

ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ Κ. ΣΤΑΘΗ

**ΠΕΡΙ ΣΥΝΘΕΣΕΩΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΕΚ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΥΤΗΣ
ΔΙΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ ΡΗΝΙΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ**

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑ

ΑΘΗΝΑΙ 1937

*·Η παροῦσα ἐργασία ἔξετελέσθη εἰς
τὸ ἐργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας τοῦ
Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.*

*Πρὸς τὸν σεβαστὸν καθηγητὴν μου
κ. Κ. Δ. Ζέγγελν, ὁ ὅποῖος μοὶ ὑπέδειξε
τὸ θέμα αὐτῆς, ἐκφράζω τὴν βαθεῖαν μου
εὐγνωμοσύνην.*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίς
1. Καταλύται	7
2. Καταλυτική σύνθεσις της άμμωνίας εἰς ύψηλάς θερμοκρασίας καὶ πιέσεις	11
3. Καταλυτική σύνθεσις της άμμωνίας εἰς ταπεινὰς θερμοκρασίας καὶ πιέσεις	15
4. Σύνθεσις τῆς άμμωνίας διὰ καταλυτικῆς ἐπιδράσεως ρηγίου	15
5. Συμπέρασμα	21

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

J. Eggert, *Physikalische Chemie*. Hirzel, Leipzig 1929.

A. Findlay, *Introduction to Physical Chemistry*. Longmans, London 1936.

J. Knox, *Fixation of Atmospheric Nitrogen*. Gurney, London 1921.

Ch. Mouret et Ch. Dufraisse, *L'autoxydation et les phénomènes catalytiques*. Gantier - Villars, Paris 1926.

P. Sabatier, *La catalyse en chimie organique*. Beranger, Paris 1920.

W. Schröter, *Das Rhenium*. Enke, Stuttgart 1932.

ΠΕΡΙ ΣΥΝΘΕΣΕΩΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΕΚ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΥΤΗΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ ΡΗΝΙΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ

Τήν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν της ἐπεξήτησαν πλεῖστοι ἔρευνηται καὶ ἐπέτυχον αὐτὴν, ἄλλοι μὲν ὑπὸ ἴσχυρὰν πίεσιν καὶ ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, ἄλλοι δὲ εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν.

Ἡ ἀμμωνία, ἔνωσις ἔξωθερμος, ἀποσυντίθεται εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν. Ἐπομένως ἡ μᾶλλον συμφέρουσα θερμοκρασία διάτην σύνθεσιν αὐτῆς εἶναι ἡ χαμηλοτέρα. Ἐπειδὴ δύως εἰς ταπεινὰς θερμοκρασίας ἐλαττοῦται ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ τῶν συστατικῶν τῆς ἀμμωνίας καὶ δὲν εἶναι δυνατή ἡ σύνθεσις αὐτῆς, διὰ τοῦτο ἡναγκάσθησαν νὰ καταφύγουν εἰς τὴν μεσολάβησιν καταλυτῶν.

I. ΚΑΤΑΛΥΤΑΙ

Τὸ 1836 δ Berzelius ἔχων ὑπὸ δψιν του τὰς παρατηρήσεις τοῦ Kirchhoff (1811) ἐπὶ τῆς μετατροπῆς τοῦ ἀμύλου εἰς σάκχαρον, τὰς ἔρεύνας τοῦ H. καὶ E. Davy (1817 καὶ 1820) ἐπὶ τῆς ἔνώσεως τοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ ὀξυγόνου παρουσίᾳ λευκοχρύσου, ὡς καὶ τὰς μελέτας τοῦ Phillips (1831) ἐπὶ τῆς δξειδώσεως τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ θειώδους δξέος παρουσίᾳ σπόργυου ἐκ λευκοχρύσου, καθώρισε τὰ καταλυτικὰ φαινόμενα. Ἐχαρακτήρισε δηλαδὴ ὡς καταλύτας τὰ σώματα ἐκεῖνα, ἅτινα ἀπλῶς διὰ τῆς παρουσίας των προκαλοῦν ἡ ἐπιταχύνουν χημικάς ἀντιδράσεις χωρὶς νὰ λαμβάνουν μέρος εἰς αὐτάς.

Κατὰ τὸn Ostwald⁽¹⁾ ἡ κατάλυσις δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ἡ ἐπιταχύνσις χημικοῦ φαινομένου τὸ δποῖον θὰ ἥδυνατο νὰ πραγματοποιηθῇ βραδέως ὀφ' ἔσυτον. Ἡ παρουσία τοῦ καταλύτου ἐντὸς τοῦ συστήματος ἐκμηδενίζει τὴν χημικὴν τριβήν, ἥτις ἐπιβραδύνει τὴν ἀντίδρασιν. Οἱ καταλύται ἐπανευρίσκονται ἀναλλοίω-

(1) Rev. Sc. 1902 (1) 640.

τοι εἰς τὸ τέλος τῶν ἀντιδράσεων, μικρὰ δὲ ποσότης αὐτῶν ἀρκεῖ διὰ νὰ μεταβάλῃ ἀπειροίστους θεωρητικῶς ποσότητας τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων. Διὰ τοῦτο οἱ καταλύται χαρακτηρίζονται ως οἱ μεσάζοντες, τρόπον τινά, τῶν διαφόρων χημικῶν δράσεων.

Πολλάκις ώρισμένα σώματα διὰ τῆς παρουσίας των ἀντὶ νὰ ἐπιταχύνουν, ἐπιβραδύνουν τὰς ἀντιδράσεις ή καὶ ἐμποδίζουν τελείως τὴν πραγματοποίησιν αὐτῶν. Τὰ σώματα ταῦτα καλούνται ἀρνητικοὶ καταλύται καὶ ή παρουσία των αὐξάνει ἀντὶ νὰ ἐλαττώσῃ τὴν χημικὴν τριβήν, ἐπερχομένης οὕτω ἐπιβραδύνσεως τῆς ἀντιδράσεως.

Καταλυτικῶς μεταβαλλόμεναι ἀντιδράσεις δύνανται νὰ εἶναι εἴτε δμογενοῦς εἴτε ἔτερογενοῦς φύσεως.

