

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ Κ. ΣΤΑΘΗ



ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΕΙΣ ΔΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΡΟΔΙΟΥ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑΙ

έγκριθείσα υπό της Φυσικομαθηματικής Σχολής
τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν κατὰ τὴν Συνεδρίασιν αὐτῆς
τῆς 28 Ἰανουαρίου 1938.



ΑΘΗΝΑΙ

1938

*Τὸν σεβαστὸν καθηγητὴν μου κ. Κ. Δ. Ζέγγελην, ὅστις μοὶ
ὑπέδειξε τὸ θέμα τῆς παρούσης διατριβῆς, μὲ καθωδήγησε κατὰ
τὴν πορείαν αὐτῆς καὶ παντοιοτρόπως μὲ ἐνισχύει κατὰ τὸ δεκαε-
τὲς διάστημα τῆς ἐν τῷ ὑπὸ τὴν διεύθυνσίν Του Ἐργαστηρίου ἐργα-
σίας μου, βαδύτατα ἐγνωμονῶ.*

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΕΙΣ

Ἡ καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις τῶν διαφόρων οὐσιῶν, ἐνέχει μείζιστην θεωρητικὴν, ἐργαστηριακὴν καὶ βιομηχανικὴν σημασίαν, διότι οὐ μόνον πολύτιμα βιομηχανικὰ προϊόντα ἐπιτυγχάνονται δι' αὐτῆς, ἀλλὰ καὶ χημικῶς καθαρὰ σώματα δύνανται νὰ ληφθοῦν.

Αἱ πρῶται ἀναφερόμεναι καταλυτικαὶ ὑδρογονώσεις, μετέλλαν τῆς πλατίνης ὡς καταλύτην, εἶναι ἡ ὑπὸ τοῦ Kuhlmann (1838) ἀναγωγὴ τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου πρὸς ἀμμωνίαν, ἡ ὑπὸ τοῦ Debus (1863) ἀναγωγὴ τοῦ ὑδροκυανίου πρὸς μεθυλαμίνην καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ De Wilde (1874) ἀναγωγὴ ἀκορέστων πρὸς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας.

Ἡ γενίκευσις ἡμῶς τῆς καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως ἐπετεύχθη διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Sabatier καὶ τῶν συνεργατῶν αὐτοῦ καὶ κυρίως τοῦ Senderens (1897-1905). Οἱ μελετηταὶ οὗτοι εἰργάσθησαν μετὰ σώματα εἰς ἀέριον μορφήν καὶ μετὰ καταλύτας μέταλλα λεπτομεμοιρασμένα, ἐπιστέγασμα δὲ τῶν ἐργασιῶν τούτων ὑπῆρξε ἡ εἰς τὸν Sabatier ἀπονομή τοῦ βραβείου Nobel (1913), δεικνύουσα τὴν σημασίαν, ἣτις δέον ν' ἀποδοθῇ εἰς τὰς καταλυτικὰς ὑδρογονώσεις.

Αἱ ἐν ἀερίῳ καταστάσει ὑδρογονώσεις παρουσιάζουν τὸ μείζον ἐκτέμα ὅτι δὲν δύνανται βεβαίως νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐπὶ σωμάτων εὐδιασπάστων, ἅτινα δὲν δύνανται νὰ μετατραποῦν εἰς ἀτμούς. Διὰ τοῦτο τὸ 1905 οἱ Paal καὶ Amberger καὶ τὸ 1906 ὁ Fokin ἐφήρμοσαν τὰς ἐν διαλύματι καταλυτικὰς ὑδρογονώσεις μετὰ λεπτομεμοιρασμένα ἢ κολλοειδῆ μέταλλα ὡς καταλύτας. Εἰς τὸν Fokin εἰδικώτερον ὀφείλεται ἡ γενικῶς σήμερον χρησιμοποιουμένη πρὸς τοῦτο μέθοδος, ἣτις συνίσταται εἰς τὴν διὰ καταλλήλου μηχανικοῦ συστήματος ἀνάδευσιν μίγματος τοῦ πρὸς ὑδρογόνωσιν διαλύματος καὶ τοῦ καταλύτου, ἐντὸς φιάλης συνδεδεμένης πρὸς βαθμολογημένον δοχεῖον πλήρες ὑδρογόνου.

Ἡ ἐν ὑγρῷ μέσῳ καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις, πλὴν τοῦ πλεονεκτήματος ὅτι ἐπιτρέπει τὴν ἀναγωγὴν εὐδιασπάστων ἐνώσεων,

παρεμποδίζει επίσης τὰς ἰσομεριώσεις, αἵτινες συμβαίνουν ἐν ἀερίῳ καταστάσει λόγῳ τῆς κρατούσης ὑψηλῆς θερμοκρασίας, ἐπιπροσθέτως δὲ ἐπιτρέπει τὴν λεγομένην βαθμιαίαν ἢ ἐκλεκτικὴν ὑδρογόνωσιν, ἣτις εἶναι ἀδύνατος εἰς τὴν ἀέριον μορφήν λόγῳ τῆς κρατούσης ὑψηλῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς κατὰ συνέπειαν μεγάλης δραστικότητος τῶν μορίων, ἣτις φέρει πρὸς πλήρεις ὑδρογνώσεις.

Προτοῦ εἰσέλθωμεν εἰς τὸ εἰδικὸν μέρος τῆς παρουσίας διατριβῆς, σκόπιμον θεωροῦμεν νὰ διεξέλθωμεν ἐν τῇ δυνατῇ συνόψει τὰς σχετικὰς πρὸς τὸ φαινόμενον τῆς καταλύσεως θεωρίας, τόσον λόγῳ τοῦ γενικωτέρου ἐνδιαφέροντος τὸ ὅποιον παρουσιάζουν, ὅσον καὶ τοῦ συνδέσμου των πρὸς τὸ θέμα τοῦ παρόντος.

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Τὸ ἄπειρον πλῆθος τῶν ἀντιδράσεων δυνάμεθα νὰ διαιρέσωμεν εἰς δύο κατηγορίας. Εἰς τὰς ἀντιδράσεις ἐκεῖνας, αἵτινες συμβαίνουν στιγμιαίως, ὅταν τὰ ἀντιδρώντα σώματα εὐρεθοῦν εἰς στενὴν ἐπαφήν ¹⁾ καὶ εἰς τὰς ἀντιδράσεις ἐκεῖνας, αἵτινες ἀπαιτοῦν μετρητὸν χρονικὸν διάστημα ἀπὸ τῆς στιγμῆς τῆς ἐπαφῆς τῶν μορίων μέχρι τῆς στιγμῆς κατὰ τὴν ὁποίαν θὰ ἐπέλθῃ ἡ χημικὴ ἰσορροπία, μέχρις οὗτου δηλαδὴ θὰ παύσῃ νὰ ὑπάρχῃ προνομιούχος διεύθυνσις, κατὰ τὴν ὁποίαν νὰ χωρῇ ἡ ἀντίδρασις. Τὰς ἀντιδράσεις ταύτας τοῦ δευτέρου εἴδους, τὰς δυσκόλως ἢ καὶ σχεδὸν οὐδὲν χωρούσας, προσεπάθησεν ἡ ἐπιστῆμη νὰ ἐπιτύχῃ διὰ τῆς καταλύσεως.

