

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ἐνώσεις ἀλογονεύχων τοῦ μελύβδου μετὰ ἀλάτων ὀργανικῶν. Ὑπὸ *A. X. Βουρνάζου*.— Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν **11**, Δεκέμβριος 1936.

Αἱ ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ διοθενοῦς μολύβδου σχηματίζουν γενικῶς συμπλόκους ἐνώσεις μετ' ἀνοργάνων ἀλάτων. Ὁ συγγραφεὺς ἐμελέτησε τὰς ἀντιστοιχοὺς ἐνώσεις μετὰ διαφόρων ὀργανικῶν ἀλάτων, ἔλαβε δὲ προϊόντα μετὰ τετρασθενοῦς εἰς πλείστας περιπτώσεις τοῦ ἀτόμου τοῦ μολύβδου: $\frac{X}{X} > Pb < \frac{Oa}{Oa}$ ($Oa = \text{ὀργανικὰ μόρια}$).

Ὁ δεσμὸς εἶνε ἀσταθέστερος μὲν προκειμένου περὶ ἀλκαλικῶν ἀλάτων τῶν μονοκαρβονικῶν ὀξέων, ἰσχυρὸς δὲ προκειμένου περὶ ἀλάτων τῶν ὀξέων τούτων μετ' ἀζωτούχων βάσεων. Ἡ ἀστάθεια ἐν τῇ πρώτῃ περιπτώσει ἔγκειται κυρίως εἰς τὴν ὑδρολυτικὴν διάσπασιν, εἰς ἣν εὐκόλως ὑπόκεινται αἱ ἐνώσεις τῆς τοιαύτης κατηγορίας. Αἱ δευτέραι ἐνώσεις ὄχι μόνον δὲν ὑδρολύονται, ἀλλὰ δύνανται νὰ ληφθῶσιν ἀμέσως ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων, ἐφ' ὅσον φυσικὰ ταῦτα εἶναι διαλυτὰ ἐν ὕδατι.

Τὸ ὑγρὸν, ἐν ᾧ ἐπιτελεῖται ἡ ἀντίδρασις, ἔχει σημαντικὴν ἐπίδρασιν τόσον ὡς πρὸς τὸ δυνατόν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων, ὅσον καὶ πρὸς τὴν μορφήν τῆς μοριακῆς δομῆς. Τὸ ὑγρὸν αὐτὸ ἐπενεργεῖ πράγματι οὐ μόνον διαλυτικῶς, ἀλλὰ συχνάκις καὶ καταλυτικῶς.

Εἰς τὰς πλείστας περιπτώσεις ὡς τοιοῦτον ὑγρὸν ἐχρησιμοποιήθη ἀνυδρὸς μεθυλικὴ ἀλκοόλη. Εἰς ἐτέρας περιπτώσεις ἐχρησιμοποιήθη μίγμα μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ἀκετόνης καὶ εἰς ἄλλας τὸ ὕδωρ.

Αἱ σχηματιζόμεναι ἐνώσεις λαμβάνονται ἀμέσως δι' ἀντιδράσεως προσθήκης. Εἰς περιπτώσεις ὁμοίως, καθ' ἃς ἡ διὰ προσθήκης ἀντίδρασις εἶνε δυσχερὴς ἢ ἀδύνατος, ὁ συγγραφεὺς παρεσκεύασε ταύτας ἐμμέσως, δι' ἐκτοπίσεως προσδέτων μορίων ἐξ ἐνὸς συμπλόκου δι' ἐτέρων μορίων, δι' ὧν παράγεται εὐσταθέστερον σύστημα. Οὕτω π.χ. ἐπετέλεσε τὴν ἀντίδρασιν $PbJ_2 \cdot 2CH_3 \cdot COONa + 2C_2H_5 \cdot N \cdot CH_3 \cdot COOH = PbJ_2 \cdot 2C_2H_5 \cdot N \cdot CH_3 \cdot COOH + 2CH_3 \cdot COONa$

Τὰ πρὸς τὸν ἀλογονοῦχον μολύβδον ἐνούμενα ὀργανικὰ μόρια εἶναι, ὡς ἐλέχθη, εἴτε ἀλκαλικά ἄλατα τῶν λιπαρῶν ὀξέων, εἴτε ἄλατα ἀμινοβάσεων ἢ πυριδινικῶν ἢ κινολινικῶν ἢ καὶ ἀλκαλοειδῶν μετ' ὀργανικῶν ὀξέων τῆς λιπαρᾶς ἢ τῆς ἀρωματικῆς σειρᾶς. Ὁ ἀριθμὸς δὲ τῶν ἐνουμένων μορίων τῶν ἀλάτων τούτων πρὸς ἓν μόριον ἄλατος τοῦ μολύβδου εἶναι 1, 2, 4 καὶ 8.

Εἰς τινὰς τῶν τοιούτων ἐνώσεων ὁ ἀριθμὸς τῶν προσδέτων ὑπερβαίνει αἰσθητῶς τὸν κανονικόν· τότε, ἀναλόγως πρὸς τὰς πολυδρικὰς ἐνώσεις, ὑποθέτει ὁ συγγραφεὺς κατὰταξιν τινῶν μὲν τῶν ἀλατούχων μορίων ἐντὸς τοῦ συμπλόκου, τῶν ὑπολοίπων δὲ ἐκτὸς αὐτοῦ, ἥτοι ἐν τῇ δευτέρᾳ σφαίρᾳ τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου τοῦ μολύβδου.

