

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή :

Κ. Γ. Μακρής, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Π. Δ. Μόσχος, Γ. Σ. Σταθουλόπουλος, Θ. Ι. Στεφανόπουλος, Δ. Α. Καραθανάσης, Θ. Λ. Μαυρειδόπουλος

ΠΕΡΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΡΗΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΥΤΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ*

ὑπό Κ. ΖΕΓΓΕΛΗ, Ἀκαδημαϊκοῦ καὶ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ ΣΤΑΘΗ, χημικοῦ.

Εἰσήχθη τῆ 6η Νομβρίου 1939.

Εἰς ἀνακοίνωσιν τοῦ ἐτέρου ἐξ ἡμῶν πρὸ διετίας¹⁾, ἐδείξαμεν ὅτι τὸ νέον μέταλλον ρήνιον ἐν λεπτῷ διαμερισμῷ κατέχει καταλυτικὰς ἰδιότητας. Ἀ. χ. τῆ μεσολαβήσει αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται ἡ ἔνωσις ὑδρογόνου καὶ ἀζώτου καὶ ἡ ἐξ αὐτῶν σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας κ.λ.

Τοῦτο μᾶς ὤθησε κατὰ τὸ προηγούμενον ἔτος νὰ ἐπιχειρήσωμεν καὶ λάβωμεν τοῦτο ὑπὸ μορφὴν κολλοειδῆ μετὰ τὴν εὐλογον ἐλπίδα, ὅτι ὑπὸ τὴν μορφὴν αὐτὴν αἱ καταλυτικαὶ αὐτοῦ ἰδιότητες θὰ εἶναι ἐντονώτεραι καὶ ἴσως θὰ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῇ τοῦτο δι' ὑδρογονώσεις ἐπιτυχῶς καὶ ἐν τῇ πράξει.

Μετὰ πολλὰς προσπάθειαις ἐπετύχομεν τοῦτο, χρησιμοποιήσαντες μέθοδον διὰ τῆς ὁποίας ὁ ἔτερος ἐξ ἡμῶν τῷ 1920²⁾ εἶχε κατορθώσει νὰ λάβῃ τὸ πρῶτον τὸ μέταλλον ρόδιον ὑπὸ κολλοειδῆ μορφὴν. Τὴν σχετικὴν ἔρευναν ἀνεκοινώσαμεν κατὰ τὸ παρελθόν ἔτος εἰς τὴν Ἀκαδημίαν³⁾ καὶ βραδύτερον εἰς τὸ δέκατον συνέδριον τῆς Χημείας ἐν Ρώμῃ⁴⁾.

Ἡ παρούσα ἀνακοίνωσις ἀποτελεῖ συνέχειαν τῆς εἰρημένης καὶ, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἐπετύχομεν καὶ νέον τρόπον παρασκευῆς τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδημορφῆν μετὰ ἐντονώτερας καταλυτικῆς ἰδιότητας.

Κατὰ τὴν προηγούμενην ἀνακοίνωσιν ἐλάβομεν τὸ ρήνιον εἰς κολλοειδῆ μορφὴν διὰ διαλύσεως ἐνός γραμμαρίου ὑπερρηνικοῦ καλίου εἰς 10 ccm δις ἀποσταχθέντος ὕδατος, προσθήκης πρωταλβινικοῦ νατρίου, παρασκευασθέντος κατὰ Raal καὶ θερμάνσεως κατ' ἀρχὰς εἰς 40° - 50°. Μετὰ ὕψωσιν βαθμιαίαν εἰς 60° προσθέσαμεν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου 3% καὶ φορμόλης (40%) μέχρι τελείας ἀναγωγῆς, ὑπεβάλομεν ἐπὶ μακρὰς ὥρας τὸ ὅλον εἰς διαπίδυσιν καὶ συνεπυκνώσαμεν εἰς 40°.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐλάβομεν καθαρὸν

διάλυμα κολλοειδοῦς ρηνίου, λίαν σταθερὸν, ὅπερ ἐδείκνυεν εἰς τὸ ὑπερμεγεθυντικὸν μικροσκόπιον τὴν κίνησιν τοῦ Braun καὶ ἀρνητικὴν ἠλεκτρικὴν καταφόρησιν.

