

ΜΑΡΙΑΣ Π. ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΥ

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ
ΑΡΓΥΡΟΥ, ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ, ΡΟΔΙΟΥ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑ

ΑΘΗΝΑΙ 1965

“*Η παροῦσα μελέτη ἔξετελέσθη εἰς τὸ Ἐργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν, ὃπο τὴν διεύθυνσιν τοῦ Καθηγητοῦ κ. E.K. ΣΤΑΘΗ. Πρὸς τὸν σεβαστόν μου καθηγητὴν κ. E. K. ΣΤΑΘΗΝ ἐκφράζω τὴν βαθυτάτην μου εὐγνωμοσύνην διὰ τὴν ἀνάθεσιν τοῦ θέματος, τὴν μετ' ἐνδιαφέροντος παρακολούθησιν τῆς ὅλης ἐργασίας καὶ τὴν ἐν γένει συμπαράστασίν τοῦ.*

Ἐνχαριστῶ ἐπίσης τὸ Μεταλλουργικὸν Ἐργαστήριον τῆς Εταιρίας PHILIPS (Eindhoven, Holland) διὰ τούς, δι' ἀκτίνων X, προσδιορισμοὺς τοῦ μεγέθους τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων τοῦ Ag, Pd, Rh.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ

Εἰσαγωγὴ	Σελ.	9
Μέθοδοι παρασκευῆς ἀνοργάνων κολλοειδῶν	»	15
Προστάτευτικὰ κολλοειδῆ	»	20
Ἡλεκτρικαὶ ἰδιότητες τῶν κολλοειδῶν	»	24
Καταλυτικαὶ ἰδιότητες τῶν κολλοειδῶν μετάλλων	»	31

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ

Παρασκευὴ κολλοειδῶν διαλυμάτων Ag, Pd, καὶ Rh	»	43
Παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος Ag	»	46
Παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος Pd	»	48
Παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος Rh	»	50
Προσδιορισμὸς τοῦ μεγέθους τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων εἰς τὰ παρασκευασθέντά κολλοειδῆ Ag, Pd, Rh, δι' ἀκτίνων X	»	52
Καταλυτικὴ δρᾶσις τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων τοῦ Ag, Pd, καὶ Rh.	»	53
I. Καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις κινναμωμικοῦ Na	»	56
II. Καταλυτικὴ διάσπασις H ₂ O ₂	»	63
Περίληψις	»	67
Βιβλιογραφία	»	69

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟΝ

Ε Ι Σ Α Γ Ω Γ Η

Κολλοειδή είναι τὰ διαλύματα εἰς τὰ ὄποια τὰ σωματίδια τῆς διεσπαρμένης φάσεως ἀποτελοῦνται ἀπὸ 10^3 ἕως 10^9 ἄτομα. Τὰ ως ἄνω σωματίδια, ἀναλόγως τῆς διεσπαρμένης φάσεως, ἐμφανίζονται ὑπὸ ποικίλην μορφήν. Τὰ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἡττον σφαιρικὰ ἔχουν διάμετρον $10 - 5000$ Å.

Τὰ ἄτομα τὰ ἀποτελοῦντα τὰ σωματίδια είναι δυνατὸν νὰ ἀνήκουν εἰς ἐν μόνον μόριον (μοριακὰ κολλοειδῆ) ἢ νὰ συνιστοῦν δύμαδα ἀτόμων ἢ συστοματώματα μικρῶν μορίων (μηκύλλα), συγκρατουμένων διὰ δυνάμεων συνοχῆς ἢ van der Waals.

Τὰ κολλοειδῆ, ἀναλόγως τῆς συμπεριφορᾶς τῶν σωματιδίων ἔναντι τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, κατατάσσονται εἰς λυόφιλα καὶ λυόφοβα. Τὰ εὐκόλως μετατρέπομενα εἰς τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν δύνομάζονται λυόφιλα, ἐνῶ τὰ δυσκόλως δύνομάζονται λυόφοβα. Ἡ ζελατίνη, τὸ ἀραβικὸν κόδμι, τὸ ἄμυλον ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν λυοφίλων κολλοειδῶν καὶ είναι σταθερώτερα τῶν λυοφόβων, τὰ μέταλλα ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν λυοφόβων κολλοειδῶν καὶ είναι δλιγώτερον σταθερά.

Ἄπο τοὺς ἀρχαιοτάτους χρόνους ἔχρησιμοποιοῦντο κολλοειδῆ διαλύματα, χωρὶς βεβαίως νὰ είναι γνωστὴ ἡ φύσις αὐτῶν. Οἱ ἀρχαῖοι Αἰγύπτιοι διέλυσον διάφορα φυτικὰ χρώματα, τῇ προσθήκῃ ἀραβικοῦ κόδμεος, διὰ νὰ παρασκευάσουν μελάνην. Ἐπίσης ἡ σινικὴ μελάνη παρεσκευάζετο διὰ διαλύσεως κονιοποιημένου ἀνθρακος τῇ προσθήκῃ ζελατίνης.

Παρασκευάσματα κολλοειδῶν διαλυμάτων μετάλλων ἀναφέρονται, διὰ πρώτην φορὰν εἰς τὴν ἴστορίαν τῆς Χημείας ὅταν ἐμφανίζονται οἱ ἀλχημισταί. Εἰδικώτερον, ἡ παρασκευὴ χρυσοῦ ὑπὸ μορφήν ὑγρᾶν (Aurum Potabile) ὑπῆρξεν ἐκ τῶν κυριωτέρων προβλημάτων τὰ ὄποια τοὺς ἀπησχόλησαν.

Ἄπο τὰς ἀρχὰς τοῦ 17ου αἰῶνος ἀναφέρονται διολύματα χρυσοῦ ὑπὸ τῶν Beguin καὶ Glauber. Πρῶτος ὁ Ettmueller ἥσχολήθη μεθοδικῶς μὲ τὴν μελέτην τῶν διαλυμάτων τοῦ Au, ἀναφέρει δὲ ὅτι κατὰ

τήν διάλυσιν τοῦ μετάλλου σχηματίζεται ἐντόνως ἔρυθρὸν ὑγρόν. Προφανῶς πρόκειται περὶ ὑδατικοῦ διαλύματος κολλοειδοῦ χρυσοῦ, ὑψηλῆς διασπορᾶς.

Κατὰ τὸ 1672 ὁ Langelot κατεσκεύασεν μῆλον διὰ τοῦ ὅποίου ἐλαμβάνετο κολλοειδής Άυ.

Τὸ 1674 ὁ Olaus Borrichius παρεσκεύασεν διάλυμα χρυσοῦ δι' ἔρυθροπυρώσεως ἐλάσματος Άυ καὶ ἐμβαπτίσεως του εἰς H_2O .

Τὸ 1804 ὁ Ritter, ἀργότερον δὲ καὶ ὁ Davy παρεσκεύασαν κολλοειδῆ διαλύματα μετάλλων δι' ἡλεκτρικοῦ τόξου μεταξὺ ἐλασμάτων ἐμβαπτισμένων ἐντὸς ἀπεσταγμένου H_2O .

Ο Francesco Selmi (1843) ἥτο ὁ πρῶτος ὁ ὅποιος ἡσχολήθη συστηματικῶς μὲν τὰ κολλοειδῆ διαλύματα καὶ τὰς ἴδιότητας αὐτῶν. Κατόπιν μελέτης, διαφόρων κολλοειδῶν διαλυμάτων (θεῖον, κυανοῦν τοῦ Βερολίνου, καζείνη, $AgCl$ κ.α.) κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ταῦτα δὲν εἶναι πραγματικὰ διαλύματα, ἀλλὰ αἰωρήματα μικρῶν τεμαχιδίων ἐντὸς τοῦ ὑδατοῦ.

Βραδύτερον ὁ Graham (1861), ἀσχολούμενος μὲν τὸ φαινόμενον τῆς διαχύσεως μέσω μεμβράνης ἡμιπερατῆς κατέταξεν τὰς χημικὰς ἐνώσεις εἰς δύο κατηγορίας: τὰς κρυσταλλοειδεῖς, αἵτινες διέρχονται εύκόλως διὰ τῶν πόρων τῆς μεμβράνης καὶ τὰς κολλοειδεῖς (ἐκ τῆς λέξεως «κόλλα») αἵτινες δὲν διέρχονται δι' αὐτῶν. Διὰ τὴν κατάταξιν αὐτὴν ὁ ἴδιος ὁ Graham εἰς ἓν σημεῖον τῆς ἐργασίας του «on the properties of colloidal silicic acid and other analogous substances (1864)» ὑπέδειξεν ὅτι μία καὶ ἡ αὐτὴ χημικὴ ἔνωσις εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπάρξῃ καὶ ὡς κρυσταλλοειδής καὶ ὡς κολλοειδής. Ἐπὶ τοῦ φαινομένου τούτου στηρίζεται καὶ ἡ σήμερον χρησιμοποιούμενη μέθοδος ἐκπλύσεως τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων. Πρὸ τοῦ Graham ὅλαι αἱ περὶ τῶν κολλοειδῶν γνώσεις ήσαν ἐμπειρικαί. Διὰ τῶν ἐργασιῶν του ἐτέθησαν αἱ βάσεις τῆς ἰσχυούστης ὄρολογίας.

Τὸ 1856 ὁ Faraday χρησιμοποιήσας ὡς ἀναγωγικὸν μέσον P, ἀργότερον δὲ καλαμοσάκχαρον παρεσκεύασεν κολλοειδῆ διαλύματα Άυ καὶ ἐμελέτησεν ὡρισμένας ὀπτικὰς ἴδιότητας αὐτῶν. Οὕτω παρετήρησεν ὅτι κολλοειδὲς διάλυμα Άυ φωτιζόμενον ἐμφανίζεται θολόν, λόγω τῆς παραθλάσεως τοῦ φωτός τὸ ὅποιον προσπίπτει ἐπὶ τῶν σωματίδιων τοῦ κολλοειδοῦς. Ἀργότερον ὁ Tyndall ἐξετάζων τὸ αὐτὸν φαινόμενον ἐπιστοποίησεν ὅτι τὸ διαχεόμενον φῶς εἶναι πεπολωμένον.

Μὲ τὰ κολλοειδῆ καὶ τὴν μεθοδικὴν ταξινόμησιν αὐτῶν ἡσχολήθη θεωρητικῶς καὶ ὁ Baudrumont (1844).

Ο Naegeli (1858) κατέταξεν τὰς χημικὰς ἐνώσεις εἰς μοριακὰς καὶ εἰς ἐνώσεις μηκύλλων αἱ ὅποιαι σχηματίζονται διὰ τῆς ἐνώσεως μορίων

μεταξύ των. Στηριζόμενος δὲ εἰς τὸ ὅτι καὶ αἱ κολλοειδεῖς οὔσιαι δεικνύουν εἰς τὸ πεπολωμένον φῶς σαφῶς προσανατολισμένην δομήν, ἀντέκρουσεν τὸν Graham, ὁ ὄποιος παρεδέχετο ὅτι τὰ κολλοειδῆ δὲν εἶχαν κρυσταλλικὴν ύφην.

‘Ο Grimaux συνέβαλεν εἰς τὴν μελέτην τῶν κολλοειδῶν ἀσχοληθεῖς μὲ τὸ θέμα τῆς θρομβώσεως αὐτῶν, εἰδικώτερον δὲ μὲ τὴν ἐπίδρασιν ἐπ’ αὐτῆς τῆς θερμοκρασίας, τοῦ ὕδατος καὶ τῶν ἀλάτων.

‘Ο van Beemelen (τέλος τοῦ 19ου αἰῶνος), μελετῶν τὰς ἴδιοτητας τῶν κολλοειδῶν διεπίστωσεν μίαν ἐκ τῶν χαρακτηριστικωτέρων ἴδιοτήτων αὐτῶν, τὴν προσρόφησιν.

Μὲ τὴν σχέσιν μεταξύ κολλοειδῶν καὶ πραγματικῶν διαλυμάτων ἡσχολήθη καὶ ὁ Ramsay (1892).

‘Ἐξ ἀλλου κατὰ τὴν περίοδον αὐτὴν ἔξεδόθησαν καὶ συγγράμματα ἀποκλειστικᾶς διὰ τὰ κολλοειδῆ.

‘Απὸ τοῦ τέλους τοῦ 19ου αἰῶνος καὶ κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ 20οῦ, οἵ ἐρευνηταὶ οἱ ἀσχοληθέντες μὲ τὰ κολλοειδῆ, ἐμελέτησαν τὴν φύσιν αὐτῶν καὶ τὰς ἴδιοτητάς των. Εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς Χημείας τῶν κολλοειδῶν κατὰ τὴν ἴδιαν περίοδον συνέβαλον ἴδιαιτέρως τὰ νέα τεχνικὰ μέσα ἐρεύνησις: τὸ ὑπερμικροσκόπιον καὶ αἱ ἀκτῖνες X.

Οὕτω, μὲ τὸ θέμα τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἰόντων ἐνὸς ἡλεκτρολύτου ἐπὶ τῆς κροκιδώσεως κολλοειδοῦς ἡσχολήθησαν οἱ Schulze, Prost, Linder καὶ Picton, Hardy καὶ Freundlich (1 - 5). Μὲ τὴν ἡλεκτροφόρησιν, φαινόμενον τὸ ὄποιον εἶχεν πιστοποιήσει ὁ Réuss ἀπὸ τὸ 1807, οἱ Quincke, Helmholtz, Linder καὶ Picton, Svedberg καὶ Tisellius κ.α. (6 - 9). Ἐξ ἀλλου μὲ τὸ φαινόμενον τῆς προσροφήσεως καὶ τὰς ἐπιφανειακὰς ἐν γένει ἴδιοτητας τῶν κολλοειδῶν, ἡσχολήθη ὁ Freundlich (10), διατυπώσας καὶ τὸν γνωστὸν νόμον του περὶ προσροφήσεως, ὃπως ἐπίσης καὶ οἱ Roña, Kruyt, Traube κ.α. (11 - 13).

Κατὰ τὸ 1903 οἱ Zsigmondy καὶ Siedentopf (14) ἐφεῦρον τὸ ὑπερμικροσκόπιον, διὰ τοῦ ὄποιου κατέστη δυνατὸν νὰ διερευνηθῇ ἡ φύσις τῶν κολλοειδῶν, ὃπως καὶ πολλαὶ χαρακτηριστικαὶ ἴδιοτητες αὐτῶν π.χ. ἡ κίνησις Brown, καὶ τὸ φαινόμενον τῆς κροκιδώσεως. ὑπὸ τῶν Zsigmondy, Perrin κ.α. (15 - 16). Διὰ τῶν ἐν λόγῳ μελετῶν ἐπαληθεύθησαν αἱ περὶ κολλοειδῶν μαθηματικαὶ θεωρίαι τῶν Einstein καὶ Smoluchowski (17 - 18).

‘Ο Smoluchowski διετύπωσεν θεωρητικῶς τὰς ὑπαρχούσας πειραματικὰς ἔργασίας αἱ ὄποιαι καὶ προσωθήθησαν περαιτέρω ἐπὶ τῇ βάσει τῶν θεωριῶν του (θεωρία τῆς ἡλεκτροφορήσεως, τῆς κροκιδώσεως, τῆς κινήσεως Brown, μελέτη τῆς κινητικῆς τῆς κροκιδώσεως) (18, 19, 20).

‘Υπὸ τῶν Debye καὶ Scherrer (21) ἐγένετο διὰ πρώτην φοράν ἡ

διὰ τῶν ἀκτίνων X μελέτη τῶν κολλοειδῶν, διὰ τῆς ὁποίας ἐξηκριβώθη
ἡ κρυσταλλικὴ ὑφὴ τῶν ἀνοργάνων κυρίως κολλοειδῶν καὶ ὑπελογίσθη
τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων.

Κατὰ τὴν πρώτην δεκαετίαν τοῦ 20οῦ αἰῶνος ἐδημοσιεύθησαν, σχεδὸν ἐκ παραλλήλου, αἱ ἔργασίαι τῶν von Weimarn καὶ Wo. Ostwald (22 - 23). Εἰς αὐτάς κατεδεικνύετο ὅτι ἡ παλαιὰ ταξινόμησις τῶν χημικῶν σωμάτων, εἰς κρυσταλλοειδῆ καὶ κολλοειδῆ, δὲν ἦτο ὄρθη, διότι διὰ καταλλήλου κατεργασίας εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν ὑπὸ κολλοειδῆ μορφὴν καὶ αἱ πλέον χαρακτηριστικαὶ κρυσταλλοειδεῖς ἐνώσεις ὅπως π.χ. τὸ NaCl. Ἐπίσης πολλαὶ ἐκ τῶν κολλοειδῶν οὔσιῶν, εὑρέθη νὰ ἔχουν κρυσταλλικὴν ὑφὴν. Κατόπιν αὐτῶν ἐγένετο νέα ταξινόμησις μεβάσιν τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων. Ὡς κολλοειδῆ ἔχαρακτήρισεν ὁ Ostwald τὰ διαλύματα τῶν ὁποίων τὰ σωματίδια ἔχουν διάμετρον 1μμ - 100μμ. Ἀργότερον κατεδείχθη ὅτι τὰ ὄρια τῶν κολλοειδῶν δὲν εἶναι τόσον περιωρισμένα. Ὁ Ostwald ἐπεξέτεινε τὴν ἔννοιαν περὶ κολλοειδῶν εἰς ὅλα τὰ διφασικὰ συστήματα μεταξὺ ἀερίου, ύγρας καὶ στερεᾶς φάσεως εἰς τὰ ὁποῖα ἡ διεσπαρμένη φάσις συνίσταται ἐκ σωματιδίων μεγέθους ἀντιστοίχου πρὸς τῶν κολλοειδῶν. Ὁ Ostwald συνέβαλεν καὶ διὰ πολλῶν ἄλλων ἔργασιῶν του εἰς τὴν Χημείαν τῶν κολλοειδῶν.

Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς νέων μεθόδων τεχνικῆς καὶ τῆς χρησιμοποιήσεως νέων ὄργάνων ἐδόθη σημαντικὴ ὠθησις εἰς τὴν μελέτην τῶν κολλοειδῶν κατὰ τὰς τελευταίας δεκαετίας. Τὸ 1940 ὁ Svedberg (24) κατεσκεύασεν τὴν ὑπερφυγόκεντρον διὰ τῆς ὁποίας εύρισκεται τὸ μέσον μεγέθους τῶν μηκύλλων ἐνὸς κολλοειδοῦς διαλύματος, ὅπως καὶ ἡ κατανομὴ τοῦ μεγέθους τῶν σωματιδίων εἰς ἐν κολλοειδὲς διάλυμα.

Πολλαὶ ἐκ τῶν ἔργασιῶν ἐστηρίχθησαν εἰς μετρήσεις δι' ἀκτίνων X, εἰς τὴν ἡλεκτροφόρησιν, εἰς τὴν διάχυσιν, εἰς μετρήσεις τοῦ ιξώδους τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων, εἰς τὸ φαινόμενον τῆς παραθλάσεως τοῦ φωτὸς ὑπὸ τῶν κολλοειδῶν τεμαχίων, εἰς μετρήσεις τοῦ δείκτου διαθλάσεως εύρισκομένων ἐν ροῆ κολλοειδῶν διαλυμάτων (25) καὶ εἰς διαφόρους ἄλλας φυσικοχημικὰς μεθόδους.

Ἡ σημαντικωτέρα ὅμως ἐπίτευξις τῶν τελευταίων ἐτῶν, ἡ ὁποίᾳ ἔβοήθησεν εἰς τὴν μελέτην καὶ διερεύνησιν τῶν κολλοειδῶν φαινομένων, ὑπῆρξεν τὸ ἡλεκτρονικὸν μικροσκόπιον, τὸ ὁποῖον κατεσκεύασθη καὶ ἐτελειοποιήθη ὑπὸ πολλῶν ἐπιστημόνων κατὰ τὰ ἔτη 1932 ἕως 1940, συνεχῶς δὲ βελτιοῦται μέχρι σήμερον. Δι' αὐτοῦ εἶναι δυνατὸν νὰ παρατηρηθοῦν καὶ φωτογραφηθοῦν σωματίδια κολλοειδῶν διαστάσεων καὶ νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα ὡς πρὸς τὸ μέγεθος καὶ τὸ σχῆμα αὐτῶν.

Πολλοὶ ἔρευνηται ἡσχολήθησαν μὲ τὰ φαινόμενα τῆς ἐπιφανείας

τάσεως τῶν κολλοειδῶν. Τὰ συμπεράσματα τὰ ὅποια ἔξήγαγον εἶναι σχετικὰ πρὸς τὸ φαινόμενον τοῦ σχηματισμοῦ τῶν μηκύλλων, τῆς σταθερότητος τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων στερεῶν ἐντὸς ἀερίων, τῆς δράσεως τῶν ἀπορυπαντικῶν κ.α. Ἰδιαιτέρα ὑπῆρξεν ἡ συμβολὴ τῶν Rideal, Langmuir, Adam, Schulman καὶ Harkins (26 - 36).

Ἐκ παραλλήλου πρὸς τὰς ἀνωτέρω ἀναφερθείσας ἐπιτεύξεις, αἱ ὅποιαι ἥσαν φυσικοχημικῆς μᾶλλον φύσεως, διεξήχθησαν καὶ καθαρῶς χημικαὶ ἔρευναι. Δι’ αὐτῶν ἐπετεύχθη ἀφ’ ἐνὸς μὲν ἡ παρασκευή, εἰς λίαν καθαρὰν κατάστασιν, ἀνοργάνων κολλοειδῶν [Pauli (37 - 43)], ἀφ’ ἐτέρου δὲ ἀνεπτύχθη ἡ Χημεία τῶν πρωτεϊνῶν καὶ τῶν συνθετικῶν μακρομορίακῶν ἐνώσεων, δηλαδὴ ἡ Χημεία τῶν μοριακῶν κολλοειδῶν [Staudinger (44 - 45)]. Εἰδικώτερον δὲ Pauli ἡσχολήθη μὲ τὴν μελέτην τῆς φύσεως τῶν κολλοειδῶν διατυπώσας καὶ σχετικὴν θεωρίαν κατὰ τὴν ὅποιαν τονίζεται ὁ ρόλος τῶν ἡλεκτρικῶν φορτίων εἰς τὸν σχηματισμὸν καὶ τὴν σταθερότητα τῶν λυοφόρων κολλοειδῶν διαλυμάτων.

Οἱ Pauli ἡσχολήθη καὶ μὲ πολλὰς ἄλλας ἴδιότητας τῶν κολλοειδῶν, ἔξετάσας μεταξὺ τῶν ἀλλων καὶ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀλάτων ἐπὶ τῆς σταθερότητος τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων πρωτεϊνῶν (λυσόφιλα κολλοειδῆ).

Οἱ Staudinger (45) ἐπρότεινεν νέον τρόπον ταξινομήσεως τῶν χημικῶν ούσιῶν, χαρακτηρίζων ὡς κολλοειδῆ τὰ σωματίδια, ὅχι βάσει τῆς μέσης διαμέτρου αὐτῶν, διότι πολλάκις ταῦτα δὲν ἔχουν σφαιρικὸν σχῆμα, ἀλλὰ βάσει τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων τῶν ἀποτελούντων ταῦτα. Διακρίνει δὲ τὰ κολλοειδῆ εἰς σφαιρικὰ καὶ γραμμικά, ὀργανικὰ καὶ ἀνόργανα, μοριακὰ καὶ κολλοειδῆ μηκύλλων. Ἐξήτασεν ἐπίσης τὰς μηχανικὰς ἴδιότητας τῶν κολλοειδῶν, ἴδιαιτέρως δὲ τὸ ἵξωδεις αὐτῶν.

Μὲ τὰ μοριακὰ κολλοειδῆ ἡσχολήθησαν ἐπίσης καὶ οἱ Mark καὶ Meyer (46 - 49).

Κατὰ τὰς τελευταίας δεκαετίας ἀνεπτύχθη σημαντικῶς ἡ Χημεία τῶν κολλοειδῶν ἀφ’ ἐνὸς μὲν λόγῳ τῆς ἔξελίξεως τῶν συνθετικῶν ὑψηλῶν πτολυμερῶν, ὀργανικῶν κυρίως, ἀφ’ ἐτέρου δὲ λόγῳ τῆς ἀπομονώσεως ἐκ φυσικῶν προϊόντων ἢ τῆς χημικῆς συνθέσεως ὀργανικῶν κολλοειδῶν μεγάλης βιολογικῆς σημασίας, ὅπως εἶναι τὰ ἔνζυμα καὶ τὰ λευκώματα. Εἰς τὴν μελέτην τῶν ἴδιοτήτων τῶν κολλοειδῶν συνέβαλον ἴδιαιτέρως οἱ Northrop (50 - 51) καὶ Stanley (52 - 53).

Ἐν γένει ἡ παρασκευὴ καὶ ἡ μελέτη τῶν κολλοειδῶν γίνεται σήμερον εὐχερέστερον καὶ πληρέστερον λόγῳ τῆς ἔξελίξεως καὶ τελειοποιήσεως τῶν χημικῶν καὶ φυσικοχημικῶν μέσων παρατηρήσεως.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

Τὰ σωματίδια τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων εἶναι μικρότατα τμῆματα μιᾶς φάσεως, δηλαδὴ μικρότατοι κρύσταλλοι ἢ σταγονίδια αὐτῆς, ἢ όποια δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ διασπαρῇ αὐτομάτως ἢ εύκολως ἐντὸς τοῦ διαλύτου.

Τὸ πρόβλημα τῆς παρασκευῆς τῶν κολλοειδῶν γενικῶς ἀνάγεται εἰς τὴν ἔξεύρεσιν ὅχι μόνον τοῦ τρόπου λήψεώς μιᾶς φάσεως μὲ κατάλληλον μέγεθος σωματίδιων, δηλαδὴ μὲ κατάλληλον βαθμὸν διασπορᾶς, ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν δημιουργίαν καταλλήλων συνθηκῶν ὥστε τὰ σωματίδια νὰ εἶναι σταθερὰ ὑπὸ τὸ μέγεθος αὐτό.

Ο βασικώτερος παράγων δρυμίζων τὴν σταθερότητα τῶν κολλοειδῶν σωματίδιων, εἶναι τὸ ἡλεκτρικὸν φορτίον τὸ όποιον φέρουν.

Αἱ μέθοδοι παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων ταξινομοῦνται εἰς τρεῖς ὄμάδας :

I. Μέθοδοι συμπυκνώσεως (Condensation methods). Ο σχηματισμὸς τῶν κολλοειδῶν σωματίδιων ἐπιτυγχάνεται διὰ συνενώσεως ιόντων, ἀτόμων ἢ μορίων.

II. Μέθοδοι διασπορᾶς (Dispersion methods). Τὰ κολλοειδῆ σωματίδια λαμβάνονται διὰ συντμήσεως τῆς ἀδρομεροῦς μορφῆς μιᾶς φάσεως.

III. Ἡλεκτρικοὶ μέθοδοι. Ἀποτελοῦν συνδυασμὸν τῶν δύο προηγουμένων μεθόδων.

I. Μέθοδοι συμπυκνώσεως.

Ἐφ' ὅσον τὰ κολλοειδῆ σωματίδια τῶν ἀνοργάνων στερεῶν οὔσιῶν, ἐντὸς ὑγροῦ, ἔχουν κρυσταλλικὴν ὑφήν, ἡ συνένωσις πρὸς σχηματισμὸν αὐτῶν εἶναι δυνατὸν νὰ θεωρηθῇ ὡς πορεία κρυσταλλώσεως, ἐκ τῶν συνθηκῶν τῆς ὁποίας ἔξαρτάται ἀν θὰ ληφθῇ ἢ οὐσία εἰς κολλοειδῆ κατάστασιν ἢ μή.

Κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν μιᾶς ούσίας, διακρίνονται δύο βασικὰ στάδια, α) ὁ σχηματισμὸς πυρήνων κρυσταλλώσεως καὶ β) ἡ αὔξησις αὐτῶν. Τὰ στάδια αὐτὰ εἶναι κατὰ βάσιν ἀνεξάρτητα ἀλλήλων, διὰ τοῦ συνδυάσμου ὅμως αὐτῶν καθορίζονται τὸ μέγεθος καὶ τὸ σχῆμα τῶν

σχηματιζομένων κρυστάλλων. Ὁ βαθμὸς διασπορᾶς τῆς κρυσταλλουμένης ούσίας ἔξαρτάται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν πυρήνων κρυσταλλώσεως, δηλαδή, ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν σωματιδίων τὰ ὅποια δημιουργοῦνται.

Ἡ δόμοιογένεια τῆς διεσπαρμένης φάσεως ἔξαρτάται ἐκ τοῦ τρόπου σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων. Ἐὰν οἱ πυρῆνες σχηματίζονται συγχρόνως καὶ αὐξάνουν μὲ τὴν αὔτην ταχύτητα, ἡ διεσπαρμένη φάσις εἶναι δόμοιογενής (ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων).

‘Ο Freundlich εὗρεν ὅτι ὁ βαθμὸς διασπορᾶς εἶναι ἀνάλογος τοῦ λόγου W/Q , ὅπου W ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τῶν πυρήνων ἡ κέντρων κρυσταλλώσεως, καὶ Q ἡ ταχύτης αὔξησεως τῶν κρυσταλλῶν: Οἱ παράγοντες οἱ προκαλοῦντες αὔξησιν τοῦ W καὶ ἐλάττωσιν τοῦ Q , εύνοοῦν τὸν σχηματισμὸν κολλοειδῶν σωματιδίων.

