐπανελάβομεν τετράκις ἵνα γίνη πλήρης ἡ ἀντιδρασίς:



0,6 γρ. τοῦ ληφθέντος ἀλατος διελύσαμεν εἰς 5 κ. ἐκ. ὕδατος, ἀνεμείξαμεν μετὰ διαλύματος 0,448 γρ. πρωταλβινικοῦ ὅξεος διαλυθέντος εἰς 5,5 κ. ἐκ. διαλύματος 3 % καυστικοῦ νάτρου, προσεθέσαμεν εἰς τὸ σχηματισθὲν θόλωμα διάλυμα NaOH 3 % μέχρι διαυγάσεως καὶ τέλος, μετὰ τὴν διηθησιν, διάλυμα φορμόλης μέχρι πλήρους ἀναγωγῆς. Τὸ σχηματισθὲν κολλοειδὲς ἐπλύναμεν ἐπανειλημμένως ἐντὸς διαπιδυτῆρος, ἔξητημάσαμεν μέχρι ἔχοντος ἀτμολούτρου καὶ διελύσαμεν εἰς 25 κ. ἐκ. ὕδατος. Οὕτω παρεσκευάσθη διάλυμα περιέχον 0,17 γρ. μεταλλικοῦ ροδίου.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Τὸ μονοξειδίον τοῦ ἄνθρακος ἐλήφθη διὰ θερμάνσεως μυρμηκικοῦ μετὰ πυκνοῦ θεικοῦ ὅξεος καὶ διωχετεύθη μέσῳ δύο πλυντρίδων διὰ KOH 60 %, εἰς ἀεριοφυλάκιον.

Τὸ ὅξυγόνον παρεσκευάσθη ἐκ χημικῶς καθαροῦ χλωρικοῦ καλίου, ἐρυλάχθη εἰς ἀεριοφυλάκιον, μετὰ δίοδον διὰ πύργου περιέχοντος νατράσβεστον καὶ δύο πλυντρίδων μὲ KOH 60 %.

¹ K. Ζέγγελη καὶ B. Παπακωνσταντίνου C. R. (1920) T 170 σελ. 1058.

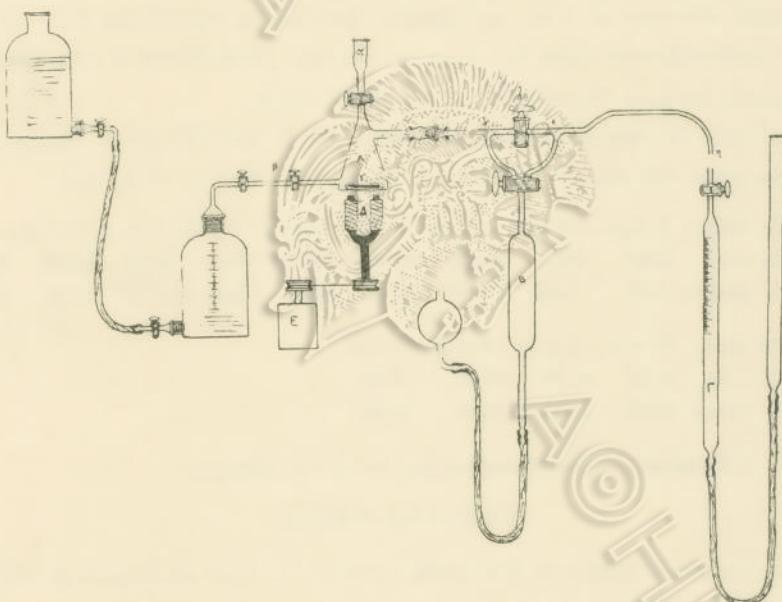
² K. Ζέγγελη καὶ Alx. Στάθη. Περὶ ὑδρογονάσεως δργανικῶν ὅμαδων διὰ κολλοειδοῦς ροδίου. Πρακτικά Τομ. 13 (1938) 278.