Ἡ καταλυτικὴ ἱκανότης τοῦτου ἐδοκιμάσθη 1) ἐπὶ τῆς ἐπιταχύνσεως δι' αὐτοῦ τῆς ἀποσυνθέσεως διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, 2) ἐπὶ τῆς ὑδρογονώσεως τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος καὶ μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς ἠλεκτρικὸν ὀξύ καὶ 3) ἐπὶ τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς.

Ἡ ἀπορρόφησις ὑδρογόνου ὑπὸ τοῦ οὗτω παρασκευασθέντος ρηνίου ἀνῆλθεν εἰς τὸ 400πλάσιον περιῖπου τοῦ ὄγκου τοῦ περιεχομένου στερεοῦ ρηνίου.

Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν μετεχειρίσθημεν διὰ τὴν λήψιν τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφῆν ὑπῆρξεν ἀνάλογος, ὡς εἶπομεν, πρὸς τὴν μέθοδον τὴν ὁποίαν μετεχειρίσθημεν ἄλλοτε διὰ νὰ λάβωμεν, ἡμεῖς τὸ πρῶτον, τὸ ρόδιον ὑπὸ κολλοειδῆ μορφῆν, καὶ ἥτις ἀποτελεῖ τροποποίησιν, ἰδίως ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς φορμόλης ὡς ἀναγωγικοῦ μέσου, τῆς κλασσικῆς μεθόδου τοῦ Raal, ὅστις ἐφήρμοσε τὸ πρωταλβινικὸν μέσον καὶ ἐπέτυχεν οὕτω νὰ λάβῃ τὰ πλεῖστα τῶν μετὰ τὴν ὀξείαν ὀξείαν τοῦ λευκοχρῶσου, τὸν λευκόχρυσον, τὸ παλλάδιον, τὸ ἰρίδιον, τὸ ὄσμιον κ.λ. ὡς κολλοειδῆ. Τοῦτο κυρίως ὀφείλεται εἰς τὸ εὐανάγωγον καὶ δυσοξειδωτὸν συνεπῶς τῶν εὐγενῶν αὐτῶν μετάλλων. Τὸ ρήνιον ὅμως δὲν ἀνήκει εἰς τὰ εὐγενῆ μέταλλα καὶ διὰ τοῦτο πιθανῶς, καίτοι ἀπὸ τῆς ἀνακαλύψεώς του κατὰ τὸ 1925 πυρετωδῶς καὶ ἐξαντλητικῶς εἰργάσθησαν πλεῖστοι χημικοὶ πρὸς παρασκευὴν καὶ ἐξακρίβωσιν τῶν διαφόρων πολυαρίθμων ἐνώσεων αὐτοῦ, μέχρι τοῦ προηγούμενου ἔτους, οὐδεμία προσπάθεια ἀναφέρεται γενομένη ὅπως ἐπιτευχθῇ ἡ λήψις αὐτοῦ ὑπὸ κολλοειδῆ μορφῆν καὶ ἔρευναν τῶν ἰδιοτήτων ταύτης.

Τοῦτο βεβαίως συνέβη διότι τὸ ρήνιον δὲν εἶναι εὐγενὲς μέταλλον καὶ συνεπῶς ἡ ἐν ὑγρῷ μέσῳ λήψις αὐτοῦ εἰς καθαρὰν μεταλλικὴν κατάσταση ἦτο ὀλιγώτερον πιθανή.

* Ἀνεκοινώθη εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν.

¹⁾ Oesterr. Zeitung 4 (1937).

²⁾ Com. Rend. de l'Acad. des Sciences 170, 1058 (1920).

³⁾ Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθην 13, 448 (1938).