Τὸ W ἔξαρτάται ἀπὸ τὸν βαθμὸν ὑπερκορεσμοῦ. Ὅσον μικρότερον εἶναι γενικῶς τὸ γινόμενον διαλυτότητος τῆς ούσίας, τόσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ βαθμὸς ὑπερκορεσμοῦ καὶ τόσον περισσότερα κέντρα συμπυκνώσεως σχηματίζονται.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἔξηγεῖται διατὶ σχηματίζουν κολλοειδῆ διαλύματα εὐκολώτερον τὰ δυσδιάλυτα σώματα, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ εὐδιαλυτώτερα. Εἰς τὰ δεύτερα ἡ ταχύτης κρυσταλλώσεως εἶναι μικρά, καὶ ὡς ἐκ τούτου οἱ μικροὶ κρύσταλλοι διαλύονται καὶ ἀποτίθενται ἐπὶ τῶν μεγαλυτέρων.

‘Ο νοῦ Weimari ἡσχολήθη θεωρητικῶς μὲ τὸ θέμα τῆς παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων διὰ χημικῶν μεθόδων συμπυκνώσεως. Συμφώνως πρὸς γενικὸν νόμον τὸν ὅποιον διετύπωσεν, τὸ μέγεθος τῶν σχηματιζομένων κολλοειδῶν σωματιδίων ἔξαρτάται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀντιδρώντων διαλυμάτων, ἔχει δὲ τὴν μεγαλυτέραν αὐτοῦ τιμὴν εἰς μέσας συγκεντρώσεις. Δηλαδὴ πολὺ μικροὶ ἡ πολὺ μεγάλαι συγκεντρώσεις εύνοοῦν τὸν σχηματισμὸν κολλοειδῶν σωματιδίων.

Ἐτερος παράγων ἐπηρεάζων τὴν πορείαν τῆς συμπυκνώσεως πρὸς σχηματισμὸν κολλοειδῶν σωματιδίων εἶναι ἡ θερμοκρασία. Αὔξησις αὐτῆς δυνατὸν νὰ εύνοήσῃ ἢ νὰ ἐμποδίσῃ τὸν σχηματισμὸν τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων. Καὶ τοῦτο διότι αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας διευκολύνεται ἡ διάχυσις καὶ ἡ κίνησις Brown καὶ αὐξάνει ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων· οὕτω αὐξάνουν τὰ W καὶ Q . Ἐκ παραλλήλου αὐξάνει καὶ ἡ διαλυτότης. Πειραματικῶς ἀπεδείχθη ὅτι εἶναι διάφορος ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας εἰς τὸν σχηματισμὸν κολλοειδῶν σωματιδίων, προκειμένου διὰ σώματα δυσδιάλυτα ἢ δι’ ἔξόχως δυσδιάλυτα: Αὔξανομένης τῆς θερμοκρασίας αὐξάνεται τὸ μέγεθος τῶν κρυσταλλῶν εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν δυσδιαλύτων σωμάτων (π.χ. CaC_2O_4), ἐνῶ αὐξάνεται κατὰ πολὺ ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ πυρήνων εἰς τὴν περίπτωσιν

τῶν ἔξοχως δυσδιαλύτων σωμάτων [π.χ. Fe(OH)_3].

Αἱ μέθοδοι συμπυκνώσεως ὑποδιαιροῦνται ὡς ἔξης:

α) Μέθοδοι ἐλαττώσεως τῆς διαλυτότητος.

1) Ἐλάττωσις διαλυτότητος δι' ἀλλαγῆς διαλύτου. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἡ οὖσία διαλύεται, τὸ δὲ διάλυμα ἀναμιγνύεται μὲν ύγρὸν εἰς τὸ ὄποιον αὐτῇ πρακτικῶς δὲν διαλύεται. Ἡ μέθοδος αὗτη εἶναι ἴδιαιτέρως σημαντική διὰ τὴν παρασκευὴν κολλοειδῶν διαλυμάτων εἰς ὁργανικὰ διαλυτικὰ μέσα.

2) Ἐλάττωσις τῆς διαλυτότητος δι' ἐλαττώσεως τῆς θερμοκρασίας.

β) Χημικαὶ μέθοδοι συμπυκνώσεως.

1) Μέθοδοι ὀξειδώσεως. Εἰς αὐτὰς κατὰ τὴν ὀξείδωσιν σχηματίζεται δυσδιάλυτον σῶμα τὸ ὄποιον διασπείρεται κολλοειδῶς.

2) Μέθοδοι ἀναγωγῆς. Εἰς αὐτὰς σχηματίζεται δυσδιάλυτον σῶμα δι' ἀναγωγῆς. Θεωρητικῶς ὅλα τὰ ἀναγωγικὰ μέσα τὰ προκαλοῦντα τὴν ἀναγωγὴν θὰ ἦτο δυνατὰ τὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ κολλοειδοῦς. Ἐπειδὴ ὅμως ἐκ τοῦ λόγου W/Q ἔξαρτάται ὁ σχηματισμὸς ἢ μή, κολλοειδῶν σωματιδίων, διὰ τοῦτο ἐνδείκνυται ἡ χρῆσις ἥπιωτέρων ἀναγωγικῶν. Τὰ λαμβανόμενα οὕτω κολλοειδῆ διαλύματα εἶναι ἀνομοιογενῆ ἀπὸ τὴν ἀποψιν τοῦ μεγέθους τῶν σωματιδίων. Ἐάν ὅμως εἰς τὸ διάλυμα ὅπου παρασκευάζεται τὸ κολλοειδὲς προστεθεῖ ὅμοιον κολλοειδές, τοῦ ὄποιου ὅμως τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων εἶναι πολὺ μικρόν, τὸ νέον σχηματιζόμενον κολλοειδές, εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ὅμοιογενές. Διὰ προσθήκης τοιούτου διαλύματος εἰσάγονται πυρῆνες κρυσταλλώσεως καὶ οὕτω δημιουργοῦνται ὅμοιογενεῖς συνθήκαι αὐξήσεως τῶν σωματιδίων.

3) Μέθοδοι ὑδρολύσεως. Δι' αὐτῶν λαμβάνονται ὑπὸ κολλοειδῆ μορφὴν πολλὰ ὀξείδια. Ἡ παρασκευὴ τῶν ἐπιτυγχάνεται δι' ἀραιώσεως καὶ θερμάνσεως τῶν ἀλάτων.

4) Μέθοδοι διπλῆς ἀντικαταστάσεως. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς σχηματίζονται τὰ κολλοειδῆ διαλύματα διαφόρων ἀλάτων. Βασικὸς παράγων ἐπηρεάζων τὸν σχηματισμὸν αὐτῶν εἶναι ἡ δυσδιαλυτότης αὐτῶν.

II. Μέθοδοι διασπορᾶς.

α) Μέθοδοι μηχανικοῦ τεμαχισμοῦ. Παρατεταμένη κονιοποίησις ἐντὸς ἵγδιου δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ὀδηγήσῃ εἰς τὸν σχηματισμὸν κολλοειδῶν σωματιδίων. Ἀπλῆ κονιοποίησις στερεοῦ ἐντὸς ἵγδιου ἢ μύλου ἀλέσεως, ὀδηγεῖ εἰς τὴν λῆψιν σωματιδίων 0,001 ἕως 0,003 mm. Ἐντὸς ύγροῦ λαμβάνονται μικρότερα σωματίδια. Πρὸς λῆψιν σωματι-

δίων μικροτέρου ἀκόμη μεγέθους ἐφαρμόζονται διάφοροι παραλλαγαῖς τῆς ἀπλῆς μεθόδου.

β) Ἐπίδρασις δι' ὑπερηχητικῶν κυμάτων. Η μέθοδος αὕτη κατατάσσεται εἰς τὰ μηχανικὰ μεθόδους διασπορᾶς, διότι ἡ ἐπίδρασις τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων εἶναι καθαρῶς μηχανική (μηχανικὴ δύνησις).

Η ἴδιότης τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων νὰ προκαλοῦν μηχανικὰς δονήσεις, χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν κολλοειδῶν ἀπὸ τοῦ 1927 [Wood καὶ Loomis (54)]. Τὰ ὑπερηχητικὰ κύματα ἔχουν συχνότητα 25.000 - 200.000 c.p.s. δηλαδὴ $\lambda = 4,3 - 0,6$ cm. Διὰ τὴν παρασκευὴν κολλοειδῶν διαλυμάτων κύματα μικρᾶς συχνότητος εἶναι πλέον κατάλληλα. Πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου αὐτῆς εἶναι ἡ καθαρότης, ἡ εύκολία λήψεως τῶν κολλοειδῶν καὶ τὸ χαμηλὸν κόστος.

γ) Σχηματισμὸς κολλοειδῶν διὰ πέψεως ιζημάτων. Πέψις ιζήματος καλεῖται ὁ σχηματισμὸς κολλοειδῶς διεσπαρμένου διαλύματος διὰ τῆς ἐπιδράσεως διαλύματος ἡλεκτρολύτου ἢ ὑδατος. Τὰ ιζήματα, ὅπως καὶ τὰ κολλοειδῆ σωματίδια, φέρουν φορτίον. Ἀναλόγως τοῦ φορτίου τῶν ύφίστανται πέψιν διὰ προσθήκης OH^- ἢ $\text{H}^+ \text{z} \text{O}$ ἢ H_2O ἢ διὰ διαφόρων ἄλλων ἡλεκτρολυτῶν. Ἐκ τοῦ ἡλεκτρικοῦ φορτίου τῶν σωματίδιων τοῦ ιζήματος ἔξαρτάται ἂν θὰ συντελεσθῇ πέψις αὐτοῦ ἢ μή. Ὁταν εἰς τὸ ιζημα προστεθεῖ πολὺ μεγάλη ἢ πολύ μικρὰ ποσότης ἡλεκτρολύτου, δὲν γίνεται πέψις, διότι τὰ σωματίδια ἐκφορτίζονται καὶ συνενοῦνται λόγω δυνάμεων van der Waals ἢ δευτερεύοντων σθενῶν. Μὲ λίαν χαμηλὰς συγκεντρώσεις ἡλεκτρολυτῶν τὸ ιζημα δὲν ύφίσταται πέψιν διότι τὰ σωματίδια αὐτοῦ δὲν ἀποκτοῦν τὸ ἀναγκαῖον φορτίον. Εύνοικώτεραι συνθῆκαι πέψεως δημιουργοῦνται εἰς ὀρισμένας μέσας συγκεντρώσεις ἡλεκτρολυτῶν.

Ἡ πέψις τῶν ιζημάτων δὲν ἔξηγεῖται μόνον μὲ τὴν προσρόφησιν ἡλεκτρολύτου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν σωματίδιων. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις σχηματίζονται σύμπλοκοι χηλικαὶ ἐνώσεις μεταξὺ τοῦ ιζήματος καὶ τοῦ μέσου διὰ τοῦ ὅποιου προκαλεῖται ἡ πέψις (π.χ. πέψις μεταλλικῶν ύδροξειδίων δι' ὄργανικῶν πολυϋδροξενώσεων καὶ ἀλκαλίων). Ἐπίσης ύπάρχουν καὶ ἄλλοι καθαρῶς χημικοὶ τρόποι πέψεως ἐνὸς ιζήματος. Αἱ ἀντιδράσεις συντελοῦνται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, τὸ δὲ σχηματιζόμενον σύμπλοκον διίσταται καὶ οὕτω ἀποκτοῦν τὰ σωματίδια φορτίον λόγω τοῦ ὅποιου διασπείρονται.

δ) Μέθοδοι θερμικῆς διασπορᾶς. Δι' ἐρυθρόπυρώσεως ἐνὸς μετάλλου καὶ ἀποτόμου ψύξεως αὐτοῦ ἐντὸς μέσου διασπορᾶς, λαμβάνεται κολλοειδές διάλυμα αὐτοῦ. Τῆς μεθόδου αὐτῆς ἔχουν ἐφαρμοσθῆ πολλαὶ παραλλαγαῖς.

Θερμικὴ μέθοδος ἀποτελοῦσα συνδυασμὸν μεθόδου διασπορᾶς καὶ

συμπυκνώσεως είναι ή έξης: μέταλλον διαλύεται εἰς τήγμα ἄλατός του ύπτιο μοριακήν μορφήν διὰ ψύξεως τοῦ διαλύματος συμπυκνοῦται τὸ μέταλλον πρὸς κολλοειδῆ σωματίδια.

ε) Μέθοδοι διασπορᾶς δι' ἀκτίνοβιολήσεως ἐνεργείας. Τεμάχια μετάλλων ἐντὸς ὑδατος, δι' ἀκτίνοβιολήσεως μὲν ὑπεριῶδες φῶς ή ἀκτίνας X, μετατρέπονται εἰς κολλοειδῆ, π.χ. Ag, Hg. Τὰ ἄλλα δίδουν κολλοειδῆ διαλύματα τῶν ὀξειδίων των, διότι, τὸ σχηματιζόμενον H_2O_2 τὰ ὀξειδοῖ. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ Ag, τὸ σχηματιζόμενον κατ' ἀρχὰς ὀξείδιον διασπᾶται πρὸς Ag, διὰ τῆς περαιτέρω ἐπιδράσεως τῆς ἀκτινοβολίας.

III. Ἡλεκτρικαὶ μέθοδοι

Αἱ μέθοδοι αὐταὶ κατατάσσονται ὑπὸ τινῶν εἰς τὰς μεθόδους διασπορᾶς, διότι ὡς ἀρχική ούσια χρησιμοποιεῖται ή ἀδρομερής μορφή αὐτῆς, ὑπὸ ἀλλων δὲ εἰς τὰς μεθόδους συμπυκνώσεως, διότι τὸ μέταλλον κατὰ πρῶτον διασπείρεται πρὸς μικρομοριακὰ σωματίδια, τὰ ὅποια κατόπιν συμπυκνοῦνται πρὸς κολλοειδῆ.

α) Χρησιμοποίησις συνεχοῦς ρεύματος. Ἡ μέθοδος ἐφημόσθη ὑπὸ τοῦ Bredig (55): ἐντὸς ὑγροῦ, τὸ ὅποιον χρησιμοποιεῖται ὡς διαλύτης, δημιουργεῖται ἡλεκτρικὸν τόξον μεταξὺ ἡλεκτροδίων ἐκ τοῦ πρὸς διασπορὰν μετάλλου, ὑπὸ σύγχρονον ψυξίν καὶ ἀνάδευσιν (5 - 12 A, 20 - 110V). Τὰ λαμβανόμενά κολλοειδῆ ἔχουν μεγάλον σχετικῶς μέγεθος σωματίδιων καὶ εἶναι ἀκάθαρτα. Τὰ κολλοειδῆ καθίστανται σταθερώτερα ἀνή παρασκευή των γίνη παρουσίᾳ ἡλεκτρολύτου π.χ. NaOH, ἢ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς. Ἐάν τὸ μέταλλον ὀξειδοῦται εὔκόλως προστίθεται καὶ ἐν ἀναγωγικὸν μέσον π.χ. Na_2SO_3 .

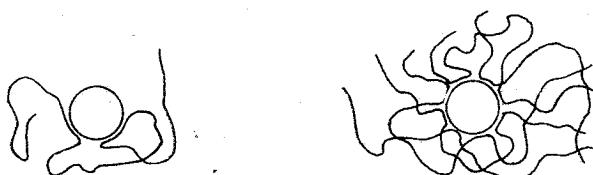
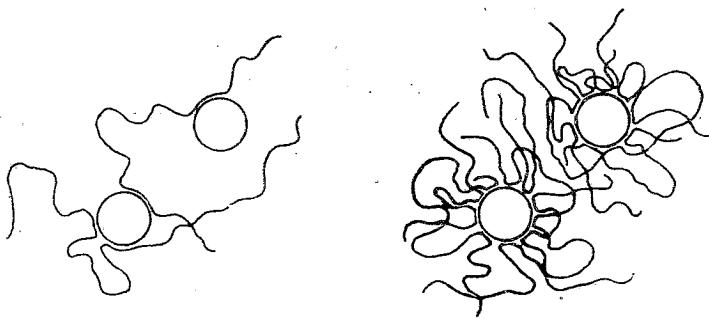
Ἡ μέθοδος ἐτελείοποιήθη ὑπὸ τοῦ Svedberg: τὸ ἡλεκτρικὸν τόξον δημιουργεῖται εἰς ἀτμόσφαιραν N_2 , τὸ δὲ ἔξατμιζόμενον μέταλλον ἔρχεται κατόπιν εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ μέσον διασπορᾶς (ὕδωρ ή ὄργανικὸν διαλύτην). Τὰ οὕτω λαμβανόμενα κολλοειδῆ διαλύματα δὲν εἶναι ὅμοιογενῆ, διότι περιέχουν μεγάλου σχετικῶς μεγέθους σωματίδια 0,0005 - 0,025μm, ἀλλὰ καὶ κλάσματα μικροτέρων μεγεθῶν (30 - 60 Å).

β) Χρησιμοποίησις ἐναλλασσομένου ρεύματος. Ὁ Svedberg ἐτελειοποίησεν τὴν μέθοδον Bredig χρησιμοποιήσας ἐναλλασσόμενον ρεῦμα $10^5 - 10^7$ περιόδων. Διὰ τῆς μέθόδου αὐτῆς παρεσκευάσθησαν, εἰς καθαρὰν κατάστασιν, κολλοειδῆ διαλύματα λίαν ἡλεκτροθετικῶν μετάλλων, ἐντὸς ὄργανικῶν διαλυτικῶν μέσων.

γ) Καθοδικὴ διασπορά. Τὰ κολλοειδῆ μέταλλα ή μεταλλοειδῆ εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν δι' ἡλεκτρολύσεως. Εἰς τὸ ὑδατικὸν μέσον διασπορᾶς προστίθεται συχνὰ καὶ ποσότης NaOH.

ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

Προστατευτικά χαρακτηρίζονται τὰ σταθερὰ λυόφιλα κολλοειδῆ, τὰ ὅποια δὲν κροκιδοῦνται εὐκόλως, ὅταν δὲ προστεθοῦν εἰς τὰ λυόφιβα τὰ καθιστοῦν σταθερὰ καὶ τὰ προστατεύουν ἔναντι τῶν διαφόρων μέσων τὰ ὅποια προκαλοῦν κροκίδωσιν. Τὰ λυόφιλα ταῦτα κολλοειδῆ εἶναι συνήθως μεγαλομοριακαὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις. “Οταν ἡ παρασκευὴ ἐνὸς λυοφόβου κολλοειδοῦς συντελῆται παρουσίᾳ ἐνὸς λυοφίλου, τὰ σωματίδια τοῦ τελευταίου προσροφῶνται εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τῶν λυοφόβων σωματιδίων. Ἡ ἐν λόγῳ προσρόφησις εἶναι τῆς αὔτῆς φύσεως πρὸς τὴν προσρόφησιν καὶ ἀλλων μικρομοριακῶν οὐσιῶν, αἱ ὅποιαι τυχὸν ὑπάρχουν ἐντὸς τοῦ διαλύματος, εἰς τὰς περισσοτέρας δὲ περιπτώσεις εἶναι μὴ ἀντιστρεπτή. Δηλαδή, τὰ μεγάλα ὀργανικὰ μόρια τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς ἔχουν καί τινα τμήματα λυόφιβα διὰ τῶν ὅποιών συνδέονται μὲν τὴν ἐπιφάνειαν του λυοφόβου σωματίδιου. Ἐπειδὴ ὅμως εἶναι λυόφιλα καθιστοῦν τὸ ὄλον σύστημα σταθερόν. Τὰ μακρομοριακὰ σωματίδια περιβάλλουν τὸ λυόφιβον σωματίδιον, συνήθως δὲ σχηματίζεται μία μονομοριακὴ στοιβάς ἐκ προστατευτικῶν μορίων (Σχ. 1-b).” Οσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ σχετικὴ ποσότης τοῦ



(a)

(b)

Σχῆμα 1.

προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς, τόσον καὶ αἱ ἡλεκτροκινητικαὶ ἴδιότητες τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος τείνουν νὰ ἔξομοιωθοῦν πρὸς τὰς ἴδιότητας τοῦ καθαροῦ προστατευτικοῦ. "Οταν δὲ ἡ ποσότης τοῦ προστατευτικοῦ καλύψη ἔξι δλοκλήρου τὰ λυόφοβα σωματίδια, τότε αἱ ἡλεκτροκινητικαὶ ἴδιότητες οὐδεμίαν μεταβολὴν ὑφίστανται, παραμένουσαι σταθεραὶ καὶ ὅμοιαι πρὸς τὰς τοῦ λυοφίλου κολλοειδοῦς.

Τὸ φορτίον τῶν μυκύλλων μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς, θὰ ἔξαρτᾶται ἀπὸ τὰς σχετικὰς ποσότητας λυοφόβου καὶ λυοφίλου κολλοειδοῦς, καὶ ἀπὸ τὴν σύστασιν τοῦ διαλύματος.

"Η προστατευτικὴ δρᾶσις ὅλων τῶν λυοφίλων κολλοειδῶν δὲν εἶναι ἡ ἴδια. Εἰς ὁρισμένας περιπτώσεις αἱ διαφοραὶ δὲν εἶναι μεγάλαι ὡς π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς προστατευτικῆς δράσεως τῆς ζελατίνης ἐπὶ κολλοειδοῦς Αι καὶ Ag. "Η ἐμφανιζομένη ὅμως διαφορὰ δυνατὸν νὰ εἴναι σημαντικὴ εἰς περιπτώσεις λίαν διαφορετικῶν λυοφόβων κολλοειδῶν. Διὰ τοῦτο εἰσήχθησαν οἱ ἀριθμοὶ χρυσοῦ καὶ ρουβινιοχρόου τοῦ Κογκό, διὰ τῶν ὅποιων χαρακτηρίζεται ἡ προστατευτικὴ δρᾶσις διαφόρων λυοφίλων προστατευτικῶν κολλοειδῶν.

"Αριθμὸς χρυσοῦ εἶναι ἡ ποσότης τοῦ προστιθεμένου προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς (εἰς χιλιοστὰ τοῦ γραμμαρίου), ἡ ὅποια εἶναι ἵκανη νὰ προστατεύσῃ 10 χ.λ. ἐρυθροῦ διαλύματος κολλοειδοῦς Αι (0,5 ἔως 0,06 gr Αι/lit), ἐκ τῆς κροκιδώσεως τῆς προκαλούμενης διὰ τῆς προσθήκης 1 χ.λ. διαλύματος NaCl 10 %. "Η κροκίδωσις καθίσταται ἀντιληπτὴ ἐκ τῆς ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος ἀπὸ ἐρυθροῦ εἰς κυανοῦν..

"Αριθμὸς ρουβινιοχρόου τοῦ Κογκό εἶναι ἡ ποσότης τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς (εἰς χιλιοστὰ τοῦ γραμμαρίου), ἡ ὅποια παρεμποδίζει τὴν ἀλλαγὴν τοῦ χρώματος κολλοειδοῦς διαλύματος 0,01 % ρουβινιοχρόου τοῦ Κογκό, ὅταν προστίθενται 0,16 γραμμοῖσοδύναμα KCl.

Ἐνρέθη ὅτι τὰ λυόφιλα κολλοειδῆ προστατεύουν κατὰ διάφορον τρόπον τὸν κολλοειδῆ Αι καὶ τὸ κολλοειδὲς ρουβινιόχρουν τοῦ Κογκό (56).

Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα 1 ἀναγράφονται οἱ ἀριθμοὶ χρυσοῦ διαφόρων προστατευτικῶν κολλοειδῶν. Εἰς τὴν τελευταίαν στήλην τοῦ πίνακος ἀναγράφεται τὸ ἀντίστροφον τοῦ ἀντιστοίχου ἀριθμοῦ χρυσοῦ, τὸ ὅποιον εἶναι μέτρον τῆς προστατευτικῆς δράσεως τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς.

"Ἐξ ὅλων τῶν χρησιμοποιηθέντων λυοφίλων κολλοειδῶν ὡς προστατευτικῶν, τὴν μεγαλυτέραν προστατευτικὴν δρᾶσιν ἔχει ἡ ζελατίνη, ἐσχάτως δὲ χρησιμοποιεῖται καὶ ἡ πολυβινυλοπυρολιδόνη, ἡ ὅποια ἔχει ἀνάλογον προστατευτικὴν δρᾶσιν. "Η προστατευτικὴ δρᾶσις τῆς ζελατίνης εἶναι τόσον ἰσχυρά, ὡστε εἰς μεγάλας συγκεντρώσεις δρᾶση προστατευτικῶς ἔστω καὶ ἀν εἶναι ἀφόρτιστος. "Η προστατευτικὴ δρᾶ-

σις διαλύματος ζελατίνης ἔξαρτάται ἀπὸ τὸν τρόπον παρασκευῆς αὐτοῦ καὶ μειοῦται μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου.

Ἐτερα προστατευτικὰ κολλοειδῆ μὲ ἵσχυρὰν προστατευτικὴν δρᾶσιν εἰναι τὰ προϊόντα διασπάσεως τοῦ λευκοῦ τοῦ ὕδοι, τὸ πρωταλβινικὸν καὶ τὸ λυσαλβινικὸν Na₂. Λαμβάνονται διὰ κατεργασίας τοῦ λευκοῦ τοῦ ὕδοι πρῶτον μὲ NaOH καὶ κατόπιν μὲ H₂SO₄: τὸ πρωταλβινικὸν ὁξὺ σχηματίζει ίζημα, ἐνῷ τὸ λυσαλβινικὸν ὁξὺ παραμένει ἐν διαλύσει. Τὰ μετὰ Na ὅλατα αὐτῶν ἔχουν ἀριθμὸν Au 0,05.

Πίναξ 1: Ἀριθμὸι Au

Προστατευτικὸν σῶμα	Ἀριθμὸς Au	Ἀντίστροφος ἀριθμὸς Au
Ζελατίνη	0,005—0,01	200—100
Καζείνικὸν Na	0,01	100
Πρωταλβινικὸν καὶ Λυσαλβινικὸν Na	0,05	20
Ἄραβικὸν κόμμι	0,15—0,25	7—4
Δεξιόνη	15	0,07
Άμυλον	25	0,04
Κολλοειδὲς πυριτικὸν ὁξὺ	∞	0

Κατὰ τὴν παρασκευὴν κολλοειδῶν διαλυμάτων μετάλλων ἔφαρμόζεται εὐρύτατα ἡ χρησιμοποίησις προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς. Οὕτω τὰ διαλύματα αὐτά, τὰ ὅποια ἀποτελοῦν κλασικὸν παράδειγμα λυοφόρων κολλοειδῶν, σταθεροποιοῦνται καὶ χρησιμοποιοῦνται εὐχερέστερον διὰ διαφέρουσ σκοπούς, φαρμακευτικούς, ιατρικούς, καταλυτικούς κ.α.

Ἡ παρουσία προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς ἐπίηρεάζει διπλασδήποτε τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν ἐνὸς μετάλλου. Οὕτω ἡ ταχύτης μιᾶς καταλυτικῆς ἀντιδράσεως ἐλαττοῦται. ἐὰν δὲ μεταλλικὸς καταλύτης περιέχει προστατευτικὸν κολλοειδές, ἡ δὲ ἐπίδρασις τοῦ προστατευτικοῦ εἰναι ἀναλογος πρὸς τὸν ἀριθμὸν χρυσοῦ. Ἡ διάσπασις π.χ. H₂O₂, παρουσία κολλοειδοῦς Pt, μὲ προστατευτικὸν ζελατίνην, ἀραβικὸν κόμμι τῇ δεξτρίνῃ, ἐπιβραδύνεται ἀναλόγως πρὸς τὸν ἀριθμὸν χρυσοῦ τοῦ χρησιμοποιουμένου προστατευτικοῦ.

Ο Rideal (57) παρετήρησεν ὅτι, κατὰ τὰς καταλυτικὰς ὑδρογονώσεις, παρουσία κολλοειδοῦς Pd ἡ κολλοειδοῦς Pt, ἡ ἀντιδρασις ἀποκτᾶ τὴν μεγίστην αὐτῆς ταχύτητα εἰς ὠρισμένην ἀναλογίαν μετάλλου καὶ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς.

Μίαν περίεργον ἐπίδρασιν τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς παρετήρησαν οἱ Paal, Hartmann καὶ Schwartz (58) κατὰ τὴν καταλυτι-

κήν σύνθεσιν H_2O , έξ H_2 καὶ O_2 . "Οταν τὸ κολλοειδὲς μέταλλον περιέχῃ προστατευτικὸν ἢ ἀντιδρασῖς ἐπιταχύνεται παρουσίᾳ περισσείας H_2 , ἐνῶ παρουσίᾳ περισσείας O_2 , ἐπιβραδύνεται. Τὸ ἀνωτέρῳ φαινόμενον δὲν παρατηρεῖται ἀνευ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς.

"Ἐνῶ τὰ λυόφιλα κολλοειδῆ δροῦν προστατευτικῶς εἰς μεγάλας σχετικῶς προσότητας, ὅταν προστίθενται εἰς μικροτέρας προσότητας ἀπὸ τὰς ἀντιστοιχούσας εἰς τὸν ἀριθμὸν χρυσοῦ, ἀντὶ νὰ προστατεύουν τὰ λυόφιβα κολλοειδῆ τὰ καθιστοῦν πλέον εὐαίσθητα εἰς τὴν καθίζησιν αὐτῶν ὑπὸ τῶν ἡλεκτρολυτῶν.

"Ἡ ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἐπίδρασις τῶν λυοφίλων κολλοειδῶν ἔκφραζεται διὰ τοῦ ἀριθμοῦ U [Umschlagszahl κατὰ Zsigmondy (59)].