Οἱ καταλύται τόσον εἰς τὰ δμογενῆ δσον καὶ εἰς τὰ ἔτερογενῆ συστήματα, κατέχουν θεωρητικῶς ἀπειρότερον χρόνον ζωῆς, ἀλλὰ πρακτικῶς ἐπέρχονται ἀπώλειαι αἵτινες πέριοριζονται τὸν χρόνον τῆς δράσεως αὐτῶν. Αἱ ἀπώλειαι αὕται δοφείλονται: 1) εἰς τὸν σχηματισμὸν δευτερογενῶν ἀντιδράσεων μὴ συνδεομένων πρὸς τὴν κυρίαν ἀντίδρασιν 2) εἰς τὸν σχηματισμὸν ἀνενεργῶν ἐνώσεων μὲ ἀκαθαρσίας συμπαρομαρτούσας εἰς τὰ ἀντιδρῶντα σώματα 3) εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ καταλύτου ἐκ τοῦ ἀντιδρῶντος συστήματος δι' ἔξατμίσεως ή πήξεως καὶ 4) εἰς τὴν ὑπερθέρμανσιν τῶν ἐνεργῶν ἐπιφανειῶν.

‘Ως καταλύται δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν τὰ πλέον ποικίλα σώματα. Τοὺς καταλύτας διακρίνομεν εἰς φυσικούς, χημικούς καὶ βιοχημικούς.

Εἰς τοὺς φυσικούς καταλύτας ὑπάγονται τὰ πορώδη καὶ λεπτῶς μεμοιρασμένα σώματα, εἰς τοὺς χημικούς διάφορα ἰόντα ή καὶ ἀδιάστατα μόρια, ἐνῷ σὶ βιοχημικοὶ καταλύται εἶναι συνήθως σώματα κολλοειδῆ, λευκωματοειδοῦς φύσεως, ἐκκρινόμενα ἀπὸ ζῶντας δργανισμούς.

Πρὸς ἔξηγησιν τῶν ποικιλοτάτων καταλυτικῶν φαινομένων, διετυπώθησαν δύο θεωρίαι, ή φυσικὴ καὶ ή χημική.

Κατὰ τὴν φυσικὴν θεωρίαν (Faraday, Ostwald) ή δρᾶσις τῶν καταλυτῶν ἔξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴν ἐπιφάνειαν ἐπαφῆς τὴν δοπίαν παρουσιάζουν, δοφείλεται δὲ εἰς τὴν ἐπενέργειαν τῶν τριχοειδῶν δυνάμεων. Δεχόμεθα δηλαδὴ δτι εἰς τὴν ἐπαφὴν τῶν ἀερίων καὶ στερεῶν αἱ στιβάδες τῶν προσκεκολλημένων μορίων εἶναι ισχυρῶς συμπεπιεσμέναι. Συνεπείᾳ τούτου προκαλούνται τοπικαὶ αὔξησεις τῆς συγκεντρώσεως τῆς πιέσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας, αἵτινες ὑποβοηθοῦν τὸν σχηματισμὸν ἐνεργῶν μορίων καὶ τὰς συναντή-

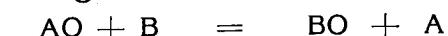
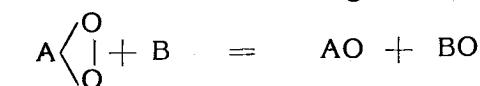
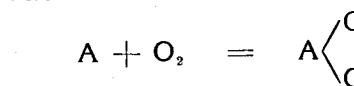
σεις αὐτῶν. ‘Η θεωρία αὕτη ἐφαρμοζομένη ἀποκλειστικῶς εἰς τὰς ἔτερογενεῖς καταλύσεις, δὲν εἶναι καὶ ή μόνη ἔξηγησις αὐτῶν. Πλήν ταύτης, τὰ ἔτερογενῆ καταλυτικά φαινόμενα ἔξηγοινται ὑπὸ πολλῶν καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς χημικῆς θεωρίας τῆς καταλύσεως.

Συμφώνως πρὸς τὴν χημικὴν θεωρίαν οἱ καταλύται δίδουν λαβὴν εἰς ἐνδιαμέσους ἀντιδράσεις. Σχηματίζονται δηλαδὴ καὶ ἀποσυντίθενται, σχεδὸν στιγμαίως, προϊόντα προσθήκης ἀσταθῆ, τὰ δοπία αὐξάνουν αἰσθητῶς τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Οὕτω τὰ λεπτῶς μεμοιρασμένα μέταλλα, εἰς τὰς ἀπ' εὐθείας ὑδρογονώσεις, σχηματίζουν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτῶν ὑδρογονούχους παροδικάς ἐνώσεις ἀσταθεῖς. Τὸ παλλάδιον δίδει ἐν ψυχρῷ μὲ ὑδρογόνον πραγματικὴν ἔνωσιν εἰς τὴν δοπίαν δι Dewar⁽¹⁾ δίδει τὸν τύπον Pd_3H_2 . Τὸ παλλάδιον οὕτω φορτισμένον μὲ ὑδρογόνον εἶναι ἴκανὸν νὰ πραγματοποίησῃ πολλὰς ἀντιδράσεις τὰς δοπίας τὸ μοριακὸν ὑδρογόνον δὲν δύναται νὰ ἐπιτύχῃ. ‘Ανάλογα ἀποτελέσματα παρέχει καὶ τὸ ὑπό λευκοχρύσου ἀπεριφοημένον ὑδρογόνον.

Αἱ καταλυτικαὶ δξειδώσεις παρουσίᾳ λευκοχρύσου δύνανται νὰ ἔξηγηθοῦν διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου ὑπεροξειδίου τινός, ἀντιστοίχου πρὸς τὸ σχηματιζόμενον εἰς τὰς αὐτοξειδώσεις. Κατὰ τὴν ἐπαφὴν π.χ. τοῦ μετάλλου A

μὲ τὸ δξυγόνον σχηματίζεται ἔνωσις τοῦ τύπου A $\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$ ἡτις μετά

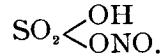
τῆς δξειδουμένης ούσιας B μετατρέπεται εἰς BO καὶ AO ή τελευταία δὲ αὐτῇ ούσα ἀσταθής, δξειδεῖ νέαν ποσότητα B, ἐνῷ συγχρόνως ἀναγεννᾶται.



‘Ο καταλύτης εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν χρησιμεύει εἰς τὸ νὰ καθιστᾶ τὸ δξυγόνον ἀτομικόν.