⁴⁾ X Congresso internazionale di chimica, Roma

Ἄν οὐχ ἦττον τὸ ρήνιον δὲν δύναται νὰ υπαχθῆ εἰς τὰ εὐγενῆ μέταλλα, δύναται ὅμως νὰ θεωρηθῆ ὡς ἡμιευγενές¹⁾. Οὕτως, ὅταν δὲν εὐρίσκεται εἰς λεπτὴν κατάστασιν, διατηρεῖ τὴν λάμψιν του ἐπὶ μῆνας ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ ἀέρος. Ἀντέχει καὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, εἰς τὴν ἐπίδρασιν ὀξειδωτικῶν ἀερίων καὶ τοῦ ἀέρος καὶ δὲν προσβάλλεται ὑπὸ ὕδατος ἐστερημένου ἀέρος. Τὰ γεγονότα ταῦτα μᾶς παρεκίνησαν. ν^ο ἀναζητήσωμεν τὴν δυνατὴν παρασκευὴν αὐτοῦ ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν καὶ αἱ πειραματικά μας προσπάθειαι μᾶς ἐδικαίωσαν.

Ὅσον ἀφορᾷ τὰς καταλυτικὰς ἰδιότητας τῶν τοιούτων εὐγενῶν κολλοειδῶν μετάλλων, τὰ ὁποῖα ἔλαβεν ὁ Paal, αἱ ἐπ' αὐτῶν ἀντιδράσεις πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς ὑδρογονώσεως αὐτῶν εἶναι δυνατὰ μόνον εἰς ἀλκαλικὸν μέσον. Ὁ Skita οὐχ ἦττον βραδύτερον, χρησιμοποιῶν ὡς προστατευτικὸν μέσον τὸ ἀραβικὸν κόμμι, κατάρθωσε νὰ λάβῃ τὰ αὐτὰ μέταλλα εἰς μορφήν κολλοειδῆ δυναμένην νὰ ἀντέχῃ καὶ ἐν ὀξίνῳ διαλύματι, ἐπέτυχε δὲ οὕτως ἐν πολλοῖς ἐντονωτέρας ὑδρογονώσεως.

Διὰ τοῦτο μετὰ τὴν πρώτην ἡμῶν ἐπιτυχίαν τῆς λήψεως τοῦ ρηνίου ὡς κολλοειδοῦς, ἐζητήσαμεν νὰ λάβωμεν αὐτὸ εἰ δυνατόν ἐφαρμόζοντες τὴν μέθοδον τοῦ Skita, ἵνα ἐπιτύχωμεν κολλοειδῆ ἀντέχον εἰς ἐλαφρῶς ὀξινὸν διάλυμα καὶ πιθανῶς κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐντονωτέρας ὑδρογονώσεως.

Ὁ Skita μεταχειρίζεται ὡς προστατευτικὸν μὲν μέσον τὸ ἀραβικὸν κόμμι, ὡς ἀναγωγικὸν δὲ διάλυμα ὕδραζίνης. Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν ταύτης ἐπὶ διαλύματος ἐξαχλωριούχου καλιορηνίου, παρατηρήσαμεν, ὅτι καὶ μετὰ μόνην τὴν προσθήκην κόμμιος τὸ ρήνιον λαμβάνεται ἐν μέρει ὡς κολλοειδῆς. Τοῦτέστι τὸ κόμμι ἐνεργεῖ συγχρόνως καὶ ὡς προστατευτικὸν καὶ ὡς ἀναγωγικὸν μέσον. Τοῦτο ποβατηρεῖται εἰς μερικὰ εὐγενῆ μέταλλα, λ. χ. τὸν χρυσόν, ὅπου ἡ τανίνη ἐνεργεῖ καὶ ὡς προστατευτικὸν καὶ ὡς ἀναγωγικὸν μέσον. Προσεθέσαμεν κατόπιν διάλυμα ὕδραζίνης κατὰ Skita, ὅπως ἐπιτύχωμεν πλήρη ἀναγωγὴν. Κατ' ἀρχὰς ἐλάβομεν σκοτεινὸν κολλοειδῆ διάλυμα, ὅπερ ὅμως κατὰ τὴν διαπίδυσιν βαθμηδὸν καθίστατο ἀνοικτότερον· τὸ κολλοειδῆ λαμβάνει τὴν μορφήν αἰωρήματος καὶ διὰ θερμάνσεως καθίσταται τὸ διάλυμα ἄχρουν. Ἐδοκιμάσαμεν τότε τόσον ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι ὅσον καὶ ἐν ὀξίνῳ, διὰ περαιτέρω προσθήκης ὕδραζίνης, νὰ λάβωμεν σταθερὸν κολλοειδῆς, ἀλλ' ἡ προσπάθεια ἡμῶν δὲν ἐστέφθη ὑπὸ ἐπιτυχίας.