"Ἀριθμὸς U εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν χιλιοστογράμμων τοῦ λυοφίλου κολλοειδοῦς, διὰ τοῦ ὅποιου προκαλεῖται ἀλλαγὴ χρώματος εἰς 10 χ.λ. κολλοειδοῦς διαλύματος Au.

Εἰς τὸν πίνακα 2 ἀναφέρονται οἱ ἀριθμοὶ U διαφόρων λυοφίλων κολλοειδῶν.

Πίναξ 2 : Ἀριθμοὶ U

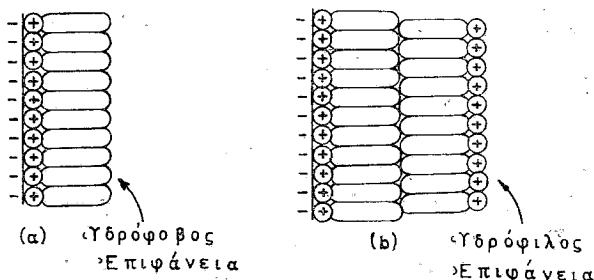
Κολλοειδὲς	Ἀριθμὸς U
Γλυκόκολλα	>80
Ἰστιδίνη	0,1—0,2
Πεπτόνη	0,04—0,06
Ζελατίνη	0,002—0,004
Αλβουμόριη	0,002—0,004
Καζεΐνη	0,002—0,004

Τὸ φαινόμενον τῆς εὐαίσθητοποιήσεως τῶν διαλυμάτων τῶν λυοφόρων κολλοειδῶν ὑπὸ μικρῶν ποσοτήτων λυοφίλων, φαίνεται ὅτι ὀφείλεται εἰς διάφορα αἴτια, τὰ ὅποια δὲν εἶναι ὅλα γνωστά, ᾔχουν ὅμως διοθῇ διάφοροι ἔξηγήσεις.

Οἱ Peskoff (60) καὶ Lindau (61) ἀπέδωσαν τὴν εὐαίσθητοποιήσιν εἰς τὸ ὅτι τὸ λυόφιλον κολλοειδὲς ἀποφορτίζει τὰ σωματίδια τοῦ λυοφόρου κολλοειδοῦς ἀντιδρῶν μετὰ τῶν φορτισμένων ἰόντων τῆς ἐπιφανείας τῶν λυοφόρων σωματιδίων.

Λυόφιλα κολλοειδῆ διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος πεπτολωμάτων μορίων, ὡς εἶναι τὰ μόρια τοῦ προστατευτικοῦ, εὐαίσθητοποιοῦνται (62). Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν σχηματίζεται περὶ τὰ λυόφιλα μία πρώτη στοιβάς, τῆς ὅποιας τὸ ὑδρόφορον τμῆμα τῶν μορίων εἶναι ἐστραμμένον πρὸς τὸ διάλυμα καὶ διὰ τοῦτο τὸ κολλοειδὲς εὐαίσθητοποιεῖται. Ἐν συνεχείᾳ διὰ προσθήκης καὶ ἄλλης ποσότητος πεπτολω-

μένων μορίων, σχηματίζεται δευτέρα στοιβάς, καλύπτουσα τὴν πρώτην, μὲ ἀντίθετον προσανατολισμόν, δηλαδὴ τώρα πιλέον μὲ τὸ ὑδρόφιλον τμῆμα τῶν μορίων πρὸς τὸ διάλυμα, διὰ τῆς ὁποίας προστατεύονται τὰ σωματίδια (σχῆμα 2-α καὶ 2-β).



Σχῆμα 2.

Τέλος ὑποστηρίζεται ὅτι διὰ προσθήκης μακρομοριακῶν οὔσιῶν εἰς ἀραιὰ διαλύματα εύνοεῖται ἡ κροκίδωσις διότι αἱ ὀλύσεις τῶν μορίων περιβάλλουν δύο ἢ περισσότερα μηκύλλα τὰ ὅποια οὕτω ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν ὅπότε κροκιδοῦνται (σχῆμα 1-α).

ΗΛΕΚΤΡΙΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

‘Ἄσ τῇδη ἐλέχθη εἰς τὰ λυόφορα κολλοειδῆ τὰ σωματίδια ἔνεκα τοῦ ὄμωνύμου φορτίου των ἀπωθοῦνται καὶ δὲν συνενοῦνται πρὸς σχηματισμὸν τῆς ἀδρομεροῦς μορφῆς. Ἡ βασικὴ αὐτὴ ίδιότης τῶν κολλοειδῶν καθίσταται ἀντιληπτὴ διὰ τοῦ φαινομένου τῆς ἡλεκτροφορήσεως, τὸ ὅποιον παρετηρήθη διὰ πρώτην φορὰν τὸ 1807 ὑπὸ τοῦ Reuss.

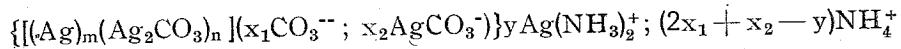
Τὸ φορτίον τῶν κολλοειδῶν δυνατὸν νὰ ὀφείλεται: εἰς ιονογόνους ὄμάδας τῶν σωματιδίων ὅπότε τὸ φορτίον προκύπτει ἐκ τῆς διαστάσεως τῶν ὄμάδων αὐτῶν· εἰς προσρόφησιν ιόντων λόγω δυνάμεων van der Waals, ὅπως π.χ. εἰς τὰ κολλοειδῆ μέταλλα· εἰς τοπικῶς ὑπαρχούσας ἡλεκτροστατικὰς δυνάμεις· τέλος, εἰς δημιουργούμενον δυναμικὸν ἐπαφῆς λόγω τῆς διαφορετικῆς τάσεως τῶν δύο φάσεων δι’ ἡλεκτρόνια.

Οὕτω, φορτίον λόγω ιονογόνων ὄμάδων, ἔχουν οἱ ζεόλιθοι μὲ ὄμάδας SiO_4^- ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων. Εἰς τὸν κολλοειδῆ AgJ , ἡ προσρόφησις ιόντων J^- , ὀφείλεται εἰς τὴν προσαρμογὴν τῶν ιόντων ἐντὸς τοῦ τοπικοῦ ἡλεκτρικοῦ πεδίου τῆς ἐπιφανείας τοῦ κρυστάλλου. Σταγονίδια ἐλαίου, ἐντὸς ὑδατικῶν διαλυμάτων, φορτί-

ζονται λόγω προσροφήσεως ιόντων διὰ δυνάμεων van der Waals. Ό ακριβής λόγος της ύπαρξεως τοῦ φορτίου ένδος κολλοειδοῦς, πολλάκις δὲν είναι γνωστός.

Προκειμένου περὶ τῆς προελεύσεως τοῦ φορτίου εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων μετάλων, τὸ φορτίον ἀποδίδεται ἢ εἰς διάστασιν ἢ εἰς προσρόφησιν. Παλαιότερον ἐπιστεύετο ὅτι ὁ κύριος λόγος της ύπαρξεως φορτίου εἰς τὰ κολλοειδῆ μέταλλα ἦτο ἢ εἰς τὴν ἐπιφάνειαν προσρόφησις ιόντων· οὕτω διὰ κολλοειδῆ Ag, φέροντα ἀρνητικὸν φορτίον, ὁ ὅποιος εἶχεν παρασκευασθῆ εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον παρουσίᾳ CO_3^{2-} , ἐπιστεύετο ὅτι τὸ φορτίον ὡφείλετο εἰς προσροφηθέντα OH^- καὶ CO_3^{2-} . Κατὰ τὸν Pauli ὄμως (63 - 64), τὸ ἀρνητικὸν φορτίον κολλοειδοῦς Ag καὶ κολλοειδοῦς Au, ὀφείλεται εἰς τὴν διάστασιν σχηματιζομένων συμπλόκων ἐνώσεων εἰς τὴν ἐπιφάνειαν. Οὕτω τὸ ἀρνητικὸν φορτίον κολλοειδοῦς Au, παρασκευασθέντος κατὰ τὴν μέθοδον Bredig, ὀφείλεται εἰς τὸ ὅ Au προσροφᾶ ἰσχυρότατα (χημικὴ προσρόφησις), ιόντα OH^- καὶ Cl^- καὶ σχηματίζει ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας συμπλόκους ἐνώσεις, ἀναλόγους πρὸς τὴν ὄμαδα AuCl_4^- .

Ο Zasepa (65) ἀποδίδει, εἰς κολλοειδῆ σωματίδια Ag, παρασκευασθέντα δι' ἀναγωγῆς μὲν $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ἀραιοῦ διαλύματος Ag_2CO_3 εἰς NH_3 , τὴν σύνταξιν



Υπὸ τοῦ ίδιου ἐπιστοποιήθη ὅτι μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου αὔξανεται ἡ ποσότης τῶν ἀντισταθμιστικῶν ιόντων $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ εἰς βάρος τοῦ Ag τῆς διεσπαρμένης φάσεως.

Εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις τὸ ἀρχικὸν φορτίον τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων ἔχαρτάται μόνον ἀπὸ τὴν φύσιν των καὶ είναι ἀνεξάρτητον τῆς συστάσεως τοῦ διαλύματος. "Ἄλλοτε ὄμως τὸ φορτίον μεταβάλλεται καὶ ἔχαρτάται ἀπὸ τὴν ἴσορροπίαν τὴν ὑφισταμένην μεταξὺ ὠρισμένων ιόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ σωματιδίου ἀφ' ἐνὸς καὶ τοῦ διαλύματος ἀφ' ἑτέρου. Ή περίπτωσις αὐτὴ είναι ἡ συνηθεστέρα καὶ εἰς αὐτὴν ἀνήκουν καὶ τὰ κολλοειδῆ διαλύματα τῶν μετάλλων.

Τὸ ἀνώτατον δριον φορτίου τὸ ὅποιον δύναται νὰ ἀποκτήσῃ ἐν σωματίδιον, ἔχαρτάται ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτοῦ καὶ ἐκ τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων τοῦ ύπαρχοντος ἥδη φορτίου.

Τὸ ἡλεκτρικὸν φορτίον τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων ἐκφράζεται διὰ τῆς πυκνότητος αὐτοῦ σ., δηλαδὴ διὰ τοῦ φορτίου ἀνὰ μονάδα ἐπιφανείας· συνήθως δίδεται εἰς ἡλεκτρονικὰ φορτία ἀνὰ 100 Å^2 .

Τὸ διάλυμα παραμένει οὐδέτερον ἡλεκτρικῶς ἐπειδὴ τὰ σωματίδια περιβάλλονται ύπὸ ἴσοδυνάμου ποσότητος ἀντιθέτως φορτισμένων ιόν-

των, ένως έξι άλλου, τὰ δύμωνύμως φορτισμένα ίόντα ἀπωθοῦνται.

Λόγω τῆς θερμικῆς κινήσεως τὰ ἀντιθέτως φορτισμένα ίόντα, τὰ δύποια ἔλκονται, δὲν εύρισκονται ὅλα εἰς τὴν αὐτὴν ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ σωματιδίου ὡςτε νὰ σχηματίζουν μίαν συμπαγή ἐπιφάνειαν ἀντιθέτως φορτισμένην, ἀλλὰ ἀπλῶς τείνουν πρὸς τὸν σχηματισμὸν αὐτῆς τῆς ἐπιφανείας. Ἡ κατάστασις δηλαδὴ ἡ δημιουργουμένη πέριξ τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων καθορίζεται α) ἐκ τῆς ισορροπίας τῶν ἔλκτικῶν δυνάμεων τοῦ φορτίου τῆς ἐπιφανείας των τὸ δύποιον ἔλκει τὰ ἑτερώνυμα καὶ ἀπωθεῖ τὰ δύμώνυμα ίόντα, καὶ β) ἐκ τῆς θερμικῆς κινήσεως, λόγω τῆς δύποιας ὑπάρχη τάσις πρὸς δύμοιογενῆ κατανομήν, ἀνεξαρτήτως φορτίου. Τοιουτοτρόπως σχηματίζεται πέριξ τοῦ σωματιδίου διάχυτος διπλῆς στοιβάς, ἡ δύποια καλεῖται διπλῆς στοιβάς Gouy ή Gouy - Chapman. Ἐπειδὴ τὸ φορτισμένον σωματίδιον καὶ ἡ πέριξ αὐτοῦ διπλῆς στοιβάς Gouy - Chapman, ἀποτελοῦν οὐδέτερον ἡλεκτρικῶς σύστημα, ἡ πυκνότης σ τῆς διπλῆς στοιβάδος εἶναι ἵση πρὸς τὴν πυκνότητα σ τοῦ σωματιδίου.

Μεταξὺ τῆς φορτισμένης ἐπιφανείας τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων καὶ τοῦ διαλύματος τοῦ δύποιου τὸ δυναμικὸν θεωρεῖται μηδέν, ὑπάρχει διαφορὰ δυναμικοῦ. Ἡ διπλῆς στοιβάς Gouy - Chapman, δὲν ἔχει σαφῶς καθωρισμένον ὄριον ἐπεκτάσεως, ἀλλὰ ὡς τοιοῦτον λαμβάνεται ἡ ἀπόστασις δ, εἰς τὴν δύποιαν τὸ δυναμικὸν ἔχει τὸ $1/e = 0,37$ τῆς ἀρχικῆς του τιμῆς (σχῆμα 3).

Ο Helmholz ἐπρότεινεν μίαν ἀπλοποιημένην μορφὴν τῆς διπλῆς στοιβάδος, κατὰ τὴν δύποιαν ὅλα τὰ ἀντιθέτως φορτισμένα ίόντα, εύρισκονται ἐπὶ ἐπιπέδου εἰς ἀπόστασιν δ. Ἡ μορφὴ αὗτη καλεῖται διπλῆς στοιβάς Helmholz.

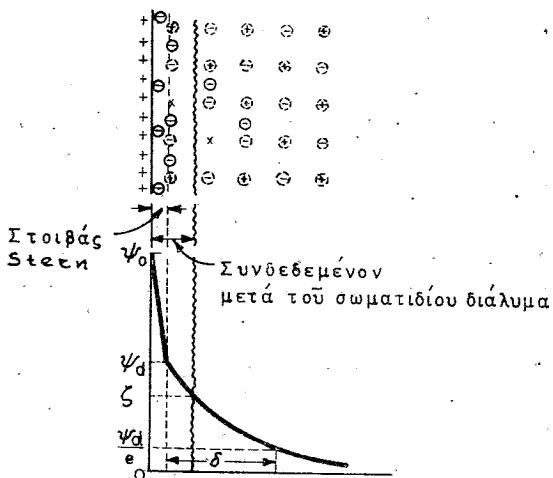
Εἰς τὴν περίπτωσιν μικρῶν διαφορῶν δυναμικοῦ, δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ὄρθη ἡ ὑπαρξία ἀμφοτέρων, ἡ τῆς διπλῆς στοιβάδος Gouy - Chapman ἡ τῆς διπλῆς στοιβάδος Helmholz.

Ἐὰν οἱ ἡλεκτροστατικοὶ δυνάμεις τοῦ σωματιδίου, διὰ τῶν δύποιων συγκρατοῦνται τὰ ἑτερώνυμα ίόντα, εἶναι λίαν ἴσχυροι η ἐὰν ἐνισχύωνται λόγω δυνάμεων van der Waals, τότε ἡ θερμικὴ κίνησις δὲν ὑπερνικᾷ πλήρως τὰς ἡλεκτροστατικὰς δυνάμεις. Οὕτω μέρος τῶν ἑτερωνύμων ίόντων παραμένει προσκεκολλημένον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ σωματιδίου, σχηματίζον μίαν συμπαγή στοιβάδα ἡ δύποια καλεῖται στοιβᾶς Stern. Ἡ στοιβᾶς Stern εύρισκεται εἰς δυναμικὴν ισορροπίαν μετὰ τῆς στοιβάδος Gouy - Chapman, ἀποτελουμένη ἀπὸ ἑτερώνυμα ίόντα. Ἀμφότεραι θεωροῦνται ὡς σχηματίζουσαι τὸ ἔξωτερικὸν τμῆμα τῆς διπλῆς στοιβάδος. Ἀφ' ἑτέρου τὰ ίόντα τῆς στοιβάδος Stern εἶναι προσκεκολλημένα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας κατ' ἀνάλογον τρόπον πρὸς τὰ προσ-

ροφημένα ίόντα, τὰ δόποια δίδουν τὸ ἀρχικὸν φορτίον εἰς τὰ σωματίδια. Τοιουτοτρόπως ἡ στοιβάς Stern εἶναι δυνατόν νὰ θεωρηθῇ καὶ ὡς ἔνιαία πρὸς τὸ σωματίδιον.

Ἐκαστὸν σημείον μεταξὺ τῆς ἐπιφανείας τοῦ κολλοειδοῦς σωματίδιου καὶ τοῦ διαλύματος, τοῦ δόποιου τὸ δυναμικὸν θεωρεῖται 0, χαρακτηρίζεται ἀπὸ δώρισμένον δυναμικόν. Ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν: α) τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιφανείας τοῦ σωματίδιου, ψ ἢ ψ_0 , τὸ δόποιον εἶναι καὶ τὸ δλικὸν δυναμικὸν τῆς διπλῆς στοιβάδος, β) τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιφανείας ἐπαφῆς τῶν τμημάτων Stern καὶ Gouy - Chapman τῆς διπλῆς στοιβάδος, ψ_d καὶ γ) τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιφανείας τῆς διαχωριζούσης τὸ τμῆμα τῆς διπλῆς στοιβάδος, τὸ ἀκολουθοῦν τὸ σωματίδιον κατὰ τὴν κίνησιν αὐτοῦ, ἀπὸ τὸ ὑπόλοιπον διάλυμα. Τὸ δυναμικὸν αὐτὸν καλεῖται δυναμικὸν ζ ἢ ἡλεκτροκινητικὸν δυναμικόν, διότι ἐμφανίζεται κατὰ τὰ ἡλεκτροκινητικὰ φαινόμενα. Oi Davies καὶ Rideal (66) εὗρον ὅτι εἰς ὡρισμένα ἀπλᾶ σύστήματα τὸ δυναμικὸν ζ εἶναι τὸ 55% τοῦ δυναμικοῦ ψ_0 :

Τὸ σχῆμα 3 δίδει τὴν σύστασιν τῆς διπλῆς στοιβάδος καὶ τὰ ἀντίστοιχα δυναμικά.



Σχῆμα 3.

Ἐκ τῶν δυναμικῶν ψ_0 , ψ_d καὶ ζ , πειραματικῶς προσδιορίζεται μόνον τὸ ζ . Τὸ δυναμικὸν ψ_0 δὲν εἶναι δυνατόν νὰ μετρηθῇ ἀπ' εὐθείας, ἀλλὰ μόνον αἱ μεταβολαὶ αὐτοῦ, τὸ δὲ ψ_d λαμβάνεται, κατὰ προσέγγισιν, ἐκ τοῦ δυναμικοῦ ζ , ἐπειδὴ ἡ ἀπόστασις ἡ ὑπάρχουσα μεταξὺ τῶν σημείων μὲ δυναμικὰ ψ_d καὶ ζ εἶναι τάξεως πάχους ἐνὸς μόνον μορίου.

Κατά τὴν μελέτην τῶν κολλοειδῶν ἴδιαιτέρως ἐνδιαιφέρων εἰναι ὁ προσδιορισμὸς τοῦ δυναμικού, τοῦ δημιουργουμένου πέριξ τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων, διότι δὶ αὐτοῦ συνάγονται συμπεράσματα περὶ τῆς συστάσεως τῆς διπλῆς στοιβάδος. Ἀντιθέτως δὲν ἐπιδιώκεται ἡ εὔρεσις τοῦ φορτίου τῶν σωματιδίων, διότι, ἃν καὶ ὑπάρχῃ ἀμεσος σχέσις μεταξὺ φορτίου καὶ δυναμικοῦ, κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν αὐτοῦ ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις πολλῶν παραγόντων, ὅπως τὸ μέγεθος καὶ τὸ σχῆμα τοῦ σωματιδίου, καθὼς καὶ ἡ συγκέντρωσις καὶ τὸ σθένος ὅλων τῶν ἰόντων τοῦ διαλύματος. Κατὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς αὐτοὺς θὰ πρέπει νὰ ἐπαληθεύωνται αἱ ἔξισώσεις Poisson καὶ Boltzmann.

$$\text{Ἡ ἔξισώσις Poisson } \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\partial} \text{ συνδέει τὸ δυναμικὸν καὶ τὴν}$$

πυκνότητα τοῦ φορτίου εἰς ὥρισμένην ἀπόστασιν x ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας τοῦ σωματιδίου j , ὅπου ψ εἴναι τὸ δυναμικόν, ρ ἡ πυκνότης φορτίου εἰς ἀπόστασιν x καὶ ∂ ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μέσου διασπορᾶς.

Ἡ ἔξισώσις Boltzmann δίδει τὴν συγκέντρωσιν n_j , τὴν δοποίαν ἔχει ἐν Ἰὸν i , εἰς τὸ ἐν λόγῳ σημεῖον τῆς περιοχῆς τοῦ σωματιδίου j : $n_j = n_i \cdot \exp(-e_i(\psi - \psi_0)/kT)$, ὅπου n_i ἡ συγκέντρωσις τοῦ Ἰόντος i , e_i τὸ φορτίον του, καὶ ψ_0 τὸ δυναμικὸν τῆς ἐπιφανείας τοῦ σωματιδίου j .

Εἰς τοὺς ὑπολογισμοὺς αὐτοὺς τὸ ψ_0 πρέπει νὰ εἴναι σταθερόν.

Διὰ τὴν ἔξισώσιν Boltzmann - Poisson οὐδεμίᾳ ἵκανοποιητικὴ λύσις ὑπάρχει, ἀκόμη καὶ διὰ τὴν ἀπλουστέραν περίπτωσιν τῶν σφαιρικῶν σωματιδίων.

Διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως ἡλεκτρονικῶν ὑπολογιστῶν ἡ γραφικῶν μεθόδων προεκβολῆς κατέστη δυνατὸν νὰ ληφθοῦν ὥρισμένα στοιχεῖα δὶ εἰδικὰς περιπτώσεις.

Κατὰ τὴν θεωρίαν τῶν Debye καὶ Hückel, αἱ ἀλληλοεπιδράσεις μεταξὺ τῶν ἰόντων εἰς διαλύματα ἡλεκτρολυτῶν παύουν ὑφιστάμεναι εἰς ἀπειρον ἀραίωσιν. Δὲν εἴναι ὅμως δυνατὸν νὰ ἴσχυῃ τὸ αὐτὸ καὶ διὰ τὰ κολλοειδῆ διότι θὰ ὑπάρχῃ πάντοτε πέριξ τῶν σωματιδίων ἡ διπλῆ στοιβάς μὲ τὰ ἀντιθέτως φορτισμένα Ἰόντα. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ πειραματικὴ μελέτη τῶν κολλοειδῶν ἐνδιαιφέρεται διὰ τὸ δυναμικὸν τῆς διπλῆς στοιβάδος, εἰδικῶτερον δὲ τὸ δυναμικὸν ζ , διότι κατὰ τὰ ἡλεκτροκινητικὰ πειράματα εἴναι δυνατὴ ἡ μέτρησις μόνον τοῦ δυναμικοῦ ζ καὶ ὅχι τῶν ψ_0 καὶ ψ_d (τὸ ψ_d εἴναι γενικῶς διλίγον μεγαλύτερον τοῦ ζ).

Τὰ ἡλεκτροκινητικὰ φαινόμενα συνδέονται μὲ τὴν σχετικὴν πρὸς

τὴν διπλῆν στοιβάδα Gouy - Chapman, κίνησιν τῆς ἐπιφανείας τῶν σωματιδίων.

Προκειμένου περὶ σφαιρικῶν σωματιδίων ἡ ὑπάρχουσα σχέσις μεταξὺ τῆς ταχύτητος αὐτῶν καὶ τοῦ δυναμικοῦ ζ, κατὰ τὰ ἡλεκτροκι-

νητικὰ φαινόμενα εἶναι $u = \frac{1}{4} \left(\frac{\zeta \partial}{\pi} \right) \left(\frac{E}{L} \right) \left(\frac{1}{\eta} \right)$ ὅπου:

u = ἡ ἡλεκτροφορητικὴ ταχύτης

ζ = τὸ δυναμικὸν ζ

δ = ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μέσου διασπορᾶς

E/L = ἡ πτῶσις τοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν πόλων τῆς συσκευῆς

η = τὸ ἴξωδες τοῦ μέσου διασπορᾶς.

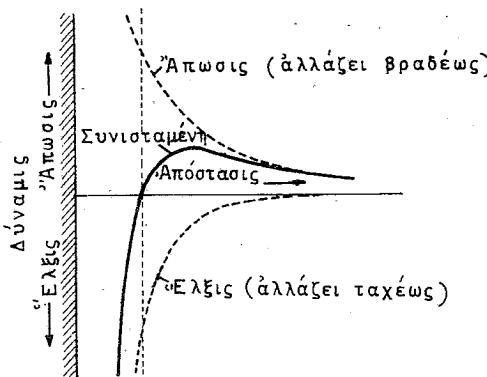
Ἄφ' ἔτέρου ἡ σχέσις ἡ συνδέουσα τὸ ἡλεκτροκινητικὸν δυναμικὸν ζ πρὸς τὸ φορτίον τῶν σωματιδίων εἶναι $\zeta = 4\pi\delta/\theta$, ὅπου:

σ = ἡ πυκνότης φορτίου τοῦ σωματιδίου

δ = τὸ πάχος τῆς διπλῆς στοιβάδος

θ = ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μέσου διασπορᾶς.

Οπως ἡδη ἐλέχθη, ἐκτὸς τῶν ἡλεκτρικῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων, μεταξὺ τῶν σωματιδίων, ὑφίστανται καὶ αἱ ἐλκτικαὶ δυνάμεις van der Waals, μικροτέρας ὅμως ἀκτῖνος (σχῆμα 4).



Σχῆμα 4.

Οταν τὰ σωματίδια εύρισκονται εἰς μεγάλην ἀπόστασιν, δὲν ὑφίστανται μεταξὺ τῶν ἡλεκτρικαὶ δυνάμεις, διότι τὸ σύστημα σωματίδιον – διπλῆ στοιβάς, εἶναι ἡλεκτρικῶς οὐδέτερον. Οταν ὅμως πλησιάσουν ἀρκετά, αἱ διπλαῖ αὐτῶν στοιβάδες ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν καὶ τότε ἀρχίζει ἡ μεταξὺ αὐτῶν ἀπωστικὴ δύναμις. Ἡ παραμόρφωσις καὶ κατάστροφὴ μέρους τῆς ἡλεκτρικῆς στοιβάδος ἀπαιτεῖ ἔρ-

γον. Ὅσον λοιπὸν περισσότερον ἐπεκτείνεται ἡ διπλῆ στοιβάς, δηλαδὴ ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ δ, τόσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἀπὸ τοῦ σωματιδίου ἀπόστασις, ὅπου ἀρχίζει ἡ δρᾶσις τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων. Αἱ ἐλκτικαὶ δυνάμεις van der Waals ἔχουν, ὅπως δεικνύει τὸ σχῆμα 4, πολὺ μικρὰν ἀκτῖνα δράσεως, ἀλλὰ πάντως ἐπεκτείνονται πρὸς τὸ διάλυμα. Διὰ ὥν μὴν ἐπέλθῃ λοιπὸν κροκίδωσις λόγω τῶν ἐλκτικῶν αὐτῶν δυνάμεων πρέπει νὰ μὴν εἰσέλθουν τὰ σωματίδια εἰς τὸ πεδίον δράσεως αὐτῶν καὶ διὰ τοῦτο ἀπαιτεῖται ἡ δρᾶσις τῶν ἡλεκτρικῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων. Ἡ δρᾶσις λοιπὸν αὕτη αὔξανεται ἀναλόγως τῆς ἐντάσεώς των, καὶ τῆς ἐπεκτάσεώς των πρὸς τὸ διάλυμα, δηλαδή, ἡ σταθερότης τῶν κολλοειδῶν αὔξανεται καὶ μὲ τὸ δυναμικὸν ψ_d καὶ μὲ τὸ πάχος τῆς διπλῆς στοιβάδος δ. Ἡ αὔξησις ὅμως τοῦ ψ_d καὶ τοῦ δ ἔχει ὡς συνέπειαν καὶ τὴν αὔξησιν τοῦ δυναμικοῦ ζ, οὕτω δὲ συνδέεται ἡ σταθερότης τοῦ κολλοειδοῦς μὲ τὸ δυναμικὸν ζ αὐτοῦ.

Ἡ σχέσις ὅμως μεταξὺ σταθερότητος κολλοειδοῦς καὶ δυναμικοῦ ζ δὲν εἶναι καθὼς φαίνεται ἀπόλυτος, διότι αἱ ἐλκτικαὶ δυνάμεις ἐπεκτείνονται πέραν τῆς ἐπιφανείας μὲ δυναμικὸν ζ. Οὕτω ἡ μέτρησις τοῦ ζ δὲν εἶναι ἐντελῶς ἀξιόπιστος ἔνδειξις τῆς σταθερότητος τοῦ κολλοειδοῦς, ἐκτὸς ἐὰν τὸ ζ ἐμετρᾶτο εἰς τὸ σημείον ὅπου ἀρχίζει ἡ δρᾶσις τῶν ἐλκτικῶν δυνάμεων (σχῆμα 4).

Βάσει τῶν ἀνωτέρω ἔξηγείται καὶ ἡ κροκιδωτικὴ ἐπίδρασις τῶν ἡλεκτρολυτῶν, ἐπὶ τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων.