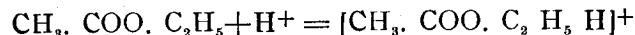
‘Η βιομηχανικὴ παρασκευὴ τοῦ θειίκου δξέος διὰ τῆς μεθόδου τῶν μολυβδίνων θαλάσμων, χρησιμοποιεῖ ως καταλύτας τὰ δξείδια

τοῦ ἀζώτου. Τὰ δέξειδια ταῦτα, στενώτατα μιγνύμενα μὲ τὰ χρήσιμα δέρια (διοξείδιον θείου, διοξυγόνον τοῦ δέρος, διρατμοί), ἐπιταχύνουν σημαντικά ταῦτα τὴν ἄλλωστε βραδύτατα χωροῦσαν ἀντίδρασιν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν σχηματίζεται ἀναμφιβόλως ἐνδιάμεσος ἔνωσις, τὸ νιτροθειϊκὸν δέρυ, πιθανῶς τοῦ τύπου



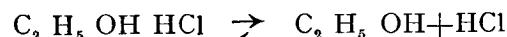
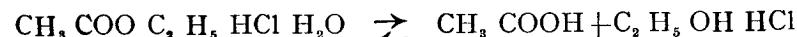
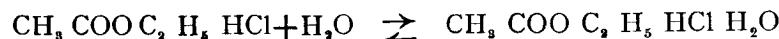
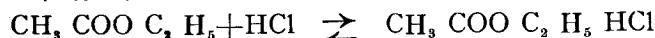
Ἡ ἔξηγησις τῶν καταλυτικῶν φαινομένων διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἐνδιάμεσων ἔνώσεων, ἐφαρμόζεται ἐπίσης καὶ εἰς τὴν δι' δέξεων καὶ βάσεων κατάλυσιν.

Εἰς τὰ δμογενῆ καταλυτικὰ συστήματα μεταξὺ ὑγρῶν ἢ εἰς ὑδατικὰ διαλύματα, πρωτεύοντα κατά τινας ρόλον παίζουν τὰ ίόντα ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλίου. Οἱ Kastle, Euler καὶ Stieglitz δέχονται δτὶ κατὰ τὴν σαπωνοποίησιν τῶν ἐστέρων ἐπιδράσει δέξεων, τὰ ίόντα ὑδρογόνου σχηματίζουν μετὰ τοῦ δργανικοῦ σώματος ἐνδιάμεσον ίὸν κατὰ τὴν ἔξισιν



τὸ δποῖον περαιτέρω ὑδρολύεται.

Πλὴν δμως τῶν ίόντων καὶ τὰ ἀδιάστατα μόρια τῶν δέξεων κατέχουν σημαίνουσαν καταλυτικὴν δρᾶσιν. Ὁ S. Taylor παρετίρησεν δτὶ διὰ προσθήκης διαλύματος χλωριούχου καλίου εἰς διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ δέξεος, ἡ ταχύτης τῆς σαπωνοποίησεως τῶν ἐστέρων αὐξάνει σημαντικῶς, ἐνῷ διὰ τοῦ τρόπου τούτου διαίσθησις τοῦ δέξεος ἐλαττοῦται καὶ θὰ ἀνέμενε τις ἐλάττωσιν τῆς καταλυτικῆς δρᾶσεως. Εἶναι λοιπὸν πιθανὸν δτὶ εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας καὶ τὰ ἀδιάστατα μόρια τοῦ δέξεος σχηματίζουν ἐνδιάμεσον ἔνωσιν μετὰ τοῦ ἐστέρος. Ἡ σαπωνοποίησις κατὰ τὰ ἀνωτέρω τοῦ δέξεικοῦ αἴθυλεστέρος γίνεται τῇ ἐπιδράσει ἀδιαστάτων μορίων ὑδροχλωρίου κατὰ τὸ κάτωθι σχῆμα.



Τέλος συμφώνως τῇ θεωρίᾳ τῶν T. M. Lowry καὶ J. Brönstedt ἡ δι' δέξεων—βάσεων ἡ καὶ ἀλάτων κατάλυσις ἔξηγεῖται ἐὰν δεχθῶμεν δτὶ δέρυ εἶναι πᾶν σῶμα δπερ δύνανται νὰ δώσῃ πρωτόνια H^+ , βάσις δὲ πᾶν σῶμα δυνάμενον νὰ ἀποδεχθῇ ταῦτα. Εἰς

τὰ ὑδατικὰ λοιπὸν διαλύματα, καταλυτικὴν ἐνέργειαν κατέχουν δχι μόνον τὰ ὑδρογονοίδντα καὶ ὑδροξυλιόντα, ἀλλὰ καὶ ὅλα ἐκεῖνα τὰ μόρια ἡ ίόντα τὰ δποῖα δύνανται νὰ δράσουν ὡς πρωτονιοδόται ἡ πρωτονιοδέκται.

Ἐπιπροσθέτως δ Brönstedt δέχεται δτὶ ἐλεύθερα H^+ δὲν ὑπάρχουν εἰς ὑδατικὰ διαλύματα, ἀλλ' δτὶ ταῦτα ἀντιδροῦν πρὸς ὕδωρ καὶ σχηματίζουν δξονόντα H_3O^+ εἰς τὰ δποῖα καὶ ἀποδίδει τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ δι' H^+ κατάλυσις ἀποτελεῖ μερικὴν περίπτωσιν τῆς γενικῆς δι' δέξεων καταλύσεως.

II. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΙΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΕΙΣ ΥΨΗΛΑΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΙΕΣΕΙΣ

Μολονότι πρακτικῶς ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας ἐφαίνετο πρόβλημα μὲ ἐλαχίστας πιθανότητας λύσεως, ἐν τούτοις πλεῖστοι ἐρευνηταὶ κατέγιναν εἰς τὴν λύσιν αὐτοῦ καὶ ἐπέτυχον ταῦτην, ίδιᾳ διὰ συγχρόνου ἐφαρμογῆς ὑψηλῆς πιέσεως καὶ θερμοκρασίας.

Ἡ ἀντιδρασις τοῦ σχηματισμοῦ τῆς ἀμμωνίας εἶναι ἐξώθερμος, συνοδεύεται δὲ ὑπὸ συστολῆς τοῦ ὅγκου τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων κατὰ τὸ ήμισυ αὐτοῦ.