Φαινόμενα καταλύσεως εἶναι γνωστὰ ἤδη ἀπὸ τοῦ 1806 ὅτε οἱ Clement καὶ Desormes παρετήρησαν τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀζώτου ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ θειώδους ἀνυδρίτου. Τὸ 1812 ἐπίσης ὁ Kirchoff κατάρθωσεν, ἐπιδράσει ἀνοργάνων ὀξέων, νὰ ὑδρολύσῃ τὸ ἄμυλον πρὸς δεξτρίνην καὶ σάκχαρον. Τὸ καταλυτικὸν ὅμως φαινόμενον καθωρίσθη σαφῶς μόνον τὸ 1837 ὑπὸ τοῦ Berzelius. Κατὰ τὸν Berzelius οἱ καταλύται εἶναι σώματα ἄτινα «διὰ μόνης τῆς παρουσίας των καὶ ὄχι διὰ τῆς τάσεώς των, διεγείρουں τάσεις ἡρέμους μέχρις ὥρας κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε τὰ στοιχεῖα δεδομένης ἐνώσεως νὰ κατατάσσωνται κατὰ διάφορον τρόπον καὶ οὕτω νὰ ἐπιτυγχάνηται μεγαλύτερος βαθμὸς ἠλεκτροχημικῆς ἐξουδετερώσεως». Ἡ κατηγορηματικότης μὲ τὴν ὁποίαν

¹⁾ Διὰ νὰ ἀντιδράσουν δύο μόρια πρέπει ἡ ἀπόστασις μεταξὺ των νὰ εἶναι τῆς τάξεως τῆς μοριακῆς διαμέτρου ($2 \cdot 10^{-8}$ ἐκ.).

ἐκφράζεται ὁ Berzelius λέγων «διὰ μόνης τῆς παρουσίας των καὶ ὄχι τῆς τάσεώς των» εἶναι σήμερον ἀπαράδεκτος, διότι ἐμφανίζει τὸν καταλύτην ὡς οὐσίαν προικισμένην μὲ μαγικὰς, οὕτως εἰπεῖν, ἰδιότητας.

Κατὰ τὸν Ostwald ²⁾ καταλύτης εἶναι πᾶν σῶμα, τὸ ὅποιον «χωρὶς νὰ ἀνευρίσκηται εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα ἀντιδράσεώς τινος, μεταβάλλει τὴν ταχύτητα αὐτῆς». Δεδομένου ὅτι ἵνα τὰ μόρια ἀντιδράσουν πρὸς ἄλληλα, πρέπει νὰ πλησιάσουν μέχρι μοριακῆς διαμέτρου καὶ ὅτι ἡ τοιαύτη ἐπίδρασις δύναται νὰ ἀναχθῇ εἰς ἠλεκτροχημικὴν, τοὔτέστιν εἰς νέαν σταθερωτέραν ἠλεκτροστατικὴν ἰσορροπίαν τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων, ἐξ ὧν συνίστανται πάντα τὰ ἄτομα, ὁ καταλύτης θὰ ἠδύνατο νὰ θεωρηθῇ ὡς μεσολαβὼν κατὰ τινὰ τρόπον εἰς τὴν τοιαύτην ἐναλλαγὴν καὶ κατάταξιν τῶν ἠλεκτρονίων κατὰ τὴν θετικὴν κατάλυσιν, καὶ τούναντίον ἀντιδρῶν εἰς ταύτην κατὰ τὴν ἀρνητικὴν κατάλυσιν. Οὐχ ἦτον τοιαύτη τις ἐκδοχὴ χρήζει πληρεστέρας θεωρητικῆς καὶ πειραματικῆς μελέτης.

Ἡ ἐπιτάχυνσις ἢ ἡ ἐπιβράδυνσις τῶν ἀντιδράσεων τελεῖται, χωρὶς οἱ καταλύται νὰ ἐνοῦνται—ὀριστικῶς τοὔλάχιστον—πρὸς τὰ ἀντιδρώντα σώματα ἢ τὰ τελικὰ προϊόντα καὶ κατὰ συνέπειαν, παρουσιάζονται οὗτοι τελικῶς ἀναλλοίωτοι, ἐκτὸς τῆς περιπτώσεως, κατὰ τὴν ὁποίαν καταστρέφονται ἀπὸ ἐνδιαμέσους ἀντιδράσεις.

Διὰ τοὺς καταλύτας ὑπῆρχον οἱ ὑποστηρίζοντες ὅτι δύνανται νὰ ἐκκινήσουν ἀντιδράσεις, αἵτινες ἀφ' ἑαυτῶν μόνον δὲν ἦσαν δυναταί. Ἡ ἐκδοχὴ αὕτη δὲν εἶναι ὀρθή, διότι δύναται ν' ἀποδειχθῇ πειραματικῶς ὅτι αἱ θεωρούμεναι ὡς μὴ δυναταὶ ἀντιδράσεις δὲν εἶναι ἄλλο τι ἢ ἀντιδράσεις χωροῦσαι τόσον βραδέως, ὥστε ν' ἀπαιτοῦν ἔτη ὀλόκληρα ἵνα ἐκδηλώσουν σαφῆ φαινόμενα χημικῶν μεταβολῶν. Δοθέντος ὅτι ὁ καταλύτης ἀπλῶς ἐπιταχύνει τὸ ἀποτέλεσμα, τὸ ὅποιον ἀργὰ ἢ γρήγορα θὰ ἐπῆρχετο ἀφ' ἑαυτοῦ, ἔπεται ὅτι ἡ ἐπίδρασις μικρᾶς ³⁾ ἢ μεγάλης ποσότητος καταλύτου

²⁾ W. Ostwald *Über Katalyse* Leipzig 1902.

³⁾ Τὸ ἐλάχιστον ποσὸν τοῦ καταλύτου, τὸ ὅποιον δύναται νὰ προκαλέσῃ σαφεῖς καταλυτικὰς ἐπιδράσεις εἶναι πολλακίς ἐκπληκτικὸν εἰς μικρότητα. Οὕτω π.χ. ἡ ἀντίδρασις $H_2O_2 + 2HI = I_2 + 2H_2O$, τῇ ἐπιδράσει μολυβδαινικοῦ ὀξέος εἰς ἀναλογίαν ἐνός γραμμομορίου εἰς 1.000.000 λίτρα λαμβάνει ταχύτητα πλέον ἢ διπλασίαν, ἢ ἐπιταχυντικὴ δὲ ἐπίδρασις τοῦ μολυβδαινικοῦ ὀξέος δύναται νὰ γίνῃ αἰσθητὴ καὶ ὅταν ἀκόμη ὁ καταλύτης εὐρίσκηται εἰς ἀναλογίαν ἐνός γραμμομορίου εἰς 31.000.000 λίτρα

είναι τελικῶς ἡ αὐτή, ἀρκεῖ ὁ χρόνος ὁ διατιθέμενος διὰ τὴν ἀντίδρασιν νὰ εἶναι διάφορος ἐκάστοτε καὶ ὁ καταλύτης νὰ μὴ καταστρέφεται ἀπὸ ἐνδιαμέσους ἀντιδράσεις, προτοῦ ἐπιτελεσθῇ τὸ ἔργον του (ιδεατὴ κατάλυσις).

