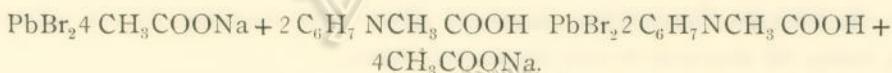
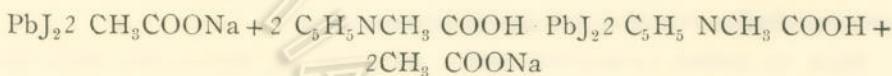


Das Mittel das wir überhaupt benutzen ist der wasserfreie Methylalkohol. In manchen Fällen haben wir eine Mischung von gleichen Teilen Methylalkohol und Aceton angewandt, und in anderen das reine Wasser. Die Bildungsreaktion ist eine additive, wodurch man Anlagerungssysteme erhält; das gilt besonders für Verbindungen der Bleihalogenide mit gewissen organischen Metallsalzen.

Es gibt Fälle wo die direkte Komplexenbildung entweder schwierig oder unmöglich erscheint. Doch haben wir selbst dann eine indirekte Arbeitsweise gefunden, die die Erhaltung einer grossen Zahl von Verbindungen ermöglicht hat; es handelt sich um eine Ersetzungsmethode bei der manche Liganden eines Komplexes durch andere ersetzt werden können, soweit das zu bildende System sich als stabiler aufweist. So z. B. verlaufen die Ersetzungen:



Die Reaktion dieser Art kann als allgemein betrachtet werden und zwar nicht nur für die Bleisalze, sondern auch für die vieler anderer Metalle.

Die organischen Salzmoleküle die sich im vorliegenden Falle zu einem Bleihalogenid verbinden sind entweder Salze der Alkalimetalle mit Säuren der fetten Reihe oder solche von Amino-, Pyridin-, Chinolinbasen und Alkaloiden mit Säuren der fetten oder der aromatischen Reihe.

Die Zahl der mit einem Bleihalogenidmolekül sich bindenden Salzmoleküle ist nach Beschaffenheit der Umstände gleich 1, 2, 4 und 8; im letzten Falle aber ist die Ligandenanzahl höher als die normale. Wenn man also die Zusammensetzung solcher Verbindungen nach der Koordinationslehre zu erklären versucht, so kann man, wie bei Polyhydraten, annehmen, dass sich einige der Salzmoleküle innerhalb des Komplexes und andere ausserhalb desselben befinden. Die elektrolytischen Erscheinungen stehen dieser Annahme nicht entgegen.

**ΧΗΜΕΙΑ.—Περὶ συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς διὰ τῆς καταλυτικῆς ἐπιδράσεως ογκίου μεταλλικοῦ\*, ὑπὸ Κωνστ. Δ. Ζέγγελη καὶ Ἐλευθ. Κ. Στάθη.**

Περὶ τῶν καταλυτικῶν ιδιοτήτων τοῦ πρὸ δεκαετίας μόδις ἀνακαλυφθέντος ὑπὸ τῶν Walter Noddack καὶ Ida Tacke νέου στοιχείου ρηγίου ἐλάχισται ἔγένοντο μέχρι τοῦδε ἔρευναι.

\* C. ZENGHELIS und E. STATHIS.—Über die Ammoniaksynthese durch die katalytische Wirkung von metallischem Rhenium.

Οι Hans Tropsch καὶ R. Kassler<sup>1</sup> στηριζόμενοι εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὸ ρήνιον παρουσιάζει πολλὰς ὄμοιότητας πρὸς τὸ μολυβδαίνιον καὶ τὸ ὄσμιον, ίδιως ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἀναγωγὴν τῶν κατωτάτων αὐτῶν ὀξειδίων ὑπὸ ὑδρογόνου, ἐπεζήτησαν νὰ ἐφαρμόσουν αὐτὸν ὡς καταλύτην δι' ὑδρογονώσεις. Ἐφαρμόσαντες αὐτὸν εἴτε ἐν καθαρῷ καταστάσει εἴτε μετὰ χαλκοῦ ἐπέτυχον τὴν ἀναγωγὴν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος πρὸς μεθάνιον, καὶ τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ αἰθυλενίου πρὸς αιθάνιον.