Ἡ ἀντιδρασις ἐκφράζεται ὡς ἔξης :



Ἐκ τῆς ἔξισώσεως ταύτης ἔξαγονται τὰ ἀκόλουθα συμπεράσματα συμφώνως πρὸς τοὺς νόμους van't Hoff καὶ Le Chatelier :

1. Ἐπειδὴ τὴν ἔνωσιν ἀκολουθεῖ ἐλάττωσις πιέσεως ὑπὸ σταθερὸν ὅγκον, αὔξησις πιέσεως ὑπὸ δεδομένην θερμοκρασίαν θὰ αὔξησῃ τὴν συγκέντρωσιν τῆς ἀμμωνίας εἰς τὸ σημεῖον τῆς ισορροπίας.

2. Διοθέντος δτὶ ἡ ἀντιδρασις εἶναι ἐξώθερμος, αὔξησις τῆς θερμοκρασίας ὑπὸ σταθεράν πίεσιν θὰ ἐλαττώσῃ τὴν συγκέντρωσιν τῆς ἀμμωνίας.

Ἡ πρώτη συστηματικὴ ἐρευνα τῆς ισορροπίας τῆς ἀμμωνίας διὰ νεωτέρων μεθόδων ἐγένετο ὑπὸ τῶν Haber καὶ Ord (¹)

Βραδύτερον δ Nernst καὶ Jost (²) ἐμελέτησαν ἐπίσης τὴν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας ἐφαρμόσαντες πιέσεις 50 ἀτμοσφαιρῶν καὶ θερμοκρασίαν 700°.

Ο Haber ἐρευνήσας τὴν ἀντιδρασιν τῆς ἀμμωνίας ἐπὶ τῇ βά-

(1) Z. anorg. Chem. 43 (1905) 111, 44 (1905) 341, 47 (1905) 42.

(2) Z. f. Elektrochem. (13) 521, C. B. 1907 II 1386.

σει τῶν νόμων van't Hoff καὶ Le Chatelier ύπελόγισε τὴν σταθερὰν τῆς χημικῆς ίσσοροπίας εἰς διαφόρους θερμοκρασίας καὶ πιέσεις. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὑπολογισμῶν τούτων συνοψίζονται εἰς τὸν ἀκόλουθον πίνακα, διτις δεικνύει τὴν ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἀπόδοσιν εἰς ἀμμωνίαν ὑπὸ διαφόρους πιέσεις καὶ θερμοκρασίας.

Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου προκύπτει, ὅτι ἡ μᾶλλον συμφέρουσα θερμοκρασία διὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας εἶναι ἡ ταπεινωτέρα. Εἰς ταπεινὴν δμως θερμοκρασίαν ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἔλαττονται, συνεπείᾳ δὲ τούτου ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας δὲν θὰ ἥτο

Πίεσις εἰς ἀτμοσφ.		Θ ε ρ μ ο κ ρ α σ i a °C								
		200	300	400	500	600	700	800	900	
1	NH ₃ %	15.3	2.18	0.44	0.13	0.05	0.02	0.01	0.006	
30	NH ₃ %	67.6	31.8	10.7	3.62	1.43	0.66	0.35	0.21	
100	NH ₃ %	80.6	52.1	25.1	10.4	4.5	2.1	1.1	0.7	
200	NH ₃ %	85.8	62.8	36.3	17.6	8.2	4.1	2.2	1.3	

δυνατή. Ἡ τεχνικὴ ἔφαρμογὴ τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας προϋποθέτει τὴν χρησιμοποίησν καταλυτῶν, ἵνα εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας ἡ ἀντιδρασις ἐπιτελεῖται ταχέως. Ἀλλὰ εἰς τὴν τοιαύτην ἐνέργειαν τοῦ καταλύτου ὑπάρχουν ώρισμένα δρια.

Ο Haber καὶ Le Rossignol εῦρον ὅτι εἰς θερμοκρασίαν κάτω τῶν 500° ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἀποβαίνει ἀνεπαρκής καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἀκόμη καθ' ἥν θὰ χρησιμοποιηθοῦν οἱ ἄριστοι τῶν γνωστῶν καταλυτῶν. Ἐξ ἀλλού, δὲν εἶναι ἀναγκαῖον νὰ ὑπερβῶμεν τοὺς 700°, καθ' ὅσον μὲ τοὺς καταλύτας ἐπιτυγχάνεται ἡ ίσορ-

ροπία εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην, ἔστω καὶ ἀν ἡ ταχύτης διόδου τῶν ἀερίων διὰ τοῦ καταλύτου εἶναι σημαντική. Εἰς τὰς ἐρεύνας τῶν οἱ Haber καὶ Le Rossignol ἐφήρμοσαν πιέσεις μέχρι 200 ἀτμοσφαιρῶν καὶ ἀπέδειξαν ὅτι δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ βιομηχανικῶς ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας. Αἱ δυσκολίαι κατὰ τὴν ἔφαρμογὴν τασθετῶν ὑψηλῶν πιέσεων ὑπερενικήσαν ἐν τέλει, ἡ δὲ μεθοδος Haber, εὐλόγως θεωρεῖται σήμερον ὡς μία τῶν λαμπροτέρων κατακτήσεων εἰς τὴν ιστορίαν τῆς Χημείας.

Ως καταλύται ἔδοκιμάσθησαν τὰ μέταλλα δημήτριον, μαγγάνιον, βολφράμιον, οὐράνιον, ρουθήνιον καὶ ὅσμιον.

Τὰ καλλίτερα ἀποτελέσματα ἔδωσαν τὸ ὅσμιον καὶ τὸ οὐράνιον.

Ἄλλ' ἡ παγκόσμιος παραγωγὴ ὁσμίου εἶναι τόσον μικρὰ ὥστε ἀποκλείεται σήμερον ἡ βιομηχανικὴ αὐτοῦ χρήσις.

Τὸ οὐράνιον εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν ἔδωσε τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα: Εἰς 600° καὶ πίεσιν 190 ἀτμοσφαιρῶν μὲ 20 λίτρων ώριαίαν ταχύτητα διόδου τοῦ μίγματος τῶν ἀερίων ἐλήφθησαν 5.8%, ἀμμωνίας. Εἰς 580° καὶ πίεσιν 190 ἀτμοσφαιρῶν μὲ ώριαίαν ταχύτητα 3 λίτρων, ἄνω τῶν 7% ἀμμωνίας. Εἰς 580° καὶ πίεσιν 120 ἀτμοσφαιρῶν μὲ ώριαίαν ταχύτητα 3 λίτρων, 4.8% ἀμμωνίας, μὲ ώριαίαν ταχύτητα 20 λίτρων 3.5% ἀμμωνίας. Εἰς 610° καὶ πίεσιν 155 ἀτμοσφαιρῶν ἐλήφθησαν 3.8%, 5.05% καὶ 5.5% ἀμμωνίας μὲ ἀντιστοίχους ώριαίας ταχύτητας 10,5 καὶ 3 λίτρων. ‘Υπὸ πίεσιν 117 ἀτμοσφαιρῶν ἐλήφθησαν 9.1% ἀμμωνίας εἰς 490° μὲ ώριαίαν ταχύτητα 9.5 λίτρων 11% ἀμμωνίας εἰς 508° μὲ ταχύτητα 2 λίτρων καὶ 11.9% ἀμμωνίας εἰς 493° μὲ ταχύτητα 2 λίτρων.