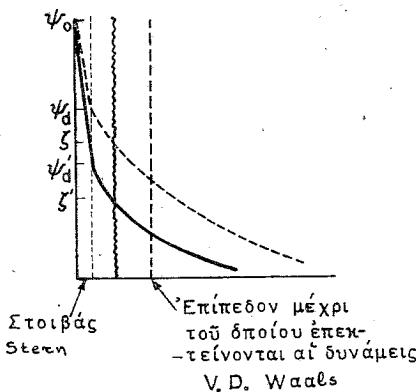
Ἡ προσθήκη ἡλεκτρολύτου ἐπιφέρει μεταβολὰς εἰς τὴν συγκέντρωσιν καὶ τῶν ὅμωνύμων καὶ τῶν ἐτερωνύμων ἰόντων, διὰ τῶν ὅποιών ἐπέρχεται μεγαλυτέρα πτῶσις τοῦ δυναμικοῦ καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ πάχος τῆς διπλῆς στοιβάδος ἐλαττοῦται.

Ἐκ παραλλήλου ὑπάρχει ἡ δρᾶσις τῶν ἰόντων εἰς τὸν ἰονισμὸν ἢ τὴν προσρόφησιν τῶν ὅποιών ὁφείλεται τὸ ἀρχικὸν φορτίον τῶν σωματιδίων. Διὰ τῆς δράσεώς των τὰ ἰόντα αὐτὰ τείνουν νὰ διατηρήσουν σταθερὰν τὴν ἀρχικὴν τιμὴν τοῦ δυναμικοῦ.

Τοιουτορόπως διατηρεῖται μὲν τὸ ψ₀, ἀλλὰ ἐλαττοῦται τὸ ψ_d, διότι διὰ τῆς προσθήκης τοῦ ἡλεκτρολύτου αὔξανεται, διὰ λόγους ἴσορροπίας, ἡ προσρόφησις ἐπὶ τῆς στοιβάδος Stern καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐλαττοῦται ἀκόμη περισσότερον τοῦ ψ_d, τὸ ζ (σχῆμα 5).

Τὰ ἀνωτέρω ἐπαληθεύθησαν πειραματικῶς: διὰ τῆς προσθήκης ἡλεκτρολύτου εἰς κολλοειδὲς διάλυμα ἐλαττοῦται ἡ εύκινησία τῶν σωματιδίων ἄρα καὶ τὸ δυναμικόν ζ, καθὼς καὶ ἡ σταθερότης τοῦ διαλύματος..

Μὲ τὴν μελέτην τοῦ θέματος τῆς κροκιδώσεως τῶν κολλοειδῶν καὶ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἡλεκτρολυτῶν, ἡ σχολή θησαν oī Gouy (1910), Debye καὶ Hückel (1923) καὶ Burton (1926), οἱ ὅποιοι κατέληξαν εἰς τὸ συμ-



Σχήμα 5.

πέρασμα ότι βασική αίτια τής κροκιδώσεως είναι ή μείωσις τοῦ δ, κατά την δρᾶσιν τῶν ἡλεκτρολυτῶν. Οἱ Hamaker (1937), Deryagin (1940), Verwey (1947, 1952) καὶ Overbeek (1948, 1953) ἐμελέτησαν τὰς ἐλκτικὰς καὶ ἀπωστικὰς δυνάμεις αἱ ὅποιαι δημιουργοῦνται κατὰ τὴν εἴσοδον ἐνὸς σωματίου εἰς τὴν ιονικὴν ἀτμόσφαιραν ἑτέρου, ὑποστηρίζουν δὲ ότι διὰ τῆς ισορροπίας τῶν ἐλκτικῶν van der Waals καὶ τῶν ἀπωστικῶν ἡλεκτροστατικῶν δυνάμεων ρυθμίζεται ή σταθερότης τοῦ κολλοειδοῦς.

Ο W. Ostwald (1936) διετύπωσεν θεωρίαν συμφώνως πρὸς τὴν ὅποιαν ή σταθερότης τοῦ κολλοειδοῦς ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν ἡλεκτροστατικὴν δομὴν τοῦ μέσου διασπορᾶς. Οὕτω εἰς τὴν κροκίδωσιν ἔχει σημασίαν ὁ συντελεστὴς δράσεως τοῦ ἐπιδρῶντος ἡλεκτρολύτου καὶ ὅχι τὸ εἶδος του. Αἱ ἀνωτέρω θεωρίαι καὶ ὑπολογισμοὶ ἐπαληθεύονται ἀμοιβαίως.

Όπωσδήποτε ὁ ἀκριβής τρόπος καταστροφῆς τῆς διπλῆς στοιβάδος δὲν είναι ἀπολύτως γνωστός, ἐπὶ πλέον δὲ οὗτος μεταβάλλεται σημαντικῶς ἀπὸ περιπτώσεως εἰς περίπτωσιν.

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τὰ κολλοειδῆ μέταλλα χαρακτηρίζονται καὶ ἐκ τῆς καταλυτικῆς δράσεως αὐτῶν δι' ὅ καὶ ἔχουν εύρυτάτην ἐφορμογήν.

Καταλῦται χαρακτηρίζονται τὰ σώματα τὰ ὅποια αὐξάνουν τὴν ταχύτητα μὲ τὴν δράσην αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις τείνουν πρὸς τὸ ση-

μέτον τῆς ἰσορροπίας των. Οἱ καταλῦται λαμβάνονται ἀναλλοίωτοι εἰς τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως.

Καταλυτικῶς συντελούμεναι ἀντιδράσεις δύνανται νὰ εἶναι εἴτε ὅμογενεῖς, εἴτε ἔτερογενεῖς.

Εἰς τὰς ἀντιδράσεις ὅμογενοὺς καταλύσεως, ὁ καταλύτης εὑρίσκεται εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν πρὸς τὰ ἀντιδρῶντα σώματα; ἐνῶ εἰς τὰς ἀντιδράσεις ἔτερογενούς καταλύσεως, ὁ καταλύτης εὑρίσκεται εἰς ἄλλην φάσιν διάφορον τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων. Τὰ μέταλλα, ὑπὸ ἀδρομερῆ μορφήν, ἀποτελοῦν χαρακτηριστικὸν παράδειγμα ἔτερογενῶν καταλυτῶν, καταλύουν δὲ ἀντιδράσεις ἀερίου ἢ ύγρας φάσεως.

Ἄπὸ τοῦ ἔτους 1836 ἦτο γνωστὸν ὅτι τὰ ἀντιδρῶντα σώματα, κατὰ τὰς ἔτερογενεῖς καταλυτικὰς ἀντιδράσεις, συγκρατοῦνται ἢ προσροφῶνται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως (*Berzelius*). Ἐφ' ὅσον λοιπὸν ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις τῶν μετάλλων ἔχεται ἐκ τῆς ἐπιφανείας των, τὰ κολλοειδῆ διαλύματα αὐτῶν, ὡς ἔχοντα πολὺ μεγαλυτέραν ἐπιφάνειαν, παρουσιάζουν λίαν ἀνεπτυγμένας τὰς καταλυτικὰς αὐτῶν ἴδιότητας. Ἡ χρησιμοποίησις τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων ἀντὶ τῆς συνήθους μορφῆς τῶν μετάλλων, ὡς καταλυτῶν, εἶναι περιωρισμένη. Τοῦτο συμβαίνει διότι εἰς ὧρισμένας περιπτώσεις εἶναι δύσκολος ἡ παρασκευὴ τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων. Ἐξ ἀλλού εἰς ἄλλας, τὰ κολλοειδῆ εὐαίσθητοποιοῦνται καὶ καταστρέφονται ἐκ τῆς παρουσίας διαφόρων ἀντιδραστηρίων, ὡς ἐπὶ παραδείγματι ὁξέων, ὁξειδωτικῶν σωμάτων κ.ο.κ., τὰ ὅποια λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ἀντιδρασιν. Διὰ τοῦτο κατὰ τὴν παρασκευὴν των προστίθεται προστατευτικὸν κολλοειδές, τὸ ὅποιον ἐπαυξάνει τὴν σταθερότητα αὐτῶν. Ἡ προσθήκη ὅμως αὕτη ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τῆς καταλυτικῆς δράσεως τοῦ κολλοειδοῦς μετάλλου, διότι, ὅπως ἔξετέθη ἥδη, τὸ προστατευτικὸν κολλοειδές περιορίζει τὴν ἐπιφάνειαν τῶν σωματιδίων τοῦ κολλοειδοῦς.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καθίσταται ἀντιληπτὸν ὅτι ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις ἐνὸς μετάλλου, ὅπως καὶ ὁ τρόπος δράσεως αὐτοῦ, κατὰ τὰς διαφόρους καταλυτικὰς ἀντιδράσεις, εἶναι δὲ ἕδιος. εἴτε πρόκειται περὶ τῆς ἀδρομεροῦς μορφῆς του εἴτε περὶ τῆς κολλοειδοῦς.

Αἱ εἰδικαὶ καταλυτικαὶ ἰδιότητες μιᾶς στερεᾶς ἐπιφανείας ὀφείλονται εἰς τὴν δυνατότητα προσροφήσεως, διὰ τῆς ὅποιας ἔνοῦται τούλαχιστον μὲ ἐν ἀπὸ τὰ ἀντιδρῶντα σώματα ἢ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Διὰ τῆς προσροφήσεως σχηματίζονται κατὰ τὴν ἀντιδρασιν νέατι ἔνδιά μεσοὶ χημικαὶ μορφαὶ καὶ δημιουργοῦνται νέατι πορείαι ἀντιδράσεως.

“Ολαὶ σχεδὸν αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις, καταλύσεναι καὶ μή, ὑπακούουν εἰς τὴν ἔξισωσιν τοῦ *Arrhenius*:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad \text{ή} \quad \ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Όπου $k = \text{ή}$ σταθερά της ταχύτητος

$A = \text{σταθερά}$

$E = \text{ή}$ ένέργεια δραστηριοποιήσεως.

Έαν ή $\dot{\epsilon}$ έξισώσις του Arrhenius έρμηνευθή βάσει της θεωρίας των κρούσεων τότε τὸ A ίσούται πρὸς τὸ γινόμενον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κρούσεων Z, ἐπὶ τὸν στερεόχημικὸν παράγοντα, P.

Μία έτερογενής καταλυτική ἀντιδρασις δύναται νὰ παρασταθῆ διὰ τῶν $\dot{\epsilon}$ 4 σταδίων:

* Αντιδρῶντα σώματα → προσδροφημένα → προσδροφημένα → προϊόντα τῆς ἀντιδρῶντα σώματα προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως τῆς ἀντιδράσεως.

1

2

3

4

Τὸ βραδὺ στάδιον, τὸ καθορίζον καὶ τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, εἶναι δυνατὸν νὰ εἶναι τὸ 1 → 2, ἡ τὸ 2 → 3 ἢ τὸ 3 → 4.

Έαν τὸ βραδὺ στάδιον μιᾶς μονομοριακῆς ἀντιδράσεως εἶναι τὸ 1 → 2, τότε ὁ ἀνωτέρω ἀναφερθεὶς ἀριθμὸς κρούσεων, ἀντιπροσωπεύει τὰς κρούσεις εἰς τὴν μονάδα χρόνου μεταξὺ τοῦ καταλύτου καὶ τῶν ἀντιδρώντων μορίων. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ καταλύτου εἶναι συνήθως πολὺ μικρά. Οὕτω ὁ ἀριθμὸς τῶν κρούσεων καταλύτου - ἀντιδρώντων μορίων εἶναι μικρότερος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κρούσεων τῶν μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων μορίων, κατὰ ἔναν παράγοντα $\approx 10^{-12}$.

Διὰ νὰ ἔχῃ λοιπὸν ἡ καταλυμένη ἀντιδρασις ταχύτητα ἀνάλογον πρὸς τὴν μὴ καταλυμένην, πρέπει ὁ ὅρος A τῆς έξισώσεως τοῦ Arrhenius νὰ εἶναι 10^{12} φορὰς μεγαλύτερος ἀπὸ τὴν μὴ καταλυμένην ἀντιδρασιν. Έαν ὁ ὅρος αὐτὸς έξισθῇ πρὸς 10^{12} , τότε διὰ νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν ταχύτητα ἀντιδράσεως εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος αἱ δύο ἀντιδράσεις πρέπει ἡ ένέργεια δραστηριοποιήσεως διὰ τὴν καταλυμένην ἀντιδρασιν νὰ εἶναι περίπου κατὰ 16 Kcal. mole⁻¹ μικροτέρᾳ τῆς μὴ καταλυμένης τοιαύτης.

Ἐξ αὐτῶν συνάγεται ὅτι διὰ νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς ἰκανοποιητικὴ ἡ δρᾶσις ἐνὸς καταλύτου, πρέπει νὰ ὑπάρχῃ μία διαφόρα, εἰς τὴν ένέργειαν δραστηριοποιήσεως, τούλαχιστον 20 Kcal. mole⁻¹.

Διὰ νὰ διερευνηθῇ, λοιπόν, καὶ νὰ ἔξιγηηθῇ ἡ συμπεριφορὰ τῶν καταλυτῶν, χρειάζεται προηγουμένως ἡ μελέτη τοῦ φαινόμενου τῆς προσδροφήσεως, ὡς καὶ ἡ μελέτη τῆς δομῆς τῆς ἐπιφανείας τῶν μετάλλων καὶ τοῦ εἴδους τῶν ὑπαρχόντων ἐπιφανειακῶν ἔλευθέρων σθενῶν.

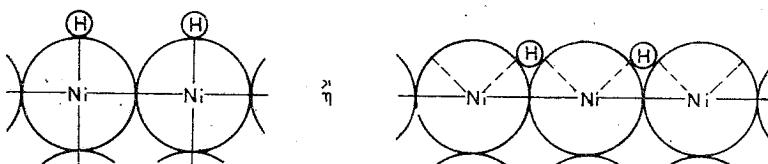
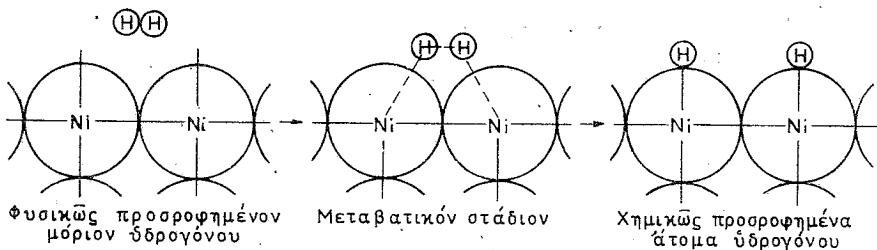
Οἱ τῦποι τῆς προσδροφήσεως εἶναι δύο:

α) Φυσικὴ προσδρόφησις: ἡ φυσικὴ προσδρόφησις εἶναι μὴ εἰδικὴ καὶ εἶναι δυνατὸν νὰ συντελῆται μεταξὺ οἰωνδήποτε ἀερίων ἢ ύγρῶν

σωμάτων ἀφ' ἐνὸς καὶ στερεοῦ ἀφ' ἔτέρου. Κατ' αὐτὴν τὰ μόρια ἔλκονται πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ στερεοῦ, διὰ ἀσθενῶν δυνάμεων van der Waals, σχηματίζονται δὲ μία ἡ καὶ περισσότεραι στοιβάδες μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ. Παλαιότερον ἐπιστεύετο ὅτι, λόγω τῶν ἀσθενεστάτων δυνάμεων αἱ ὁποῖαι ἀναπτύσσονται, κατὰ τὴν φυσικὴν προσρόφησιν, δὲν ἐπέρχεται καμμία μεταβολὴ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ στερεοῦ σώματος. Κατὰ τὸ 1951 ἀνεπτύχθη ἡ θεωρία ὅτι ἀκόμη καὶ κατὰ τὴν φυσικὴν προσρόφησιν ἐπέρχονται μεταβολαὶ τῆς διευθετήσεως τῶν ἐπιφανειακῶν ἀτόμων τοῦ καταλύτου, τοῦτο δὲ ἀπεδείχθη καὶ πειραματικῶς (1954) διὰ μετρήσεων τῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργείας στερεῶν προσροφητικῶν μέσων, κατὰ τὴν διάρκειαν φυσικῆς προσροφήσεως.

Εἶναι γενικῶς παραδεκτὸν ὅτι κατὰ τὰς καταλυτικὰς ἀντιδράσεις συντελεῖται χημικὴ προσρόφησις. Ἐν τούτοις καὶ ἡ φυσικὴ προσρόφησις ἔχει βασικὸν καὶ οὐσιώδη ρόλον κατὰ τὰς καταλυτικὰς ἀντιδράσεις, διὰ τοὺς ἔξης λόγους:

1) Πίστεύεται ὅτι, κατὰ τὴν κατάλυσιν, ἡ οὐσία προσροφεῖται ἀρχικῶς διὰ φυσικῆς προσροφήσεως, ἀφοῦ δὲ διέλθῃ ἀπὸ ἐν μεταβατικὸν στάδιον, μετατρέπεται ἡ φυσικὴ προσρόφησις εἰς χημικὴν π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς προσροφήσεως ἐπὶ Ni, αἱ διάφοροι φάσεις παρίστανται εἰς τὸ σχῆμα 6.



Σχῆμα 6.

2) Ἐστω ὅτι ἐν μόνον ἐκ δύο ἡ περισσότερων ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἡ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ύφισταται χημικὴν προσρόφησιν, τὰ ἄλλα ἀντιδρῶντα σώματα ἡ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ύφιστανται φυσικήν.

Διακρίνονται δύο είδη μηχανισμῶν καταλύσεως: ὁ μηχανισμὸς Langmuir, δῆπου ὅλα τὰ ἀντιδρῶντα σώματα καὶ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ύφιστανται χημικὴν προσρόφησιν, καὶ ὁ μηχανισμὸς Rideal ὅπου χημικὴν προσρόφησιν ύφισταται μόνον μία ἀντιδρῶσα ούσια, αἱ ἄλλαι δὲ φυσικήν.

β) Χημικὴ προσρόφησις: συμφώνως πρὸς τὰς σημερινὰς ἀντιλήψεις, ἡ χημικὴ προσρόφησις ἀποδίδεται εἰς δύο παράγοντας, τὸν γεωμετρικὸν καὶ τὸν ἡλεκτρονικὸν. Κατὰ τὸν γεωμετρικὸν παράγοντα τὰ ἀτομὰ τὰ ὅποια ύφιστανται προσρόφησιν, πρέπει νὰ προσαρμόζωνται ἐπὶ τοῦ ἐπιφανειακοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τοῦ καταλύτου. Ἐπειδὴ ὅμως τὸ μῆκος τῶν δεσμῶν, μεταξὺ δύο ἐπιφανειακῶν ἀτόμων τοῦ καταλύτου, ἔξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν δεσμῶν καθίσταται ἀντιληπτὸν ὅτι ὁ γεωμετρικὸς παράγων ἔξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ἡλεκτρονικὸν παράγοντα.

Ἐξεταζόμενοι οἱ καταλῦται ἀπὸ πλευρᾶς ἀγωγιμότητος κατατάσσονται εἰς ὑπεραγωγούς, ἀγωγούς, ἡμιαγωγούς, καὶ μονωτάς.

Εἰς τοὺς ὑπεραγωγούς ἀνήκουν ὠρισμένα μέταλλα καὶ κράμματα εἰς λίαν χαμηλὰς θερμοκρασίας (ἀγωγιμότης 10^{15} - 10^{36} ohm $^{-1}$. cm $^{-1}$).

Εἰς τοὺς ἀγωγούς ἀνήκουν τὰ μέταλλα ἐν γένει (ἀγωγιμότης 10^4 - 10^6 ohm $^{-1}$. cm $^{-1}$).

Εἰς τοὺς ἡμιαγωγούς ἀνήκουν τὰ μεταλλοειδῆ καὶ τὰ μὴ στοιχειομετρικὰ ὀξείδια καὶ σουλφίδια (ἀγωγιμότης 10^1 - 10^{-5} ohm $^{-1}$. cm $^{-1}$).

Εἰς τοὺς μονωτὰς ἀνήκουν τὰ στοιχειομετρικὰ ὀξείδια (ἀγωγιμότης 10^{-10} - 10^{-20} ohm $^{-1}$. cm $^{-1}$).

Ἀναλόγως τοῦ εἰδους τοῦ καταλύτου, αἱ δυνάμεις εἰς τὰς ὅποιας ὀφείλεται ἡ χημικὴ προσρόφησις εἶναι ὀμοιοπολικαί, προκειμένου περὶ ὀμοιοπολικοῦ στερεοῦ, ὅπως εἶναι τὰ μέταλλα, ἡ ἡλεκτροστατικαί, ὅπως συμβαίνει εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἰονικῶν στερεῶν π.χ. εἰς τοὺς ἡμιαγωγούς καὶ τοὺς μονωτάς.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω τύπων καταλυτῶν ἐνδιαφέρει ἡ περίπτωσις τῶν μετάλλων.

Κατόπιν συγκρίσεως ἡ ὅποια ἐγένετο, εἰς ὅλα τὰ μέχρι τοῦδε ἔξετασθὲντα μέταλλα, ἐν σχέσει μὲ τὴν τάσιν πρὸς χημικὴν προσρόφησιν διαφόρων ἀερίων, προκύπτει ὅτι ἡ τάσις προσροφήσεως εἰς ὅλα τὰ μέταλλα βαίνει ἐλαττουμένη ὡς ἔξης:



“Ολα ὅμως τὰ μέταλλα δὲν ἔχουν τὴν αὐτὴν τάσιν προσροφήσεως δι’ ἕκαστον ἐκ τῶν προαναφερθέντων ἀερίων, καὶ κατατάσσονται βάσει τοῦ πίνακος 3.

Πίναξ 3.

**ΚΑΤΑΤΑΞΙΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΝΑΛΟΓΩΣ ΤΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΟΣ ΤΩΝ
ΠΡΟΣ ΧΗΜΙΚΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΙΝ**

(+) = Ισχυρά χημική προσρόφησις.

(-) = Ασθενής ή άσημαντος χημική προσρόφησις.

Ομάς	Μέταλλα	Αξερία					
		O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂
A	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe,	+	+	+	+	+	+
B ₁	Ni, Co,	+	+	+	+	+	-
B ₂	Rh, Pd, Pt, Ir,	+	+	+	+	+	-
C	Al, Mn, Cu, Au,	+	+	+	+	-	-
D	K	+	+	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-

Τὰ μέταλλα τὰ ὅποια ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 3, δηλαδὴ τὰ μέταλλα τὰ παρουσιάζοντα καταλυτικὰς ἴδιότητας, εἶναι ὅλα σχεδὸν στοιχεῖα μεταπτώσεως. Ἐξαίρεσιν ὅποτελοῦν τὰ περισσότερα ἐκ τῶν μεταλλών τῆς ὁμάδος E καὶ τὸ Al τῆς ὁμάδος C, τὰ ὅποια προηγοῦνται ἢ ἔπονται τῶν στοιχείων μεταπτώσεως εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα.

‘Ως εἶναι γνωστόν, τὸ βασικὸν χαρακτηριστικὸν τῶν στοιχείων μεταπτώσεως, εἶναι τὰ ἀσύζευκτα d-ἡλεκτρόνια αὐτῶν. Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ μεταλλικοῦ σθένους τοῦ Pauling, τὰ ἡλεκτρόνια σθένους ἐνὸς στοιχείου μεταπτώσεως, ἀνήκουν εἰς ὑβριδισμένα τροχιακὰ d²sp³ ἢ d³sp² διὰ τῆς συμπτώσεως (overlap) τῶν ὅποίων σχηματίζονται οἱ μεταλλικοὶ δεσμοί, καὶ εἰς ἀσύζευκτα d-τροχιακά, εἰς τὰ ὅποια ὀφείλονται αἱ μαγνητικαὶ ἴδιότητες αὐτῶν. Τὰ ἐλεύθερα σθένη τῆς ἐπιφανείας τῶν στοιχείων μεταπτώσεως, εἰς τὰ ὅποια ὀφείλεται ἡ χημικὴ προσρόφησις, εἶναι μὴ πλήρως κατειλημένα d_{sp} ὑβριδισμένα τροχιακά. Ἐφ’ ὅσον ἐν ἄτομον στοιχείου μεταπτώσεως ἔχῃ, κατὰ Pauling, 6 ἡλεκτρονικὰ ζεύγη διὰ τῶν ὅποίων δύναται νὰ συνδεθῇ μὲ 12 γειτονικὰ ἄτομα, δὲ δεσμὸς M-M θὰ ἥτο δυνατὸν νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς ἡλεκτρονικὸς δεσμὸς 1 e, ἢ δεσμὸς 1/2 τάξεως. Ἀναλόγως τοῦ κρυσταλλικοῦ

πλέγματος καὶ τοῦ ἐπιπέδου του τὸ ὅποιον εἶναι ἔκτεθειμένον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, θὰ ὑπάρχουν ἄνωθεν ἐκάστου ἀτόμου τῆς ἐπιφανείας 2 ἔως 5 κρυσταλλογραφικοὶ θέσεις. Δι᾽ αὐτῶν θὰ ἥτο δύνατὸν νὰ πραγματοποιηθῇ ἡ σύνδεσις μετὰ τοῦ μετάλλου 2 ἔως 5 ἀτόμων τοῦ ἀερίου διὰ 1/2 δεσμοῦ, διότι θὰ ὑπάρχουν 1 ἔως 2 1/2 d^2sp^3 ἐλεύθερα τροχιακά. Ἐχει ὅμως ἀποδειχθῇ ὅτι λόγω στερεοχημικῆς παρεμποδίσεως μόνον ἐν ἀτομον εἶναι δύνατὸν νὰ συνδεθῇ, πρὸς ἀτόμον στοιχείου μεταπτώσεως.

Διὰ νὰ γίνῃ χημικὴ προσρόφησις εἶναι ἀπαραίτητος καὶ ἡ ὑπαρξίας μὴ πλήρως κατειλημμένων ἀτομικῶν d -τροχιακῶν. Δὲν ἔχει ὅμως ἀκόμη διαλευκανθῇ ἐὰν κατὰ τὴν χημικὴν προσρόφησιν συντελῆται σύζευξις ἐνὸς ἡλεκτρονίου τοῦ ὑφισταμένου τὴν προσρόφησιν σώματος, πρὸς ἐν ἀσύζευκτον d -ἡλεκτρόνιον. Κοιτάσης οὕτε ἐὰν τοῦτο εἶναι ἐν προκαταρτικὸν βῆμα διὰ τὴν εἰσοδον τοῦ ἡλεκτρονίου εἰς ἐν dsp -τροχιακόν, ὡστε νὰ σχηματισθῇ ὁ τελικὸς ἴσχυρὸς δεσμός. Πάντως ὅσον ἐντονώτερος εἶναι ὁ d -χαρακτήρας τῶν ἐλευθέρων μονάδων συγγενείας ἐνὸς στοιχείου μεταπτώσεως, τόσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ προσροφητικὴ ἰκανότης του. Ο d -χαρακτήρας ἔξαρταται ἀφ' ἐνὸς μὲν ἀπὸ τὰ μὴ ὑβριδισμένα ἀτομικὰ d -τροχιακά, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀπὸ τὸν βαθμὸν ὑβριδισμοῦ τῶν dsp -τροχιακῶν. Η μορφὴ d^2sp^3 ἔχει 33% d -χαρακτήρα, ἐνῷ ἡ μορφὴ d^3sp^2 50% d -χαρακτήρα καὶ ἐν κενὸν p -τροχιακόν. Μεταξὺ τῶν δύο ἀκραίων περιπτώσεων d^2sp^3 καὶ d^3sp^2 μὲ d -χαρακτήρα 33%, καὶ 50%, ἀντιστοίχως, δύνατὸν νὰ ὑπάρξῃ ὑβριδισμός μὲ d -χαρακτήρα μεταξὺ 33% καὶ 50%.

Εἰς τοὺς μεταλλικοὺς καταλύτας οἱ ὅποιοι δὲν ἀνήκουν εἰς τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως, δηλαδὴ εἰς ἑκείνους οἱ ὅποιοι δὲν ἔχουν μὴ συμπεπληρωμένα d -τροχιακά, οἱ δεσμοὶ μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ μετάλλου, δόφείλονται εἰς s -ἢ η ὑβριδισμένα sp -τροχιακά, τῆς αὐτῆς δὲ φύσεως εἶναι καὶ τὰ ἐλεύθερα σθένη τῆς ἐπιφανείας των. Διὰ τοῦτο ὅπως καταφαίνεται καὶ ἀπὸ τὸν πίνακα 3, ταῦτα προσροφοῦν χημικῶς μόνον O_2 τὸ ὅποιον χαρακτηρίζεται ἀπὸ ὑψηλὴν ἡλεκτροφητικότητα. Η ἴσχυρὰ προσρόφησις δξυγόνου ὑπὸ δλων τῶν μεταλλικῶν καταλυτῶν, δόφείλεται εἰς τὴν ἴσχυρὰν σύμπτωσιν ($oνεғlар$) τῶν p -τροχιακῶν τοῦ δξυγόνου μὲ τὰ sp ἢ spd -τροχιακὰ τῶν μετάλλων.

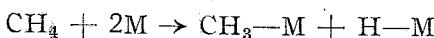
Ο δεσμὸς τοῦ δξυγόνου πρὸς τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως, ἀν καὶ δμοιοπολικός, εἶναι ἴσχυρῶς πεπολωμένος.