Τὸ γεγονός δὲ ἀκριβῶς, ὅτι μικρὰ ἢ μεγάλη ποσότης σώματός τινος ἐπιφέρει τελικῶς τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα, θεωρεῖται εἰς τὴν πράξιν ὡς κριτήριον τοῦ ὅτι ἡ δρᾶσις αὐτὴ εἶναι καταλυτικὴ, διότι, ὡς γνωστὸν, εἰς τὰς συνήθεις χημικὰς δράσεις τὰς ἀκολουθοῦσας τοὺς νόμους τῶν μαζῶν τὸ ποσὸν τῶν σχηματιζομένων προϊόντων εἶναι εὐθέως ἀνάλογον πρὸς τὸ προστεθὲν ποσὸν τοῦ ἀντιδραστήριου. Εἰς τὰς καταλυτικὰς δράσεις, αὐξήσις τοῦ καταλύτου ἐπιφέρει ἀπλῶς συντόμευσιν τοῦ χρόνου, καθ' ὃν θὰ ἐπιτελεσθῇ ἡ θεωρουμένη ἐκάστοτε ἀντίδρασις.

Ἐὸ Bayliss ⁴⁾ διδίδει τὴν ἐξῆς μηχανικὴν εἰκόνα διὰ τὰ καταλυτικὰ φαινόμενα.

«Ἐάν ὀρειχάλκινον βάρος — λέγει ὁ Bayliss — ἔστω 500 γρ, « τοποθετηθῇ εἰς τὴν κορυφὴν κεκλιμένου ἐπιπέδου ἐκ λείας ὑάλου, εἶναι δυνατόν νὰ εὑρεθῇ μία τοιαύτη κλίσις τοῦ ἐπιπέδου, « ὥστε τὸ βάρος βραδέως νὰ ὀλισθαίνῃ πρὸς τὰ κάτω. Τὸ τοιοῦτον ἀντιπροσωπεύει κάθε ἀντίδρασιν, ἥτις ἀπαιτεῖ χρόνον τινὰ « ἵνα ἐπιτευχθῇ. Ἐάν τώρα ἡ βάσις τοῦ βάρους ἀλειφθῇ δι' ἐλαίου « (ἐλαῖον=καταλύτης), ἡ ταχύτης τῆς πτώσεώς του θὰ αὐξηθῇ με- « γάλως. Βλέπομεν ὅτι καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις, τὸ βάρος « ὅταν τοποθετηθῇ εἰς τὴν κορυφὴν τοῦ ἐπιπέδου δὲν παραμένει « ἐκεῖ, ἀλλὰ γρήγορα ἢ ἀργὰ φθάνει τὴν βάσιν ἂν καὶ τὸ « ἔργον τὸ ἐπιτελεσθὲν ὑπὸ τοῦ ὀλισθαίνοντος βάρους κατ' οὐδέ- « να λόγον ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὸ ποσὸν τοῦ καταλύτου (ἐλαίου), « ἡ ταχύτης ὅμως τῆς πτώσεως εἶναι, ἐντὸς ὁρίων, εὐθέως ἀνά- « λογος πρὸς αὐτὸ καὶ τὸ γεγονός τοῦτο εἶναι μία γενικὴ ιδιότης « τῶν καταλυτῶν »

(Brode 1901). Ἐπίσης 6,36.10⁻⁹ γρ. ἰόντων χαλκοῦ ἐπιταχύνουν αἰσθητῶς τὴν ὀξειδωσιν τοῦ θειούχου νατρίου ὑπὸ ὀξυγόνου. Ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, ἡ καταλυτικὴ ἐπενέργεια τοῦ λευκοχρόσου καταφαίνεται σαφῶς καὶ ὅταν ἀκόμη εὑρίσκεται εἰς ἀναλογίαν ἐνὸς γραμμοστόμου εἰς 70.000.000 λίτρα. Διάλυμα δὲ κολλοειδοῦς λευκοχρόσου ἐνέχον εἰς 2.5 κ.έκ. 0,17 χιλιοστόγραμμα μετάλλου, προκαλεῖ τὴν ἔνωσιν τοῦ κροτοῦντος ἀερίου μετὰ ταχύτητα 1,8 κ.έ. κατὰ λεπτόν, ἡ δὲ καταλυτικὴ ἰκανότης παραμένει ἀναλλοίωτος μετὰ 4 ἡμέρας συνεχῆ ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ μίγματος, ἀφοῦ δηλαδὴ ἐπιδράση καὶ ἔνωσις δέκα λίτρων μίγματος.

⁴⁾ The nature of enzyme action 5th Edition p. 3.

Τὸ μηχανικὸν τοῦτο σχῆμα δὲν πρέπει νὰ τὸ ὠθήσωμεν πλέον τοῦ δέοντος διότι ἂν εἶναι ἴσως ἀληθές ὅτι οἱ καταλύται δὲν ἀλλοιοῦνται χημικῶς, εἶναι πάντως ἀναμφισβήτητον, ὅτι ἐπέρχονται πολλακίς ἀλλοιώσεις τῆς φυσικῆς αὐτῶν ὑφῆς. Οὕτω π.χ. ὁ συμπαγῆς πυρολουσίτης ὅταν χρησιμοποιεῖται ὡς καταλύτης κατὰ τὴν διὰ θερμάνσεως διάσπασιν τοῦ χλωρικοῦ καλίου, διασκορπίζεται εἰς κόνιν. Ἐπίσης λεία ἐπιφάνεια πλατίνης τραχύνεται ὅταν χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς ἀμμωνίας πρὸς νιτρικὸν ὀξύ. Ἐπίσης ἡ πλάτινα ὅταν καταλύτῃ τὴν ἔνωσιν τοῦ κροτοῦντος ἀερίου, καλύπτεται ἀπὸ στρώμα κονιῶδους πλατίνης. Γενικῶς δὲ εἰς πλείστας περιπτώσεις ἡ καταλυτικὴ ἐπιφάνεια καθίσταται ἐνεργότερα σὺν τῇ προόδῳ τῆς ἀντιδράσεως, τοῦ τοιοῦτου ὀφειλομένου ἀναμφισβητήτως εἰς τὴν ἀλλαγὴν τῆς μοριακῆς διατάξεως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας.

Ἐὸ καταλύτης δὲν προσφέρει ἐνέργειαν εἰς τὸ σύστημα τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ τοῦτο καταφαίνεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δὲν δύναται νὰ ἐπηρεάσῃ τὴν τελικὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας εἰς τὰς ἀμφιδρόμους ἀντιδράσεις, ἐπηρεάζων κατὰ τὴν αὐτὴν τιμὴν τὸσον τὴν εὐθειαν ὅσον καὶ τὴν ἀντίστροφον ἀντίδρασιν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην—ἐφ' ὅσον τοῦλάχιστον ὁ καταλύτης δὲν ἐνοῦται μετὰ σημαντικὴν ποσότητα τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων—, ὅταν μία ἀμφίδρομος ἀντίδρασις, ἔστω ἡ $AB \rightleftharpoons A+B$ φθάσῃ τὴν ὀριακὴν κατάστασιν ἰσορροπίας τὸ πηλίκον $\frac{[AB]}{[A]+[B]}$ εἶναι ποσότης σταθερὰ δι' ἐκάστην θερμοκρασίαν καὶ ἐντελῶς ἀνεξάρτητος τοῦ μηχανισμοῦ, διὰ τοῦ ὁποίου ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀντίδρασις. Διότι ἂν ἄλλως εἶχον τὰ πράγματα θὰ εὑρισκώμεθα εἰς ἀντίθεσιν πρὸς τὸ θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα δυνάμενοι δι' ἐναλλαγασσομένης προσθήκης καὶ ἀφαιρέσεως καταλύτου—ἥτις δὲν ἀπαιτεῖ δαπάνην ἔργου, λόγῳ τῆς ἐλαχίστης ποσότητος τοῦ καταλύτου—νὰ ἐπιτύχωμεν ἀπεριορίστως μεγάλην ποσότητα ἔργου δαπάναις τῆς θερμότητος τοῦ περιβάλλοντος.