Μειονεκτήματα δμως παρουσιάζει καὶ τὸ οὐράνιον διότι ταχέως καθίσταται ἀνενεργὸν δι' ἴχνων ὅδατος, τὰ δοπιὰ ύπάρχουν εἰς τὰ ἀντιδρῶντα ἀέρια.

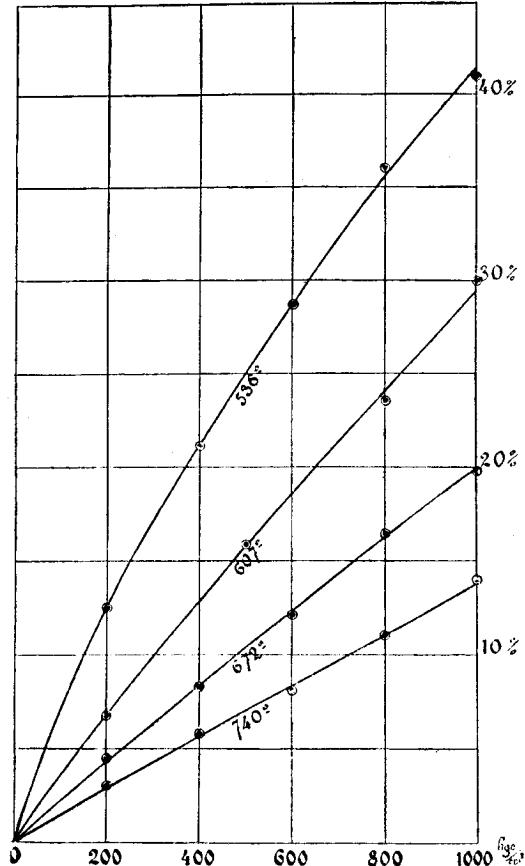
Διὰ τοὺς λόγους τούτους ἔχρησιμοποιήθη δ σίδηρος καὶ τὸ μολυβδαίνιον. ‘Ο λευκόχρυσος ἀν καὶ εἶναι συγγενής πρὸς τὸ ὅσμιον, ἐλαχίστην καταλυτικὴν δύναμιν παρουσιάζει.

Βραδύτερον ἄλλοι ἔρευνηται, διὰ νὰ αὐξήσουν τὴν καταλυτικὴν ἐπίδρασιν τῶν μετάλλων, ἔχρησιμοποίησαν μίγματα 2 ἢ 3 ἐκ τούτων. Τὰ καλλίτερα ἀποτελέσματα παρέχουν τὰ μίγματα ἐκ 2 μόνον μετάλλων. Οὕτω τὰ μίγματα τοῦ μολυβδαινίου μετὰ τῶν μετάλλων τῆς δμάδος τοῦ σιδήρου ἀπεδείχθησαν περισσότερον ἐνέργα.

Ἡ ἔφαρμογὴ ύπερπιέσεων πρὸς σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας ἔθεωρεῖτο μέχρι τοῦ 1929 πρακτικῶς ἀνέφικτος λόγῳ τεχνικῶν δυσχε-

ρειών. Άλλα τότε πρώτος δ Claude⁽¹⁾ κατέδειξεν ότι ή έφαρμογή ύπερπιέσεων είναι δχι μόνον εύχερης άλλα και συμφέρουσσα.

Ούτος κατώρθωσεν νά ύπερνικήσῃ τά ύφισταμενα μέγιστα μηχανικά έμποδια, έπειτα χε δέ δπόδοσιν 29 % εἰς θερμοκρασίαν



500-750°, άναβιβάσας τήν πίεσιν εἰς 1000 άτμοσφαίρας. Εἰς τό άνωτέρω διάγραμμα έμφαίνονται τά ύπό του Claude έπιτευχθέντα δποτελέσματα.

⁽¹⁾ C. R. 169 (1919) 1039, 170 (1920) 174, 172 (1921) 442 και 974, 173 (1921) 653, 174 (1922) 157 και 681.

III. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΙΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΕΙΣ ΤΑΠΕΙΝΑΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΙΕΣΙΣ

Τήν σύνθεσιν τής άμμωνίας εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας έπειτα χεν δ καθηγητής κ. Κ. Ζέγγελης⁽¹⁾ λαμβάνων τό ύδρογόνον είτε τό άζωτον ἐν τῷ γεννᾶσθαι, ή χρησιμοποιών ώς καταλύτας μέταλλα κολλοειδῆ και έργαζόμενος εἰς ύδαρες διάλυμα, δτε αἱ συναντήσεις τῶν μορίων είναι συχνότεραι, ή δέ χημική δρᾶσις ζωροτέρα.

Ύπό θερμοκρασίαν 90° και πίεσιν συνήθη έξετέλεσεν διάφορα πειράματα και έπειτα χε τήν σύνθεσιν τής άμμωνίας ώς άκολούθως.

1. Διεβίβασεν μίγμα ἐκ τριῶν δγκων ύδρογόνου και ένδος άζωτου, διὰ σωλήνος περιέχοντος 10 κ.έ. θδατος έλαφρως δξυνισμένου και μέταλλόν τι ώς καταλύτην.

2. Διεβίβασε ἐπὶ τέσσαρας και ήμίσειαν ὥρας ρεῦμα ύδρογόνου διὰ 10 κ.έ. διαλύματος, περιέχοντος 1.32 γρ. χλωριούχου άμμωνίου και 1.72 γρ. νιτρώδους νατρίου. Κατά τήν μέθοδον ταύτην παρήχθησαν 26 κ.έ. άμμωνίας N/100.

Ἡ δπόδοσις ἀπεδείχθη μεγαλυτέρα δταν ή άντιδρασις λαμβάνει χώραν παρουσίᾳ καταλύτου. Οὕτω παρουσίᾳ κολλοειδοῦς λευκοχρύσου εἰς 660' παρήχθησαν 1755 κ.έ. άμμωνίας N/100.