Η προσρόφησις εἶναι ἔξωθερμος ἀντίδρασις. Η ποσότης θερμότητος ἡ ὅποια ἐλεύθεροῦται κατὰ τὴν προσρόφησιν, εἶναι ἡ ἐλαχίστη ἀπαιτούμενη διὰ τὴν ἀντιστροφήν τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ τὴν διάσπασιν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ καὶ ἀπελευθέρωσιν τοῦ ἀερίου. Τοιουτο-

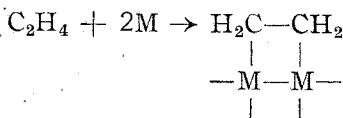
τρόπως ή μοριακή θερμότης προσροφήσεως είναι δυνατὸν νὰ ληφθῇ ώς ἐν ποσοτικὸν μέτρον τῆς ισχύος προσροφήσεως.

Ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις ἐνὸς μετάλλου εὑρίσκεται εἰς ἀντίστροφον σχέσιν πρὸς τὴν ισχὺν του προσροφήσεως δι’ ἐν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἢ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως. Ἰσχυρὰν καταλυτικὴν δρᾶσιν δι’ ὡρισμένην ἀντιδρασιν, παρουσιάζει μετάλλον τὸ ὄποιον ἔχει ἀκρούντως ὑψηλήν τάσιν προσροφήσεως δι’ ἐν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, ἀλλὰ ὅχι τόσον ὑψηλήν ὥστε νὰ τὸ καθιστᾶ ἀδρανές.

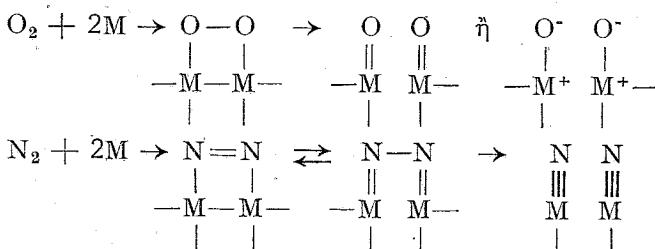
Ἡ προσθήκη ἐνὸς μορίου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου εἴναι δυνατὸν νὰ γίνῃ μετὰ ἢ ἀνευ διαστάσεως τοῦ μορίου τούτου, π. χ. τὸ H_2 καὶ οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες διίστανται:



Τὰ ἀκόρεστα μόρια προστίθενται ἀνευ διαστάσεως, δι’ ἀνοίγματος τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ:



Ἄρισμένα μόρια, ὅπως τὸ O_2 καὶ τὸ N_2 προστίθενται καὶ μὲ τοὺς δύο τρόπους:



Πιστεύεται ὅτι κατὰ τὴν κατάλυσιν σχηματίζονται αἱ διὰ διαστάσεως μορφαί, καὶ ὅτι πολλάκις αἱ ἀνευ διαστάσεως ἐνώσεις ἀποτελοῦν μεταβοτικὸν στάδιον.

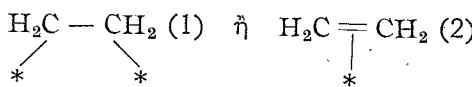
Μὲ βάσιν τὰς νεωτέρας θεωρίας, περὶ τῆς φύσεως τοῦ μεταλλικοῦ δεσμοῦ, ἐμελετήθη ἐνρέως ἡ περίπτωσις τῆς καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως, παρουσίᾳ μεταλλικῶν καταλυτῶν.

Ὑπὸ ὅλων τῶν ἐρευνητῶν ἐτονίσθη ἡ σημασία τῆς ὑπάρξεως διχαρακτῆρος εἰς τὰς ἐπιφανειακὰς μονάδας συγγενείας τῶν μετάλλων, κατὰ τὰς καταλυτικὰς ὑδρογονώσεις. Διεπιστώθη ὅμως ὅτι, ἐκτὸς τοῦ παράγοντος αὐτοῦ ὁ ὄποιος ρυθμίζει τὴν ἐνέργειαν δραστηριοποιήσεως E , ἔχουν σημασίαν καὶ οἱ παράγοντες οἱ ρυθμίζοντες τὸ A τῆς ἔξισώσεως τοῦ Arrhenius $k = A \cdot \exp(-E/RT)$. Τοῦτο κατέστη ἀντιληπτὸν

διά προσθήκης είς μέταλλον μεταπτώσεως, έτέρου μετάλλου, διά τοῦ όποιου ἐσχηματίσθη κρᾶμμα μὲ τὴν ηὔξημένην δ-χαρακτῆρα, ἀλλὰ ἡλαττωμένην καταλυτικήν δρᾶσιν, λόγω ἐπιδράσεώς του ἐπὶ τοῦ Α.

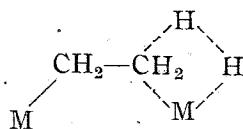
Τὸ εἶδος τῶν σχηματιζομένων συμπλόκων προϊόντων κατὰ τὴν χημικήν προσρόφησιν κατέστη δυνατὸν νὰ ἔξακριβωθῇ εἰς ὥρισμένας περιπτώσεις διὰ infra-red μετρήσεων, μαγνητικῶν καὶ ἀγωγιμομετρικῶν μετρήσεων, χρήσεως ραδιοϊστοτόπων, ἀερίου χρωματογραφίας κ.ἄ. Άι περισσότεραι ὅμως πληροφορίαι, περὶ τῆς φύσεως τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων λαμβάνονται ἐμμέσεως διὰ τῆς μελέτης τῆς κινητικῆς τῶν καταλυτικῶν ἀντιδράσεων.

Ἡ ἀπλουστέρα περίπτωσις ὑδρογονώσεως εἶναι ἡ μετατροπὴ $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_3$. Ὁπως ἦδη ἐλέχθη ἡ προσρόφησις τοῦ αἰθυλενίου συντελεῖται ἀνευ διαστάσεως, εἶναι δυνατὸν δὲ νὰ παρασταθῇ ὡς ἀκολούθως:



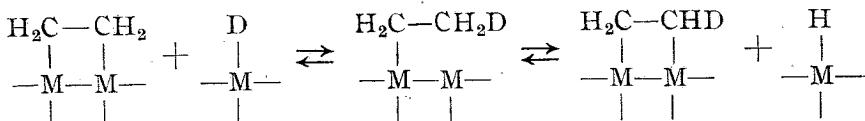
Δηλαδὴ ἐν μόριον αἰθυλενίου ὑφίσταται προσρόφησιν ὑπὸ δύο γειτονικῶν μεταλλικῶν ἀτόμων δι' ἀνοίγματος ἐνὸς π-δεσμοῦ καὶ σχηματισμοῦ ἐνὸς σ-δεσμοῦ μεταξὺ C—M (1), ἡ διὰ σχηματισμοῦ ἐνὸς π-δεσμοῦ, μεταξὺ τοῦ μορίου τοῦ αἰθυλενίου καὶ τῆς ἐπίφανείας (2), ὁ όποιος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τοὺς δεσμοὺς τῶν συμπλόκων τῶν στοιχείων μεταπτώσεως μετὰ ὀλεφινῶν. Διὰ μαγνητικῶν μετρήσεων εὑρέθη ὅτι τὸ αἰθυλενίον ὅταν ὑφίσταται χημικήν προσρόφησιν ὑπὸ μετάλλου, δίδει περίπου 2e ἀνὰ μόριον. Τὸ αὐτὸν συμβαίνει ἐκ παραλλήλου καὶ διὰ τὸ H_2 : $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$, τὸ όποιον ἔνοῦται μετὰ τοῦ αἰθυλενίου, ἵσως διὰ

σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου



εἰς δὲ τὸ τελικὸν στάδιον τῆς ἀπελευθερώσεως σχηματίζεται τὸ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$

$\text{---M} - \text{M} -$. Ο μηχανισμὸς ὅμως τῆς προσθήκης δὲν εἶναι ἀπλοὺς διότι διὰ χρησιμοποιήσεως δευτερίου D_2 ἀντὶ H_2 , ἐλήφθησαν ἐκτὸς τοῦ $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$, καὶ C_2H_6 , C_2D_4 , HD , H_2 . Ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ καὶ D_2 θὰ ἥτο δυνατὸν νὰ γραφῇ ὡς ἔξης:



Θά ξέπρεπε πάντως νὰ τονισθῇ ὅτι μολονότι ἡ καταλυτικὴ ύδρογόνωσις σχετίζεται πρὸς τὰς ἡλεκτρονικὰς ἴδιότητας τῶν μεταλλικῶν καταλυτῶν, δὲν εἶναι ἀκόμη δυνατὸν νὰ ἔξαχθοῦν δριστικὰ συμπεράσματα ὡς πρὸς τὸν ἀκριβῆ τρόπον διὰ τοῦ ὅποιού ἐπιδρᾶ ὁ ἡλεκτρονικὸς παράγων εἰς τὰς διαφόρους καταλυτικὰς ἀντιδράσεις ύδρογονώσεως.

Περὶ τοῦ θέματος τῶν καταλυτικῶν ὁξειδώσεων ὀλίγα ἔχουν γραφῆ.

“Οπως φαίνεται εἰς τὸν πίνακα 3, ὅλα τὰ sp καὶ dsp μέταλλα, ἐκτὸς τοῦ Au , δύνανται νὰ προσφορήσουν χημικῶς O_2 , διὰ μεταφορᾶς ἡλεκτρονίων, πρὸς σχηματισμὸν O^{2-} . Ἡ χρησιμοποίησίς των ὅμως καταλυτῶν, περιορίζεται ἐκ τοῦ ὅτι ἀκόμη καὶ αἱ καταλυόμεναι ὁξειδώσεις ἀπαιτοῦν ψυχλάς θερμοκρασίας (ὅ σχηματισμὸς O^{2-} εἶναι ἐνδόθερμος κατὰ 13,06 eV), εἰς τὰς ὅποιας τὰ μέταλλα, ἐκτὸς τοῦ Ag καὶ τοῦ Pt ὁξειδοῦνται.

Εἰς τὸ H_2O_2 ἔχει διαπιστωθῆ ὅτι ἡ διάσπασις δὲν εὔνοεῖται ἐκ τῆς παρουσίας μὴ συμπεπληρωμένων d -τροχιακῶν εἰς ἐν μέταλλον, διότι κατ’ αὐτὴν συντελεῖται προσφορὰ ἡλεκτρονίων ἐκ τοῦ μετάλλου πρὸς τὸ προσφορηθὲν σῶμα.

Πολλὰ ἐκ τῶν ἀνωτέρω συμπερασμάτων ἔχουν ληφθῆ δι’ ἀντιδράσεων ἀερίου φάσεως. Πιστεύεται ὅμως ὅτι τὰ αὐτὰ ισχύουν καὶ δι’ ἀντιδράσεις ψυχλᾶς φάσεως, μετὰ ἡ ἀνευ διαλύτου.

Προκειμένου νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐν κολλοειδὲς διάλυμα μετάλλου ὡς καταλύτης, θὰ πρέπει νὰ πληροῦνται οἱ ἔξῆς ὄροι :

Τὸ διάλυμα δέον διπώς ἔχῃ ἀρκούντως ψυχλὴν συγκέντρωσιν εἰς μέταλλον, ὥστε νὰ ἔχῃ ἡ ἀντίδρασις ψυχλὴν ταχύτητα.

Τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων πρέπει νὰ εἶναι μικρόν, ὥστε νὰ εἶναι ἡ μεταλλικὴ ἐπιφάνεια μεγάλη.

Τὸ προστατευτικὸν κολλοειδὲς πρέπει, κατὰ τὴν προσθήκην τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, νὰ προστατεύῃ τὸ διάλυμα ἐκ τῆς κροκιδώσεως..

Τὸ χρησιμοποιούμενον ὡς προστατευτικὸν κολλοειδὲς δὲν πρέπει νὰ δηλητηριάζῃ τὴν καταλυτικὴν ἀντίδρασιν.

Θὰ πρέπει νὰ προστεθῇ ὅτι εἰς τὸ παρελθὸν ἡ ἐκλογὴ ἐνὸς καταλύτου διὰ μίαν ἀντίδρασιν, ἔγενετο μὲ τρόπον τελείως ἐμπειρικόν, διὰ πολλῶν συνδυασμῶν, ὥστε νὰ εύρεθῇ ὁ ἔχων τὴν καλυτέραν ἀπόδοσιν. Εἴναι πιθανὸν ὅμως ὅτι εἰς τὸ μέλλον ἡ ἐργασία αὗτη θὰ καταστῇ εὐχερεστέρα, τῇ βοηθείᾳ τῶν νεωτέρων θεωριῶν περὶ τῶν ἡλεκτρονικῶν ἴδιοτήτων τῶν στερεῶν καταλυτῶν καὶ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΝ

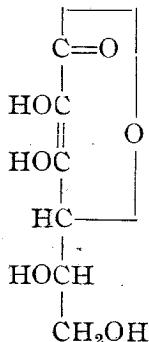
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ Ag, Pd, KAI Rh

Κατόπιν τῆς εύρείας ἐφαρμογῆς τῆς Χημείας τῶν κολλοειδῶν πολλοὶ ἔρευνηται ἡσχολήθησαν μὲ τὴν πάρασκευὴν καὶ τὴν μελέτην τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων (67 - 151).

Παρὰ τὸ γεγονός αὐτὸ ἐπεδιώχθη ὑφ' ἡμῶν ἡ παρασκευὴ κολλοειδῶν μετάλλων Ag, Pd, καὶ Rh δι' ἀναγωγῆς τῶν ἄλατων αὐτῶν ὑπὸ τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος, τοῦ ὅποιου ἡ ἐφαρμογὴ εἰς τὴν Ἀνόργανον καὶ Ἀναλυτικὴν Χημείαν παρέσχεν ἄριστα ἀποτελέσματα (152 - 154).

Λόγω τῶν ἀναγωγικῶν ἴδιοτήτων τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος, κατέστη δυνατὸν νὰ ληφθοῦν τὰ μέταλλα Ag, Pd καὶ Rh δι' ἀπλῆς καὶ εὐκόλου μεθόδου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφὴν διὰ καταλλήλου ρυθμίσεως τῶν συνθηκῶν παρασκευῆς.

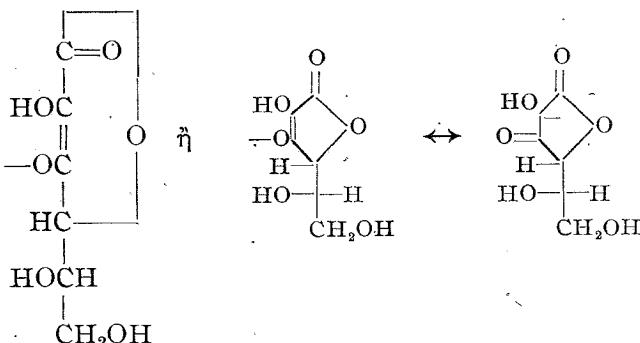
Τὸ ἀσκορβικὸν ὁξὺ ἔχει τὸν τύπον :



Αἱ ὁξινοὶ ἴδιότητες τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος ὀφείλονται εἰς τὴν ὁμά-

δα $\text{HO} \text{C}$
 $\delta\alpha$ $\quad \parallel$ (enediol) τὴν ὅποιαν περιέχει :

$$\begin{array}{c}
 | \\
 \text{HO} \text{C}
 \end{array}$$

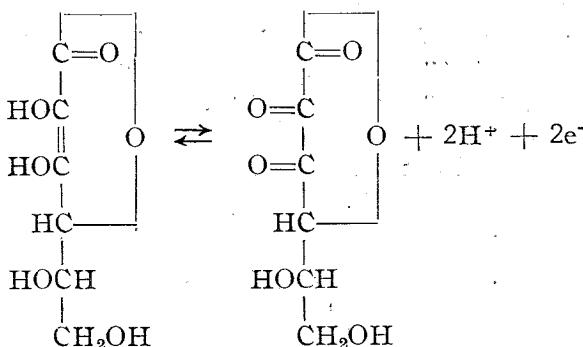


Μετά τῶν ἀλκαλίων σχηματίζει διαλυτὰ ἀλατά δι' ἀντικαταστάσεως ἐνὸς ὑδρογόνου.

Τὸ ἀσκορβικὸν ὁξὺ εἶναι ἀσθενὲς ὁξὺ μὲ $K_{a,1} = 6,2 \times 10^{-5}$.

Ἡ κυριωτέρα χημικὴ ἴδιότης τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος εἶναι ἡ ἀναγωγικὴ τοῦ δρᾶσις.

Τῇ ἐπιδράσει ἀσθενῶν ὁξειδωτικῶν μέσων ἀφυδρογονοῦται πρὸς δεϋδροασκορβικὸν ὁξύ: $C_6H_8O_6 \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$. Ἡ



Μὲ ἵσχυρότερα ὁξειδωτικὰ μέσα διασπᾶται πρὸς H_2O καὶ CO_2 .

Τὸ ἀσκορβικὸν ὁξύ, ὡς ὁξύ, ἔχει δυναμικὸν ὁξειδοσαναγωγῆς ἔξαρτώμενον ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος, ἐκφράζεται δὲ τοῦτο διὰ τῆς ἔξισώσεως τοῦ Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{2} \log \frac{[\Delta A][H^+]^2}{[A]} \left(\frac{1 + K_{a,1}}{[H^+]} \right) \quad (25^\circ)$$

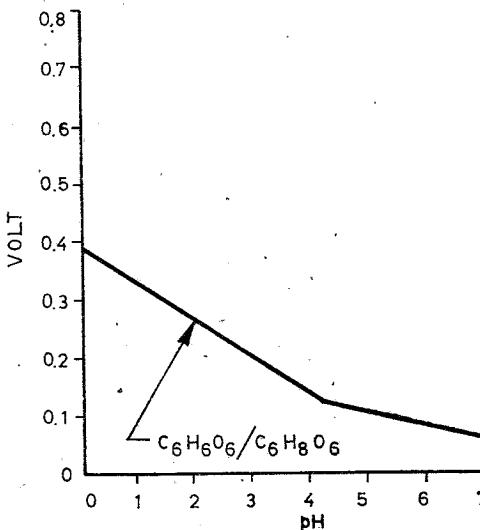
Διὰ τῆς ἔξισώσεως αὐτῆς εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν τιμαὶ τοῦ E, μεταξὺ pH 1 καὶ pH 8,6. Εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθοῦν τιμαὶ τοῦ E, λόγω τῆς ἀσταθείας τοῦ δεϋδροασκορβικοῦ ὁξέος, τὸ ὄποιον διασπᾶται εἰς pH ὅνω τοῦ 7,0· εύρεθη ὅτι εἰς

pH 7,25 και 38°C, το δεϋδροασκορβικόν όξυν έχει ήμιπερίοδον ζωής 2 λεπτά.

Όπως φαίνεται και έκ της έξισώσεως του Nernst ή αναγωγική ίκανότης του άσκορβικού όξεος έλαττούται αύξανομένου του pH του διαλύματος.

Η δξειδωσις του άσκορβικού όξεος πρὸς δεϋδροασκορβικόν όξυν δὲν εἶναι τελείως ἀντιστρεπτή, διὰ τοῦτο ἀναφέρονται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν διάφοροι τιμαὶ διὰ τὸ E⁰, ἐκ τῶν δόποιων ή πλέον ἀκριβῆς εἶναι + 0,39 V.

Η καμπύλη του σχήματος 7, δίδει τὴν μεταβολὴν του E, συναρτήσει του pH, διὰ τὸ σύστημα δεϋδροασκορβικόν όξυν - άσκορβικόν όξυν.



Σχῆμα 7.

Τὰ διαλύματα του άσκορβικού όξεος εἶναι ἀσταθῆ καὶ δξειδοῦνται μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου. Ή ως ἄνω αὐτοξείδωσις αύξανεται, αύξανομένου του pH τοῦ διαλύματος. Οὔτω ἔχει εἰς διάλυμα καθαροῦ άσκορβικού όξεος μὲ ἀρχικὸν pH 2,6, προστεθῆ ἀλκαλί, θὰ παρατηρηθῇ ὅτι ἡ πρόσληψις O₂ ὑπὸ τοῦ άσκορβικού όξεος ἀρχίζει μετὰ τὸ pH 3,5 καὶ βαίνει αύξανομένη μέχρι τοῦ pH 4,8. Μεταξύ τῶν τιμῶν pH 5 - pH 10 δὲν ἐπέρχεται σημαντικὴ μεταβολὴ εἰς τὴν πρόσληψιν O₂.

Τὸ σύστημα εἶναι σχεδὸν ἀντιστρεπτὸν μεταξὺ pH 4 καὶ pH 6.

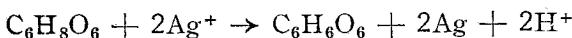
Οπωσδήποτε ὡς σταθερὰ δύνανται νὰ θεωρηθοῦν τὰ διαλύματα ἐπὶ τρεῖς ἔως τέσσαρας ἡμέρας, ἡ δὲ σταθερότης αὐτῶν εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως. Οὔτω, εἰς διάλυμα 0,066 N, διασπᾶται ἐντὸς 4

ήμερῶν τὸ 14 % τῆς ποσότητος καὶ εἰς διάλυμα 0,0066 N, τὸ 62 %. Ἡ σταθερότης τῶν διαλυμάτων αὐξάνεται σημαντικῶς εἰς ἀσθενῶς ὅξινα διαλύματα π.χ. εἰς διάλυμα 0,04 N ὡς πρὸς H_2SO_4 . Εἰς ἰσχυρότερον ὅξινα ἐλαττοῦται, δηλαδή, εἰς συγκεντρώσεις ἄνω τοῦ 2,0 N ὡς πρὸς H_2SO_4 . Ἀπουσία ἀέρος, εἰς ἀτμόσφαιραν CO_2 , ἡ σταθερότης αὐξάνεται, ὅπως ἐπίσης διὰ προσθήκης $C_2O_4H_2$.

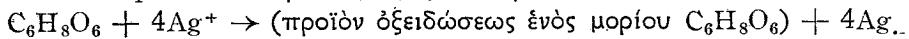
Διὰ τῆς ἀναγωγικῆς δράσεως τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος, εἶναι δυνατὸν νὰ ἀναχθοῦν μέταλλα ἀπὸ ἀνωτέραν κατάστασιν ὁξειδώσεως, εἰς κατωτέραν, ἢ καὶ τὴν στοιχειακήν, ἐφ' ὅσον ἔχουν δυναμικὸν ὁξειδοαναγωγῆς μεγαλύτερον τοῦ +0,5 V, ἐν σχέσει πρὸς κανονικὸν ἡλεκτρόδιον ὑδρογόνου. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη παρεμποδίζεται ὅταν εἰς τὸ διάλυμα ὑπάρχουν σώματα πρὸς τὰ ὅποια συνδέονται τὰ μεταλλικὰ ἰόντα καὶ σχηματίζουν σταθερὰ σύμπλοκα.

Τὸ ἀσκορβικὸν ὁξέον σχηματίζει σταθερὰ σύμπλοκα μετὰ μεταλλικῶν ἰόντων τὰ ὅποια δὲν ἀνάγονται πρὸς μεταλλον ὑπ' αὐτοῦ.

‘Ο Ag, μὲν δυναμικὸν ὁξειδοαναγωγῆς +0,799 V, ἀνάγεται ὑπὸ τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος πρὸς μεταλλικὸν Ag. ‘Οταν τὸ pH τοῦ διαλύματος εἶναι 2,36 - 7, ἡ ἀντίδρασις εἶναι :



‘Οταν τὸ pH εἶναι περίπου 12, ἡ ἀντίδρασις εἶναι :



Τὸ ἴον τοῦ Ag^+ δὲν καταλύει τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν.

Παρασκευὴ κόλλοειδοῦς διαλύματος Ag

α) Χρησιμοποιηθέντα διαλύματα.

H_2O , εἰδικῆς ἀγωγιμότητος : $1,5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$AgNO_3$ Pro Analysis Merck, 10 %.

Ζελατίνη Merck 4070 1 %: ἡ διάλυσις πραγματοποιεῖται ἐντὸς θερμοῦ ὑδατολούτρου.

‘Ασκορβικὸν ὁξέον Merck 127, Pro Analysis, 2 %.

β) Μέθοδος παρασκευῆς.

Ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης 100 ml, τίθενται 0,4 ml $AgNO_3$ 10 %, τὰ ὅποια ἀφαιοῦνται διὰ 70 ml H_2O . Εἰς τὸ ἀφαιό διάλυμα τοῦ $AgNO_3$, προστίθενται, στάγδην καὶ ὑπὸ ἰσχυροτάτην ἀνάδευσιν, 10 ml ζελατίνης 1 %. Τὸ μῆγμα παραμένει εἰς τὸ διάχυτον φῶς ἐπὶ 45' ἔως 1h, ὅποτε ἀποκτᾶ ροδίζουσαν χρῶσιν. Κατόπιν προστίθενται βραδύτατα, στάγδην καὶ ὑπὸ ἰσχυροτάτην ἀγάδευσιν, 2 ml ἀσκορβικοῦ ὁξέος 2 %.

ή προσθήκη օλης της ποσότητος του άσκορβικού όξεος πραγματοποιείται έντος διαστήματος 1/2 h περίπου. Τὸ διάλυμα ἀραιοῦται δι' ὕδατος μέχρι 100 ml υπὸ ἀνάδευσιν, καὶ ἐκπλύνεται διὰ διαπιδύσεως. Αἱ ἐκπλύσεις διακόπτονται ὅταν τὸ ὑγρὸν ἐκπλύσεως ἀποκτήσῃ pH 4,5. Τὸ pH τοῦ κολλοειδοῦς πρὸ τῆς ἐκπλύσεως ἔτο 2,76.

γ) Ἰδιότητες κολλοειδοῦς διαλύματος Ag.

Τὸ κολλοειδὲς διάλυμα τοῦ Ag, εἴναι εἰς τὸ ἀνακλώμενον φῶς τεφρόφατον ἀδιαφανές, εἰς τὸ διερχόμενον φῶς ἐρυθρόφατον διαφανές.

*Εξατμιζόμενὸν ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούτρου ξηραίνεται μετατρεπόμενον εἰς φαιὰ φυλλίδια, τὰ ὅποια ἀναδιαλύονται πλήρως τῇ προσθήκῃ ὕδατος, εἴναι δηλαδὴ τὸ κολλοειδὲς ἀντιστρεπτόν.

Δι’ ἡλεκτροφορήσεως εὑρέθη ὅτι τὸ φορτίον τῶν μηκύλλων εἴναι θετικόν.

*Η ἀναγωγὴ τοῦ AgNO_3 υπὸ τοῦ ἀσκορβικοῦ όξεος εἴναι ποσοτικὴ (154). Θεωρητικῶς ἡ περιεκτικότης τοῦ ξηροῦ κολλοειδοῦς θὰ ἔπειτε νὰ εἴναι 20,25 %, εἰς Ag. Δι’ ἀναλύσεων γενομένων εἰς διάφορα δείγματα εὑρέθη ὅτι ἡ περιεκτικότης εἰς ὄργυρον, κυμαίνεται μεταξὺ 22,5-24,4 %. Τοῦτο ἵσως ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι διὰ τῶν ἐκπλύσεων, μέρος τῆς ζελατίνης διέρχεται διὰ τῆς ήμιπερατῆς μεμβράνης καὶ οὕτω ἀνέρχεται ἡ εἰς Ag περιεκτικότης.

Τὸ κολλοειδὲς εἴναι λίαν σταθερὸν καὶ δὲν μεταβάλλεται εἰς διάστημα 1 μηνός. Μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου, σχηματίζεται εἰς τὸν πυθμένα Ἱζημα φαιὸν συνεχῶς αὐξανόμενον. Τὸ ὑπερκείμενον ὅμως ὑγρὸν παραμένει ὁμοιογενές, διαυγὲς ἐρυθρόφατον· αἱ κολλοειδεῖς ἴδιότητες τοῦ ὑπερκειμένου ὑγροῦ διατηροῦνται ἀνῷ τοῦ ἔτους.

δ) Παρατηρήσεις.

1) Τὸ εἶδος τῆς ζελατίνης ἔχει οὖσιώδη ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς παρασκευῆς τοῦ κολλοειδοῦς. Οὔτω ἐὰν ἀντὶ τῆς ἀνωτέρω χρησιμοποιηθείσης ζελατίνης Merck 4070, ληφθῆ ζελατίνη Merck 4078 ἡ παρασκευὴ ἀποτυγχάνει.

2) *Η προσθήκη τῶν ὀντιδραστηρίων, ἴδιαιτέρως ἡ τοῦ ἀσκορβικοῦ όξεος, δέον ὅπως συντελῆται βραδύτατα καὶ ύπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν. Ἐὰν δὲν τηρηθῆ τοῦτο, ὁ Ag^+ ἀνάγεται πρὸς μεταλλικὸν τεφρὸν Ἱζημα Ag.

3) Μετὰ τὴν προσθήκην τῆς ζελατίνης, εἴναι ἀπαραίτητον νὰ παραμείνῃ τὸ μῆγμα εἰς τὸ διάχυτον φῶς ἐπὶ 3/4 - 1h, καὶ λάβῃ ῥοδίζουσαν χροιάν· διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτὸς ἀνάγεται ἐλαχίστη ποσότης AgNO_3 πρὸς κολλοειδῆ Ag, καὶ ἡ σχηματίζομένη ποσότης πυρήνων, ὁδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν σταθεροῦ κολλοειδοῦς· κατὰ τὴν μετέπειτα προσθήκην τοῦ ἀσκορβικοῦ όξεος. Ἐὰν τὸ διάλυμα παραμείνῃ

είς σκοτεινὸν μέρος κατὰ τὸ διάστημα τῶν 3/4 - 1h, ἡ παράσκευὴ ἀποτύγχανη.