Τὰ καταλυτικὰ συστήματα εἶναι δύο εἰδῶν. Τὰ ὁμογενῆ, ὅταν ὁ καταλύτης εὑρίσκεται εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν πρὸς τὰ ἀντιδρώντα σώματα καὶ τὰ ἑτερογενῆ, ὅταν ὁ καταλύτης εὑρίσκεται εἰς ἄλλην φάσιν διάφορον τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων.

Προτοῦ εἰσέλθωμεν εἰς τὴν ἐξέτασιν τῶν δύο εἰδῶν τῶν καταλυτικῶν συστημάτων, σκόπιμον θεωροῦμεν ν' ἀναφέρωμεν τινὰ περὶ τῶν μὴ καταλυομένων ἀντιδράσεων τῶν ἀερίων.

ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΜΗ ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΕΡΙΩΝ

Ἐπὶ ἄλλοις περιόδους—ὄχι πολὺ μεμακρυσμένη—κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ὑπαρξίς ὁμογενῶν μὴ καταλυομένων ἀντιδράσεων ἠμφισβητήθη σοβαρῶς καὶ τοῦτο, διότι εἶχεν ἀποδειχθῆ, ὅτι πολλαὶ ἀντιδράσεις, αἵτινες θεωροῦνται ὡς ὁμογενεῖς, ἐλάμβανον χώραν ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῶν δοχείων ἢ παρουσίᾳ ἰχνῶν ὕδατος, καταλυτικῶς δρώντων. Τελευταίως ὅμως ἀπεδείχθη ὅτι ὑπάρχουν πράγματι καὶ ἀντιδράσεις ἀερίων καθαρῶς ὁμογενεῖς, ἀνεξάρτητοι τοῦ δοχείου ἐντός τοῦ ὁποίου τελοῦνται ἢ οἰσδῆποτε καταλυτικῆς ἐπιδράσεως.

Πρὸς ἐξήγησιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ὁμογενῶν τούτων μὴ καταλυομένων ἀντιδράσεων καὶ εἰδικώτερον τῶν διμοριακῶν τοιούτων, αἵτινες εἶναι αἱ πολυπληθέστεραι, ἡ πρώτη πιθανότης ἥτις ἐμφανίζεται εἶναι ὅτι, ἔνσωσις ἢ διάσπασις μορίων λαμβάνει χώραν πάντοτε ὡσάκις δύο μόρια προσκρούσουν πρὸς ἀλλήλα. Ἡ παρακολούθησις ὅμως τῆς κινητικῆς τῶν ἀντιδράσεων τούτων ἀπέδειξεν ὅτι αἱ ταχύτητες αὐτῶν εἶναι πολὺ μικρότεραι ἀπὸ ὅ,τι θ' ἀνέμενέ τις ἐπὶ τῇ βάσει τῶν πιθανοτήτων τῶν προσκρούσεων. Οὕτω κατὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τοῦ ὑδροϊωδίου ἐνῶ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξ ἑνὸς γραμμομορίου ἐν λίτρῳ προσκρούοντων μορίων εἶναι $6 \cdot 10^{24}$ ὁ Bodenstein βάσει τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως εὐρίσκει ὅτι μόνον $2,1 \cdot 10^{17}$ μόρια ἀντιδροῦν κατὰ δευτερόλεπτον. Ἐκ τῆς παρατηρήσεως ταύτης ἐδημιουργήθη ὁ χωρισμὸς τῶν κρούσεων εἰς «ἀποτελεσματικὰς» ἐκείνας δηλαδὴ, αἵτινες καταλήγουν εἰς ἀντιδράσιν, καὶ μὴ «ἀποτελεσματικὰς», ἥτοι ἰδεωδῶς ἐλαστικὰς κρούσεις.

Ἡ διαφορὰ τῶν βάσει τῆς κινητικῆς θεωρίας ὑπολογιζομένων προσκρούσεων (ὀλικαὶ κρούσεις) καὶ τῶν ἐκ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως εὐρισκομένων (ἀποτελεσματικαὶ κρούσεις), ἀποδεικνύει ὅτι μικρὸν μόνον κλάσμα τῶν ἐκάστοτε προσκρούοντων μορίων ἀντιδροῦν πρὸς ἀλλήλα ἢ διασπῶνται. Πολλαὶ σκέψεις δύνανται νὰ γίνων καὶ τῆς αἰτίας τῆς διαφορᾶς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως καὶ τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς προσκρούουν τὰ μόρια πρὸς ἀλλήλα. Θὰ ἠδύνατό τις π.χ. νὰ σκεφθῆ ὅτι ἵνα ἀντιδράσουν δύο μόρια, εἶναι ἀνάγκη ἢ πρόσκρουσις νὰ λάβῃ χώραν καθ' ὄρισμένον προσανατολισμὸν καὶ ὅτι τοιαύτη τις πρόσκρουσις ἔχει ἀσυγκρίτως μικρότερας πιθανότητος μιᾶς τυχούσης προσκρούσεως. Ἡ διὰ τὰς καταλυομένας χημικὰς δράσεις, ὅτι τὰ μόρια θὰ ἔπρεπε ν' ἀναμένουν τὴν σειρὰν τῶν ἵνα ἔλθουν εἰς ἐπαφὴν πρὸς τὰ σπανίζοντα σχετικῶς μόρια τοῦ καταλύτου, ἢ ἀκόμη ὅτι πρὶν ἢ ἀντιδράσουν τὰ μόρια πρέπει νὰ ἔλθουν εἰς εἰδικὴν προνομιακὴν

κατάστασιν διὰ προσλήψεως ἐνεργείας. Ἡ τελευταία αὕτη ἐκδοχὴ θεωρεῖται γενικῶς σήμερον παραδεκτὴ ἀφ' ἧς ὁ Arrhenius⁵⁾ διετύπωσε τὴν ἄποψιν, καθ' ἣν εἰς τὸ ἀντιδρῶν σύστημα ὑπάρχει ὄρισμένος ἀριθμὸς «ἐνεργῶν» μορίων καὶ ὅτι μόνον τὰ μόρια ἐκεῖνα, ἅτινα κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς προσκρούσεως τῶν εὐρίσκονται εἰς εἰδικὴν εὐμενῆ ἐνεργειακὴν κατάστασιν εἶναι ἱκανὰ νὰ ἀντιδράσουν ἢ νὰ διασπασθοῦν. Τὰ «ἐνεργὰ» μόρια διὰ προσκρούσεως ἄγουν εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν ἐνῶ τὰ «ἀνενεργὰ» μόρια ὑφίστανται «μὴ ἀποτελεσματικὴν» ἢ ἐλαστικὴν κρούσιν.

Ἀπὸ μακροῦ εἶναι γνωστὸν, ὅτι ἡ ταχύτης χημικῆς τινὸς ἀντιδράσεως αὐξάνει ἐκθετικῶς μετὰ τῆς θερμοκρασίας, πολὺ δηλαδὴ περισσότερον παρ' ὅ,τι δικαιολογεῖ ἡ μικρὰ ἐκ τῆς θερμοκρασίας αὐξήσις τῶν προσκρούσεων. Τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως διετύπωσεν ἐμπειρικῶς ὁ Arrhenius διὰ τοῦ τύπου.