Κατὰ τὸ παρελθόν ἔτος οἱ M. S. Platonow, S. B. Anissimow καὶ W. M. Krascheninnicowa ἐχρησιμοποίησαν αὐτὸν πρὸς ὑδρογόνωσιν τοῦ μηλεῖνικοῦ ὀξέος (maleinsäure) καὶ τοῦ κυκλοεξανίου. Τὸ ἀποτέλεσμα ὑπῆρξεν ὅτι τὸ ρήνιον δρᾷ ἐν τῇ περιπτώσει ταύτη ὡς ἀσθενῆς καταλύτης. Ἐφήρμοσαν περαιτέρω τὸ ρήνιον ὡς καταλύτην δι' ἀφυδρογονώσεις καὶ δὴ ἐπὶ τοῦ οἰνοπνεύματος. Ἐν τῇ δευτέρᾳ ταύτῃ περιπτώσει ἔδειξαν ὅτι τοῦτο δρᾷ ὡς ἰσχυρὸς καταλύτης.

Παρὰ τὴν ἀσθενῆ καταλυτικὴν δρᾶσιν τοῦ ρηνίου εἰς ὑδρογονώσεις ἐπεζητήσαμεν τὴν ἐπίτευξιν ὑδρογονώσεως αὐτοῦ τοῦ ἀζώτου πρὸς ἀμμωνίαν διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς ὄποιας θὰ ἀπητεῖτο ἔντονος καταλυτικῆς δρᾶσις.

Τὴν ἐπίτευξιν οὐχ' ἥττον τῆς τοιαύτης συνθέσεως μεταξὺ τῶν δύο τούτων στοιχείων τῶν ὄποιαν ἡ χημικὴ συγγένεια εἰς μὲν λίαν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν εἶναι λίαν ἀσθενῆς, εἰς χαμηλὰς δὲ μηδαμινὴ ἡ καὶ ἀνύπαρκτος, εἰχεν ἐπιτύχει ὁ ἔτερος ἐξ ἡμῶν διὰ καταλυτικῆς ἐπιδράσεως μετάλλων λίαν ἀπορροφητικῶν εἰς ὑδρογόνον ὡς τοῦ λευκοχρύσου τοῦ παλλαδίου καὶ τοῦ φοδίου καὶ δὴ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἀκόμη καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν<sup>2</sup>.

Συνοψίζομεν ἐνταῦθα τὰ ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ἐκτελεσθέντα ὑφ' ἡμῶν πειράματα.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν ρήνιον παρεσκευάσαμεν εἰς λεπτὴν μεταλλικὴν κατάστασιν διὰ διαλύσεως ρηνίου (Kahlbaum) εἰς νιτρικὸν δξὺ 10%, ἐξουδετερώσεως δι' ἀμμωνίας, διαλύσεως τῶν ληφθέντων κρυστάλλων ὑπερρηνικοῦ ἀμμωνίου εἰς մδωρ, προσθήκης καθαρᾶς κισσήρεως, ἐξατμίσεως καὶ ἀναγωγῆς ἐντὸς δυστήκτου σωλήνος δι' ὑδρογόνου εἰς 530° ἐπὶ πέντε ὥρας.

Εἰς τὰ πειράματα ἡμῶν μετεχειρίσθημεν εἴτε καθαρὸν ρήνιον εἴτε καὶ μετὰ σιδήρου. Τὸν σιδήρον ἀνηγάγομεν κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἐπὶ κισσήρεως ἐξ ὀξαλικοῦ σιδήρου δι' ἀναγωγῆς εἰς 350°, δι' ὑδρογόνου.

Τὸ ἀζώτον ἐλήφθη ἐξ ὀβίδος ἀζώτου τοῦ ἐμπορίου ἀφοῦ ἀπηλλάγη τελείως τοῦ περιεχομένου δλίγου δξυγόνου διὰ πλύσεως μὲ ὑδροθεικὸν νάτριον ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) καὶ διοχετεύσεως ὑπὲρ διαπυρωθέντα (300° - 350°) μεταλλικὸν χαλκόν. Τὸ δὲ ὑδρογόνον ἐκ

<sup>1</sup> Bericht 1930, 2149.

<sup>2</sup> C. ZENGHELIS, Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences, 162, p. 914.

χημικώς καθαρού ψευδαργύρου καὶ θεικοῦ δέξιος, πλύσεως διὰ δύο πλυντρίδων μὲ  
ὑπερμαγγανικὸν κάλιον καὶ ξηράνσεως διὰ πυκνοῦ θεικοῦ δέξιος.

