

certain chemical compositions as for instance phtaline, ferrocyanide of potassium etc. while free chlorine even in slight traces present acts as oxidizing agent of aforesaid compositions we have formulated a reaction of detection of free chlorine as follows:

Addition of a solution of ferrocyanide of potassium in an hypochlorite solution, containing free chlorine, will result in oxidation of the ferrocyanide into ferricyanide of potassium. If then in such a solution we add an alkaline solution of phtaline, the liquor will become pink in color, due to the oxidation of the phtaline into phenolphthaleine by the ferrocyanide, a strong oxidizing agent.

This reaction is successfully applied by us for the detection of the free chlorine in City-waters, purified by the chlorine-ammonia method. Thus it is possible using this reaction to distinguish between the free chlorine and the chlorine of chloramines.

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.**— Νέα μέθοδος παρασκευής κολλοειδούς χρυσού και άνιχνεύσεως αύτοῦ εἰς έξοχως ἐλάχιστα ποσά\*, δημητρίου Κ. Δάλμα και Ἐλευθερίου Κ. Στάθη. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Ζέγγελη.

Κατὰ τὴν ζέσιν τῆς φαινολοφθαλείνης μετὰ κόνεως ψευδαργύρου και διαλύματος καυστικοῦ νάτρου λαμβάνεται ἡ φαινολοφθαλίνη<sup>1</sup>, ἔνωσις τοῦ τύπου  $(C_6H_4OH)_2CHC_6H_4CO_2H$ .

Τὴν ἔνωσιν ταύτην ἐχρησιμοποιήσαμεν ὡς ἀναγωγικὸν μέσον πρὸς παρασκευὴν κολλοειδῶν μετάλλων.

Ἐὰν εἰς ἀρχιοὺς διάλυμα χρυσοῦ προσθέσωμεν ἀλκοολικὸν διάλυμα φαινολοφθαλίνης και θερμάνωμεν, ἐμφανίζεται κατ' ἀρχὰς χροιὰ ροδίνη, ἥτις δὲ λίγον καθίσταται ίώδης. Τὸ ὑγρὸν εἰς τὸ ἀνακλώμενον φῶς εἶναι θολόν, εἰς τὸ διερχόμενον δὲ διαιυγές.

Ἐκ τῶν διαφόρων πειραμάτων, τὰ ὅποια ἔζετελέσαμεν μὲ διαφόρου περιεκτικότητος διαλύματα χρυσοῦ και ἀντιδραστηρίου, κατελήξαμεν εἰς τὸν ἀκόλουθον τρόπον παρασκευῆς κολλοειδούς χρυσοῦ.

Διαλύομεν 0,43 γρ.μ. τριγλωριούχου χρυσοῦ ( $AuCl_3$ ) εἰς 100 κυβ. ἐκ. τρὶς ἀπεσταγμένου θερμού. Τὸ χρησιμοποιηθὲν θερμὸν ἀπεστάχθη πρῶτον μὲ οὐπερμαγγανικὸν κάλιον και θεικὸν δέν, εἶτα δὲ μὲ θεροξείδιον βαρίου.

\*Ἐκ τοῦ ἀνωτέρῳ διαλύματος λαμβάνομεν 1 κυβ. ἐκ. (περιεκτικότης εἰς χρυσὸν

\* DÉMÈIRE C. DALMAS ET ÉLÉFTHÉRICO C. STATHIS.—*Une nouvelle méthode pour préparer de l'or colloïdale et pour en déceler de très faibles quantités.*

<sup>1</sup> BEILSTEIN, Organische Chemie, 4η, 10, σ. 455. Baeyer, Ann. (202), 80 Ηρβλ. σχετικῶς πρὸς τὸ χρησιμοποιούμενον ἀντιδραστήριον Δ. ΔΑΛΜΑ. Ἀναλ. Χημεία, 1933, σ. 342, 375 και 376.