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{A}{RT^2} \quad \text{ἢ} \quad \log k = C - \frac{A}{RT}$$

ὅπου k ὁ συντελεστὴς τῆς ταχύτητος καὶ A μία σταθερὰ, ἥτις ἔχει τὰς διαστάσεις ἐνεργείας καὶ μετρεῖται εἰς cal. κατὰ mol. gr. ἐὰν R τεθῆ ἴσον πρὸς 1,98 cal. Κατὰ τὸν Arrhenius ὁ συντελεστὴς τῆς θερμοκρασίας τῶν χημικῶν δράσεων πρέπει ν' ἀποδοθῆ μᾶλλον εἰς τὴν αὐξήσιν τῶν ἐνεργῶν μορίων παρὰ εἰς τὴν αὐξήσιν τῶν προσκρούσεων. Εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν ὑπάρχει ἰσορροπία μεταξὺ συνήθων καὶ ἐνεργῶν μορίων, ἥτις δι' ἐνδοθερμικῆς μεταβολῆς μετατίθεται ταχύτατα πρὸς τὸ μέρος τῶν ἐνεργῶν κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας. Δεδομένου ὅτι k εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐνεργῶν μορίων τὸ A εἶναι ἡ θερμότης ἢ ἀπορροφούμενη διὰ τὸν σχηματισμὸν ἐνεργοῦ μορίου ἀπὸ κανονικὸν τοιοῦτον καὶ καλεῖται «θερμότης ἐνεργοποιήσεως» (activation).

Ὁ νόμος, ὅστις καθορίζει τὸ ποσοῦν τῶν μορίων τὰ ὁποῖα κατ' ἔχουν ἐνεργεῖαν μεγαλειτέραν τῆς μέσης ἐνεργείας εἶναι ἀκριβῶς ὁ ἴδιος μετὰ τὸν τῆς μεταβολῆς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, ἥτοι $\log k = C - \frac{E}{RT}$ ἢ $k = \chi e^{\frac{-E}{RT}}$ ὅπου C καὶ χ εἶναι σταθεραὶ καὶ $e^{\frac{-E}{RT}}$ ἡ πιθανότης, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἐνέργεια ὑπερβαίνει τὸ ποσοῦν E .

Εἰς τὰς διμοριακὰς ἀντιδράσεις ἡ ποσότης $e^{\frac{-E}{RT}}$ ἰσοῦται πρὸς τὸ πηλίκον, $\frac{\text{ἀριθμὸς ἀποτελεσματικῶν κρούσεων}}{\text{ἀριθμὸς ὀλικῶν κρούσεων}}$.

⁵⁾ Z. f. Phys. Chem. (1889) 4, 226.

Ἡ πλέον σαφής ἔνδειξις τῆς σημασίας τῆς ἐνεργείας δραστηριοποιήσεως παρέχεται ἀπὸ τὴν σύγκρισιν τῶν τιμῶν τῆς ἐνεργείας ταύτης κατὰ διαφόρους διμοριακὰς ἀντιδράσεις. Δεδομένου ὅτι ὅλαι αἱ μοριακαὶ διάμετροι καὶ ταχύτητες εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως καὶ δεδομένου ὅτι αἱ ταχύτητες τῶν διαφόρων χημικῶν ἀντιδράσεων ἐν δεδομένη θερμοκρασίᾳ ποικίλλουν κατὰ πολλὰς δυνάμεις τοῦ 10, ἡ ἀπόλυτος ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως καθορίζεται

κυρίως ἀπὸ τὸν ἐκθετικὸν ὄρον $e^{\frac{-E}{RT}}$. Οὕτως, ὅσον μεγαλειτέρα εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ E , τόσοσιν μεγαλειτέρα πρέπει νὰ εἶναι ἡ θερμοκρασία εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἀντίδρασις θὰ λάβῃ μίαν δεδομένην ταχύτητα. Τὸ τοιοῦτον βεβαιοῦται ἀπολύτως ἐκ τοῦ πειράματος ὡς φαίνεται ἀπὸ τὸν ἐπόμενον πίνακα.

Θερμικὴ διάσπασις τοῦ	E_1	E_2	T (ἀπόλ.)
2 N ₂ O	55.500	58.500	956
2 HJ	45.500	44.000	760
2 NO ₂	33.500	32.000	575
2 Cl ₂ O	22.000	21.000	384

E_1 εἶναι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως ὑπολογιζομένη ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν

$$\frac{\text{ἀριθμὸς ἀποτελεσματικῶν κρούσεων}}{\text{ὀλικὸς ἀριθμὸς κρούσεων}} = e^{\frac{-E}{RT}}$$

E_2 εἶναι ἡ θερμότης ἡ ὑπολογιζομένη ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Arrhenius T ἀπολ. ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος λαμβάνει μίαν αὐθαίρετως ἐκλεγομένην τιμὴν δι' ἐκάστην ἀντίδρασιν (συγκεκριμένως 0,0914 gr. mol. κατὰ λίτρον καὶ κατὰ δευτερόλεπτον).

Ἡ σχέσις μεταξὺ τοῦ E καὶ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει τὴν καθορισθεῖσαν ταχύτητα,

εἶναι φανερά. Μὲ μικρὰς παραλλαγὰς τὸ κλάσμα $e^{\frac{-E}{RT}}$ ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν διὰ διαφόρους ἀντιδράσεις. Τοῦτο εἶναι ἡ πλέον σαφής ἔνδειξις περὶ τῆς πραγματικῆς ὑπάρξεως τῆς ἐνεργείας δραστηριοποιήσεως.

Ἡ φύσις τῆς «ἐνεργείας δραστηριοποιήσεως»

Λόγω τῶν συνεχῶν προσκρούσεων τῶν μορίων ἐνὸς ἀερίου πρὸς ἄλληλα, αἱ ταχύτητές των καὶ συνεπῶς τὸ ποσὸν τῆς ἐνεργείας τὸ ὁποῖον ἕκαστον θὰ κατέχη δὲν θὰ εἶναι δι' ὅλα τὸ

αὐτό. Εἰς ἐκάστην στιγμὴν ὑπάρχει ὠρισμένη πιθανότης ὅτι δεδομένου ἀριθμοῦ μορίων θὰ ἔχη ἐνέργειαν ἐν περισσεῖᾳ ἀπὸ τὸν μέσον ὄρον τῆς ἐνεργείας. Αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας προκαλεῖ ταχυτάτην αὐξήσιν τῶν μορίων, ἅτινα ἔχουν τὴν ἐπαρκῆ περισσειαν τῆς ἐνεργείας, τὴν ἀπαιτουμένην ἵνα λάβῃ χώραν ἀντίδρασις. Διὰ τοῦτο ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως αὐξάνει πολὺ σημαντικὰ μὲ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας.