Τότε ἀντὶ ὕδραζίνης ἐχρησιμοποίησαμεν τὸ αὐτὸ ἀναγωγικὸν μέσον, ὅπερ εἶχομεν χρησιμοποιήσει ἐπιτυχῶς διὰ τὴν λήψιν τοῦ ροδίου ὡς κολλοειδοῦς, κατὰ τὴν ὑφ' ἡμῶν γενομένην

τροποποίησιν τῆς μεθόδου τοῦ Paal, ἧτοι χρησιμοποίησεως φορμόλης ἀντὶ ὕδραζίνης. Οὐχ ἦττον μετὰ μόνην τὴν φορμόλην εἰς τὴν προκειμένην περιπτώσιν δὲν ἐπετεύχθη ἡ ἀναγωγὴ. Αὕτη κατωρθώθη μόνον διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως ἀμφοτέρων.

Πρὸς λήψιν τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν διὰ χρησιμοποιήσεως ἀραβικοῦ κόμμιος ὡς προστατευτικὸ ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς :

Διαλύομεν ἐν γραμμάριον ἐξαχλωριούχου καλιορηνίου (K_2ReCl_6) εἰς 10 ccml δις ἀποσταχθέντος ὕδατος, ἀναμιγνύομεν καλῶς μετὰ 100 ccml διαλύματος ἀραβικοῦ κόμμιος, προσθέτομεν 60 ccml διαλύματος ὕδραζίνης 1% καὶ θερμαίνομεν ἐπὶ ἀτμολούτρου εἰς 45°-50°. Μετὰ τοῦτο προσθέτομεν 3 ccml φορμόλης (35%) καὶ θερμαίνομεν περαιτέρω ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. Τὸ χρῶμα τότε τοῦ κολλοειδοῦς ἐπανέρχεται εἰς τὸ ἀρχικὸν μελανόν. Μετὰ πλήρη ἔκπλυσιν τοῦ διαλύματος ἐπὶ διαπιδυτήρος συμπυκνοῦμεν αὐτὸ θερμαίνοντες εἰς 45°-50° μέχρι 100 ccml.

Τὸ οὕτω ληφθὲν κολλοειδῆς διατηρεῖται ἐπὶ μῆνας σταθερὸν, δεικνύει δὲ εἰς τὸ ὑπερμεγεθυντικὸν μικροσκόπιον τὴν χαρακτηριστικὴν κίνησιν τοῦ Braun καὶ ἀρνητικὴν καταφόρησιν.

Ἰδιότητες τοῦ κολλοειδοῦς ρηνίου.

1. Καταλυτικὴ ἀποσύνθεσις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου. Πρὸς τοῦτο ἐλήφθησαν α) διάλυμα 1 gr ὑπεροξειδίου εἰς 22 λίτρα ὕδατος, β) διάλυμα N/100 καυστικοῦ νάτρου, γ) διάλυμα N/100 ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ δ) διαφύρου πυκνότητος διαλύματα κολλοειδοῦς ρηνίου. Καθ' ἐκάστην μέτρησιν ἐλαμβάνοντο ἀνὰ 10 ccml ὑπεροξειδίου καυστικοῦ νάτρου καὶ κολλοειδοῦς διαλύματος καὶ ἐκ τοῦ μίγματος τούτου 5 ccml ἐκάστοτε, εἰς τὰ ὁποῖα προσετίθεντο 3 ccml θεικοῦ ὀξέος 30%, καὶ ὠγκομετροῦντο διὰ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου

Ἀποτελέσματα. 1ον πείραμα. Θ^{ια} 23°, 5 περιεκτικότης εἰς Re 0,0206 gr

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 5' 15' 45' 60'

Ἐναλυθέντα ccml ὑπερμαγγανικοῦ: 14.8 14 12.6 9.2 8.4

2ον πείραμα. Θ^{ια} 23°, Re=0,0532 gr

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 5' 15' 45' 60'

ccml ὑπερμαγγανικοῦ: 14 13 11.2 7.6 6.4

3ον πείραμα. Θ^{ια} 23°, Re=0,2066 gr

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 33' 60' 120' 340'

ccml ὑπερμαγγανικοῦ: 15.6 11.4 9.2 4.1 0.8

4ον πείραμα. Θ^{ια} 23°, Re=0,2060 gr

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 30' 60' 120' 320'

ccml ὑπερμαγγανικοῦ: 15.6 11.5 9.2 4. 0.8

Ἐξετελέσθη καὶ πείραμα ὁμοίον ἄνευ προσθήκης τοῦ καταλύτου: παρατηρήθη ἐπιτάχυνσις ὅλως ἀμελητέα.

¹⁾ Ida und Walter Noddack, Das Rhenium 1933, σ. 33.

2. **Απορρόφσεις υδρογόνου.** Το κολλοειδές διάλυμα συνεδέετο προς συσκευήν φέρουσαν χλωριστικόν χωνίον και ήνωμένην αφ' ενός με άεριοφυλάκιον πλήρες υδρογόνου και αφ' άλλου με προχοίδα Winkler. Μετά την έκδίωξιν του άερος έμετρείτο εκάστοτε ο άπορροφηθείς όγκος υδρογόνου επί της προχοίδος. Έλήφθησαν 10 ccml περιέχοντα 0,0206 gr ρηνίου. Το περιέχον το διάλυμα δοχείον άνεταράσσετο συνεχώς δι' ήλεκτρικού κινητήρος. Η άπαρρόφσεις διήρκεσεν 24 ώρας. Ο άπορροφηθείς όγκος υδρογόνου άνηγμένος εις 0° και 700 mm ήτο 0,98 ccml. Αφαιρουμένων εκ τούτων των ποσών υδρογόνου των άπαιτουμένων δια την ένωσιν μετά του εις τα 10 ccml ύδατος περιεχομένου όξυγόνου, ως και του διαλελυμένου εις το αυτό διάλυμα υδρογόνου, ήτοι περίπου 2,5% τούτέστιν 0,27 ccml, άπομένει όγκος άπορροφηθέντος υδρογόνου 0,71 ccml άντιστοιχών εις το 700πλάσιον ως έγγιστα του χρησιμοποιηθέντος μεταλλικού ρηνίου.

3. **Σύνθεσις της άμμωνίας.** Το προς τουτο χρησιμοποιηθέν υδρογόνον έλήφθη εκ χημικώς καθαρού ψευδαργύρου και θεικού όξέος και έπιμελώς έπλύνετο δια διαλυμάτων ύπερμαγγανικού καλίου και καυστικού κάλεος. Το άζωτον έλήφθη έξ όβίδος άζώτου, έπλύνετο έπίσης δι' υδροθεικού νατρίου (Na₂S₂O₄) και διεβίβαζετο ειτα δια χαλκού εις θερμοκρασίαν 300°-350°. Μίγμα άμφοτέρων κατ' άνάλογον 3:1 όγκων διεφυλάσσειο έντός άεριοφυλακίου, έξ ου εκάστοτε έλαμβάνετο προς πειραματισμόν, μετά πρόσθετον πλύσιν δια υδροθεικού νατρίου, και κατόπιν διεβίβαζετο δια σωλήνος περιέχοντος 10 ccml κολλοειδούς ρηνίου περιεκτικότητος εις ρήνιον 0,0165 gr. Το δοχείον ήτο έμβαπτισμένον εις θερμόν ύδωρ 85°. Διωχετεύθησαν τρία λίτρα του άερίου μίγματος έν δλω έντός διαστήματος δύο ώρων. Μετά το πέρας του πειράματος προσδιωρίζετο ή ποσότης της παραχθείσης άμμωνίας κατόπιν προσθήκης καυστικού νάτρου δι' άποστάξεως και λήψεως αυτής έντός θεικού όξέος N/100.