0,0028 γρ.), δραμοῦμεν διὰ 25 κυβ. ἑκ. ὅδατος, προσθέτομεν 1 κυβ. ἑκ. διαλύματος φαινολοφθαλίνης εἰς ἀλκοόλην 0,5% καὶ θερμαίνομεν εἰς τοὺς 35-40°. Κατ' ἀρχὰς ἐμφανίζεται ροδίνη χροιά, δὲ λίγον δὲ κατ' ὅλην καθίσταται τὸ διάλυμα ιῶδες.

Τὸ ὡς ἀνωτέρω λαμβανόμενον κολλοειδὲς εἶναι ὅλην θολὸν εἰς τὸ ἀνακλώμενον φῶς, διαυγὲς δὲ εἰς τὸ διερχόμενον. Δὲν διέρχεται διὰ περγαμηνοῦ χάρτου καὶ δεικνύει εἰς τὸ ὑπερμεγεθυντικὸν μικροσκόπιον κίνησιν Browni. Δι' ἐπιδράσεως ἥλεκτρολυτῶν (ὑδροχλωρικοῦ δέξιος, νιτρικοῦ ἀμμωνίου κλπ.) ἀποχρωματίζεται τὸ διάλυμα καὶ ἐπέρχεται θρόμβωσις τοῦ κολλοειδοῦς.

Κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον παρεσκευάσαμεν διαλύματα κολλοειδοῦς χρυσοῦ, ἄτινα ἐπὶ τρίμηνον οὐδεμίαν ἀλλοιώσιν ἐμφανίζουν.

Τὴν ἀντιδρασιν ταύτην τοῦ χρυσοῦ μετὰ τῆς φαινολοφθαλίνης ἐφηρμόσαμεν πρὸς ἀνίχνευσιν μικρῶν ποσοτήτων χρυσοῦ, εἴχομεν δὲ ἀρισταὶ ἀποτελέσματα.

‘Ως ἀντιδραστήριον χρυσοῦ μετεχειρίσθηκεν διάλυμα φαινολοφθαλίνης εἰς ἀλκοόλην τῆς αὐτῆς πυκνότητος ὡς ἀνωτέρω ἡτοι 0,5%, πρὸς ἔλεγχον δὲ αὐτοῦ τὰ ἀκόλουθα διαλύματα τριχλωριούχου χρυσοῦ.

Διάλυμα (Α) 0,43 γρ. τριχλωριούχου χρυσοῦ εἰς 100 κυβ. ἑκ. ὅδατος.

Διάλυμα (Β) 23 κυβ. ἑκ. (Α) διαλύματος (0,0989 γρμ. AuCl<sub>3</sub>) συμπληροῦνται μεθ' ὅδατος εἰς 100 κυβ. ἑκ.

Διάλυμα (Γ) 10 κυβ. ἑκ. (Β) διαλύματος (0,00989 γρμ. AuCl<sub>3</sub>) συμπληροῦνται μεθ' ὅδατος εἰς 100 κυβ. ἑκ.

Διάλυμα (Δ) 10 κυβ. ἑκ. (Γ) διαλύματος (0,000989 γρμ. AuCl<sub>3</sub>) συμπληροῦνται μεθ' ὅδατος εἰς 100 κυβ. ἑκ.

Πρὸς ἑκτέλεσιν τῆς ἀντιδράσεως προβάίνομεν ὡς ἔξης:

Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος θέτομεν 1 κυβ. ἑκ. (Α) διαλύματος 30 κυβ. ἑκ. ὅδατος καὶ 1 κυβ. ἑκ. ἀντιδραστηρίου. Μετὰ θέρμανσιν καθίσταται τὸ διάλυμα ιῶδες.

Παραθέτομεν κατωτέρω πίνακα, ἐν ᾧ καταδεικνύεται ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως.