Κατὰ τοὺς Frank καὶ Eucken (1933) ὁ μηχανισμὸς τῆς «δραστηριοποιήσεως» τῶν μορίων συμβαίνει ὡς ἑξῆς: Κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς προσκρούσεως τῶν μορίων ἡ ἐν περισσεῖᾳ ἐνέργεια μεταφορᾶς μετατρέπεται εἰς κραδασμικὴν ἐνέργειαν. Τοιοῦτοτρόπως τὰ μόρια εὐρίσκονται εἰς ὑψηλὸν ἐπίπεδον κραδασμοῦ, οὕτω δὲ θεωροῦνται ὡς «δραστηριοποιημένα» καὶ ἔτοιμα ν' ἀντιδράσουν ἢ νὰ διασπασθοῦν. Ἡ «δραστηριοποιήσις» δηλαδὴ θεωρεῖται ὡς ἀπὸτέλεσμα τῶν προσκρούσεων τῶν μορίων πρὸς ἄλληλα καὶ τῆς ὡς ἐκ τούτου ἀνακατανομῆς τῆς ἐνεργείας.

Διὰ τὰς μονομοριακὰς ὅμως ὁμογενεῖς ἀντιδράσεις ὅπου ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως ἢ ἐξήγησις τῆς δραστηριοποιήσεως παρουσιάζει μεγαλειτέραν δυσκολίαν, διότι ἀρχίζει νὰ ἐγείρεται ἀμφιβολία ἂν αἱ προσκρούσεις εἶναι τὸ ἄμεσον αἴτιον τῆς δραστηριοποιήσεως. Πρὸς ἐξήγησιν τῆς προελούσεως τῆς ἐνεργείας δραστηριοποιήσεως ἐν τῇ προκειμένῃ περιπτώσει διετυπώθησαν πλεῖστα θεωρίαι, ἐκ τῶν ὁποίων σπουδαιότεραι εἶναι ἡ τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ Perrin (1919) ἢ τῶν ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων τῶν Christiansen καὶ Kramers (1923) καὶ ἡ τῶν προσκρούσεων τοῦ Lindemann (1922).

Ἡ θεωρία τῆς ἀκτινοβολίας

Ἡ θεωρία αὕτη διετυπώθη ἀπὸ τὸν Perrin τὸ 1919. Οὗτος ἐκινῶν ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι εἰς τὰς μονομοριακὰς ἀντιδράσεις ἡ ταχύτης εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως, σκέπτεται, ὅτι θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀραιώσωμεν τὸ ἀέριον εἰς τὸ ἄπειρον, χωρὶς τὸ ποσὸν τῶν μορίων τῶν ἀλλοιουμένων εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου νὰ μειωθῇ. Εἰς τοιαύτην κατάστασιν ἀραιώσεως, ὅπου τὰ μεμονωμένα μόρια δὲν ἔχουν πιθανότητος ν' ἀποκτήσουν ἐνέργειαν ἐκ προσκρούσεων, ὁ Perrin δὲν βλέπει ἄλλην πηγὴν ἐνεργείας ἀπὸ τὴν ἀκτινοβολουμένην ἐνέργειαν. Ἡ θεωρία ὅμως αὕτη προσέκρουσεν εἰς πλεῖστα πειραματικὰ δεδομένα μεταξὺ τῶν ὁποίων καὶ τὸ τῆς διασπάσεως τοῦ πεντοξειδίου τοῦ ἀζώτου. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς θερμότητος διασπάσεως τοῦ N₂O₅, διὰ τῆς κβαντικῆς θεω-

ρίας, υπολογίζεται ότι το μήκος κύματος, το όποιον θα έπρεπε να αντί της θερμοκρασίας να ενεργοποιηθί το μόριον είναι 1,15 μ. Το πείραμα όμως απέδειξε εις πλείστους πειραματιστάς ότι ή επίδρασις πηγής με μήκος κύματος 1,15 μ. ούδεμίαν αλλοίωσιν επιφέρει επί της ταχύτητος αντιδράσεως (διασπάσεως) του N_2O_5 και ότι μόνον ακτινοβολία του κυανού φάσματος (μ. κ. 4800 Å περ.) και μάλιστα παρουσία NO_2 επιταχύνουν την αντίδρασιν.

Αί δύο άλλαι θεωρίαι δέχονται αμφοτέραι ότι ή πηγή της ενεργοποιήσεως είναι και δια τας μονομοριακάς αντιδράσεις αι προσκρούσεις των μορίων προς άλλα, προσπαθοῦν δέ μόνον να εξηγήσουν το ανεξάρτητον της ταχύτητος αντιδράσεως από την πίεσιν.

Ἡ θεωρία τῶν ἄλυσωτῶν αντιδράσεων

Κατά την θεωρίαν ταύτην τῶν Christiansen και Kramers (1923) τὰ προϊόντα μιᾶς μονομοριακῆς αντιδράσεως, τὰ ὅποια κατέχουν ἐνέργειαν ἴσην πρὸς τὴν θερμότητα αντιδράσεως ὡς και πρὸς τὴν ἀρχικὴν θερμότητα δραστηριοποιήσεως, εἶναι ἱκανὰ διὰ προσκρούσεως νὰ μεταφέρουν τὴν ἐνέργειάν των ταύτην εις ἄλλα μὴ αντιδράσαντα μόρια και οὕτω νὰ ενεργοποιήσουν ταῦτα. Οὕτω κάθε μόριον, τὸ ὅποιον διασπᾶται εἶναι ἱκανὸν νὰ προκαλέσῃ τὴν ενεργοποίησιν ἑτέρου μορίου και οὕτω νὰ δημιουργήσῃ μίαν ἄλυσιν. Τοιουτοτρόπως ἕκαστον ενεργοποιημένον μόριον, τὸ ὅποιον ἀντιδρᾷ χημικῶς και ἀπομακρύνεται ἀπὸ τὸ σύστημα, ἀναπληροῦται ἀμέσως ἀπὸ νέον μόριον τοῦ ἀντιδρώντος σώματος, τὸ ὅποιον δύναται νὰ ενεργοποιήσῃ. Ἀλλὰ και τινα τῶν ἐνεργῶν μορίων προσκρούοντα πρὸς ἄλλα μόρια ὑποβαθμίζονται ἐνεργειακῶς και οὕτω τὸ ποσὸν τῶν ἐν τινι στιγμῇ ἐνεργῶν μορίων εἶναι σταθερῶς κλάσμα τοῦ ὅλου ἀριθμοῦ τῶν μορίων τοῦ ἀντιδρώντος σώματος.

Ἐφ' ὅσον ὅμως ἡ ἀντίδρασις προχωρεῖ, ἡ συσσώρευσις τῶν προϊόντων θα ἔπρεπε νὰ προκαλῆ τὴν διὰ προσκρούσεων πρὸς ἀδρανῆ μόρια ἀνεργοποίησιν τῶν ἐνεργῶν μορίων τῶν προϊόντων, ἅτινα μεταδίδουν τὴν ἐνέργειάν των εις μὴ ενεργοποιηθέντα μόρια τοῦ ἀντιδρώντος σώματος και οὕτω νὰ καταστρέφῃται ἡ μονομοριακὴ φύσις τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ ἴδιον θα ἔπρεπε νὰ συμβαίνοι και διὰ τῆς τυχόν προσθήκης ἀδρανοῦς ἀερίου εις τὸ ἀντιδρῶν σύστημα. Τοιοῦτον ὅμως τι δὲν παρατηρεῖται εις τὴν πρᾶξιν. Οἱ Christiansen και Kramers πρὸς ἄρσιν τῆς ἀσυμφωνίας ταύτης εἰσηγοῦνται τὴν κάπως αὐθαίρετον ἄποψιν, ὅτι τὰ ἐνεργο-

ποιημένα προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως δὲν παρέχουν τὴν ἐνέργειάν των παρά μόνον εις μὴ ἀντιδράσαντα μόρια τοῦ ἀντιδρώντος σώματος.