4) Δι' ἀδιακόπων ἐκπλύσεων τὸ κολλοειδὲς κροκιδοῦται.

5) Εάν κατὰ τὴν παρασκευὴν χρησιμοποιηθῇ μικροτέρᾳ ποσότης προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς, λαμβάνονται κολλοειδῆ διαλύματα Ag, τῶν ὅποιων ὅμως ἡ στάθερότης βαίνει ἐλαττουμένη, ἀναλόγως τῆς ποσότητος τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς. Εἰς ὥρισμένην ἀναλογίαν, ἡ ποσότης τοῦ προστατευτικοῦ δὲν ἀρκεῖ διὰ τὴν προστασίαν τοῦ Ag, ὅπότε οὕτος καταπίπτει ὡς μετάλλικός.

6) Εἶναι δυνατὸν νὰ παρασκευασθοῦν καὶ πυκνώτερα κολλοειδῆ διαλύματα Ag, ἔχοντα τὴν ἀνωτέρω ἀναλογίαν Ag-ζελατίνης. Οὕτω ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ διαλύματος τοῦ ὅποιου ἡ συγκέντρωσις ἦτο ἔξαπλασία τῆς ἀνωτέρω. Ἐξ ἄλλου, διὰ συμπυκνώσεως ἡ διὰ ξηράνσεώς καὶ ἀναδιαλύσεως είς μικρότερον ὅγκον ὑδατος, λαμβάνονται κολλοειδῆ πυκνότερα τοῦ ἀρχικοῦ.

7) Ἐπεδιώχθη ἡ παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος Ag, παρουσίᾳ ἄλλων προστατευτικῶν κολλοειδῶν, ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας. Ἀντὶ τῆς ζελατίνης ἔχρησιμοποιήθησαν, καζεΐνη, δεξτρίνη, γλουτένη, καὶ ἄγαρ-ἄγαρ. Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις δὲν ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος, ἀλλὰ ὁ Ag, κατέπεσεν ὡς μεταλλικός.

Παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος Pd

α) Χρησιμοποιηθέντα διαλύματα.

PdCl₂ Fluka 56452 (60 % Pd): Εἰς 0,5 gr PdCl₂ προστίθενται 2 ml πυκνοῦ HCl καὶ ἀραιοῦται τὸ μῆγμα δι' ὑδατος μέχρι 250 ml. Τὸ διάλυμα καθίσταται διαύγεις μετὰ πάροδον 4 - 6 ὥρῶν, ἡ διὰ θερμάνσεως ἐντὸς ζέοντος ὑδατολούτρου ἐπὶ 1h περίποι.

Ζελατίνη Merck 4070 1 %: Ἡ διάλυσις πραγματοποιεῖται ἐντὸς θερμοῦ ὑδατολούτρου.

Ἄσκορβικὸν ὁξὺ Merck 127, Pro Analysis, 2 %.

β) Μέθοδος παρασκευῆς.

Ἐντὸς ὅγκομετρικῆς φιάλης 100 ml τίθεται ποσότης διαλύματος PdCl₂, ἀντιστοιχοῦσα εἰς 0,025 gr Pd καὶ ἀραιοῦται δι' H₂O, μέχρι 60 ml. Κατόπιν προστίθενται στάγδην καὶ ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν 4 ml ζελατίνης 1 %, καὶ ἔπειτα 3 ml ἄσκορβικοῦ ὁξέος 2 %. Τὸ διάλυμα τίθεται ἐντὸς ὑδατολούτρου θερμοκρασίας 45 - 55°C, ἐπὶ δίωρον, ὑπὸ συν-

εχή ἀνάδευσιν. Η ἀναγωγή καθίσταται ἐμφανής εἰς 1/4 ώρας περίπου μετά τὴν προσθήκην εἰς τὸ ὑδατόλουτρον, συμπληροῦται δὲ κατὰ τὴν δίωρον παραμονήν. Τὸ διάλυμα ἀραιοῦται δι' H_2O , μέχρι 100 ml ὑπὸ ἀνάδευσιν, παραμένει ἐπὶ 1h εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος πρὸς ψυξιν καὶ συμπλήρωσιν τῆς ἀναγωγῆς, καὶ ἐκπλύνεται. Αἱ ἐκπλύσεις διακόπτονται ὅταν τὸ ὑγρὸν ἐκπλύσεως ἀποκτήσῃ pH 3,5.

γ) Ἰδιότητες κολλοειδοῦς διαλύματος Pd.

Τὸ λαμβανόμενον κολλοειδὲς διάλυμα τοῦ Pd, εἶναι εἰς τὸν ἀνακλώμενον φῶς φαιόν, εἰς τὸ διερχόμενόν φῶς κιτρινόφαιον διαφανές.

Ἐξατμιζόμενον ἐπὶ ὑδατολούτρου 50 - 60° C, ξηραίνεται μετατρεπόμενον εἰς φαιὰ φυλλίδια, τὰ ὅποια ἀναδιαλύονται δι' H_2O , ὅχι ὅμως πλήρως, δηλαδὴ τὸ κολλοειδὲς Pd δὲν εἶναι τελείως ἀντιστρεπτόν. Τῇ προσθήκῃ NaOH ὑποβοηθεῖται ἡ ἀναδιάλυσις.

Δι' ἥλεκτροφορήσεως εύρεθη ὅτι τὸ φορτίον τῶν μηκύλλων εἶναι θετικόν.

Ἡ ἀναγωγὴ τοῦ $PdCl_2$ ὑπὸ τοῦ ἀσκορβικοῦ ὀξέος εἶναι ποσοτικὴ (155). Κατὰ τὴν παρασκευὴν ὅμως τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων τοῦ Pd ἡ εἰς Pd εύρισκομένη περιεκτικότης τοῦ ξηροῦ κολλοειδοῦς εἶναι ἡ ἵση πρὸς τὴν θεωρητικήν, δηλαδὴ 38,46 %, ἡ, ὅπως παρετηρήθη συχνά, μικροτέρα. Τοῦτο δυνατόν νὰ ὀφείλεται εἰς δύο λόγους: 1) Διὰ τῶν ἥπιών συνθηκῶν, αἱ ὅποιαι ἐφαρμόζονται κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ κολλοειδοῦς, μέρος τοῦ Pd, δὲν ἀνάγεται καὶ εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνιχνευθῇ εἰς τὰ πρῶτα ὑγρὰ ἐκπλύσεως. 2) Τὸ σχηματιζόμενον Pd, ἔχει τὴν τάσιν νὰ ἐπικάθηται ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῆς φιάλης καὶ νὰ σχηματίζῃ κάτοπτρον, ἐὰν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς διώρου θερμάνσεως εἰς τὸ ὑδατόλουτρον, δὲν ἀναδεύεται ἡ φιάλη ἰσχυρῶς καὶ συνεχῶς.

Τὸ ὡς ἀνωτέρω παρασκευαζόμενον κολλοειδὲς διάλυμα, διατηρεῖται ἀμετάβλητον ἐπὶ 1 τούλαχιστὸν μῆνα, μετὰ τὴν πάροδον τοῦ ὅποιου ἀλλοιοῦται καὶ ἐπὶ τοῦ πυθμένος σχηματίζεται φαιὸν ἴζημα, τὸ ὅποιον μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου αὐξάνεται, μέχρι πλήρους κροκιδώσεως.

Τῇ προσθήκῃ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου τὸ κροκιδωθὲν κολλοειδὲς Pd ἀναδιαλύεται, διατηρεῖται δὲ διὰ τοῦ τρόπου τούτου, σταθερὸν ἐπὶ 2 - 3 μῆνας.

δ) Παρατηρήσεις.

1) Ἐὰν κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ κολλοειδοῦς δὲν τηρηθοῦν ἐπακριβῶς αἱ ἀναγραφόμεναι συνθῆκαι, καὶ δὲν ἀναδεύεται τὸ διάλυμα, κατὰ τὴν περίοδον τῆς ἀναγωγῆς, τὸ Pd καταπίπτει ὡς μέλαινα κόνις, ἡ σχηματίζεται κάτοπτρον ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῆς φιάλης.

2) Ἐὰν αἱ ἐκπλύσεις παραταθοῦν πέραν τοῦ ἀναφερομένου όρίου

pH, τῶν ύγρῶν ἐκπλύσεως, τὸ κολλοειδὲς Pd κροκιδοῦται ἐντὸς τῆς ἡμιπερατῆς μεμβράνης.

3) Ἀναφέρεται (156) ὅτι ἡ ταχύτης ἀναγωγῆς τοῦ Pd ὑπὸ τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος, ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς παρουσίας τῆς ζελατίνης καὶ ὅτι μεγάλαι ποσότητες ζελατίνης δυνατὸν νὰ παρεμποδίσουν τελείως τὴν ἀναγωγήν, λόγω σχηματισμοῦ σταθεροῦ συμπλόκου τοῦ Pd μετὰ τῆς ζελατίνης. Εἰς τὸ σύμπλοκον αὐτό, τὸ ἴὸν τοῦ Pd^{++} καθίσταται τόσον ἡλεκτραρνητικόν, ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ ἀναχθῇ ὑπὸ τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος. Ὑπὸ τὰς συνθήκας καὶ τὰς ἀναλογίας ὑπὸ τὰς ὄποιας παρεσκευάσθη τὸ κολλοειδὲς Pd, δὲν ἔξεδηλώθη ἐντόνως ἡ ἀρνητικὴ αὐτὴ ἐπίδρασις τῆς ζελατίνης. Παρετηρήθη μόνον ὅτι ἡ ἀναγωγὴ ἀρχίζει 1/4 h μετὰ τὴν προσθήκην τῶν ἀντιδραστηρίων καὶ τὴν θέρμανσιν. Ἐὰν ὅμως ἀντὶ ζελατίνης χρησιμοποιηθῇ ἄγαρ - ἄγαρ, ἡ ἀναγωγὴ ἀρχίζει ἀμέσως καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν περιβάλλοντος. Ἡ ἀναστατικὴ ἐπίδρασις τῆς ζελατίνης ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ Pd^{++} ὑπὸ τοῦ ἀσκορβικοῦ ὁξέος, ἵσως βοηθῇ εἰς τὸν σχηματισμὸν κολλοειδῶν σωματιδίων, ἀντὶ ιζήματος τὸ ὄποιον θὰ ἐσχηματίζετο ὃν ἡ ἀναγωγὴ συνετελεῖτο ταχέως.

4) Παρεσκευάσθησαν κολλοειδῆ διαλύματα Pd, κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον, ἀλλὰ μὲ μικροτέραν ποσότητα προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς, τῶν ὄποιών ὅμως ἡ σταθερότης ἦτο ἡλαττωμένη.

5) Διὰ χρησιμοποιήσεως, ὡς προστατευτικοῦ, ἀραβικοῦ κόμμεος ἢ ἄγαρ - ἄγαρ, ἀντὶ τῆς ζελατίνης, δὲν ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος Pd, ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας. Ὁπωσδήποτε τὸ ἀραβικὸν κόμμι εἶχεν καλυτέραν προστατευτικὴν δρᾶσιν ἢ τὸ ἄγαρ - ἄγαρ.

Παρασκευὴ κολλοειδοῦς διαλύματος Rh

α) Χρησιμοποιηθέντα διαλύματα.

$RhCl_3$ Fluka (37 % Rh): Τὸ ἄλας διαλύεται εἰς τὸ H_2O .

Ζελατίνη Merck 4070 1 %: Ἡ διάλυσις συντελεῖται ἐντὸς θερμοῦ ὑδατολούτρου.

Ἄσκορβικὸν ὁξὺ Merck 127, Pro Analysis, 2 %.

β) Μέθοδος παρασκευῆς.

Ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης 100 ml, διαλύονται 0,3 gr $RhCl_3$ (37 % Rh), διὰ 70 ml H_2O , καὶ προστίθενται ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνάδευσιν 27 ml ἀσκορβικοῦ ὁξέος 2 %. Τὸ διάλυμα θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου 1-2°.

καὶ παραμένει εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος ἐπὶ 10', περίπου. Ἐν συνεχείᾳ προστίθενται εἰς τὸ διάλυμα στάγδην καὶ ύπὸ ἰσχυροτάτην ἀνάδευσιν, 6 ml διαλύματος ζελατίνης 1%, ἐλαφρῶς προθερμανθέντος. Τὸ διάλυμα τίθεται ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούτρου ύπὸ σύγχρονον ἀνάδευσιν. Μετὰ πάροδον 15 - 30' τὸ διάλυμα ἀμαυροῦται, ἡ δὲ θέρμανσις παρατείνεται ἐπὶ 1/2 ἔως 3/4 h. Κατόπιν ἀραιοῦται δι' H_2O μέχρι 100 ml, ύπὸ ἀνάδευσιν, παραμένει ἐπὶ 1 h εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος, πρὸς ψῦξιν καὶ συμπλήρωσιν τῆς ἀναγωγῆς, καὶ ἐκπλύνεται. Αἱ ἐκπλύσεις διακόπτονται ὅταν τὸ ύγρὸν ἐκπλύσεως ἀποκτήσῃ pH 4.

γ) Ἰδιότητες κολλοειδοῦς διαλύματος Rh.

Τὸ διάλυμα τοῦ κολλοειδοῦς Rh εἶναι εἰς τὸ ἀνακλώμενον φῶς μέλαν, εἰς τὸ διερχόμενον μελανόφαιον διαφανές.

Ἐξατμιζόμενον ξηραίνεται μετατρεπόμενον εἰς μέλατιναν κόκινην ἥδιοια, ἔστω καὶ ἀνὴρ συμπύκνωσις συντελεσθῇ ύπὸ κενὸν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, εἶναι τελείως ἀδιάλυτος εἰς τὸ H_2O (μὴ ἀντιστρεπτὸν κολλοειδές). Τὸ στερεόν κολλοειδές διαλύεται εἰς διάλυμα NaOH.

Δι' ἡλεκτροφορήσεως εύρεθη ὅτι τὸ φορτίον τῶν μηκύλλων εἶναι θετικόν.

Ἡ ύπὸ τοῦ ἀσκορβικοῦ ὀξέος ἀναγωγὴ τοῦ $RhCl_3$, δὲν εἶναι ποσοτική. Ἡ περιεκτικότης δειγμάτων κολλοειδοῦς Rh, παρασκευασθέντων κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον, ἐκυμαίνετο περὶ τὴν τιμὴν τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς ἀναγωγὴν τοῦ Rh κατὰ 34%, δηλαδὴ ἡ περιεκτικότης εἰς Rh τοῦ ξηροῦ κολλοειδοῦς, ἥτο περίπου 38,6%.

Τὸ διάλυμα τοῦ κολλοειδοῦς Rh εἶναι λίαν σταθερόν, διατηρούμενον ἀναλλοίωτον ἐπὶ 7 μῆνας τούλαχιστον, κατόπιν δὲ ἄρχεται ὁ σχηματισμὸς μέλανος ιζήματος, τὸ δῆμοιον αὐξάνεται μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου, μέχρι πλήρους κροκιδώσεως.

δ) Παρατηρήσεις.

1) Διὰ νὰ εἶναι τὸ κολλοειδὲς διάλυμα τοῦ Rh σταθερόν, δέον ὅπως τηροῦνται ἐπακριβῶς ἡ σειρὰ προσθήκης τῶν ἀντιδραστηρίων, ὅπως καὶ αἱ ἀναγραφόμεναι συνθῆκαι, κατὰ τὴν παρασκευήν.

2) Ἐὰν αἱ ἐκπλύσεις παραταθοῦν πέραν τοῦ ἀναφερομένου ὄριου τοῦ pH τῶν ύγρῶν ἐκπλύσεως, τὸ κολλοειδὲς Rh κροκιδοῦται ἐντὸς τῆς ἡμιπερατῆς μεμβράνης.

3) Ἐγένετο προσπάθεια πρὸς παρασκευὴν δειγμάτων μὲ μικροτέρων ποσότητα ζελατίνης. Αἱ παρασκευαὶ ἐπέτυχον, ἀλλὰ ἡ περιεκτικότης ἐπὶ τοῖς % Rh εἶς τὸ ξηρὸν κολλοειδὲς ἥτο ἡ αὔτη περίπου πρὸς τὴν εύρεθεῖσαν εἰς τὸ προηγούμενον παρασκεύασμα.

4) Ἐὰν παρασκευασθῇ πυκνότερον διάλυμα τῆς ἀνωτέρω ἀναλο-

γίας Rh - ζελατίνης, ή ποσότης του Rh, ή συγκρατουμένη ύπο τής ζελατίνης είναι μικροτέρα, τὸ δὲ διάλυμα ἀρχίζει νὰ κροκιδοῦται μετὰ 20/ήμερον.

5) Διὰ παρατεταμένης θερμάνσεως μέχρι βρασμοῦ ὑδατικοῦ διαλύματος RhCl_3 , μετὰ περισσείας διαλύματος ἀσκορβίκοῦ ὅξεος, λαμβάνεται ίζημα ἐκ μεταλλικοῦ Rh, τὸ ὄποιον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ 59,5 %₀ τῆς ἀρχικῆς ποσότητος. Έάν κατὰ τὴν ἀναγωγὴν ἐφαρμοσθοῦν αἱ ἡπιαι συνθῆκαι, αἱ τηρούμεναι καὶ κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ κολλοειδοῦς Rh, ἀνάγεται μόνον τὸ 34 %₀ τῆς ποσότητος τοῦ Rh. Εἰς ὅξινον περιβάλλον δὲν ἀνάγεται τὸ Rh^{++} ύπο τοῦ ἀσκορβίκοῦ ὅξεος.

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΕΙΣ ΤΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΘΕΝΤΑ
ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ Ag, Pd, KAI Rh ΔΙ ΑΚΤΙΝΩΝ X.**

‘Ο διά τῶν ἀκτίνων x προσδιορισμὸς τοῦ μεγέθους τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων, στηρίζεται εἰς τὴν λῆψιν τῶν διαγραμμάτων περιθλάσεως (diffraction patterns) καὶ τὴν μέτρησιν τοῦ εὔρους τῶν γραμμῶν ὄπισθίας ἀνακλάσεως (back reflection lines).

Τὸ εὔρος τῶν γραμμῶν αὐτῶν είναι σχετικὸν πρὸς τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων, λόγω τοῦ ὅτι ἔξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν σκεδαζόντων ἐπιπέδων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος (diffracting lattice planes). Ό ἀριθμὸς αὐτὸς είναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος πρὸς τὸ εὔρος, ἥτοι: αὐξανομένου τοῦ ἀριθμοῦ τούτου, δηλαδὴ τοῦ μεγέθους τοῦ κρυστάλλου, τὸ εὔρος μειοῦται.

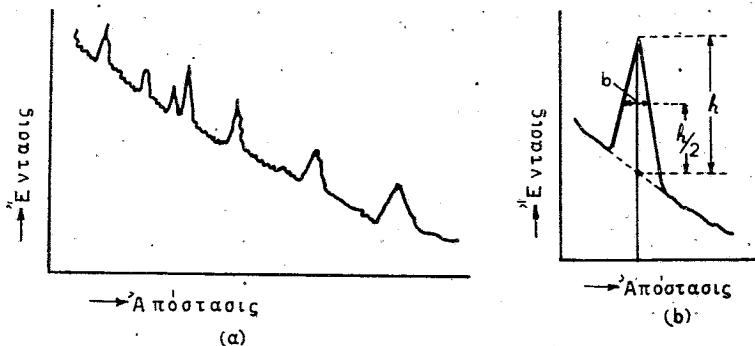
Τὰ διαγράμματα περιθλάσεως μικροφωτομετροῦνται, ἥ δὲ σχέσις μεταξὺ τῆς ἐντάσεως τοῦ φωτὸς καὶ τῆς γωνίας, ἀποδίδεται εἰς διαγράμμα (σχῆμα 8-α). Ή γραφικὴ αὐτη παράστασις είναι δυνατὸν· νὰ γίνη καὶ αὐτομάτως διὰ χρησιμοποιήσεως εἰδικῶν συσκευῶν ἀκτίνων x, μὲ γωνιόμετρον καὶ μετρητὴν Geiger. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν γίνεται χρῆσις φωτογραφικῶν πλακῶν καὶ μικροφωτομέτρου (π.χ. τύπος «Nötelko» Geiger Counter x ray spectrometer κ.ἄ.).

Διὰ νὰ γίνῃ ἀκριβέστερον ἡ μέτρησις τοῦ εύρους τῶν γραμμῶν, μεγεθύνονται τὰ διαγράμματα τῆς μικροφωτομετρήσεως (σχῆμα 8-b).

Οἱ ύπολογισμοὶ διεξάγονται βάσει τοῦ τύπου τοῦ Scherrer (157):

$$B = k \frac{\lambda}{s \cdot \cos \theta}$$

Αἱ μετρήσεις τῶν παρασκευασθέντων κολλοειδῶν Ag, Pd, καὶ Rh,



Σχήμα 8.

έγενοντο έπειτα της κόνεως αύτῶν, ληφθείσης διάξατμίσεως τῶν διαλυμάτων ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούντρου.

Τὰ ξηρὰ δείγματα ἐστάλησαν εἰς τὸ μεταλλουργικὸν ἔργαστήριον τῆς ἑταῖρίας Philips (Eindhoven, Holland). Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο διὰ περιθλαστιμέτρου Philips (diffractometer) PW 1010, τύπου «Norelco» (αὐτομάτου καταγραφῆς).

Ἡ διάμετρος s (ἢ h), τῶν σωματιδίων, ὑπελογίσθη βάσει τοῦ τύπου τοῦ Scherrer, ἀφοῦ ἐλήφθη ὑπὸ ὅψιν καὶ ἡ διόρθωσις κατὰ Jones (158), δηλαδὴ s (ἢ h) = $\frac{0.9 \cdot \lambda}{(b - b_0) \cdot \cos \theta}$

Τὰ στοιχεῖα τῶν μετρήσεων καὶ αἱ ἔξι αύτῶν ληφθεῖσαι τιμαὶ διὰ τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων, ἀναγράφονται εἰς τοὺς πίνακας τῆς σελίδος 54, 4 διὰ τὸν κολλοειδῆ Ag, 5 διὰ τὸ κολλοειδὲς Rh καὶ 6 διὰ τὸ κολλοειδὲς Pd.

Τὰ διαγράμματα, τὰ ληφθέντα διὰ τοῦ περιθλαστιμέτρου, τῶν δειγμάτων τοῦ κολλοειδοῦς Ag, κολλοειδοῦς Pd, κολλοειδοῦς Rh καὶ τοῦ συγκριτικοῦ δείγματος τοῦ Ag, ἐκ τῶν ὅποιων ἐλήφθησαν τὰ στοιχεῖα τῶν πινάκων 4, 5, 6, δίδονται εἰς τὰ σχήματα 9, 10, 11, 12.

Ἐκ τῶν γενομένων μετρήσεων προκύπτει ὅτι τὸ μέγεθος τῶν σωματιδίων τῶν ἔξετασθέντων δειγμάτων εύρισκεται ἐντὸς τῶν δρίων τῶν κολλοειδῶν.

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΡΑΣΙΣ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ TOΥ Ag, Pd, KAI Rh

‘Ἄση ἥδη ἔξετέθη τὰ κολλοειδῆ διαλύματα τῶν μετάλλων πρέπει γὰς καταλύουν τὰς ἀντιδράσεις αἱ ὅποιαι καταλύουνται ὑπὸ τῶν μετάλλων.

Πίναξ 4: Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων κολλοειδοῦς Ag.

peak	$\lambda(m)$	b(rad)	$b_0(\text{rad})$	θ	h(m)	
$\beta(111)$	$1,392 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$0,47 \cdot 10^{-2}$	$17,15^\circ$	$1,046 \cdot 10^{-8}$	104 Å
$\alpha(220)$	$1,540 \cdot 10^{-10}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$0,975 \cdot 10^{-2}$	$32,21^\circ$	$1,232 \cdot 10^{-8}$	123 Å
$\beta(220)$	$1,392 \cdot 10^{-10}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$0,522 \cdot 10^{-2}$	$28,48^\circ$	$0,904 \cdot 10^{-8}$	90 Å
$\beta(311)$	$1,392 \cdot 10^{-10}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$0,627 \cdot 10^{-2}$	$34,38^\circ$	$1,087 \cdot 10^{-8}$	103 Å
$\alpha(311)$	$1,540 \cdot 10^{-10}$	$2,96 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$38,73^\circ$	$1,005 \cdot 10^{-8}$	100 Å

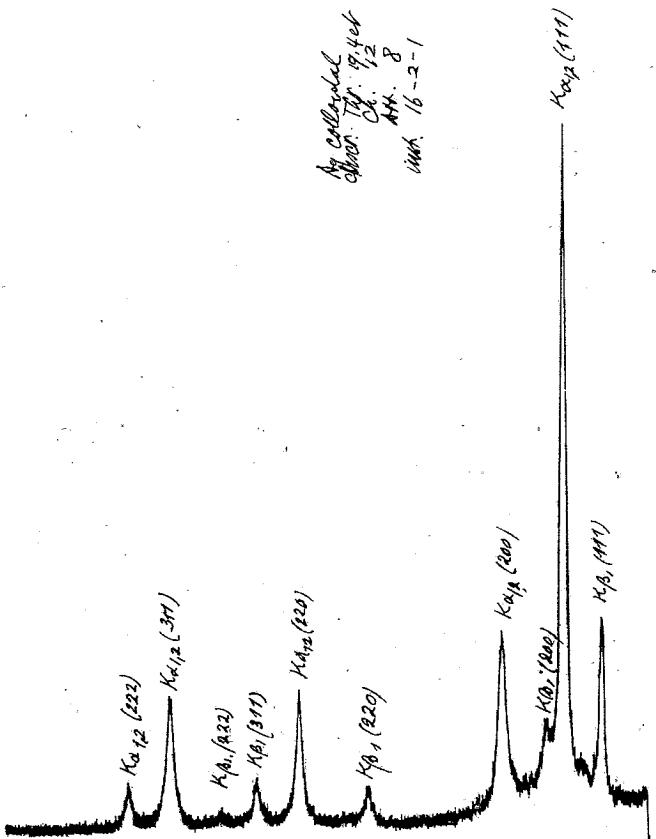
Πίναξ 5: Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων κολλοειδοῦς Rh.

peak	$\lambda(m)$	b(rad)	$b_0(\text{rad})$	θ	h(m)	
$\alpha(111)$	$1,540 \cdot 10^{-10}$	$10,46 \cdot 10^{-2}$	$0,72 \cdot 10^{-2}$	$20,53^\circ$	$0,1519 \cdot 10^{-8}$	15 Å

Πίναξ 6: Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων κολλοειδοῦς Pd.

peak	$\lambda(m)$	b(rad)	$b_0(\text{rad})$	θ	h(m)	
$\beta(111)$	$1,392 \cdot 10^{-10}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$0,47 \cdot 10^{-2}$	$18,05^\circ$	$0,740 \cdot 10^{-8}$	74 Å
$\alpha(200)$	$1,540 \cdot 10^{-10}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$0,77 \cdot 10^{-2}$	$23,33^\circ$	$0,718 \cdot 10^{-8}$	72 Å
$\beta(220)$	$1,392 \cdot 10^{-10}$	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$0,55 \cdot 10^{-2}$	$30,36^\circ$	$0,881 \cdot 10^{-8}$	88 Å
$\alpha(220)$	$1,540 \cdot 10^{-10}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$34,04^\circ$	$0,862 \cdot 10^{-8}$	86 Å
$\beta(311)$	$1,392 \cdot 10^{-10}$	$2,84 \cdot 10^{-2}$	$0,66 \cdot 10^{-2}$	$36,40^\circ$	$0,7137 \cdot 10^{-8}$	71 Å
$\alpha(311)$	$1,540 \cdot 10^{-10}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$41,04^\circ$	$0,9011 \cdot 10^{-8}$	90 Å

καὶ ὑπὸ τὴν ἀδρομερῆ τῶν μορφήν. Ὑπάρχουν ὅμως ὡρισμένοι παράγοντες οἱ ὄποιοι περιορίζουν τὴν δρᾶσιν αὐτήν, π.χ. ἡ παρουσία τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς, ἡ δυνατότης λήψεως τοῦ κολλοειδοῦς μετάλλου εἰς μὴ ὑδατικὰ διαλυτικὰ μέσα, ἡ ἀστάθεια τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων παρουσία ὁξέων, βάσεων ἢ ἄλλων ἡλεκτρολυτῶν κ.α. Διὰ τούς λόγους αὐτούς οἱ καταλύσεις εἰς τὰς ὄποιας χρησιμοποιοῦνται κολλοειδῆ διαλύματα μετάλλων περιορίζονται εἰς ὡρισμένους τύπους



Σχῆμα 9.

ἀντιδράσεων. Ἐξ αὐτῶν ἔχουν ιδιαιτέρως μελετηθῆ ὁ μηχανισμὸς καὶ ἡ κινητικὴ τῶν καταλυτικῶν ὑδρογονώσεων, μὲ καταλύτας κολλοειδῆ διαλύματα τῶν μετάλλων τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου. Ἐπίσης ἡ καταλυτικὴ διάσπασις τοῦ H_2O_2 . Ἀντιθέτως ὀλίγαι μελέται ἔχουν γίνει

σχετικῶς μὲ τὰς καταλυτικὰς ὁξειδώσεις, παρουσίᾳ μεταλλικῶν καταλυτῶν.