Κυβ. ἑκατοστά διαλύματος χρυσοῦ	Κυβ. ἑκ. ὅδατος	ἕκ. ἀντιδραστηρίου	Χροιά	Ποσότης χρυσοῦ
1 κυβ. ἑκ. Α διαλύμ.	25	1	ιῶδης	0,0028
1 > > Β >	10	1	κυανή	0,00064
10 > > Γ >	—	1	κυανή	0,00064
1 > > Γ >	—	1	πορφυροίωδης	0,000064
0,5 > > Γ >	—	1	πορφυροίωδης	0,000032
3 > > Δ >	—	1	ροδίνη	0,000019
2 > > Δ >	—	1	ἀσθενῶς ροδίνη	0,000013

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρῳ πίνακος βλέπομεν ὅτι ἀπαιτεῖται ἀραίωσις δι' ὕδατος τῶν διαλυμάτων τῶν περιεχόντων εἰς 1 κυβ. ἐκ. ποσότητα χρυσοῦ ἀνωτέραν τοῦ 0,0006 γρ., καθ' ὅσον, ὅταν ἡ περιεκτικότης εἰς χρυσὸν εἶναι ἀνωτέρα, ἀποβάλλεται μεταλλικὸς χρυσός.

Παραλλήλως πρὸς τὰ ἀνωτέρω ἔξετελέσαμεν συγκριτικὰ πειράματα ἀνιχνεύσεως χρυσοῦ διὰ διχλωριούχου κασσιτέρου καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι, ἀντιδράσεων θεωρουμένων ὡς λίαν εὐαισθήτων.

Ἐπὶ ποσότητος χρυσοῦ 0,000032 διὰ διχλωριούχου κασσιτέρου μετὰ πάροδον 5' ἐμφανίζεται ἀσθενῆς κιτρίνης χροιά. Διὰ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου μετὰ 20' ἐμφανίζεται ἀσθενῆς ροδίνης χροιά, ἐνῷ μὲ 1 κυβ. ἐκ. διαλύματος φαινολοφθαλίνης μετὰ θέρμανσιν ἐμφανίζεται ἀμέσως ἵδης χροιά. Ἐπὶ μικροτέρων ποσοτήτων αἱ ἀντιδράσεις διὰ διχλωριούχου κασσιτέρου καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου εἶναι ἀσαφεῖς<sup>1</sup>.

Περαίτερω προέβημεν εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ χρυσοῦ παρουσίᾳ μετάλλων τῆς δευτέρας ὄμαδος ἐφαρμόσαντες τὴν μέθοδον διαχωρισμοῦ τοῦ Julius Petersen<sup>2</sup>.

Εἰς 50 κυβ. ἐκ. διαλύματος ἀσθενῶς ὁξίνου, περιέχοντος ὑδράργυρον, χαλκόν, κάδμιον, βισμούθιον, ἀρσενικὸν καὶ χρυσὸν προσθέτομεν κόνιν ψευδαργύρου καὶ θερμαίνομεν ἐλαφρῶς ἐπὶ 15'. Τὸ παραχθὲν Ἱζημα περιλαμβάνον δῆλα τὰ ἀνωτέρω μέταλλα πλὴν μεγάλης ποσότητος ἀρσενικοῦ, τὸ δόποιον ἀφίπταται ὡς ἀρσενικοῦχον ὑδρογόνον, πλύνομεν διὰ θερμοῦ ὕδατος καὶ παραλαμβάνομεν μὲν ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν δξὺ (60 κυβ. ἐκ. 1 : 3), ὅτε διαλύονται τὸ κάδμιον καὶ ὁ ψευδάργυρος, ἐνῷ τὰ λοιπὰ στοιχεῖα δὲν προσβάλλονται. Τὰ ἀδιάλυτα εἰς ὑδροχλωρικὸν δξὺ πλύνομεν μέχρις ἀπομακρύνσεως τελείας τοῦ χλωρίου καὶ θερμαίνομεν μετὰ 60 κυβ. ἐκ. νιτρικοῦ δξέος 1 : 3 πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὑδραργύρου, χαλκοῦ καὶ βισμούθιου. Ἐκπλύνομεν καλῶς τὸ ἀπομένον Ἱζημα, καίομεν μετὰ τοῦ ἡθμοῦ ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πορσελάνης, παραλαμβάνομεν μὲ 20 κυβ. ἐκ. βασιλικοῦ ὕδατος καὶ ἔξατμιζομεν μέχρι ἔηροῦ ἐπὶ ἀτμολούτρου. Τὸ ἔηρὸν ὑπόλειμμα παραλαμβάνομεν μὲ 10 κυβ. ἐκ. ὕδατος καὶ διηθοῦμεν. Λαμβά-