Ἡ θεωρία τῶν ἄλυσωτῶν ἀντιδράσεων προσκρούει ἐπίσης εις τὴν ἐξήγησιν τῶν ἐνδοθερμικῶν ἀντιδράσεων, κατὰ τὰς ὁποίας τὰ προϊόντα ἔχουν ἀναγκαστικῶς ἐν ἕκαστον χωριστὰ ἐνέργειαν μικροτέραν τῆς ἀπαιτουμένης πρὸς ενεργοποίησιν ἐνὸς μητρικοῦ μορίου. Παρὰ τὰς ἀντιρρήσεις ταύτας ἡ θεωρία αὕτη—ἐφ' ὅσον δὲν ἤθελε θεωρηθῆ παρὰ ὡς μία μερικὴ λύσις τοῦ προβλήματος τῆς ενεργοποιήσεως—παρουσιάζει στοιχεῖα χρησιμώτατα, εἰδικώτερον εις τὴν περίπτωσιν τῆς ὁμογενοῦς καταλύσεως δι' ἰχνῶν καταλυτῶν ὡς και τῆς ἀρνητικῆς καταλύσεως.

Θεωρία τῶν προσκρούσεων

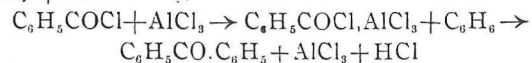
Κατὰ τὸν Lindemann (1922) τὰ ἀντιδρώντα μόρια λαμβάνουν τὴν ἐνέργειαν δραστηριοποιήσεως ἐκ τῶν προσκρούσεων πρὸς ἄλλα μόρια, δὲν ἀποσυντίθενται ὅμως στιγμιαίως, ἀλλὰ μετὰ παρέλευσιν χρονικοῦ τινος διαστήματος. Πράγματι γνωρίζομεν ὅτι, λόγῳ ἐνδομοριακῶν κινήσεων, τὰ μόρια διέρχονται δι' ἐνὸς μεγίστου και ἐνὸς ἐλαχίστου σταθερότητος. Βάσει αὐτοῦ ὁ Lindemann ὑποθέτει ὅτι τὰ ενεργοποιηθέντα μόρια δὲν ἀντιδροῦν παρά μόνον τὴν στιγμὴν, κατὰ τὴν ὅποian ἡ σταθερότης των θὰ λάβῃ ἐκ νέου μετὰ τὴν πρόσκρουσιν τὴν ἐλαχίστην τῆς τιμῆν. Ἐὰν τὸ διάστημα τοῦτο εἶναι μέγα ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ διάστημα μεταξὺ δύο προσκρούσεων, τότε ἡ πλειονότης τῶν διὰ κρούσεως ενεργοποιηθέντων μορίων θα χάσῃ δι' ἄλλης προσκρούσεως μέρος τῆς ἐνεργείας των, προτοῦ λάβουν τὸν καιρὸν νὰ διέλθουν διὰ τοῦ ἐλαχίστου σταθερότητος και ἀντιδράσουν. Τοιουτοτρόπως μόνον μικρὸν κλάσμα τῶν ἐνεργῶν μορίων θα φθάσῃ μέχρι τῆς διασπάσεως και τὸ κλάσμα τοῦτο θα εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸν ὅλικὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων και ἀνεξάρτητον τῆς πίεσεως. Ἡ θεωρία αὕτη τοῦ Lindemann ἔχει ὑπὲρ αὐτῆς ἄρκετὰ πειραματικὰ δεδομένα ὑποστηρίζεται δὲ ἀπὸ πλείστους ἐρευνητάς.

ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΣΕΙΣ

Διὰ τὰς ὁμογενεῖς καταλυτικὰς δράσεις ὑποστηρίζεται ζωηρῶς ἡ θεωρία τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων. Κατ' αὐτὴν ὁ καταλύτης σχηματίζει μετὰ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἀσταθῆ ἐνδιάμεσα προϊόντα—γνησίας χημικὰς ἐνώσεις—ἅτινα διασπῶνται κατόπιν πρὸς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως και ἐπαναδίδουν ἀνέπαφον

τόν καταλύτην. Ἡ θεωρία αὕτη βασιζέται βεβαίως ἐπὶ πειραματικῶν δεδομένων, ἐπὶ τῆς ἀπομονώσεως δηλαδὴ τῶν διὰ τὴν ἐξήγησιν τῆς ὁμογενοῦς καταλύσεως ὑπολαμβανομένων προϊόντων ἀλλ' ἢ ἀπομόνωσις αὕτη, δέον νὰ τονισθῆ, γίνεται πολλάκις ὑπὸ συνθήκας αἰσθητῶς διαφόρους τῶν ἐπικρατοῦσῶν κατὰ τὴν ἀντίστοιχον καταλυτικὴν δρᾶσιν.

Οὕτω κατὰ τὴν λεγομένην ἀντίδρασιν κατὰ Friedel-Crafts, τὴν ἀντίδρασιν δηλαδὴ τοῦ σχηματισμοῦ παραγῶγων τοῦ βενζολίου μὲ τριχλωριοῦχον ἀργίλλιον ὡς καταλύτην, ἐμφανίζονται ἀντιδράσεις ὡς ἡ ἀκόλουθος.



ὅπου τὸ ἐνδιάμεσον προϊόν $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ δύναται ν' ἀπομονωθῆ καὶ δύναται ν' ἀντιδράσῃ πρὸς βενζόλιον ἵνα σχηματίσῃ βενζοφαινόνην.

Ἐπίσης κατὰ Sabatier^{*)} ἡ καταλυτικὴ ἐπίδρασις τοῦ ἰωδίου κατὰ τὰς χλωριώσεις ἀποδίδεται εἰς τὴν ἰκανότητα αὐτοῦ νὰ σχηματίσῃ μετὰ τοῦ χλωρίου τὴν ἀπομονωθεῖσαν ἀσταθῆ ἔνωσιν JCl_3 , ἣτις διασπώμενη δίδει χλώριον ἐν τῷ γεννάσθαι λίαν δραστικόν. Ἐπίσης κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ HJ ὑπὸ H_2O , ἡ καταλυτικὴ ἐπίδρασις τοῦ μολυβδαινικοῦ ὀξέος ὀφείλεται κατὰ τὸν Brode εἰς τὸν σχηματισμὸν σειρᾶς ὑπερμολυβδαινικῶν ὀξέων, ἅτινα δύνανται χημικῶς νὰ ἀποδειχθοῦν καὶ τὰ ὅποια ἔχουν ὄντως τὴν ἰδιότητα νὰ διασποῦν τὸ ὑδροϊωδικὸν ὀξύ μετὰ μεγίστης ταχύτητος.

Παρ' ὅλην ὁμως τὴν ὑπαρξιν ἀρκετῶν πειραματικῶν δεδομένων ὑπὲρ τῆς θεωρίας τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων, παραμένει πάντοτε ἀναπάντητον τὸ ἐρώτημα: «Διατί μία ἀντίδρασις χωρεῖ ταχύτερον διὰ τῆς κλιμακωτῆς ὁδοῦ καὶ ὄχι ἀπ' εὐθείας».