Τὸ κολλοειδὲς διάλυμα τοῦ Ag, ἔχει χρησιμοποιήθη πολλάκις ὡς καταλύτης ὁξειδώσεων καὶ εἰς τὴν καταλυτικὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 . Τοῦτο δὲ ἀνεμένετο καὶ ἐκ τῆς ἡλεκτρονικῆς του δομῆς. Εἰς τὰς ὑδρογονώσεις δὲν χρησιμοποιεῖται ὁ κολλοειδῆς Ag, ἢν καὶ ἀναφέρεται ἡ χρησιμοποίησίς του εἰς ὥρισμένας περιπτώσεις.

Τὸ κολλοειδὲς Pd, ὅπως καὶ τὸ κολλοειδὲς Rh, ἔχουν χρησιμοποιηθῆ εὐρύτατα ὡς καταλῦται ὑδρογονώσεων, ἀφυδρογονώσεων, διασπάσεως H_2O_2 κ.α.

Αναλόγως τῆς ἀντιδράσεως, ἀναφέρεται ὡς ἐνεργητικώτερον, ἄλλοτε τὸ Pd, καὶ ἄλλοτε τὸ Rh.

Τὰ παρασκευασθέντα κολλοειδῆ διαλύματα Ag, Pd, καὶ Rh, ἔχρησιμοποιηθῆσαν ὡς καταλῦται κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν κινναμωμικοῦ Na, ὅπως καὶ κατὰ τὴν διάσπασιν H_2O_2 .

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα συσκευὴ παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 13 τῆς σελίδος 60. Διὰ τῆς συσκευῆς αὐτῆς είναι δυνατὸν νὰ μετρηθῇ ἡ ποσότης τοῦ ἐκλυομένου ἢ προσροφουμένου κατὰ τὴν ἀντιδρασιν ἀερίου.

Αἱ ἀντιδράσεις διεξήχθησαν ὑπὸ τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος.

I. Καταλυτὴ ὑδρογόνωσις κινναμωμικοῦ Na

Κατὰ τὰς ὑδρογονώσεις ἔχρησιμοποιήθη διάλυμα κινναμωμικοῦ Na, τὸ ὅποιον παρεσκευάσθη ἐκ κινναμωμικοῦ ὁξέος, ἔξουδετερωθέντος διὰ Na_2CO_3 . Τὸ pH τοῦ προκύψαντος διαλύματος $C_6H_5CH=CHCOONa$, ἦτο 8,85. Τὸ διάλυμα περιεῖχε 2,5 % κινναμωμικὸν ὁξύ.

Κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ἐγένετο πρῶτον ὁ κορεσμὸς τοῦ καταλύτου ὑπὸ H_2 καὶ κατόπιν προσετέθη ἡ πρὸς ὑδρογόνωσιν ούσία.

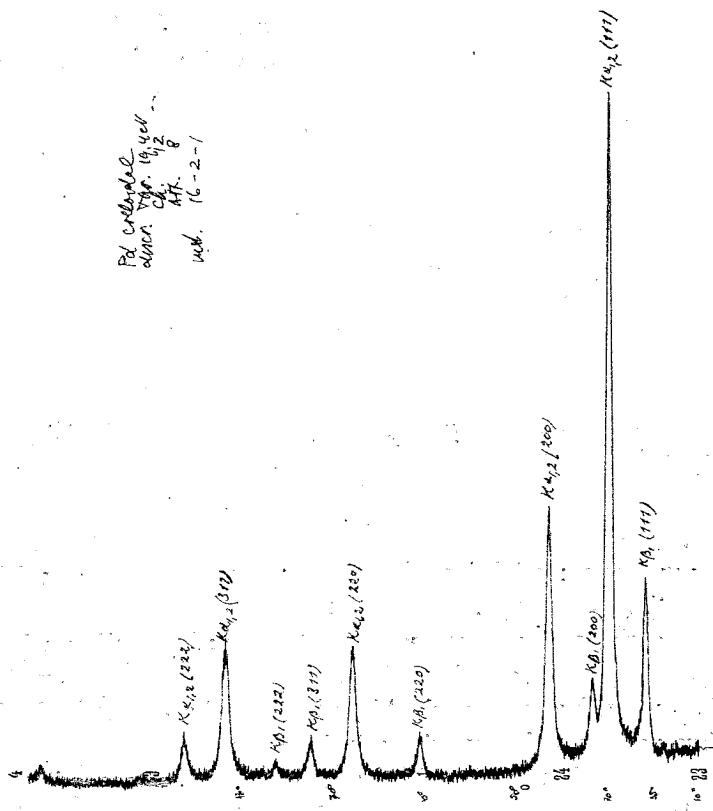
Μετὰ τὴν ὑδρογόνωσιν τὸ διάλυμα ὁξυνίζεται μὲ πυκνὸν HCl, μέχρι pH περίπου 0,5, καὶ ἐκχυλίζεται δι' αἰθέρος. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ἐκπλύνεται ἐπανειλλημένως δι' H_2O , διηθεῖται καὶ ξηραίνεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος.

α) Καταλύτης κολλοειδῆς Ag.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ κορεσμοῦ τοῦ διαλύματος τοῦ Ag ὑπὸ H_2 , ἀπερροφήθη μικρὰ ποσότης H_2 (5,3 ml). "Οταν προσετέθη τὸ κινναμωμικὸν Na, ὁ καταλύτης ἐκροκιδώθη μερικῶς καὶ ἀπεδόθη καὶ πάλιν μικρὰ ποσότης H_2 (2,1 ml).

Ἐχρησιμοποιήθη ποσότης κολλοειδοῦς διαλύματος περιέχουσα, 0,0029 gr. Ag. Δὲν παρετηρήθη προσρόφησις H_2 . Τοῦτο διεπιστώθη.

έπισης διὸ ἐπεξεργασίας τοῦ μίγματος, ὡς ἀναφέρεται ὀνωτέρω: Ἐλή-
φθη λευκόν στερεόν, σημείου τήξεως $131 - 132^{\circ}\text{C}$. Τὸ σημεῖον τήξεως



Σχῆμα 10.

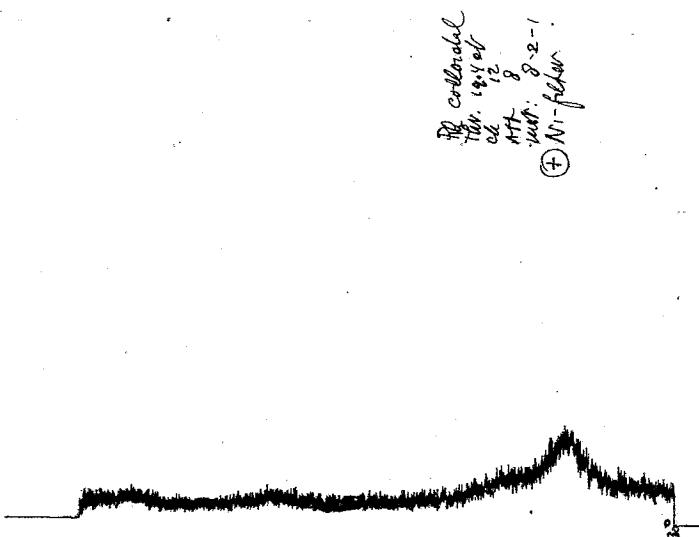
τοῦ καθαροῦ κινναμωμικοῦ δξέος εἶναι 133°C . Ἀρα τὸ κινναμωμικὸν δξὺ δὲν ὑδρογονώθη πάρουσίᾳ κολλοειδοῦς Ag.

Παρατηρήσεις.

Ο Ag δὲν εἶναι καταλύτης ύδρογονώσεων, ἐγένετο ὅμως ἡ προσπάθεια αὐτή, διότι ἀναφέρεται ἡ χρησιμοποίησις Ag κατὰ τὴν ύδρογόνωσιν λιπαρῶν δξέων (159), CO καὶ CO_2 πρὸς CH_3OH (160), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ πρὸς $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (161), ὥσπες καὶ κατὰ τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς NH_3 (162).

β) Καταλύτης κολλοειδὲς Pd.

Ἐγένοντο τρία πειράματα, εἰς ἕκαστον τῶν δποίων τὸ κολλοειδὲς διάλυμα περιεῖχε 0,003 gr Pd, τὸ διάλυμα τοῦ κινναμωμικοῦ Na,



Σχῆμα 11.

0,0625 gr κινναμωμικοῦ δξέος, ὁ δέ συνολικὸς ὅγκος τοῦ διαλύματος, μετὰ τοῦ H_2O ἐκπλύσεων, ἥτο 30 ml.

Ἡ ύδρογόνωσις διεξάγεται ὡς ἀκολούθως: Προστίθεται ἐντὸς τῆς συσκευῆς ὁ καταλύτης καὶ H_2O ἐκπλύσεως μέχρι συνολικοῦ ὅγκου 20 ml. Ἡ συσκευὴ πληροῦται δι' ύδρογόνου καὶ τὸ διάλυμα ἀναδεύεται μέχρις ὅτου κορεσθῇ ὁ καταλύτης ὑπὸ ύδρογόνου.

Ο κορεσμὸς ἐπετεύχθη εἰς 6 περίπου ὥρας, ἀπερροφήθησαν δὲ 9 ἔως 13 ml H_2 .

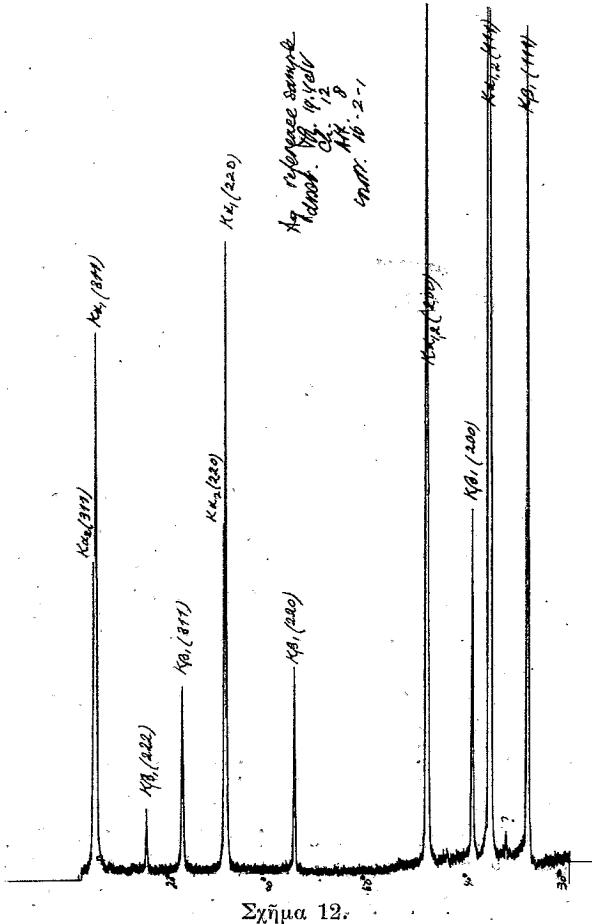
Μετὰ τὸν κορεσμὸν προστίθεται τὸ διάλυμα τοῦ κινναμωμικοῦ Na καὶ H_2O ἐκπλύσεως, μέχρι συνολικοῦ ὅγκου 30 ml, καὶ λαμβάνεται ἡ ἀρχικὴ ἔνδειξις. Ἡ προσθήκη τοῦ κινναμωμικοῦ Na καὶ ἡ μέτρησις τῆς ἀρχικῆς ἔνδείξεως γίνεται ἀνευ ἀναδεύσεως. Ἡ ύδρογόνωσις συντελεῖται ὑπὸ ἀνάδευσιν, ἀλλὰ ἡ μέτρησις τῆς τελικῆς ἔνδείξεως γίνεται καὶ πάλιν ἀνευ ἀναδεύσεως.

Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα ἀναγράφονται αἱ μετρήσεις ἐκάστου πειράματος.

Ἡ ύδρογόνωσις διήρκεσεν 12 ὥρας περίπεου. Κατὰ τὸ πρῶτον πείραμα ὁ καταλύτης δὲν ἤλλοιωθη, ἀλλὰ κατὰ τὸ δεύτερον ἐκροκιδώθη μερικῶς, ὀκόμη περισσότερον δὲ κατὰ τὸ τρίτον. Μετὰ τὴν ύδρογόνωσιν ἀπεμονώθη, καὶ εἰς τὰ τρία πειράματα, στερεόν λευκὸν σῶμα, σημείου τήξεως $47,5 - 49^{\circ}C$, $47 - 48^{\circ}C$ καὶ $46 - 48,5^{\circ}C$ διὰ τὸ πρῶτον,

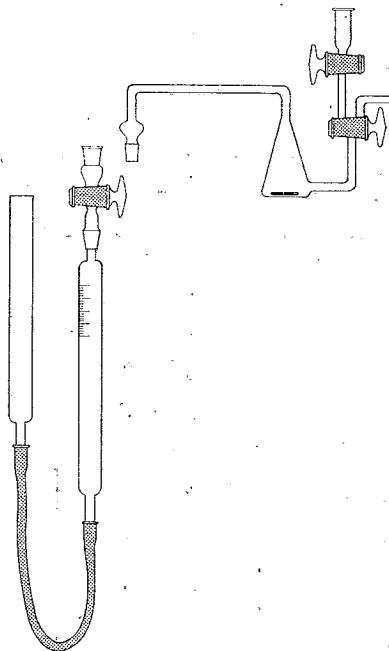
	Πείραμα									
1	45,6	22	759,4	41,325	Διορθομ. άρχική πίεσης mm Hg	36,2	22	757,6	32,726	"Ογκος H ₂ ml
2	42,5	19,5	749	38,446	Τελική ένδεξης θερμοκρασίας 0°C	32,5	17	754,7	31,053	Θεωρητικ. όγκος H ₂ ml
3	38,6	16	762,3	36,143	33,9	17,5	760,1	31,429	7,393	9,43

δεύτερον και τρίτον πείραμα άντιστοίχως. Έξ αυτοῦ συνάγεται ότι
κατά τήν ίδρογόνωσιν ίδρογονώθη μόνον διπλούς δεσμούς της πλευρι-



κής άλύσου και ἐσχηματίσθη ύδροκινναμωμικὸν ὀξὺ C₆H₅CH₂CH₂COOH, τοῦ ὅποιου τὸ σημεῖον τήξεως εἶναι 48,6° C.

Ἐνῶ ὅμως θὰ ἔπρεπε νὰ καταναλωθοῦν 9,43 ml H₂ πρὸς σχηματισμὸν τοῦ C₆H₅CH₂CH₂COOH, ὅπως φαίνεται καὶ ἐκ τοῦ ἀνωτέρῳ πίνα-



Σχῆμα 13.

κος, κατηναλώθη μικροτέρᾳ ποσότης. Ή παρατηρηθεῖσα διαφορὰ ἀποδίδεται εἰς τὸ ὅτι, λόγω τῆς μερικῆς κροκιδώσεως τοῦ κολλοειδοῦς Pd, μέρος τοῦ προσροφθέντος ύπ' αὐτοῦ H₂ ἐλευθεροῦται καὶ πάλιν, οὕτω δὲ ὁ ὅγκος τοῦ H₂ αὐξάνεται, δηλαδὴ ὁ τελικῶς ἀπορροφούμενος ὅγκος τοῦ H₂ παρουσιάζεται ἡλαττωμένος.

Παρατηρήσεις.

Ἐχει ἐπιτευχθῆ πολλάκις ἡ ύδρογόνωσις τοῦ κινναμωμικοῦ ὀξέος, παρουσίᾳ κολλοειδοῦς Pd (163 - 164) ἢ Pd, λεπτῶς διαμοιρασμένου, πρὸς σχηματισμὸν C₆H₅CH₂CH₂COOH. Εἰς δύο περιπτώσεις ἀναφέρεται ὁ σχηματισμὸς τοῦ τελείως ύδρογονωμένου προϊόντος C₆H₁₁CH₂CH₂COOH, παρουσίᾳ μεταλλικοῦ Pd (165 - 166).

γ) Καταλύτης κολλοειδὲς Rh.

Κατὰ τὴν ύδρογόνωσιν τοῦ κινναμωμικοῦ νατρίου, παρουσίᾳ κολ-

λοειδοῦς Rh, ἥκολουθήθη ὁ αὐτὸς τρόπος ἐργασίας ὅπως καὶ παρουσίᾳ κολλοειδοῦς Pd ἢ κολλοειδοῦς Ag.

Ἐγένοντο τρία πειράματα, εἰς ἕκαστον τῶν ὅποιων τὸ κολλοειδὲς διάλυμα περιεῖχε 0,0027 gr Rh. Ἡ ποσότης τοῦ κινναμωμικοῦ Na, ἥτο διάφορος εἰς ἕκαστον πείραμα, ὁ δέ ὅγκος τοῦ διαλύματος μετὰ τὴν προσθήκην ὀλων τῶν ἀντιδραστηρίων καὶ ὑγρῶν ἐκπλύσεως ἥτο 23 ml.

Εἰς τὸν ἐπόμενον πίνακα ἀναγράφονται αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι ποσότητες κινναμωμικοῦ Na καὶ αἱ μετρήσεις ἔκάστου πειράματος. Πρὸς κορεσμὸν τοῦ κολλοειδοῦς Rh, ἀπαιτήθη ποσότης H_2 , κυματινομένη μεταξὺ 8 ἔως 12 ml H_2 , ὁ δὲ κορεσμὸς ἐπετεύχθη εἰς 4 ἔως 6 h.

Πειράμα	Κινναμ. δέξ gr	Αργική ἔγδειξις	Αρχική θερμοκο. $^{\circ}C$	Αργική πίεσης mm Hg	Διορθωμ. ἀργική ἔγδειξις	Τελική ἔγδειξις	Τελική θερμοκορα. $^{\circ}C$	Τελική πίεσης mm Hg	Διορθωμ. τελική ἔγδειξις	["] Ογκος H_2 ml	Θεωρητικ. δύναμ. H_2 ml
1	0,0125	32,6	22	759,6	29,552	23,8	22	763,4	21,685	7,867	7,544
2	0,0250	47,3	27	757	41,624	30,8	26,5	756	27,141	14,483	15,088
3	0,0625	42,7	27	757,1	37,582	0,1	26,5	756	0,088	37,494	37,72

Κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ὁ καταλύτης δὲν ἐκροκιδώθη. "Οπως φαίνεται καὶ ἐκ τῶν μετρήσεων ἡ ὑδρογόνωσις βαίνει ποσοτικῶς, μέχρι σχηματισμοῦ τοῦ β-κυκλοεξανοπροπιονικοῦ ὀξέος, $C_6H_{11}CH_2CH_2COOH$, δηλαδὴ ὑδρογονώθη ὅχι μόνον ὁ διπλοῦς δεσμὸς τῆς πλευρικῆς ἀλύσου ἀλλὰ καὶ ὁ βενζολικὸς πυρῆν. Τοῦτο διεπιστώθη ἐξ ἀλλου καὶ διὰ κατεργασίας τοῦ ὑδρογονώθέντος διαλύματος, κατὰ τὰ γνωστά, ὅποτε ἀπεμονώθη ἐλαϊδης, ούσια; δείκτου διαθλάσεως $n=1,472$. Τὸ $C_6H_{11}CH_2CH_2COOH$ εἶναι ὑγρόν, σημείου ζέσεως $143,5^{\circ}C$ καὶ δείκτου διαθλάσεως $n_D^{16}=1,471$.

"Η ταχύτης ὑδρογονώσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τῆς πλευρικῆς ἀλύσου εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα τῆς ταχύτητος ὑδρογονώσεως τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος, ἀμφότεραι δὲ ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ καταλύτου. Ἡ διαφορὰ ταχύτητος μεταξὺ τοῦ 1ου καὶ τοῦ 2ου σταδίου ὑδρογονώσεως, εἶναι τόσον μεγάλη ὥστε εἶναι δυνατόν νὰ ἀπομονωθῇ τὸ ἐνδιαμέσως σχηματιζόμενον β-φαινυλοπροπιονικὸν ὀξύ. Εἰς τὸν ἐπόμενον πίνακα ἀναγράφονται αἱ σχετικαὶ ποσότητες καταλύτου καὶ κινναμωμικοῦ ὀξέος, καὶ οἱ χρόνοι ὑδρογονώσεως 1ου καὶ 2ου σταδίου.

Ποσότης κινναμωμικοῦ ὁξέος ἀντιστοιχοῦσα εἰς 0,0027 gr Rh	Χρόνος 1ου σταδίου ὑδρογονώσεως	Χρόνος 2ου σταδίου ὑδρογονώσεως
0,0125	30'	2 ἡμέραι
0,0250	85'	3 ἡμέραι
0,0625	120'	5 ἡμέραι
0,1250	4h	7 ἡμέραι

Παρατηρήσεις.

Τὸ μεταλλικὸν Rh ἢ κολλοειδὲς Rh, δὲν ἔχει χρησιμοποιηθῆ, ὡς καταλύτης διὰ τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ κινναμωμικοῦ ὁξέος, τόσον εὐρέως ὃσον τὸ Pd. Ἀναφέρεται ἡ χρησιμοποίησις κολλοειδοῦς Rh κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν κινναμωμικοῦ Na, κατ' αὐτὴν ὅμως ὑδρογονώθη μόνον διπλοῦς δεσμὸς τῆς πλευρικῆς ἀλύσου (167), εἰς τὴν ἴδιαν ὅμως ἐργασίαν ἀναφέρεται ἡ ὑδρογόνωσις βενζολίου μετατραπέντος εἰς κυκλοεξάνιον.

Τὸ αὐτὸ παρετηρήθη καὶ κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ κινναμωμικοῦ ὁξέος, παρουσίᾳ ὡς καταλύτου Rh-φιμπροΐνης μετάξης (168)· διβενζολικὸς πυρήν παρέμεινεν ἀνέπαφος.

Ἡ ὡς ἀνωτέρω διαφορὰ ταχύτητος μεταξὺ 1ου καὶ 2ου σταδίου ὑδρογονώσεως, παρετηρήθη καὶ κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ κινναμωμικοῦ ὁξέος πρὸς $C_6H_{11}CH_2CH_2COOH$, παρουσίᾳ ὁξειδίου τοῦ Pt ὡς καταλύτου (169). Ἐξ ἄλλου, τὰ μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ Pt, καταλύουν τὴν ὑδρογόνωσιν μίγματος δλεφινῶν καὶ ὀρωματικῶν πυρήνων μὲ τόσον μεγάλην διαφορὰν ταχύτητος, ὥστε νὰ καθίσταται ἀντιληπτὸν τὸ πέρας τῆς ὑδρογονώσεως τῶν δλεφινῶν.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγονται τὰ ἔξῆς συμπεράσματα ὡς πρὸς τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν τῶν παρασκευασθέντων κολλοειδῶν διαλυμάτων Ag, Pd καὶ Rh, κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ κινναμωμικοῦ ὁξέος:

1) Ὁ κολλοειδὴς Ag δὲν δρᾶ καταλυτικῶς.

2) Τὸ κολλοειδὲς Pd εἶναι ἐκλεκτικὸς καταλύτης, μὴ καταλύων τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ κολλοειδὲς Rh τὸ ὅποιον εἶναι δραστικώτερον.

3) Ἡ ταχύτης ὑδρογονώσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τῆς πλευρικῆς ἀλύσου εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα παρουσίᾳ κολλοειδοῦς Rh, ἀπ' ὅτι κολλοειδοῦς Pd.

4) Τὸ κολλοειδὲς Rh; εἶναι ἀνθεκτικώτερον τοῦ κολλοειδοῦς Pd, μὴ κροκιδούμενον κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν.

Περὶ τοῦ κολλοειδοῦς Pd, καὶ τοῦ κολλοειδοῦς Rh, ἀναφέρεται ὅτε κατὰ τὰς ὑδρογονώσεις ἄλλοτε εἶναι δραστικώτερον τὸ ἐν καὶ ἄλλοτε τὸ ἔτερον, ἀναλόγως τῆς οὐσίας ἢ ὅποια ὑδρογονοῦται (170-171-167).

II. Καταλυτική διάσπασις H_2O_2 .

Κατά τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς ἔχρησιμοποιήθη ὑδατικὸν διάλυμα H_2O_2 , περιεκτικότητος 0,62 gr H_2O_2 ἀνὰ 100 ml.

Ἡ ἀνίχνευσις καὶ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ H_2O_2 ἐγένετο διὰ διαλύματος 0,1 N $KMnO_4$.

α) Καταλύτης κολλοειδής Ag.

Εἰς τὴν συσκευὴν προσετέθη πρῶτα τὸ διάλυμα τοῦ H_2O_2 (10 ml εἰς τὰ ὅποια ἀναλογοῦσεν ποσότης 20,42 ml O_2), 6 ml H_2O πρὸς ἕκπλυσιν κατόπιν δὲ ὁ καταλύτης καὶ πάλιν H_2O πρὸς ἕκπλυσιν, μέχρι συνολικοῦ ὅγκου 30 ml. Εἰς τὸ διάλυμα τοῦ καταλύτου περιείχοντα 0,0025 gr Ag.

Ἡ διάσπασις τοῦ H_2O_2 συντελεῖται ταχύτατα, διὰ τοῦτο καθίσταται δυσκολοτάτη ἡ ἀνάγνωσις τῆς ἀρχικῆς ἐνδείξεως. Οὔτω, ἡ γίνεται ἡ ἀνάγνωσις ὅσον τὸ δυνατὸν ταχύτερον, μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ καταλύτου καὶ κατόπιν ἀρχίζει ἡ ἀνάδευσις, ἡ γίνεται ἡ ἀνάγνωσις μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ H_2O_2 καὶ τοῦ ὑδατος ἕκπλύσεως, κατόπιν δὲ προστίθεται ὁ καταλύτης καὶ ὀλίγον H_2O ἕκπλύσεως ἀκριβοῦς ὅγκου, ὅπότε ὡς ἀρχικὴ λαμβάνεται ἡ ἐνδείξις ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν πρώτην ἀνάγνωσιν προστιθεμένου τοῦ ὅγκου, διαλ. καταλύτου + H_2O .

Ἐγένοντο δύο πειράματα, ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας.

Εἰς τὸν κατωτέρῳ πίνακα ἀναγράφονται αἱ μετρήσεις ἑκάστου, καὶ ὁ ὅγκος τοῦ ἕκλυθέντος O_2 .

Πλέγμα	Αρχικὴ ἐνδείξις	Αρχικὴ θερμοκρ. $^{\circ}C$	Αρχικὴ πίεσης mm Hg	Διαρθρωμ. ἀρχικὴ ἐνδείξις	Τελικὴ ἐνδείξις	Τελικὴ θερμοκρασ. $^{\circ}C$	Τελικὴ πίεσης mm Hg	Διαρθρωμ. τελικὴ ἐνδείξις	"Ογκος O_2 ml	Θεωρητ. ὅγκος O_2 ml
1	15,0	17	757,7	18,894	33,7	16	759,6	31,441	17,547	20,42
2	6,3	16,5	760,9	5,874	26,1	16,5	760,9	24,336	18,462	20,42

Ἡ διάσπασις διήρκεσεν ἐπὶ 15'. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ὁ καταλύτης ἐκροκιδώθη. Εἰς τὸ διάλυμα ἐγένετο μετὰ τὴν ἀντίδρασιν δοκιμασία μὲ $KMnO_4$, ἀλλὰ δὲν διεπιστώθη ἡ ὑπαρξία H_2O_2 , ἀρα ἡ διάσπασις συντελέσθη ποσοτικῶς.

Ἡ παρατηρηθεῖσα διαφορὰ εἰς τὸν ὅγκο τοῦ O_2 , ἀπὸ τὴν θεωρητικὴν τιμὴν, ἀποδίδεται εἰς τὸ ὅτι λόγω τῆς μεγάλης ταχύτητος ἀντιδράσεως, δὲν λαμβάνεται μετ' ἀκριβείας ἡ ἀρχικὴ ἐνδείξις.

Παρατηρήσεις:

Μὲ τὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 , παρουσία Ag λεπτῶς διαμοιρασμένου ἡ κολλοειδοῦς, ἡσχολήθησαν πολλοὶ ἐρευνηταί. Ὁ Berthelot (172) ὑπέδειξεν ὅτι κατὰ τὴν καταλυτικὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 , παρουσία κόνεως Ag , ὁ Ag μετατρέπεται εἰς Ag_4O_3 . Ὁ Lemoinne (173) διέσπασεν τὸ H_2O_2 διὰ τῆς καταλυτικῆς ἐπιδράσεως στρώματος Ag ἀπὸ ὑάλου. Ὁ Wiegel (174) διηρεύνησεν τὸν μηχανισμὸν τῆς διασπάσεως τοῦ H_2O_2 , εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον, διετύπωσεν δὲ τὴν ἄποψιν ὅτι ἐνδιαμέσως σχηματίζεται $AgOOH$, μετὰ δὲ τὸν σχηματισμὸν αὐτοῦ τοῦ ὑπεροξειδίου, ἀρχίζει ἡ διάσπασις. Τελικῶς τὸ $AgOO^-$ διασπάται μετατρεπόμενον εἰς Ag μεταλλικὸν καὶ ὁξυγόνον. Ὁ Weiss (175) ἔξήτασεν τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν διαφόρων κολλοειδῶν μετάλλων μεταξὺ τῶν ὅποιων καὶ τοῦ κολλοειδοῦς Ag . Κατ’ αὐτόν, εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον σχηματίζονται HO^-_2 , τὰ ὅποια δίδουν εἰς τὸ μέταλλον 1e: $HO^-_2 = HO_2 + E \text{ metal}$. Ὅταν σχηματισθοῦν ρίζαι OH καὶ HO_2 , τότε ἀρχίζει ἡ ἀλυσιδωτὴ ἀντιδρασις τῆς καταλύσεως. Ὁ μηχανισμὸς δὲ τῆς διασπάσεως ἔχει ὡς ἔξῆς: μεταφέρεται 1e ἀπὸ τὸ μέταλλον εἰς τὸ H_2O_2 , συμφώνως πρὸς τὴν ἔξισωσιν: $H_2O_2 + E \text{ metal} = OH^- + OH$.