3. Τέλος διεβίβασε ρεῦμα άζωτου διὰ σωλήνος περιέχοντος 10 κ.έ. θειίκου δξέος διπλασίως κανονικοῦ και 3 γρ. ψευδαργύρου εἰς κόνιν.

Βραδύτερον δ ἴδιος ἀπέδειξεν ότι ή ἐν τῷ γεννᾶσθαι κατάστασις ἀερίων τινῶν εἰς ούδεν ἄλλο δφείλεται, είμη εἰς τὸν ἔξοχως λεπτὸν διαμερισμὸν αύτῶν, τὸν δποῖον ύφιστανται δταν είναι διαλελυμένα, ἐπιτυχῶν τήν σύνθεσιν τής άμμωνίας διὰ διοχετεύσεως μίγματος άζωτου και ύδρογόνου 1 πρὸς 3, ύπό πίεσιν ύδατίνης στήλης 2 μέτρων, εἰς διάλυμα N/1000 θειίκου δξέος⁽²⁾.

IV. ΣΥΝΘΕΣΙΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΔΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ ΡΗΝΙΟΥ

Ἐχοντες ύπ' δψιν δτι θά ήδύνατο νά ἐπιτευχθῇ καλὴ δπόδοσις άμμωνίας εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας ἐὰν εύρισκετο κατάληλος καταλύτης, έμελετήσαμεν τήν καταλυτικήν ἐπίδρασιν τοῦ

⁽¹⁾ C. R. 162 (1916) 914.

⁽²⁾ C. R. 171 (1920) 107.

πρὸς δεκαετίας ἀνακαλυφθέντος νέου στοιχείου ρηγίου πρὸς σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἔργασιῶν τοῦ καθηγητοῦ κ. K. Ζέγγελη.

Τὰς πρώτας γνώσεις διὰ τὸ στοιχεῖον τοῦτο ὀφείλομεν εἰς τοὺς I. καὶ W. Noddack. Οὗτοι διηρεύνησαν πολλὰς Ἰδιότητας τοῦ ρηγίου εἰς τὰ πρῶτα ληφθέντα χιλιοστά τοῦ γραμμαρίου. 'Αφ' ὅτου ὅμως τὸ ρήνιον ἐγένετο προϊὸν τοῦ ἐμπορίου, διαρκῶς αὐξάνονται αἱ περὶ αὐτοῦ γνώσεις μας. Περὶ τῶν καταλυτικῶν Ἰδιότητῶν τοῦ νέου στοιχείου ἐλάχιστοι ἐγένοντο μέχρι τοῦτο.

Οἱ Hans Tropsch καὶ R. Kassler⁽¹⁾ στηρίζομενοι εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὸ ρήνιον παρουσιάζει πολλὰς Ἰδιότητας ἀναλόγους πρὸς τὸ μολυβδανίον καὶ τὸ ὄσμιον, ἰδίως δοσον ἀφορᾶ τὴν ἀναγωγὴν τῶν κατωτάτων αὐτῶν ὀξειδίων ὑπὸ ὑδρογόνου, ἐπεζήτησαν νὰ χρησιμοποιήσουν αὐτὸς ὡς καταλύτην δι' ὑδρογονώσεις. 'Ἐχρησιμοποίησαν τὸ ρήνιον ἐν καθαρᾷ καταστάσει εἴτε μετὰ χαλκοῦ καὶ ἐπέτυχον τὴν ἀναγωγὴν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος πρὸς μεθάνιον καὶ τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ αἰθυλενίου πρὸς αἰθάνιον.

'Ἐν ἔτει 1935 οἱ M. S. Platonow, S. B. Anissimow καὶ W. Krascheninikowa ἐχρησιμοποίησαν τὸ ρήνιον πρὸς ὑδρογόνωσιν τοῦ μηλεΐνικοῦ ὀξέος καὶ τοῦ κυκλοεξανίου. Τὸ ἀποτέλεσμα ὑπῆρξεν διὰ τὸ ρήνιον δρᾶ ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ ὡς ἀσθενῆς καταλύτης.

Οἱ ἴδιοι ἐφήρμοσαν περαιτέρω τὸ ρήνιον ὡς καταλύτην δι' ἀφυδρογονώσεις καὶ δὴ ἐπὶ τῆς ἀλκοόλης. 'Ἐν τῇ δευτέρᾳ ταύτῃ περιπτώσει ἀπέδειξαν διὰ τοῦτο δρᾶ ὡς ἰσχυρὸς καταλύτης.

Παρὰ τὴν ἀσθενῆ καταλυτικὴν δρᾶσιν τοῦ ρηγίου εἰς ὑδρογονώσεις ἐπεζητήσαμεν τὴν ὑδρογόνωσιν αὐτοῦ τοῦ ἀζώτου πρὸς ἀμμωνίαν διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς ὁποίας θὰ ἀπητεῖτο ἐντονος καταλυτικὴ δρᾶσις.

Κατωτέρω ἀναφέρομεν τὰ ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ἐκτελεσθέντα ὑφ' ἡμῶν πειράματα.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν ρήνιον παρεσκευάσαμεν εἰς λεπτὴν μεταλλικὴν κατάστασιν ἐκ διαλύματος ὑπερρηνικοῦ ἀμμωνίου. Διὰ διαλύσεως ρηγίου εἰς νιτρικὸν δέκα 10 %, ἔξουδετερώσεως αὐτοῦ δι' ἀμμωνίας καὶ ἔξατμίσεως σχηματίζονται κρύσταλλοι λευκοὶ ὑπερρηνικοῦ ἀμμωνίου. Πρὸς τὸν σκοπὸν ὅπως δὲ καταλύτης ἔχῃ μεγαλυτέραν ἐπιφάνειαν, προσθέτομεν καθαρὰν κίσσηριν εἰς διάλυμα ὑπερρηνικοῦ ἀμμωνίου, ἔξατμίζομεν τὸ διάλυμα τοῦτο καὶ

ξηραίνομεν εἰς 75°. Τὴν τοιουτοτρόπως ἐμποτισθεῖσαν κίσσηριν ἀνάγομεν ἐντὸς δυστήκτου σωλῆνος δι' ὑδρογόνου, θερμαίνοντες εἰς 530° ἐπὶ 5 ὥρας.