Μεταγιμα τῶν δύο τούτων ἀερίων, ἀποτελούμενον ἐκ διπλασίου ὅγκου μονοζειδίου τοῦ ἄνθρακος, ἐφυλάσσετο ἐντὸς ἀεριοφυλακίου πληρωμένου δι' ὕδατος κορεσθέντος προηγουμένως εἰς τὰ δύο ταῦτα ἀέρια. Πρὸ τῆς χρήσεως τοῦ ἀερίου μείγματος διεπιστάθη ἡ ἀπουσία ἐξ αὐτοῦ παντὸς ἔγχους διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.

ΣΥΣΚΕΥΗ

"Ολως Ιδιαιτέραν μέριμναν ἐπεδείξαμεν εἰς τὴν σύνθεσιν τῆς συσκευῆς τοῦ πειραματισμοῦ, πρὸς ἀποφυγὴν παντὸς τυχὸν λάθους καὶ καλυτέραν ἀπορρόφησιν, ὥστε τὰ πειράματα ἡμῶν γὰρ ἀποβόσιν ἀκριβέστερα τῶν πειραμάτων τῶν προηγουμένων πειραμάτων.

Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ἐντὸς τῆς φιάλης Α, εἰς τὴν ὁποίαν διὰ τῆς χοάνης (α) εἰσάγεται τὸ κολλοειδὲς διάλυμα. Εἰς τὸν πυθμένα ἐτέθη ἐλαφρὸν σιδηροῦν ραβδίον (γ) ἐντὸς συντετηγμένης υάλου. Κάτωθεν τῆς φιάλης ὑπάρχει ἡλεκτρομαγνήτης Δ περι-



στεφόμενος ύπο τοῦ ἡλεκτροκινητήρος Ε, δ ὁποῖος ἐπιδρᾷ ἔξωθεν ἐπὶ τοῦ σιδηροῦ ραβδίου, τὸ ὁποῖον περιστρεφόμενον ἐπιφέρει κανονικὴν καὶ συνεχῆ ἀνάδευσιν τοῦ διαλύματος καὶ τοῦ μείγματος τῶν ἀερίων. Ἡ φιάλη Α συγκοινωνεῖ ἀφ' ἐνὸς μὲν μετὰ τοῦ ἀεριοφυλακίου τῶν ἀερίων διὰ τῆς στρόφιγγος (β), ἀφ' ἑτέρου δὲ μετὰ τῆς ἀεραντλίας Β, ώς καὶ τῆς ἀεριοπροσούδος Γ, χρησιμευούσης πρὸς μέτρησιν τοῦ ἐκάστοτε ὅγκου τῶν περιεχομένων ἀερίων.