β) Κατολύτης κολλοειδές Pd .

Κατὰ τὴν καταλυτικὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 παρουσία κολλοειδοῦς Pd ἡκολουθήθη ἡ αὐτὴ τεχνικὴ ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ κολλοειδοῦς Ag . Οὕτω ἔχρησιμοποιήθησαν 10 ml διαλύματος H_2O_2 , εἰς τὰ ὅποια ἀναλογούσεν ποσότης 20,42 ml O_2 καὶ ποσότης κολλοειδοῦς διαλύματος Pd , περιέχουσα 0,0025 gr Pd , ὁ δὲ συνολικὸς ὅγκος τοῦ διαλύματος ἦτο 30 ml.

Αἱ μετρήσεις ἦσαν αἱ ἔξῆς:

Πιστομα	*Αρχικὴ ἐνδεξεῖς	*Αρχικὴ θεορητικὴ θεορητικὴ θεορητικὴ oC	*Αρχικὴ πίεσης mm Hg	Διοδοθομ. ἀρχικὴ ἐνδεξεῖς	Τελικὴ ἐνδεξεῖς	Τελικὴ θεορητικὴ θεορητικὴ θεορητικὴ oC	Τελικὴ πίεσης mm Hg	Διοδοθομ. τελικὴ ² ἐνδεξεῖς	*Ογκος O_2 ml	Θεορητικ. ὅγκος O_2 ml
1	13,8	17,5	760	12,792	35,6	18	755,5	32,723	19,931	20,42

Ἡ διάσπασις διήρκεσεν περίπου 8 h, δηλαδὴ ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἦτο μικροτέρα τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως παρουσία κολλοειδοῦς Ag . Κατὰ τὴν ἀντιδρασιν ὁ κατολύτης ἐκροκιδώθη. Ἡ ἀντιδρασις ἔγενετο ποσοτικῶς, διότι δὲν διεπιστώθη ἡ ὑπαρξις H_2O_2 εἰς τὸ διάλυμα μετὰ τὴν διάσπασιν. Ὁ ὅγκος τοῦ O_2 , ἦτο πλησιέστερος πρὸς τὸν θεωρητικῶς ὑπολογιζόμενον ἀπὸ διότι παρουσία κολλοειδοῦς Ag ,

τοῦτο δὲ ἀποδίδεται εἰς τὴν μικροτέραν ταχύτητα ὀντιδράσεως καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀκριβεστέραν ἀρχικὴν μέτρησιν.

Παρατηρήσεις.

Ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις τοῦ κολλοειδοῦς Pd, ἐπὶ τῆς διασπάσεως τοῦ H_2O_2 , εἶναι τόσον ἴσχυρὰ ὥστε 1 gr κολλοειδοῦς Pd, ἀραιωμένον διὰ 26×10^7 gr H_2O_2 , ἐπιδρᾶ καταλυτικῶς (176). Ὁταν ἀναστέλλεται ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις αὐτοῦ διὰ τὰς ὑδρογονώσεις, ἀναστέλλεται καὶ διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 . Ὁ Weiss (175) ἔξηγεῖ τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν τοῦ κολλοειδοῦς Pd, ἐπὶ τῆς διασπάσεως τοῦ H_2O_2 , ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ κολλοειδοῦς Ag. Οἱ Smith καὶ Wright (177) ἔξητασαν τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς δρᾶσεως μεταλλικοῦ Pd, κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 , διὰ μετρήσεως τῆς ταχύτητος διασπάσεως. Ὁ Rocasolano (178) ἡσχολήθη μὲ τὴν σχέσιν τῆς παλαιώσεως τοῦ κολλοειδοῦς Pd καὶ τῆς καταλυτικῆς δρᾶσεως αὐτοῦ, κατὰ τὴν διάσπασιν H_2O_2 . Παρετήρησεν ὅτι αὕτη διέρχεται ἀπὸ ἐν μέγιστον ὀλίγας ἡμέρας ἀπὸ τῆς παρασκευῆς τοῦ κολλοειδοῦς, κατόπιν δὲ ἐλαττοῦται. Τοῦτο τὸ ἀπέδωσεν εἰς τὸ κολλοειδὲς Pd. Ἡ ἀποψις αὕτη ὑπεστηρίχθη καὶ ὑπὸ τῶν Willstätter καὶ Waldschmidt (179). Οἱ Kokado καὶ Okubo (180) ἔξητασαν τὴν σχέσιν μεταξὺ τῆς ποσότητος τοῦ H_2O_2 καὶ τῆς τοῦ κολλοειδοῦς Pd.

γ) Καταλύτης κολλοειδὲς Rh.

Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς καταλυτικῆς διασπάσεως τοῦ H_2O_2 , παρουσία κολλοειδοῦς Rh, ἐφηρμόσθη ἡ τεχνικὴ τῆς διασπάσεως παρουσία κολλοειδοῦς Ag ἢ κολλοειδοῦς Pd. Εἰς τὸ διάλυμα ἀναλογούσεν ποσότης 20,42 ml O_2 , δ καταλύτης περιεῖχε 0,0025 gr Rh, δὲ συνολικὸς ὅγκος τοῦ διαλύματος ἦτο 30 ml.

Αἱ μετρήσεις τοῦ πειράματος ἦσαν αἱ ἀκόλουθοι:

Πέδραμα	*Ἀρχικὴ ἐνδεξεῖς	*Ἀρχικὴ θερμοκρ. $^{\circ}C$	*Ἀρχικὴ πίεσης mm Hg	Διορθωμ. ἀρχικὴ ἐνδεξεῖς	Τελικὴ ἐνδεξεῖς	Τελικὴ θερμοκρασ. $^{\circ}C$	Τελικὴ πίεσης mm Hg	Διορθωμ. τελικὴ ἐνδεξεῖς	*Ογκὸς O_2 ml	*Θεωρητικ. ὅγκος O_2 ml
1	15,5	19,5	750	14,05	36,9	19	745,5	33,378	19,328	20,42

Ἡ διάσπασις ἐπραγματοποιήθη ἐντὸς 10'. Εἰς τὸ διάλυμα μετὰ τὴν ἀντίδρασιν δὲν διεπιστρώθη ἡ ὑπαρξία H_2O_2 . Ὁ καταλύτης δὲν ἔκροκιδώθη.

Παρατηρήσεις.

Κολλοειδὲς διάλυμα Rh εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον, ἔχρησιμο ποιητικὴ

διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 ὑπὸ τῶν Ζέγγελη καὶ Παπακωνσταντίνου (162). Οὗτοι διεπίστωσαν ὅτι, ἡ διάσπασις ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, βαίνει δὲ ταχύτερον ἢν διὰ τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος διαβιβασθῇ προηγουμένως H_2 ἢ CO_2 . Μὲ τὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 , παρουσίᾳ μετάλλων τῆς ὁμάδος τοῦ Pt, ἡ σχολή θησαν καὶ οἱ Shukow, Glagolewa καὶ Strukowa (181), οἱ ὄποιοι συνέκριναν τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν τῶν μετάλλων Rh, Pd, Pt, καὶ Ir.

Ἄως ἡδη ἐλέχθη, αἱ καταλύσεις αἱ ἐπιτυγχανόμεναι παρουσίᾳ κολλοειδῶν μετάλλων, περιορίζονται εἰς ὥρισμένους μόνον τύπους ἀντιδράσεων, ἡ δὲ καταλυτικὴ διάσπασις τοῦ H_2O_2 , παρουσίᾳ κολλοειδῶν μετάλλων, ἀποτελεῖ χαρακτηριστικὸν παράδειγμα καταλυμένης ἀντιδράσεως ὑπὸ κολλοειδοῦς μετάλλου, καὶ ἔχει χρησιμοποιηθεῖ ὡς βάσις διὰ τὴν μελέτην τῆς κινητικῆς αὐτῶν τῶν ἀντιδράσεων.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγονται τὰ ἔξῆς συμπεράσματα ὡς πρὸς τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν τῶν παρασκευασθέντων κολλοειδῶν διαλυμάτων Ag, Pd, Rh, κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 :

1) Τὸ κολλοειδὲς Rh εἶναι τὸ ἀνθεκτικώτερον ὅλων, διότι μόνον αὐτὸ δὲν κροκίδοῦται κατὰ τὴν διάσπασιν:

2) Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ὁμοίᾳ προκειμένου περὶ τοῦ κολλοειδοῦς Ag καὶ τοῦ κολλοειδοῦς Rh, μικροτέρα δὲ παρουσίᾳ κολλοειδοῦς Pd.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Δι' ἀπλῆς μεθόδου παρεσκευάσθησαν κολλοειδῆ διαλύματα Ag, Pd, καὶ Rh, δι' ἀναγωγῆς τῶν ἀλάτων των εἰς ծξινον περιβάλλον, τῇ ἐπιδράσει ἀσκορβίκου ὁξέος ὡς ἀναγωγικοῦ, παρουσίᾳ ζελατίνης ὡς προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς.

Ἐμελετήθη ἴδιαιτέρως ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις αὐτῶν, εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ὑδρογονώσεως κινναμωμικοῦ Na καὶ τῆς διασπάσεως τοῦ H_2O_2 , καὶ ἔξήχθησαν τὰ ἔξης συμπεράσματα:

1) Ὁ κολλοειδής Ag δὲν καταλύει τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ κινναμωμικοῦ ὁξέος.

2) Τὸ κολλοειδὲς Pd καταλύει τὴν ὑδρογόνωσιν μόνον τῆς πλευρικῆς ἀλύσου.

3) Τὸ κολλοειδὲς Rh καταλύει τὴν ὑδρογόνωσιν τῆς πλευρικῆς ἀλύσου καὶ τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος.

4) Ἡ ταχύτης ὑδρογονώσεως τῆς πλευρικῆς ἀλύσου εἶναι μεγαλυτέρα παρουσίᾳ κολλοειδοῦς Rh, ἐν σχέσει πρὸς τὴν ταχύτητα παρουσίᾳ κολλοειδοῦς Pd.

5) Καὶ τὰ τρία κολλοειδῆ μέταλλα καταλύουν τὴν διάσπασιν τοῦ H_2O_2 .

6) Ἡ ταχύτης διασπάσεως τοῦ H_2O_2 εἶναι μεγαλυτέρα παρουσίᾳ κολλοειδοῦς Ag καὶ Rh, ἐν σχέσει πρὸς τὴν ταχύτητα πάρουσίᾳ κολλοειδοῦς Pd.

Ἡ παρασκευὴ τοῦ κολλοειδοῦς Rh, διὰ τῆς ἀναφερομένης μεθόδου, πλεονεκτεῖ τῶν προηγουμένων ὑπαρχουσῶν, ὡς προκύπτει καὶ ἐκ τῆς μελέτης τῶν ἴδιοτήτων τού (σταθερότης, καταλυτικὴ δρᾶσις).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Bond G. C.: Principles of Catalysis, The Royal Inst. of Chem., 1963.

Eley D. D.: Electron Transfer and Heterogeneous Catalysis, Zeitschr. Elektrochemie, **60**, 797 (1956).

Emmet P. H.: Adsorption and Catalysis, J. Phys. Chem., **63**, 449 (1959).

Erdey L. & Svela G.: Ascorbic Acid as an Analytical Reagent, Chemist - Analyst, **52**, 24 (1963).

Hückel W.: Katalyse mit Kolloiden Metallen, Leipzig, 1927.

Jirgensons B. & Straumanis M. E.: A Short Textbook of Colloid Chemistry, Pergamon Press, 1962.

Kopaczewski W.: Traité de Biocolloidologie, III, 1933.

Kruyt H. R.: Colloids, Wiley & Sons, 1930.

Kuhn A.: Kolloidchemisches Taschenbuch, Leipzig, 1935.

Mysels K. J.: Introduction to Colloid Chemistry, Interscience Publ., 1959.

Wells P. B.: The Platinum Metals as Selective Hydrogenation Catalysts, Chem. Ind., 1742, (1964).

Zsigmondy R.: Kolloidchemie, Leipzig, 1918.

1. H. Schulze, J. Prakt. Chem. (2), **25**, 431 (1882); **27**, 320 (1883).
2. E. Prost, Bull. de l' Acad. Roy. de Belg. (3) **14**, 312 (1887).
3. S. E. Linder & H. Picton, J. Chem. Soc. **67**, 62, (1895); **87**, 1906 (1905).
4. W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. London, **66**, 110; Z. Phys. Chem., **33**, 385 (1900).
5. H. Freundlich, Z. Phys. Chem. **44**, 129 (1903); **73**, 385 (1910).
6. H. von Helmholtz, Wied. Ann. Phys. **7**, 337 (1879).
7. S. E. Linder & H. Picton, J. Chem. Soc. **61**, 148 (1892); **71**, 568 (1897).

8. E. F. Burton, Phil. Mag. (6) **11**, 425; **12**, 472 (1906); **17**, 583 (1909).
9. T. Svedberg & A. Tiselius, J. A. C. S. **48**, 2272 (1926).
10. H. Freundlich: Kapillarchemie 4 th edition I (1930) & II (1932).
11. P. Rona & L. Michaelis, Biochem. Z. **94**, 240 (1919).
12. H. R. Kruyt, Kolloid. Z. **19**, 161 (1916); **22**, 81 (1918); **24**, 145 (1919); **32**, 91 (1923); **44**, 22 (1928); **50**, 39 (1930); Koll. Beih. **5**, 269 (1914); **29**, 413 (1929).
13. J. Traube, Int. Z. Phys. Chem. Biol. **1**, 485 (1914).
14. R. Zsigmondy & H. Siedentopf, Ann. Physik. (4), **10**, 1 (1903).
15. R. Zsigmondy & P. A. Thiessen: Das Kolloide Gold (1925).
16. J. Perrin, C. R., **149**, 477 (1909).
17. A. Einstein, Ann. Phys. (4), **19**, 289, 371 (1906).
18. M. v. Smoluchowski, Ann. Phys. (4), **21**, 756 (1906); **25**, 205 (1908).
19. M. v. Smoluchowski, Graetz's Handbuch der Elektrizität und Magnetismus Bd. **2**, 379 (1914); Koll. Z. **18**, 190 (1916).
20. M. v. Smoluchowski, Phys. Z. **17**, 557 & 583 (1916); Z. Phys. Chem. **92**, 129 (1918); Koll. Z. **21**, 98 (1917).
21. P. Debye & P. Scherrer, Physik. Z. **17**, 277 (1916).
22. P. P. von Weimarn, Koll. Z. **5**, 62 (1909).
23. W. Ostwald, Koll. Z. **1**, 291-341 (1907); Grundriss der Kolloidchemie (1909).
24. T. Svedberg & K. Pedersen: The Ultracentrifuge (Oxford, 1940).
25. M. A. Lauffer & W. M. Stanley, J. Biol. Chem. **123**, 507 (1938).
26. E. K. Rideal & J. T. Davies: Interfacial Phenomena (1961).
27. I. Langmuir, J. A. C. S. **39**, 1848 (1917).
28. I. Langmuir, Proc. Roy. Soc. (London) A, **170**, I (1939).
29. N. K. Adam & H. L. Shute, Trans. Far. Soc. **31**, 205 (1935); **34**, 758 (1938).
30. N. K. Adam & E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. A, **139**, 218 (1933).
31. J. H. Schulman & D. P. Riley, J. Coll. Sci. **3**, 383 (1948).
32. J. H. Schulman & E. G. Cockbain, Trans. Far. Soc. **36**, 651, 661 (1940).
33. W. D. Harkins & H. F. Jordan, J. A. C. S. **52**, 1751 (1930).
34. W. D. Harkins: The Physical Chemistry of surface films (1952).
35. W. D. Harkins & R. Mittelmann, J. Coll. Sci. **4**, 367 (1949).
36. W. D. Harkins, J. A. C. S. **69**, 1428 (1947).
37. W. Pauli, Helv. Chim. Acta, **25**, 137 (1942).

38. W. Pauli & E. Valkó: Elektrochemie der Kolloide (1929).
39. W. Pauli, Naturwiss. **23**, 89 (1935).
40. W. Pauli, J. Coll. Sci. **2**, 333 (1947).
41. W. Pauli & P. Feut, Koll. Z. **67**, 288 (1934).
42. W. Pauli, Helv. Chim. Acta, **32**, 795 (1949).
43. W. Pauli & P. Dessianer, Helv. Chim. Acta, **25**, 1225 (1942).
44. H. Staudinger: Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen (1932).
45. H. Staudinger: Organische Kolloidchemie (1950).
46. H. Mark & A. V. Tobolsky: Physical Chemistry of high polymeric systems (1950).
47. H. Mark & N. G. Gaylord: Linear and Stereoregular Addition Polymers (1959).
48. H. Mark & P. Hohenstein: High Molecular Weight Organic Compounds (1949).
49. K. H. Meyer: Natural & Synthetic High Polymers (1950).
50. J. H. Northrop & M. L. Auson, J. Gen. Physiol. **12**, 543 (1929).
51. J. H. Northrop & M. Kunitz, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. **6**, 325 (1938).
52. W. M. Stanley & M. A. Lauffer, J. Biol. Chem. **123**, 507 (1938).
53. W. M. Stanley, J. Biol. Chem. **129**, 405 (1939); Science, **81**, 644 (1935).
54. R. W. Wood & A. L. Loomis, Philos. Mag. (7), **4**, 417 (1927).
55. G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie, **4**, 514, (1898); Anorganische Fermente (1901).
56. H. B. Williams & L. T. Chang, J. Phys. Coll. Chem. **55**, 719 (1951).
57. E. K. Rideal, J. A. C. S. **42**, 749 (1920).
58. C. Paal & A. Schwarz, J. Prakt. Chem. (2) **93**, 106 (1916); C. Paal & W. Hartmann, J. Prakt. Chem. (2) **80**, 337 (1909).
59. R. Zsigmondy, Göttinger Nachrichten (1916) **2**, 177; Kolloidchemie (1918).
60. N. Peskoff, J. Russ. Chem. Ges. **49**, 1 (1916).
61. G. Lindau, Biochem. Z. **219**, (1930) 385.
62. D. J. O'Connor & V. Sanders, J. Colloid Sci. **11**, 158 (1956).
63. W. Pauli & E. Valkó, Electrochemie der Kolloide (1929).
64. W. Pauli, Naturwiss. **23**, 89 (1935).
65. W. Zasepa, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu im. a. Nickiewicza, Matematyka, Fizika, Chemia - Zeszyt 4 (1961).
66. J. T. Davies & E. K. Rideal, J. Coll. Sci. Suppl. **1**, 1 (1954).

67. Wöhler, Liebigs Ann. **30**, 1 (1839).
 68. Von Bibra, J. Prakt. Chem. (2) **12**, 39 (1875).
 69. V. der Pfordten, Ber. **18**, 1407 (1885); **20**, 1458 (1887).
 70. Loew, Pflüger's Arch. **32**, 113; J. B. 1374 (1883).
 71. E. Drecksel, Ber. **20**, 1455 (1887).
 72. Carey Lea, Am. J. Sci. (3) **37**, 476 (1889); **38**, 47, 241 (1889); **48**, 343 (1894); (5), **41**, 482 (1891).
 73. Prange, Rec. Trav. Chim. **9**, 121 (1890).
 74. Schneider, Z. Anorg. Chem. (3) 78 (1893); **7**, 339 (1894); Ber. **25**, 1166 (1892).
 75. Bredig, Z. Angew. Chem. 951 (1898); Anorganische Fermente (1901).
 76. Lottermoser & Meyer, J. Prakt. Chem. (2) **56**, 241 (1898).
 77. Lobry de Bruyn, Rec. Trav. Chim. **19**, 236 (1900).
 78. Lottermoser, Chem. Techn. Vorträge, **6**, (3) 53 (1901); J. Prakt. Chem. (2) **71**, 296 (1905).
 79. Billitzer, Ber. **35**, 1929 (1902).
 80. A. Gutbier, Z. Anorg. Chem. **32**, 347 (1902).
 81. C. Paal, Ber. **35**, 2224 (1902); **37**, 126 f (1904); **47**, 2202 (1914).
 82. Küspert, Ber. **35**, 2815 & 4066 (1902).
 83. Garbowski, Ber. **36**, 1215 (1903).
 84. Henrich, Ber. **36**, 609 (1903).
 85. C. Páal & C. Amberger, Ber. **37**, 1241 (1904); **38**, 1398 (1905).
 86. Castoro, Z. Anorg. Chem. **41**, 126 (1904); Gazz. Chim. Ital. **37**, 391 (1907); Z. Chem. Ind. Koll. **6**, 283 (1910).
 87. Bredig & Fortner, Ber. **37**, 798 (1904).
 88. Gutbier & Hofmeier, Z. Anorg. Chem. **45**, 77 (1905); J. Prakt. Chem. **71**, 358 (1905).
 89. Th. Svedberg, Ber. **38**, 3616; C. - B. (1905) II, 1775; Ber. **39**, 1705 (1906); **42**, 4375 (1909).
 90. V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **14**, 51 (1908).
 91. Pascal, C. R. **146**, 862 (1908).
 92. Lüppo-Cramer, Z. Chem. Ind. Koll. **3**, (1908) 135, 170; **7**, (1910) 99; **7**, (1910/11) 42; **9**, (1911) 73.
 93. R. Lohnstein, Physikal. Z. **10**, 672; C. - B. (1909) II, 1533.
 94. C. Serono, Arch. Farmacol. **9**, 152; C. - B. (1910) I, 1953.
 95. A. Neugschwender, Z. Chem. Ind. Koll. **7**, 214 (1910).
 96. K. Roth, D. R. - P. 233638 (1910).
 97. Lüppo-Cramer & R. E. Liesegang, Z. Chem. Ind. Koll. **9**, (1911) 290.

98. Meyer & May, D. R. - P. 248526 (1911)
99. Lancien, C. R. **153**, 1088 (1911).
100. Rosa, Vinal & Daniel, El. World, **60**, (1912) 1263.
101. Skita & Meyer, Ber. **45**, 3579 (1912).
102. T. Bokorny, C. - B. Bakteriol. (II) **38**, 443.
103. M. Kimura, Mem. Coll. Sci. Eng. Kyoto Univ. **5**, (1913) 211; C. - B. I, 98 (1914).
104. Kolber & A. Schwarz, Chem. Ztg. **37**, (1913) Rep. 342.
105. C. Amberger, Z. Chem. Ind. Koll. **11**, 97; Kolloid. Z. **13**, 310 (1913).
106. A. Pieroni & E. Tonioli, Gazz. Chim. Ital. **43**, (1913) I, 198.
107. Gutbier, Huber & Kräuter, Kolloid. Z. **18**, 65 (1916).
108. L. Vanino, Kolloid. Z. **20**, 122 (1917).
109. C. Zenghelis & B. Papaconstantinos, C. R. **170**, 1058 (1920).
110. Gutbier & Huber, Kolloid. Z. **30**, 20 (1922).
111. Gutbier & Zwiegle, Kolloid. Z. **30**, 306 (1922).
112. Utzine, Kolloid. Z. **32**, 149 (1923).
113. Garard & Duckers, J. A. C. S. **47**, 693 (1925).
114. Hugonnèq & Loiseleur, C. R. **182**, 851 (1926).
115. Gutbier & Leuthauser, Z. Anorg. Chem. **149**, 181 (1925); **164**, 281 (1927).
116. Voigt, Kolloid. Z. **45**, 319 (1928).
117. Gutbier & Weithase, Z. Anorg. Chem. **169**, 264 (1928).
118. Anales Asoc. Quim. Argentina, **22**, 252 B (1934).
119. H. Brintzinger, Kolloid. Z. **78**, 22 (1937).
120. Freundlich & Steiner, J. Chem. Soc. 1081 (1937).
121. C. Zenghelis & E. Stathis, C. R. **205**, 982 (1937).
122. K. Sandera, Chem. Obzor. **14**, 89 (1939).
123. Kruyt & Van Nouhuys, Kolloid. Z. **92**, 325 - 42 (1940).
124. Vernon & Nelson, J. Phys. Chem. **44**, 12 (1940).
125. Saburo Yagi, Rev. Phys. Chem. Japan, **14**, 115 (1940).
126. T. Matumoto & S. Iwai, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **43**, Suppl. binding 18 (1940).
127. Brit. 533974 (1941) Feb. 25.
128. O. Kimura, J. Chem. Soc. Japan, **63**, 74 (1942).
129. Weiser & Roy, J. Phys. Chem. **47**, 325 (1943).
130. A. I. Verisma & G. D. Il'evskaya, Farmatsiya **6**, 19 (1943).
131. I. Sano & Y. Miyahara, J. Chem. Soc. Japan, **65**, 69 (1944).
132. I. B. Chakravarti & S. Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci. India, **15A**, 82 (1946).

133. C. N. Gupta & B. P. Srivastava, Indian J. Pharm. **11**, 44 (1949).
134. N. A. Gruzdeva, Zavodskaya Lab. **15**, 1247 (1949).
135. A. Galecki, Bull. Soc. amis Sci. Poznan, Ser. B. Sci. Math. et Nat. 87 (1949).
136. H. O. Dickinson, Brit. 619283 (1949) March 7.
137. M. N. Polukarov, Zhur. Fiz. Khim. **25**, 1005 (1951).
138. G. Matsumura, J.A.C.S. **73**, 2375 (1951).
139. H. Dickenson, K. Chapman & P. Hopf, U. S. 2592870, Apr. 15 (1952).
140. V. N. Nikulin & N. N. Terpilovskii, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. 81 (1958).
141. E. Hoshino, Japan 2212 ('53) May 20.
142. H. Kudo, Japan 1999 ('53), May 8.
143. N. Kolarov & I. Mladenov, C. R. Acad. Bulgare Sci. **9**, 15 (1956).
144. V. A. Yurkov, Trudy Chetvertogo seveskchaniya po Elektrokhimii Moskow (1956) 550.
145. S. Ishizuka, Japan **14**, 362 ('61).
146. W. J. Mach, Kolloid. Z. **163**, 70 (1959).
147. K. Pechmann, U. S. 2921914, Jan 19 (1960).
148. W. Zasepa, Zeszyty Naukowe Universytetu Im. A. Mickiewicza. Matematyka, Fizyka, Chemia Zeszyt 4-(1961).
149. J. Firestine & K. Stevenson, Belg. 630385, Oct. 21 (1963).
150. A. Fabricanos, S. Athanassiou & K. H. Leiser, Z. Naturforsch. **18b**, (8) 612 (1963).
151. J. Kubal, Czech. 108244, Aug. 15 (1963).
152. E. C. Stathis & H. Gatos, Anal. Chem. **18**, 801 (1946).
153. E. C. Stathis, Chem. Ind. 633 (1958).
154. E. C. Stathis, Anal. Chem. **20**, 271 (1948).
155. M. Susic, Bull. Inst. Nucl. Sci. «Boris Kidrich» 65 (1955).
156. M. Susik & Z. Maksimovic, Bull. Inst. Nucl. Sci. «Boris Kidrich» **6**, 131 (1956); **6**, 137 (1956).
157. Guinier: x-Ray Cristallographic Technology, p. 231.
158. F. W. Jones, Proc. Roy. Soc. A, **166**, 16 (1938).
159. Berkman, Morrell, Egloff: Catalysis, p. 497 (1940).
160. Patart, F. P. 540543 (1921).
161. B. A. S. F., G. P. 263396 (1912).
162. C. Zenghelis & B. Papaconstantinos, C. R. **170**, 1058 (1920).
163. Paal & Gerum, Ber. **41**, 2273 (1908).
164. C. Csuros, K. Zech & I. Geczy, Hung. Chim. Acta **1**, 1 (1946).
165. K. Kindler & L. Blaas, Ber. **76B**, 1211 (1943).

166. K. Kindler & H. G. Helling, Chem. Ber. **90**, 750 (1957).
167. C. Ženghelis & C. Stathis, C. R. **206**, 682 (1938).
168. A. Akamatsu, Y. Izumi & S. Akabori, Mem. Inst. Protein Res. Osaka Univ. **5**, 94 (1963).
169. F. A. Vandenheuvel, Anal. Chem. **28**, 362 (1956).
170. G. Kahl & E. Biesalski, Z. Anorg. Allgem. Chem. **230**, 88 (1936).
171. L. Hernandez & F. Nord, J. Coll. Sci. **3**, 363 (1948).
172. Berthelot, Bull. Soc. Chim. (2) **34**, 135 (1880).
173. Lemoine, C. R. **155**, 15 (1912); **155**, 9 (1912).
174. E. Wiegel, Z. Phys. Chem. (A) **143**, 81 (1929).
175. Weiss, Trans. Far. Soc. **31**, 1547 (1935).
176. P. Pascal: Chimie Minérale, XI, 781 (1932).
177. Smith & Wright, J. Chem. Soc. **119**, 1683 (1921).
178. A. G. Rocasolano, C. R. **171**, 301 (1920).
179. Willstätter & Waldschmidt, Ber. **54**, 113 (1921).
180. M. Kokado & T. Okubo, Kyoto Furitsu Ika Daygaku Zasshi **59**, 1166 (1956).
181. Shukow, Glagolewa & Strukowa, Zhur. Obskhei Khim. (A) **4**, (66) 9 (1934).

Τυπογραφικαὶ Ἐργασίαι
ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ Α. ΓΕΩΡΓΙΑΔΗ
Βαλτετσίου 62 — Τηλ. 624.692
Αθήναι — Ἐξόχεια