Ἐπληρώσαμεν ὁγκομετρηθὲν προηγουμένως ἀεριοφυλάκιον διὰ μίγματος ἐκ τριῶν  
ὄγκων ὑδρογόνου καὶ ἐνὸς ἀζώτου. Τὸ ἔξερχόμενον ἀέριον διοχετεύεται κατ' ἀρχὰς διὰ  
δύο πλυντρίδων μὲ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον καὶ ἐτέρων μὲ πυκνὸν θεικὸν δέξιον δὲ διὰ  
δύο νοειδῶν σωλήνων περιεχόντων τὴν κίσσηρα μετὰ τοῦ καταλύτου. Κατὰ τὸν πειρα-  
ματισμὸν οἱ σωλήνες οὕτοι εύρισκοντο ἐμβαπτισμένοι εἰς ὕδωρ θερμὸν τοῦ ὄποιού ἡ θερ-  
μοκρασία διετηρεῖτο εἰς 85° περίπου, συνεδέοντο μὲ συσκευὴν ἀπορροφητικὴν Frese-  
nius περιέχουσαν ἀραιὸν δέξιον, πρὸς συγκράτησιν τῆς παραγομένης ἀμμωνίας.

*Πείραμα 1.*—Καταλύτης 0,5 γρ. ρηνίου, διαβραχεῖς διὰ 4 κ. ἑκ. θεικοῦ δέξιος  
N/2. Ἡ ἀπορροφητικὴ συσκευὴ περιεῖχε θεικόν δέξιον N/2. Ὁ γκος διοχετευθεὶς 3 λίτρα.  
Διάρκεια 2 ὥραι.

Μετὰ τὸ πέρας τοῦ πειράματος ἐκπλύνεται τὸ περιεχόμενον τῶν δύο σωλήνων  
δι᾽ ὕδατος προστίθεται εἰς τὸ περιεχόμενον τῆς ἀπορροφητικῆς συσκευῆς, ἀποστάζεται  
ἡ παραχθεῖσα ἀμμωνία διὰ θερμάνσεως μετὰ διαλύματος καυστικοῦ νάτρου, παραλαμ-  
βάνεται εἰς 25 κ. ἑκ. διαλύματος N/100 θεικοῦ δέξιος καὶ ὁγκομετρεῖται.

Παρήχθησαν ἐν συνόλῳ ἀμμωνίᾳ 1,2 κ. ἑκ. N/100.

*Πείραμα 2.*—Ἐφαρμογὴ ἀζώτου ἐν τῷ γεννᾶσθαι.

Ἐκ τοῦ ἀεριοφυλακίου πεπλήρωμένου διὸ ὑδρογόνου μόνον, διεβιβάζετο τοῦτο εἰς  
σωλήνα περιέχοντα διάλυμα 2,64 γρ. χλωριούχου ἀμμωνίου καὶ 3,44 νιτρώδους νατρίου  
εἰς 20 κ. ἑκ. ὕδατος. Ὁ σωλήνη ἐμβαπτίζεται εἰς ὕδωρ θερμοκρασίας 85°. Ἡ ἀπορρο-  
φητικὴ συσκευὴ περιεῖχε 40 κ. ἑκ. N/1 HCl. Διάρκεια πειράματος 4 ὥραι καὶ 30'.  
Διαβιβασθεὶς ὅγκος ὑδρογόνου 14 λίτρα. Ἀπόδοσις εἰς ἀμμωνίαν 45 κ. ἑκ. N/100.

Ἐπανελήφθη τὸ αὐτὸν πείραμα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας παρουσίᾳ 0,08 γρ. ρη-  
νίου. Ἀπόδοσις εἰς ἀμμωνίαν 119 κ. ἑκ. N/100.

*Πείραμα 3.*—Τὸ αὐτὸν ὡς ἀνω πείραμα ἐπανελήφθη μὲ ποσότητα ρηνίου 0,34 γρ.  
Ἀπόδοσις εἰς ἀμμωνίαν 420 κ. ἑκ. N/100.

*Πείραμα 4.*—Τὸ αὐτὸν ὡς ἀνω πείραμα μὲ προσθήκην 0,11 γρ. σιδήρου εἰς 0,14  
γρ. ρηνίου. Διάρκεια 4 ὥραι καὶ 30'. Διαβιβασθεὶς ὅγκος ὑδρογόνου 14 λίτρα. Ἀπό-  
δοσις εἰς ἀμμωνίαν 254 κ. ἑκ. N/100.

*Πείραμα 5.*—Τὸ αὐτὸν ὡς ἀνω πείραμα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἐπαναληφθὲν  
ἀνεύ προσθήκης σιδήρου ἔδωσεν 193 κ. ἑκ. ἀμμωνίας N/100.

*Συμπέρασμα.*—Ἐδοκιμάσθη ἡ καταλυτικὴ ἐπίδρασις τοῦ ρηνίου πρὸς σύνθεσιν  
τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν στοιχείων αὐτῆς εἰς θερμοκρασίαν 85°. Κατεδείχθη ὅτι ἐπιτυγ-  
χάνεται αὕτη εἰς πολὺ μικρὸν βαθμὸν ἐφ' ὅσον τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ ἀζωτον λαμβά-

νονται εις τὴν συνήθη μορφήν, ἡ ἀπόδοσις ὅμως σχετικῶς σημαντικὴ ὅταν τὸ ἄζωτον ληφθῇ ἐν τῷ γεννᾶσθαι.