Κατὰ τὸν πειραματισμόν, κατ' ἀρχὰς φέρεται ὁ ὑδράργυρος τῆς ἀεραντλίας B

μέχρι τῶν σημείων (δ) καὶ (ε) καὶ διαβιβάζεται τὸ μεῖγμα τῶν ἀερίων ἐκ τοῦ ἀεροφυλακίου μέχρις οὗ ἐκδιωχθῇ ὁ δόλοντης ὁ περιεχόμενος εἰς τὴν συσκευὴν ἀήρ, μεθ' ὃ συνδέεται τὸ ἄκρον (η) τοῦ σωλῆνος τῆς συσκευῆς μετὰ τῆς προχοΐδος Γ, πεπληρωμένης δι' ὑδραργύρου, εἰς ἣν εἰσάγεται τὸ μεῖγμα τῶν ἀερίων μέχρι τοῦ ἐπιθυμητοῦ ὅγκου. Κλείεται ἡ στρόφιγξ (β) καὶ ἀφίεται ἡ συσκευὴ ἐπὶ εἰκοσιτετράωρον πρὸς ἔλεγχον τῆς στεγανότητος αὐτῆς. Μετὰ τὴν βεβαίωσιν τούτου προβαίνομεν εἰς τὸ πείραμα καὶ κατ' ἀρχὰς φέρεται διὰ τῆς χοάνης (α) τὸ κολλοειδὲς διάλυμα εἰς τὴν φιάλην Α, μετρεῖται ὁ ὅγκος τοῦ ἀερίου καὶ τίθεται ἡ συσκευὴ εἰς ἀνάδευσιν διὰ τοῦ ἡλεκτρομαγγήτου. Κατόπιν μετρεῖται κατὰ χρονικὰ διαστήματα κατ' ἀρχὰς συχνότερος ἡ γενομένη ἐλάττωσις τοῦ ὅγκου τῶν ἀερίων, μέχρις οὗ ὁ ὅγκος ἀπομείνῃ σταθερός. Μετὰ τοῦτο κλείεται ἡ στρόφιγξ (ζ) καὶ διὰ τῆς ἀεραντλίας Β μεταφέρεται τὸ ἀέριον εἰς τὴν προχοΐδα Γ πρὸς περαιτέρω ἀνάλυσιν.

Ἐκ σειρᾶς πειραμάτων ἐλάβομεν τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα. Κατὰ ταῦτα ἐλαχιστόνομεν πάντοτε 15 κ. ἐκ. κολλοειδοῦς διαλύματος περιέχοντος 0,17 γρ. ροδίου καὶ 0,44 πρωταλβινικοῦ ὀξείος εἰς 25 κ. ἐκ. Ὅδατος, προσετίθεντο 5 κ. ἐκ. Ὅδατος καὶ οὕτω εἰχομεν διάλυμα περιεκτικότητος εἰς ρόδιον 0,5 %.

Ο ὅγκος τοῦ ἀερίου ἀνήγετο ἐκάστοτε εἰς 0° καὶ 760 χστμ. Ἀρχικὸς ὅγκος τοῦ ἀερίου κατὰ τὴν ἔναρξιν τοῦ πειράματος εἰς τὰς 10 π. μ. 75,31 κ. ἐ.

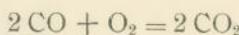
Χρόνος εἰς ὥρας	11 π. μ.	12 π. μ.	1 μ. μ.	2 μ. μ.	3 μ. μ.	4 μ. μ.	6 μ. μ.	9 π. μ.	10 π. μ.
"Ογκος εἰς κ. ἐκ.	72,27	69,4	66,33	64,15	62,54	60,1	55,39	48,82	42,98
"Ελάττωσις ὅγκου	3,04	5,91	8,98	11,16	12,77	15,21	19,92	31,49	32,33

Χρόνος εἰς ὥρας 12 π. μ. 1 μ. μ. 2 μ. μ. 3 μ. μ.

"Ογκος εἰς κ. ἐκ. 41,63 41,09 40,71 40,71

"Ελάττωσις ὅγκου 33,68 34,22 34,60 34,60

Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις ἐγίνετο ποσοτικῶς κατὰ τὴν ἔξισωσιν



ἐπρεπεν ὁ ὅγκος τῶν ἀερίων νὰ ἐλαττωθῇ κατὰ τὸ $\frac{1}{3}$, ἢτοι νὰ ἀπομείνουν 50,2 κ. ἐκ. Ἀπέμειναν ὅμως 40,71, ἀλλ' εἰς ταῦτα πρέπει νὰ προσθέσωμεν καὶ τὸ ἀπορροφηθὲν διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ τῶν 20 κ. ἐκ. τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος. Τὸ ποσὸν τοῦτο προσδιωρίσθη δι' ἴδιατέρου πειράματος, δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ 28 ὥρας διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ τὰς αὐτὰς τοῦ πειράματος συνθήκας ἐπὶ 20 κ. ἐκ. κολλοειδοῦς διαλύματος τῆς αὐτῆς οἵας καὶ εἰς τὸ πείραμα περιεκτικότητος. Τὸ ποσὸν τοῦτο εὑρέθη ἵσον μὲ 9,4 κ. ἐκ., ἐπομένως ἡ πραγματικὴ ἐλάττωσις τοῦ ὅγκου τοῦ μείγματος εἶναι $40,71 + 9,4 = 50,1$ κ. ἐκ., ἢτοι ποσοτική.