<sup>1</sup> Ο Haber πρὸς ἔλεγχον τῶν πρὸ τινῶν ἐτῶν δημοσιευθεῖσῶν ἀνακοινώσεων περὶ ἐπιτευχθείσῃς τεχνητῆς μεταστοιχείωσεως τοῦ ὑδραργύρου εἰς χρυσὸν μετεχειρίσθη ἰδίαν μέθοδον ἐλέγχου, κατεργασθεῖσ τὸν ὑδράργυρον ἐντὸς νεοτεύκτου ὅλως ἐργαστηρίου, ἐνῷ ἀπεκλείστο ἡ παρουσία ἐκ προηγουμένων ἐργασιῶν ἵχνων χρυσοῦ, μετὰ μεγάλης ποσότητος μολύβδου παρασκευασθέντος μεθ' ὅλως ἔξαιρετικῶν μέτρων ἐλευθέρου παντὸς ἵχνους χρυσοῦ. Ο μόλυβδος κατόπιν δι' ὁξειδωτικῆς φρύξεως ἀφίπτατο καὶ τὸ τυχόν ἀπομένον κοκκίον χρυσοῦ διελύετο εἰς βόρακα καὶ ἀνευρίσκετο διὰ μικροσκοπίου. Οὕτω ἀπέδειξε τὴν πλάνην τῶν δημοσητηρίζοντων ὡς ἐπιτευχθεῖσαν τὴν μεταστοιχείωσιν τοῦ χρυσοῦ, καταδεῖξας δτὶ οὔτος ἀνευρέθη εἰς ἵχνη μὴ δυνάμενα νὰ προσδιορισθῶσι διὰ χημικῶν μέσων εἰς τὸν χημικῶς καθαρὸν χρησιμοποιούμενον ὑδράργυρον. Ο τοιωτος ὅμως τρόπος ἀνιχνεύσεως οὐδόλιας δύναται: νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὰς συνήθεις περιστάσεις.

<sup>2</sup> Z. Analyt. Chem., 45, z. 342.

νομεν ἐκ τοῦ προκύψαντος διηθήματος 1 κυβ. ἑκ., προσθέτομεν 1 κυβ. ἑκ. ἀντιδραστηρίου καὶ θερμαίνομεν, διόπτε ἀμέσως ἐμφανίζεται ἔντονος κυανῆς χρώσις.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν διάλυμα περιεῖχε 0,0124% γρ. χρυσοῦ καὶ 0,5% ἐξ ἑκάστου τῶν ἀλλων στοιχείων.

Παρασκευάζομεν νέον διάλυμα περιέχον ὑδράργυρον, χαλκόν, κάδμιον, βισμούθιον, ἀρσενικόν, ἀντιμόνιον, κασσίτερον, χρυσὸν καὶ λευκόχρυσον.

Τὸ παρασκευασθὲν διάλυμα περιεῖχε 0,0124% γρ. χρυσοῦ, 0,04% γρ. λευκοχρύσου καὶ 0,5% γρ. ἐξ ἑκάστου τῶν ἀλλων στοιχείων.

Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνομεν 10 κυβ. ἑκ. καὶ ἀπομακρύνομεν ὡς ἀνωτέρω τὸ κάδμιον, τὸν ψευδάργυρον, τὸν κασσίτερον, τὸν ὑδράργυρον, τὸ βισμούθιον καὶ τὸν χαλκόν. Τὸ ἀδιάλυτον εἰς νιτρικὸν δέξιον ιζημα, τὸ περιλαμβάνον τὸν χρυσόν, τὸν λευκόχρυσον καὶ τὸ ἀντιμόνιον, καίομεν μετὰ τοῦ ἡθμοῦ ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πορσελάνης καὶ μετὰ τὴν ἀποτέφρωσιν μιγνύομεν μετὰ δύο μερῶν νιτρικοῦ ἀμμωνίου καὶ 5 μερῶν χλωριούχου ἀμμωνίου. Θερμαίνομεν τὸ μῆγμα εἰς λύχνον, μετὰ δὲ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀντιμονίου καὶ τῶν ἀμμωνιακῶν ἀλάτων παραλαμβάνομεν μετὰ βασιλικοῦ ὅδατος καὶ ἐξατμίζομεν ἐπὶ ἀτμολούτρου. Τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα παραλαμβάνομεν μετὰ 10 κυβ. ἑκ. ὕδατος καὶ διηθοῦμεν. 2 κυβ. ἑκ. τοῦ διηθήματος θερμαίνονται ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος μεθ' ἐνὸς κυβ. ἑκ. ἀντιδραστηρίου καὶ ἀμέσως ἐμφανίζεται κυανῆς χρώσις.

Ἡ μέθοδος ὡς ἀνεπτύχθη ἀνωτέρῳ εἶναι πρόδηλον ὅτι δύναται νὰ χρησιμεύσῃ εἰς τὸν κατὰ προσέγγισιν διὰ τῆς χρωματομετρικῆς μεθόδου προσδιορισμὸν τῆς περιεκτικότητος εἰς χρυσὸν ἀραιοτάτων διαλυμάτων αὐτοῦ.

Περαιτέρω σημειοῦμεν ὅτι ἡ ἱκανότης τῆς φαινολοφθαλίνης νὰ δέξειδοῦται εὐκόλως πρὸς φαινολοφθαλεῖνην καθίσταται χρήσιμος διὰ τὴν ἀνίχνευσιν δέξιειδωτικῶν σωμάτων ὡς χλωρίου κλπ., ἡ μελέτη τῶν ὅποιων θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἐν τῷ μέλλοντι.

#### RÉSUMÉ

On obtient de l'or colloïdal de la manière suivante: 1 cm.c. d'une solution aqueuse renfermant 0,43 gr. de chlorure d'or ( $AuCl_3$ ) par 100 cm.c. est étendu par 25 cm.c. d'eau; ensuite on y ajoute 1 cm.c. d'une solution alcoolique de phénolphthalein ( $C_6H_4OH)_2CHC_6H_4CO_2H$  0,5% et on chauffe à 35-40°.

Les débuts de la réaction se caractérisent par l'apparition d'une magnifique coloration rose qui croît constamment en intensité et devient finalement violette. La solution paraît limpide et transparente à la lumière directe, opaque à la lumière réfléchie.

Les sols se conservent pendant des mois et présentent le mouvement brownien. Les électrolytes ( $HCl$ ,  $NH_4NO_3$  etc.) sont actifs et provoquent la décoloration.

Nous nous sommes servis de cette réaction de l'or avec la phénolphthalin pour déceler de très faibles quantités d'or.

Dans le tableau ci-dessus est montrée la sensibilité de la réaction.

**ΑΣΤΡΟΝΟΜΙΑ.** — 'Ο καινοφανής (*Nova*) ἀστὴρ τοῦ Ἡρακλέους\*, ὑπὸ  
Σ. Πλακίδου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. K. Μαλτέζου.