Περὶ συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς διὰ τῆς καταλυτικῆς ἐπιδράσεως ρηνίου μεταλλικοῦ. Ὑπὸ *K. Δ. Ζέγγελη* καὶ *E. K. Στάθη*.— Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν **11**, Δεκέμβριος 1936.

Δι' ἐρευνῶν τῶν τελευταίων ἐτῶν ἀπεδείχθη ὅτι τὸ ρήνιον δρᾷ ὡς ἀσθενὴς καταλύτης εἰς ὑδρογόνωσεις· οὕτως ἐχρησιμοποιήθη πρὸς ὑδρογόνωσιν τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος καὶ κυκλικῶν ὑδρογονανθράκων, ἀφ' οὗ ἔτη τινὰ πρότερον ἐφηρμόσθη εἴτε ἐν καθαρᾷ καταστάσει, εἴτε μετὰ χαλκοῦ πρὸς ἀναγωγὴν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος πρὸς μεθάνιον, ὡς καὶ πρὸς ὑδρογόνωσιν τοῦ αἰθυλενίου πρὸς αἰθάνιον.

Παρὰ τὴν ἀσθενῆ ὁμοίως καταλυτικὴν δρᾶσιν τοῦ ρηνίου οἱ συγγραφεῖς ἐπεζήτησαν τὴν ἐπίτευξιν ὑδρογόνωσεως αὐτοῦ τοῦ ἀζώτου πρὸς ἀμμωνίαν, δι' ἣν θὰ ἀπητεῖτο ἔντονος καταλυτικῆς δρᾶσις.

Τὴν ἐπίτευξιν τῆς τοιαύτης συνθέσεως μεταξὺ ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου, στοιχείων, τῶν ὁποίων ἡ χημικὴ συγγένεια εἰς μὲν πολὺ ὑψηλὴν θερμοκρασίαν εἶναι λίαν ἀσθενὴς, εἰς χαμηλὰς δὲ μηδαμινὴ ἢ καὶ ἀνύπαρκτος, εἶχεν ἐπιτύχη ὁ εἰς τῶν συγγραφέων (*K. Ζέγγελης*) πρὸ ἐτῶν διὰ καταλυτικῆς ἐπιδράσεως μεταλλῶν λιαν ἀπορροφητικῶν εἰς ὑδρογόνον, ὡς τοῦ λευκοχρῶσου, τοῦ παλλαδίου καὶ τοῦ ροδίου, καὶ δι' εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, ἀκόμη καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν ρήνιον παρεσκευάσθη εἰς λεπτὴν μεταλλικὴν κατάστασιν διὰ διαλύσεως ρηνίου εἰς νιτρικὸν ὀξὺ 10 %, ἐξουδετερώσεως δι' ἀμμωνίας, διαλύσεως τῶν ληφθέντων κρυστάλλων ὑπερρηνικοῦ ἀμμωνίου εἰς ὕδωρ, προσθήκης καθαρᾶς κισήρεως, ἐξατμίσεως καὶ ἀναγωγῆς ἐντὸς δυστήκτου σωλήνος δι' ὑδρογόνου εἰς 530° ἐπὶ πέντε ὥρας.

Εἰς τὰ γενόμενα πειράματα ἐχρησιμοποιήθη εἴτε καθαρὸν ρήνιον, εἴτε καὶ μετὰ σιδήρου, ληφθέντος καὶ τούτου δι' ἀναγωγῆς ὀξυαλικοῦ σιδήρου ἐπὶ κισήρεως εἰς 350° δι' ὑδρογόνου.

Τὸ ἀζωτον ἐλήφθη ἐξ ὀβίδος ἀζώτου τοῦ ἐμπορίου, ἀφ' οὗ ἀπηλλάγη τελείως τοῦ περιεχομένου ὀλίγου ὀξυγόνου διὰ πλύσεως δι' ὑδροθειώδους νατρίου καὶ διοχετεύσεως ὑπεράνω διαπυρωθέντος χαλκοῦ.

Τὸ ὑδρογόνον τέλος παρεσκευάσθη ἐκ χημικῶς καθαρῶ ψευδαργύρου καὶ θεικοῦ ὀξέος, ἐπλύθη δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ ἐξηράνθη διὰ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος.

Τὴν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας οἱ συγγραφεῖς ἐπετέλεσαν εἰς θερμοκρασίαν 85°, ἀπέδειξαν δὲ ὅτι αὕτη ἐπιτυγχάνεται εἰς πολὺ μικρὸν μὲν βαθμόν, ἐφ' ὅσον τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ ἀζωτον λαμβάνονται εἰς τὴν συνήθη μορφήν, εἰς σημαντικὴν ὁμοίως σχετικῶς ποσότητα ὅταν τὸ ἀζωτον ληφθῇ ἐν τῷ γεννᾶσθαι.

Ἡ προσθήκη σιδήρου εἰς τὸ ρήνιον αὐξάνει τὴν ἀπόδοσιν κατὰ τι.