Πρὸς πληρέστερον ἔλεγχον τῶν πειραμάτων προέβημεν εἰς τὸν προσδιορισμὸν

τοῦ σχηματισθέντος διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος διὰ μεταφορᾶς τοῦ ἀπομείναντος ἀερίου ἐκ τῆς συσκευῆς εἰς τὴν προχοίδα Γ καὶ εἴτα εἰς σιφώνιον Hempel περιέχον ΚΟΗ 60 %. Ἀπερροφήθησαν 98, 5 %.

Ἐκ τῶν πειραμάτων τούτων προκύπτει, ὡς προέκυψεν καὶ κατὰ προηγουμένας ἡμῶν ἔργασίας διὰ τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ ὑδρογόνου καὶ τὰς καταλυτικὰς ἀναγωγάς, ὅτι τὸ ρόδιον ἐνεργεῖ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐντονώτερον τῶν ὄλλων μετάλλων τῆς ὄμιδος τοῦ λευκοχρύσου καὶ δὴ αὐτοῦ τούτου, τοῦ ἰσχυρότερον τῶν λοιπῶν δοκιμα-σθέντων κολλοειδῶν μετάλλων, τοῦ ἱριδίου καὶ τοῦ ὀσμίου. Ἐνεργεῖ ταχύτερον κατα-λυτικῶς τὴν δέξειδωσιν τοῦ μονοξειδίου. Οὕτω, ἐνῷ διὰ τὴν πλήρη ἀπορρόφησιν διὰ τοῦ λευκοχρύσου ἀπητήθησαν 74 ὥραι, διὰ τοῦ ροδίου συνετελέσθη αὕτη εἰς 28 ὥρας, ὑπῆρξε δὲ ἡ δέξειδωσις πλήρης ποσοτικῶς, ἐνῷ διὰ τοῦ λευκοχρύσου κατὰ τὸ ἥμισυ μόνον περίπου.

RÉSUMÉ

Après la préparation de plusieurs métaux du groupe du platine sous la forme colloïdale par le procédé Paal, Paal et ses collaborateurs ont étudié également l'absorption de l'oxyde de carbon et son oxydation par ces métaux, notamment le platine; l'iridium et l'osmium¹. Les meilleurs résultats furent obtenus par le platine col.

D'un mélange de 48 c.c. d'oxyde et 24 d'oxygène, 3,8 c.c. furent oxydés dans l'espace de 74 heures.

Nous exposons dans la présente communication nos essais relatifs à l'oxydation de ce même oxyde en présence du Rhodium col.; lequel nous avons obtenu nous même sous la forme colloïdale².

Nous avons tâché dans cette recherche, d'obtenir des résultats exacts, autant que possible, par une meilleure disposition de l'appareil d'absorption dont la modification la plus importante fut un mélange plus complet, obtenu au moyen d'un petit bâton en fer mou introduit dans le ballon d'absorption mis constamment en mouvement par un électroaimant placé sous l'appareil.

Il résulte de cette recherche que le Rhodium en forme colloïdale est un absorbant de l'oxyde de carbon considérablement plus actif que les autres métaux du groupe de platine.

Nous nous y attendions, étant donné que nos précédentes recherches sur le Rhodium col. ont démontré que ce colloïde possède des capacités absorbantes et reductrices de l'hydrogène, les plus considérables du groupe³.

Ainsi, tandis que par le platine col. 74 heures furent nécessaires pour

¹ Berichte (37) 126 (1904), (37) 137 (1904) (40) 1392 (1907).