Εἰς τὰ πειράματα ἡμῶν ἐχρησιμοποιήσαμεν τὸ ρήνιον εἴτε ἀμιγὲς εἴτε μετὰ σιδήρου. Τὸν σιδηρὸν ἀνηγάγομεν κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἐπὶ κισσήρεως ἐξ ὀξαλικοῦ σιδήρου εἰς 350° δι' ὑδρογόνου.

Τὸ ὑδρογόνον, τὸ δποῖον ἐχρησιμοποιήσαμεν, παρεσκευάζετο ἐντὸς συσκευῆς Kipp ἐκ χημικῶς καθαροῦ θειϊκοῦ ὀξέος (1:6) καὶ χημικῶς καθαροῦ ψευδαργύρου (Kahlbaum). 'Ινα ἀπαλλάξαμεν αὐτὸν ἀπὸ τὰς τυχόν συμπαροματούσας ἐπιβλαβεῖς προσμίξεις (ἀρσενικοῦ υδρογόνον, φωσφοροῦ υδρογόνον καὶ υδρογονάνθρακας), διεβιβάσαμεν διὰ δύο πλυντρίδων πεπληρωμένων μὲ διάλυμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου. Πρὸς ἀπομάκρυνσιν δὲ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος τὸ δποῖον δυνατόν νὰ περιέχηται εἰς ἵχνη, ἐχρησιμοποιήσαμεν πλυντρίδα μὲ διάλυμα καυστικοῦ καλίου.

Τὸ ἀζωτὸν ἐλήφθη ἐξ ὀβίδος ἀζώτου τοῦ ἐμπορίου, ἀπηλλάγη δὲ τοῦ περιεχομένου δλίγου δξυγόνου διὰ πλύσεως μὲ ὑδροθειϊκὸν νάτριον ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) καὶ διοχετεύσεως ὑπεράνω διαπυρωθέντος (300-350°)-μεταλλικοῦ χαλκοῦ.

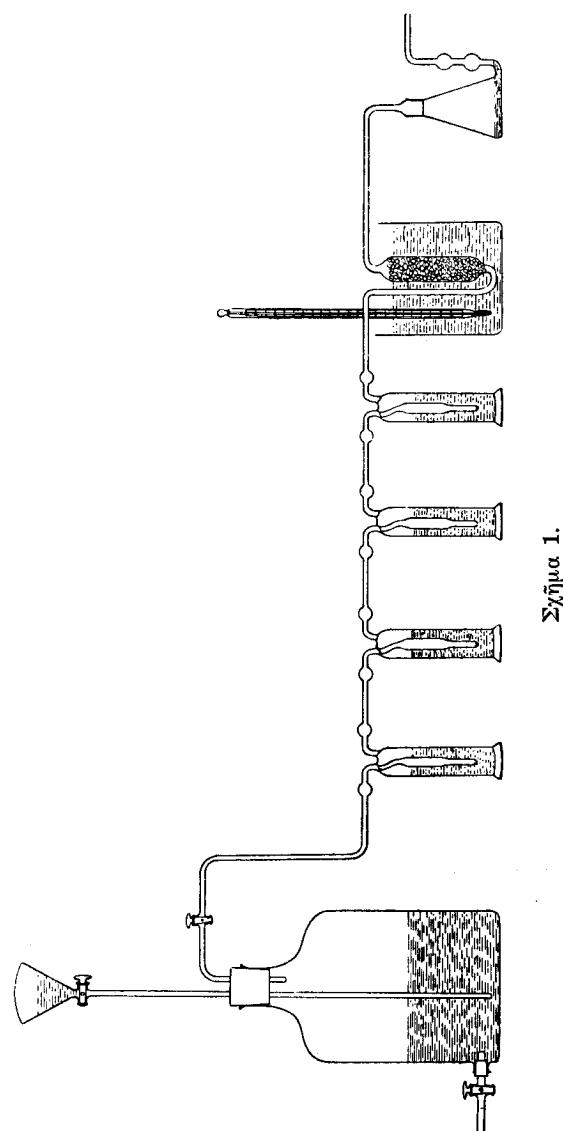
'Η συσκευὴ τὴν δποίαν ἐχρησιμοποιήσαμεν εἰς τὰ πειράματά μας (Σχ. 1, σελ. 18) ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀεριοφυλάκιον ὑάλινον περιεκτικότητος 20 λίτρων, τοῦ δποίου ἐμετρήθη δ ὅγκος ἀνὰ 500 κ.ἔ. Τὸ ἀεριοφυλάκιον πωματίζεται διὰ πώματος ἐλαστικοῦ φέροντος δύο δπάς. Διὰ τῆς μιᾶς διέρχεται σωλῆνος μήκους ἐνὸς μέτρου, διὰ τοῦ δποίου εἰσέρχεται ὕδωρ πρὸς πίεσιν τοῦ ἀερίου. 'Ἐκ τῆς ἄλλης δπῆς εἰσέρχεται σωλῆνος μετὰ στρόφιγγος, διὰ τοῦ δποίου ἐξέρχεται τὸ ἀέριον.

'Ἐκ τοῦ σωλῆνος τούτου τὸ ἀέριον, διερχόμενον διὰ μιᾶς πλυντρίδος θειϊκοῦ ὀξέος, δύο πλυντρίδων ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ μιᾶς πλυντρίδος ὕδατος, διοχετεύεται εἰς ὑάλινους ὕοειδεῖς σωλῆνας, μήκους 18 ἑκ. τοῦ μέτρου καὶ διαμέτρου 1,5 ἑκ. πεπληρωμένους διὰ καταλύτου.

Τὸ ἄκρον τοῦ ὕοειδούς σωλῆνος συνδέομεν μὲ ἀπορροφητικὴν συσκευὴν Fresenius περιέχουσαν διάλυμα ὀξέος.

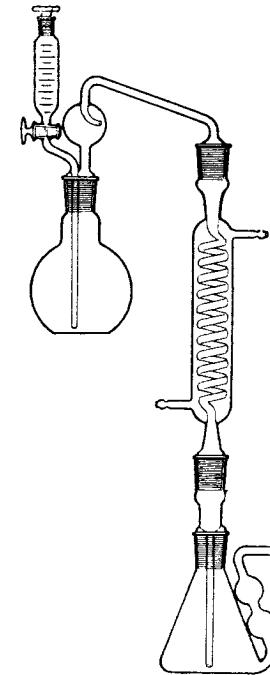
Κατὰ τὸν πειραματισμὸν οἱ σωλῆνες οἱ περιέχοντες τὸν καταλύτην τίθενται ἐντὸς ὕδατος θερμοκρασίας 80-90°. Μετὰ τὸ πέρας τοῦ πειράματος ἐπακολουθεῖ ἀπόσταξις τοῦ ὑγροῦ τῆς

(1) Berichte (1930) 2149.