Κατά το πρώτον πείραμα ή παραχθείσα άμμωνία έξουδετέρωσε 0,8 ccml N/100 θεικού όξέος, κατά το δεύτερον 6,9 ccml. Εις τρίτον άνάλογον πείραμα έλήφθησαν 0,0253 gr ρηνίου. Παρήχθησαν 7 2 ccml N/100. Ομοιον πείραμα με προσθήκην έντός του καταλύτου 4 ccml θεικού όξέος N/2 έδωκε 10,6 ccml.

Τέλος έδοκιμάσθη και ή παραγωγή άμμωνίας δι' άζώτου έν τω γεννάσθαι, παραγομένου εκ διαλύματος 2,64 gr χλωριούχου άμμωνίου μετά 3,44 gr νιτρώδους νατρίου έντός 20 ccml ύδατος θερμοινομένου εις 85°, και προσθήκη κολλοειδούς ρηνίου, περιέχοντος 0,0233 gr μεταλλικού ρηνίου. οτε ή παραγωγή άνήλθεν εις 232,6 ccml N/100.

Τυφλόν πείραμα άνευ καταλύτου υπό τας

αυτάς συνθήκας έδωκε 45,3 ccml N/100 διαλύματος άμμωνίας.

4. **Μηλεινικόν όξύ.** - Διάλυμα 0,3 gr εις 10 ccml ύδατος έξουδετερώθη δι' άνθρακικού νατρίου, προσετέθησαν 10 ccml διαλύματος περιέχοντα 0,206 gr ρηνίου και διωχετεύθη υδρογόνον εις θερμοκρασίαν 28° και πίεσιν 758,5 mm. Η άπορρόφσεις συνετελέσθη εις 210'. Απερροφήθησαν 61,6 ccml, ήτοι 56 εις 0° και 760 mm. Θεωρητικώς άπητούντο 57,3 ccml προς προσθήκην δύο άτόμων υδρογόνου εις το μόριον του μηλεινικού όξέος.

Ταχύτης άντιδράσεως.

Χρόνος εις πρώτα λεπτά: 0' 15' 30' 60' 90' 120'
150' 180' 210' 240'.
Απορροφηθέντα ccml H: 0 15 25 40 45 50.5 55
57.5 61.6 61.6.

Προς άπομόνωσιν του σχηματισθέντος ήλεκτρικού όξέος καθιζάνεται το κολλοειδές ρήνιον δια πυκνού υδροχλωρικού όξέος, εκπλύνεται δι' ύδατος επί του ήθμοι, έξατιμίζεται ήρέμα επί άτμολούτρου το διήθημα, παραλαμβάνεται το σχηματισθέν ήλεκτρικόν όξύ δι' αιθέρος και θερμαίνεται μέχρι ξηρού.

Το άπομείναν κρυσταλλικόν σώμα έδεικνυε το σημειον ζέσεως του ήλεκτρικού όξέος 182° (άντι του θεωρητικού 182°.8).

5. **Κιναμμομικόν όξύ.** Διάλυμα 0,3 gr κιναμμομικού όξέος εις όλίγον ύδωρ έξουδετερώθη δι' άνθρακικού νατρίου και άνεμίχθη με 10 ccml κολλοειδούς διαλύματος ρηνίου περιέχοντα 0,0206 gr Re υπό θερμοκρασίαν 26°,5 και πίεσιν 753,7. Η άπορρόφσεις συνετελέσθη πλήρως εις διάστημα 5 ώρων. Απερροφήθησαν 42,4 ccml έν δλω εις 0° και 760, άντι των άπαιτουμένων 48 3 προς πλήρη υδρογόνωσιν προς υδροκιναμμομικόν όξύ.