Προσθήκη σιδήρου εἰς τὸ ρήνιον αὔξανε τὴν ἀπόδοσιν κατά τι.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die katalytische Wirkung des Rheniums auf die Ammoniaksynthese bei einer Temperatur von 85° untersucht. Es konnte gezeigt werden dass dieselbe in sehr kleinem Maßstab erfolgt solange Stickstoff und Wasserstoff in gewöhnlichem gasförmigen Zustand reagieren, die Ausbeute wird jedoch sehr hoch, wenn der Stickstoff in status nascendi verwendet wird.

Ein Zusatz von Eisen zum Rhenium vergrössert etwas die Ausbeute.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΠΡΟΣΕΔΡΩΝ ΜΕΛΩΝ

**ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΑ.** — Ἡ διὰ τῆς ἡλεκτροπηγίας (διαθερμίας) ἐγχείρησις τῆς ἀποκολλήσεως τοῦ ἀμφιβληστροειδοῦς\*, ὑπὸ Γ. Φ. Κοσμετάτου.

Ἐν τῇ προηγουμένῃ ἀνακοινώσει μου ἐν τῇ Ἀκαδημίᾳ Ἀθηνῶν (Πρακτικὲ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 1935 σ. 442) ἔξεθεσαμεν τὰ ἀποτελέσματα, ἃτινα ἔσχομεν ἐν τῷ Ὁφθαλμιατρείῳ Ἀθηνῶν, ὅσον ἀφορᾷ τὴν γειρουργικὴν θεραπείαν τῆς ἀποκολλήσεως τοῦ ἀμφιβληστροειδοῦς διὰ τῆς θερμακούτηριάσεως τῆς σχισμῆς κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Gonin, καθ' ἣν ἐπὶ 21 περιπτώσεων 14 ιάθησαν, 2 ἐβελτιώθησαν καὶ 5 ἔμειναν στάσιμοι. Ἐν τῇ ἰδίᾳ ἀνακοινώσει ἐγένετο ὡσαύτως μνεία καὶ περὶ τῆς ἔτι νεωτέρας θεραπείας τῆς ἀποκολλήσεως τοῦ ἀμφιβληστροειδοῦς, τῆς ἡλεκτροπηγίας (διὰ διαθερμίας), βασιζομένης πάντοτε ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τοῦ Gonin.

Ἡ διὰ τῆς ἡλεκτροπηγίας θεραπεία συνίσταται εἰς τὴν περίφραξιν τῆς σχισμῆς τῆς ἀποκολλήσεως δι' ἡλεκτροκαυτηριάσεων, χρησιμοποιουμένων εἰδικῶν ἡλεκτροδίων. Τὰ ἡλεκτρόδια ταῦτα διατίτρανοντα τὸν σκληρὸν καὶ τὸν χοριοειδῆ προκαλοῦσι μικρὰς χοριοαφιβληστροειδικὰς ἑστίας, αἵτινες περιφράσσουσαι τὴν σχισμὴν τοῦ ἀμφιβληστροειδοῦς ἀπομονοῦσι ταύτην καὶ ἐμποδίζουσι τὴν περαιτέρω διείσδυσιν τοῦ ρευστοποιηθέντος ὑαλοειδοῦς σώματος ὑπὸ τὸν ἀμφιβληστροειδῆ καὶ ἐπομένως τὴν ἐπέκτασιν τῆς ἀποκολλήσεως. Οὕτως ἡ ἀποκολληθεῖσα μοῖρα τοῦ χιτῶνος τούτου ἐπανερχομένη εἰς τὴν φυσιολογικὴν αὐτῆς θέσιν προσφύεται στερρῶς μετὰ τοῦ χοριοειδοῦς.

Ἡ διὰ τῆς ἡλεκτροπηγίας θεραπευτικὴ μέθοδος, ἐπινοηθεῖσα ὑπὸ τοῦ *Safar* τῆς Βιέννης καὶ τοῦ *Weve* τῆς Ὀλλανδίας, εἴναι περισσότερον διαδεδομένη σήμερον ἡ ἡ ἀρχικὴ μέθοδος τοῦ Gonin διὰ τοὺς λόγους, οὓς κατωτέρω θὰ ἐκθέσω.

\* G. F. COSMETATOS. — Le traitement du décollement de la rétine par l'électrocoagulation (diathermie).