² C. R. (170) 1058 (1920).

³ Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, (13) 278 (1938).

la saturation et l'oxydation de l'oxyde de carbon, le Rhodium fut saturé dans 28 heures déjà et l'oxydation fut quantitative. L'oxydation par le platine ne put arriver qu'à 50 %.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.— Χρησιμοποίησις τοῦ δίς έννυδρου χλωριοκασσιτερώδεος καλίου πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ μολυβδαινίου,^{*} ὑπὸ *Tρ. Καραντάση καὶ Λικ. Στάθη*.¹ Ανεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Ζέγγελη.

Τὸ δίς έννυδρον χλωριοκασσιτερώδεος καλίου $[SnCl^4(H_2O)^2K^2]$ παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Rammelsberg καὶ ἐμελετήθη ὑπὸ τοῦ Marignac καὶ G. M. Richardson¹.

Τὸ ἄλας τοῦτο προετάθη τὸ πρῶτον ὑφ' ἐνὸς ἐξ ἡμῶν, πρὸς προσδιορισμὸν τῆς δυνάμεως τῶν διαλυμάτων τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ τοῦ λαδίου².

Βραδύτερον ἐχρησιμοποιήθη τοῦτο ἐπιτυχῶς πρὸς δγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ χρωμίου καὶ τῶν χρωμικῶν ἀλάτων τοῦ δικλωριούχου ὑδραργύρου τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ σιδήρου³.

Νομίζομεν ὅτι δυνάμεθα νὰ προτείνωμεν νέαν μέθοδον πρὸς δγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ μολυβδαινίου, βασιζόμενην ἐπὶ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ δίς έννυδρου χλωριοκασσιτερώδεος καλίου $[SnCl^4(H_2O)^2K^2]$, τοῦ ὁποίου τὴν παρασκευὴν καὶ τὰς ἴδιότητας εἴχομεν λεπτομερῶς μελετήσει.

Α. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

'Ἐκ τῶν ἐν χρήσει δγκομετρικῶν μεθόδων πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου ἀναφέρομεν τὴν ὑπὸ τοῦ Harthmann⁴ προταθεῖσαν μέθοδον στηριζόμενην ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς ἐνώσεων βαναδίου διὰ διοξειδίου τοῦ θείου (SO_2) καὶ θειώδους νατρίου (Na^2SO_3). Ή μέθοδος εἶναι ἐπακριβής ἀλλὰ μειονεκτεῖ ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ἔκτελέσεως.

'Αναφέρομεν ἐπίσης ἑτέραν δγκομετρικὴν μέθοδον⁵ βασιζόμενην ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ βαναδίου διὰ διοξειδίου τοῦ θείου (SO_2) καὶ θειώδους νατρίου (Na^2SO_3).

* TR. KARANTASSIS ET CAT. STATHI.—*Emploi du stannodiaquotétrachlorure de Potassium dans le dosage volumétrique du Vanadium et du Molybdène.*

¹ G. M. RICHARDSON, *Amer. Chem. Jour.* 14, 1892, p. 91.

² T. KARANTASSIS ET L. CAPATOS, *Comptes Rendus*, v. 194 p. 1938, 1932.

³ IRRERA L. *Annali di Chimica applicata* vol. 23, Fasc. 7, p. 346, 1933.—RAGNO MICHELE, *Annali di Chimica applicata*, vol. 24, Fasc. 5, 1934.—VOYATZAKIS, EM. *Bul. Soc. Chim. France*, 5^e Serie, t. 1, p. 1356, 1934.—ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΙΣ, EM. *Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Αθηνῶν*, 9, σ. 108, 1934.

⁴ HARTHMANN, *Ztschr. Analyt. Chemie* 66, S. 16, 1925.

⁵ BUL. SOC. CHIM. 1908, III, p. 626.