Κατὰ τηλεγραφικὴν ἐγκύκλιον τοῦ ἐν Κοπεγχάγη Διεθνοῦς Γραφείου Ἀστρον. Τηλεγραφημάτων ἡ αἰρνηδία ἀνάλαμψις καινοφανοῦς ἀστέρος ἐν τῷ ἀστερισμῷ τοῦ Ἡρακλέους ἐσημειώθη τὸ πρῶτον τῇ 13ῃ Δεκεμβρίου 1934 ὑπὸ τοῦ κ. J. P. M. Prentice, διευθυντοῦ τοῦ τμήματος μετεώρων τῆς Βρεταν. Ἀστρ. Ἐνώσεως. Ἐν τούτοις, κατὰ ταχυδρομικὰς πληροφορίας τοῦ 'Ε. Ἀστεροσκοπείου Ἀθηνῶν, ληφθείσας μετὰ τὴν δημοσίευσιν τῆς ἀνωτέρω ἀνακαλύψεως, ἡ ἐμφάνισις τοῦ προσκαίρου τούτου ἀστέρος ὑπέπεσεν εἰς τὴν ἀντίτιτην τοῦ κ. A. Σπετσώτου, ἰδιώτου ἐν Ξυλοφάγῳ τῆς Κύπρου, μεταξὺ τῆς 20ῃ - 25ῃ Νοεμβρίου 1934.

Λόγῳ δυσμενῶν καιρικῶν συνθηκῶν ἡ συστηματικὴ ἐν Ἀθήναις παρακολούθησις τοῦ ἐν λόγῳ ἀστέρος δὲν κατέστη δύναται πρὸ τῶν ἀρχῶν Ἰανουαρίου ἐ. ἔ.

Αἱ κατωτέρω παρατημέμεναι παρατηρήσεις ἐγένοντο διὰ γυμνοῦ ὁφθαλμοῦ ὑπὸ τῶν καὶ Σ. Πλακίδου (P), Γ. Ἀδαμοπούλου (A), Δ. Κωτσάκη (K) καὶ I. Φωκᾶ (F). 'Ως ἀστέρες συγκρίσεως ἐλήφθησαν οἱ ἀκόλουθοι:

'Αστὴρ	Μέγεθος	'Αστὴρ	Μέγεθος
γ Dra	2,42	δ Her	3,16
ε Boo	2,70	π Her	3,36
β Her	2,81	η Her	3,61
δ Cyg	2,98	ι Her	3,79
β Dra	2,99	ε Her	3,92

'Ο Νέος Ἡρακλέους παρατηρηθεὶς ὑφ' ἡμῶν διὰ τοῦ ἴσημερινοῦ τηλεσκοπίου Δωρίδου (Gautier 400 m/m) παρουσιάζει συνήθη ὅψιν ἀπλανοῦς, χρώματος χρυσοκιτρίνου, ποικιλομένου ὑπὸ ἐρυθρῶν καὶ ιωδῶν ἀκτίνων. Ἐπιμελῆς ἐξέτασις τῆς περὶ αὐτὸν περιοχῆς ἐβεβαίωσεν ἡμᾶς ὅτι πέριξ τοῦ νέου ἀστέρος δὲν ὑφίσταται νεφελῶδες περίβλημα, ἀνάλογον πρὸς τὸ παρατηρηθὲν ἄλλοτε πέριξ διαφόρων προγενεστέρων καινοφανῶν ἀστέρων, ὡς λ. χ. πέριξ τοῦ Νέου Περσέως (1901). Συνεπῶς θὰ ἡδύνατο νὰ λεχθῇ ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν μίαν ἔτι ἐπιβεβαίωσιν τοῦ γεγονότος, καθ' ὃ ἡ ἐμφάνισις νεφελώδους περίβληματος πέριξ τῶν καινοφανῶν ἀστέρων ἀποτελεῖ μᾶλλον ἐπιγενέστερον τῆς ἀναλάμψεως στάδιον τῆς ἐξελίξεως αὐτῶν, παρὰ

\* S. PLAKIDIS.—*Nova Herculis* 1934.