άπορροφητικής συσκευής. Ή απόσταξις τελείται διὰ συσκευής μὲ έσμυρισμένας συνδέσεις (Σχ. 2).

Διὰ τῆς ἀνωτέρω περιγραφείσης συσκευής ἔξετελέσαμεν σει-



ρὰν πειραμάτων ὑπὸ διαφόρους συνθήκας. Ἐκτίθενται κατωτέρω τὰ πλέον ἐνδιαφέροντα ἐκ τούτων.

Πείραμα πρῶτον.

Πληροῦται τὸ ἀεριοφυλάκιον διὰ μίγματος ἀζώτου καὶ ύδρογόνου 1 : 3 τὰ δποῖα προηγουμένως καθαρίζονται. Ἐκ τοῦ ἀεριοφυλακίου τὸ μῆγμα τῶν ἀερίων διοχετεύεται εἰς δύο ύοειδεῖς σωλῆνας οἵτινες περιέχουν 0,5 γρ. ρηνίου καὶ ἀνὰ 2 κ. ἐ. ἔκαστος θειϊκοῦ δέξεος N/2. Οἱ σωλῆνες συνδέονται μὲ τὴν ἀπορροφητικήν συσκευήν, ἥτις περιέχει θειϊκὸν δέξ N/2 καὶ ἐμβαπτίζονται εἰς ὕδωρ τοῦ δποίου ἡ θερμοκρασία διατηρεῖται εἰς 85° περίπου. Συνολικῶς διοχετεύθη δγκος 3 λίτρων.

Τὸ πείραμα διήρκεσεν ἐπὶ δύο ὥρας.

Μετὰ τὸ πέρας τοῦ πειράματος ἐκπλύνεται δι' ὕδατος τὸ πε-

ριεχόμενον τῶν δύο σωλήνων προστίθεται τοῦτο εἰς τὸ περιεχόμενον τῆς ἀπορροφητικῆς συσκευῆς, ἀποστάζεται ἡ παραχθεῖσα ἀμμώνια διὰ θερμάνσεως μετά διαλύματος καυστικοῦ νατρίου, παραλαμβάνεται εἰς 15 κ. ἑ. διαλύματος N/100 θειένκοῦ δέξιος καὶ δγκομετρεῖται. Παρήχθη ἐν συνόλῳ ἀμμώνιᾳ 1,2 κ. ἑ. N/100.

Πείραμα δεύτερον.

Κατὰ τὸ πείραμα τοῦτο λαμβάνομεν τὸ ἄζωτον ἐν τῷ γεννᾶσθαι. Ἐκ τοῦ ἀεριοφυλακίου πεπληρωμένου δι’ ὑδρογόνου μόνον, διαβιβάζεται τοῦτο εἰς ύνειδή σωλήνα περιέχοντα διάλυμα 2,64 γρ. χλωριούχου ἀμμώνιου καὶ 3,44 γρ. νιτρώδους νατρίου εἰς 20 γρ. ἕδατος. Ὁ ύνειδής σωλήνη ἐμβαπτίζεται εἰς ὕδωρ θερμοκρασίας 85°.

Ἡ ἀπορροφητικὴ συσκευὴ περιέχει 40 κ. ἑ. N/1 ὑδροχλωρικοῦ δέξιος.

Τὸ πείραμα διήρκεσεν ἐπὶ τέσσαρας ὥρας καὶ 30'. Συνολικῶς διοχετεύθη ὅγκος ὑδρογόνου 14 λίτρων. Ἀπόδοσις εἰς ἀμμώνιαν 45 κ. ἑ. N/100.

Τὸ αὐτὸ πείραμα ἐπανελήφθη ὑπὸ τὰς ἵδιας συνθήκας παρουσίᾳ 0,08 γρ. ρηνίου, διόπτε τὴν εἰς ἀμμώνιαν ἀπόδοσις ἀνήλθεν εἰς 119 κ. ἑ. N/100.

Πείραμα τρίτον.

Τὸ πείραμα τοῦτο ἔξετελέσαμεν διὰ τῆς ἵδιας ὡς ἄνω μεθόδου χρησιμοποιήσαντες 0,34 γρ. ρηνίου. Ἡ εἰς ἀμμώνιαν ἀπόδοσις ἀνήλθεν εἰς 420 κ. ἑ. N/100.

Πείραμα τέταρτον.

Τὸ πείραμα τοῦτο ἔξετελέσθη ὡς καὶ τὸ προηγούμενον μὲνόνην τὴν διαφορὰν διὰ ἔχρησιμοποιήθη ρήνιον μετὰ σιδήρου.

Ποσότης χρησιμοποιηθέντος ρηνίου 0,14 γρ. ποσότης σιδήρου 0,11 γρ. Τὸ πείραμα διήρκεσεν ἐπὶ τέσσαρας ὥρας καὶ 30'.

Διαβιβασθεὶς ὅγκος ὑδρογόνου 14 λίτρα.

Ἡ εἰς ἀμμώνιαν ἀπόδοσις ἀνήλθεν εἰς 254 κ. ἑ. N/100.

Πείραμα πέμπτον.

Τὸ αὐτὸ ὡς ἄνω πείραμα ὑπὸ τὰς ἵδιας ἀκριβῶς συνθήκας

ἐπαναληφθὲν ἄνευ προσθήκης σιδήρου ἀπέδωσεν 193 κ. ἑ. ἀμμώνιας N/100.

V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Ἐδοκιμάσθη ἡ καταλυτικὴ ἐπίδρασις τοῦ ρηνίου πρὸς σύνθεσιν τῆς ἀμμώνιας ἐκ τῶν στοιχείων αὐτῆς εἰς θερμοκρασίαν 85°.

Κατεδείχθη διὰ ἐπιτυγχάνεται αὕτη εἰς πολὺ μικρὸν βαθμὸν ἐφ' ὅσον τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ ἄζωτον λαμβάνονται εἰς τὴν συνήθη μορφήν, ἡ ἀπόδοσις ὅμως σχετικῶς σημαντική, ὅταν τὸ ἄζωτον ληφθῇ ἐν τῷ γεννᾶσθαι.

Προσθήκη σιδήρου εἰς τὸ ρήνιον αὔξανε τὴν ἀπόδοσιν κατά τι.