Ταχύτης άντιδράσεως.

Χρόνος εις πρώτα λεπτά: 0', 15', 30', 60', 90',
120', 150', 180', 210', 240', 270', 300', 330'.
Απορρ. Η εις ccml: 0 5 10 19.5 21 26 31.5
35.5 37 42.5 45 47.6 47.6.

Προς άπομόνωσιν του παραχθέντος υδροκιναμμομικού όξέος καθιζάνεται ο καταλύτης δια πυκνού υδροχλωρικού όξέος και εκπλύνεται επί ήθμοι δι' αιθέρος.

Κατ' αρχάς έδοκιμάσθη ο τυχόν σχηματισμός συγχρόνως και κιναμμομικής άλδευδης. Προς τουτο άνεταράχθη το διήθημα μετά προσθέτου αιθέρος. Το όποτελεσμα ύπήρξεν άρνητικόν. Είτα προσετέθη διάλυμα άνθρακικού όξέος και μετά ίσχυράν άνατάραξιν προς πρόσληψιν του παραχθέντος υδροκιναμμομικού όξέος, ώξινίσθη δι' υδροχλωρικού όξέος και έπλύθη δι' αιθέρος. Οι άπομείναντες μετά την έκδίωξιν του αιθέρος κρυσταλλοι έδειξαν σημειον ζέσεως 49°,9. Το σημειον ζέσεως του υδροκιναμμομικού όξέος είναι 48°,7. Η επί πλέον μικρά δια-

φορά αὕτη, ὅσον καὶ ἡ ἐπὶ ἔλαττον τῆς ἀποδοσεως, ὀφείλεται προφανῶς καὶ εἰς τὴν συμπαραγωγὴν μικρῶν ποσῶν ἐτέρων προϊόντων ὑδρογονώσεως.

6. Ὑδρογόνωσις τοῦ ἀζωτοβενζυλίου.

1 gr ἀζωτοβενζυλίου διελύθη εἰς 30 ccml ἀπολύτου οἴνουπνεύματος, προσετέθησαν 5 ccml κολλοειδοῦς διαλύματος περιέχοντα 0.083 μεταλλικοῦ ρηνίου καὶ ἐνηργήθη ἡ ὑδρογόνωσις ὡς ἀνωτέρω. Διάρκεια τῆς ὑδρογονώσεως 24 ὥραι. Ἀποτέλεσμα ἀρνητικόν.

Ὅσον ἤδη ἀφορᾷ τὸ πρῶτον ληφθὲν ἀσταθὲς προϊόν δι' ἀναγωγῆς μὲ μόνον ὑδραζίνη, τοῦτο δεικνύει μὲν τὴν κίνησιν τοῦ Braun, ἀλλ' οὐδεμίαν καταλυτικὴν αἰσθητὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, οὔτε ὑδρογόνωσιν τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος. Πρόκειται ἴσως περὶ κατώτερου τινὸς ὑποξειδίου τοῦ ρηνίου, ὅπερ λαμβάνεται μερικῶς ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν.

Τὸ ζήτημα ἐὰν τὸ ληφθὲν κολλοειδὲς εἶναι καθαρὸν μέταλλον δὲν εἶναι εὐκόλως κατορθωτὸν νὰ ἀποδειχθῆ μὲ ἀπόλυτον βεβαιότητα. Οὐχ ἦττον ὁ χαρακτήρ τοῦ ρηνίου ὡς μετάλλου ἡμιευγενοῦς καὶ ἡ εὐκολία μεθ' ἧς ἀνάγεται, ὡς καὶ ἰδιότητες τελείως παρεμφερεῖς πρὸς τὰ ἀναλόγως λαμβανόμενα κολλοειδῆ μέταλλα τῆς λευκοχρυσικῆς ὁμάδος, πρὸς τὰ ὅποια συμφωνεῖ καὶ τὸ μέγα αὐτοῦ εἶδ. βάρους (21), συμφωνοῦν πρὸς τὴν παραδοχὴν ὅτι τοῦτο περιέχεται ὡς κολλοειδὲς μέταλλον.

Παραβάλλοντες ἤδη τὸ διὰ τοῦ ἀραβικοῦ κόμμεος, ὑδραζίνης καὶ φορμόλης ληφθὲν κολλοειδὲς ρήνιον (No II) πρὸς τὸ κατὰ τὸ παρελθόν ἔτος ὑφ' ἡμῶν ἐπίσης ληφθὲν διὰ πρωταλβινικοῦ ὀξέος καὶ φορμόλης (No I), παρατηροῦμεν ὅτι τὸ νέον παρασκευάσμα (No II) ἐνεργεῖ ἐντονώτερον. Ἀπορροφεῖ περισσότερον ὑδρογόνον, ἐπιταχύνει περισσότερον τὴν διάσπασιν τοῦ

ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου καὶ ὑδρογονώνει ἐντονώτερον.

Οὕτως ἡ πλήρης ὑδρογόνωσις τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος ὑπὸ ἀκριβῶς τὰς αὐτὰς συνθήκας συντελεῖται δι' αὐτοῦ εἰς 210 πρῶτα λεπτά, ἐνῶ διὰ τοῦ πρώτου (I) ἀπητήθησαν πρὸς τοῦτο 30 ὥραι. Ἐπίσης καὶ κατὰ τὴν σύθεσιν τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς ἐνεργεῖ ἐντονώτερον.

Ἐν συμπεράσματι τὸ ρήνιον, τὸ ὁποῖον δεικνύει ἰδιότητας εἰς πολλὰ σημεῖα ἀναλόγους πρὸς τὰ μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου, μεταξὺ τούτων λαμβάνει τὴν κολλοειδῆ μορφήν κατὰ τὰς μεθόδους τὰς ὁποίας περιεγράψαμεν, ἀναλόγους πρὸς τὰς μεθόδους μὲ τὰς ὁποίας ἐλήφθησαν ὑπὸ τῶν Paal καὶ Skita πολλὰ μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν, ἀπορροφεῖ ὡς αὐτὰ μεγάλα ποσότητος ὑδρογόνου καὶ ἐνεργεῖ ἰσχυρῶς καταλυτικῶς ἐπὶ τῶν ὑδρογονώσεων. Ἐκ τῶν δύο μεθόδων, δι' ὧν ἐλάβομεν τὸ ρήνιον ὡς κολλοειδὲς, τὸ διὰ τῆς δευτέρας παραγόμενον, δηλαδὴ διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ ἀραβικοῦ κόμμεος ὡς προστατευτικοῦ καὶ μίγματος ὑδραζίνης καὶ φορμόλης ὡς ἀναγωγικοῦ, ἐνεργεῖ ἐντονώτερον, ἐρχόμενον ὡς πρὸς τὰς ἰδιότητας ταύτας ἀμέσως μετὰ τὰ ὑπὸ τῶν Paal καὶ Skita παρασκευασθέντα κολλοειδῆ λευκοχρυσον καὶ κολλοειδὲς παλλάδιον καὶ ὑπερτεροῦν ὡς πρὸς ταύτας τῶν ἐτέρων κολλοειδῶν τῆς ὁμάδος ἱριδίου, ὀσμίου κ.λ. Ὅφειλομεν εἰς ταῦτα νὰ σημειώσωμεν, ὅτι ἐξ ὄλων τῶν κολλοειδῶν μετὰ τῶν τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου ὡς πρὸς τὰς καταλυτικὰς καὶ ὑδρογονωτικὰς ἰδιότητας ἐντονώτερον ἐνεργεῖ τὸ ὑπὸ τοῦ ἐτέρου ἐξ ἡμῶν ἄλλοτε ¹⁾ παρασκευασθὲν κολλοειδὲς ρόδιον.

¹⁾ Com. Rend. de l'Acad. des Sciences 170, 1058 (1920).