Ἡ δι' ὀξέων, βάσεων καὶ ἀλάτων κατάλυσις

Ὁλως ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον εἰς τὰς ὁμογενεῖς ἐν ὑγρῷ μέσῳ καταλυτικὰς ἀντιδράσεις παρουσιάζει ἡ δι' ὀξέων καὶ βάσεων κατάλυσις.

Ὁ Ostwald (1883) μελετῶν τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων ὀξέων ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς σαπωνοποιήσεως τοῦ ὀξικοῦ μεθυλίου καὶ τῆς ἱμπερτοποιήσεως τοῦ καλαμοσακχάρου, εὗρεν ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἰσχὴν τῶν προστιθεμένων ὀξέων. Μετὰ τὴν διατύπωσιν τῆς θεωρίας τοῦ Arrhenius ὁ Ostwald ἔφθασεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ ἐνεργὸν συστατικὸν εἰς τὰς

*) Sabatier. La catalyse en Chimie Organique.

ὑδρολυτικὰς ταύτας καταλύσεις ἦτο τὸ ὑδρογονιὸν καὶ τὸ ὑδροξυλιὸν τῶν ὀξέων ἢ τῶν βάσεων. Ὄταν δὲ τὸ 1889 ὁ Arrhenius παρετήρησεν ὅτι ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις ἀσθενῶν τινῶν ὀξέων ἤλαττοῦτο διὰ προσθήκης τῶν ἀλάτων αὐτῶν, ἢ ἀποψις τοῦ Ostwald ἐθεωρήθη πλέον ὡς ἀναμφισβήτητος.

Παρατηρήθη ὁμως, ὅτι ἡ προσθήκη οὐδετέρων ἀλάτων εἰς τὸ δι' ἰσχυροῦ ὀξέος καταλυόμενον σύστημα προκαλεῖ αὐξησιν τῆς καταλυτικῆς δράσεως, ἐνῶ βάσει τοῦ βαθμοῦ ἰονισμοῦ τοῦ ὀξέος θ' ἀνέμενέ τις ἐλάττωσιν. Οὕτως εὐρέθη ὅτι εἰς τὴν διὰ $\text{N}/_{10}$ HCl καταλυτικὴν ὑδρόλυσιν τῶν ἐστέρων ἢ προσθήκη κανονικοῦ διαλύματος χλωριούχου καλίου αὐξάνει τὴν ταχύτητα κατὰ 22%. Ἐπίσης διὰ προσθήκης $\text{K}/_{8}$ χλωριούχου καλίου εἰς $\text{K}/_{4}$ ὀξικὸν ὀξύ προκαλεῖται αὐξησις τῆς ταχύτητος ἱμπερτοποιήσεως κατὰ 12,6%. Γενικῶς παρατηρήθη ὅτι ἡ ἐπίδρασις τοῦ οὐδετέρου ἄλατος ἐξαρτᾶται σχεδὸν ὀλοκληρωτικῶς ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀνιόντος καὶ ὅτι τὸ κατιὸν οὐδεμίαν ἔχει ἐπίδρασιν. Οὕτω τὰ χλωρίδια τοῦ καλίου, νατρίου, λιθίου, βαρίου, στροντίου καὶ μαγνησίου αὐξάνουν κατὰ τὸν αὐτὸν βαθμὸν τὴν καταλυτικὴν ἰκανότητα τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος διὰ τὴν αὐτὴν συγκέντρωσιν εἰς ἅλας. Ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀνιόντος ἐπὶ τοῦ ἀντιστοίχου ὀξέος ἐλαττοῦται αὕτη μετ' ἐλαττομένου βαθμοῦ διαστάσεως τοῦ ἄλατος καὶ μάλιστα διὰ τὰ ἀσθενῆ ὀξέα ἀναστρέφεται πρὸς ἐπιβράδυνσιν, ὡς ἦδη ἀνωτέρω ἐλέχθη διὰ τὸ ὀξικὸν ὀξύ.

Πρὸς ἐξήγησιν τῆς ἀνωμαλίας ταύτης ὁ Arrhenius ἐδέχθη ὅτι ἐντὸς τῶν διαλυμάτων ὑπάρχει ἰσορροπία μεταξὺ ἐνεργῶν καὶ ἀνενεργῶν μορφῶν τοῦ ὑποκειμένου εἰς ἀντίδρασιν σώματος καὶ ὅτι ἡ ἰσορροπία αὕτη μετατοπίζεται πρὸς τὸ μέρος τῶν ἐνεργῶν μορφῶν μετ' αὐξήσεως τῆς ἰονικῆς συγκεντρώσεως τῆς προκαλουμένης διὰ τῆς προσθήκης τῶν ἀλάτων¹⁾. Ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ὁ Καθηγητῆς κ. Κ. Ζέγγελης²⁾ ἐργασθεὶς ἤδη ἀπὸ τοῦ 1896 διετύπωσε τὰς ἐξῆς σκέψεις:

Κατὰ τὴν δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ὑδρόλυσιν τοῦ ὀξικοῦ μεθυλεστέρος, διὰ προσθήκης χλωριούχου καλίου ἔχομεν ἐν τῷ διαλύματι τὰ ἐξῆς ἰόντα: CH_3COO^- , CH_3^+ , H^+ , OH^- , H^+ , Cl^- , K^+ , Cl^- . «Ἡ προσθήκη KCl ἐνταῦθα θέλει ἐλαττώσῃ τὸν ἀριθμὸν τῶν τοῦ Cl^- καὶ συνεπῶς H^+ ἰόντων· ἀλλ' ἐκ τῶν τελευταίων ὑπάρχουσιν

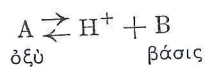
¹⁾ Zeits. f. phys. Ch. 4,24 (1889).

²⁾ Κ. Δ. Ζέγγελη «Περὶ χημικῆς συγγενείας», Ἀθῆναι 1896, σ. 118-120. Ἐπίσης Β. (1901), 198.

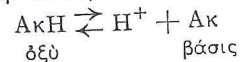
» ἔκ τε τοῦ HCl ὀξέος καὶ ἐκ τοῦ ὕδατος — ὑπερ ὁ Arrhenius δὲν
 » λαμβάνει ὑπ' ὄψιν — ἐπομένως θέλει προκαλέσει ἀφ' ἑνὸς μὲν
 » τὴν ἐλάττωσιν τῶν ἐν διαστάσει μορίων HCl ἀφ' ἑτέρου δὲ τοῦ
 » ὕδατος, ἢ ἐπειδὴ ὁ σχηματισμὸς ἀδιαστάτων μορίων CH₃OH
 » εἶναι ἔτι εὐκολώτερος θέλει προκαλέσει τὸν σχηματισμὸν CH₃OH
 » καὶ CH₃COOH, ἐν ἄλλοις λόγοις ἐπιταχύνει τὴν ἀντίδρασιν,
 » ἔνεκα δὲ τῆς μεγαλειτέρας εὐκολίας, μεθ' ἧς τὸ CH₃OH, ὡς ἦκι-
 » στα ἠλεκτρολυτικόν, δύναται νὰ μεταβῆ εἰς τὴν ἀδιάστατον μορ-
 » φὴν ἀπὸ τοῦ HCl, ὁ δεύτερος τρόπος τῆς ἐπιδράσεως τῆς παρου-
 » σίας τοῦ KCl εἶναι ἰσχυρότερος τοῦ πρώτου, ἐξ οὗ ἔπεται ὅτι
 » ἡ παρουσία τοιούτων ἀλάτων ἐπιταχύνει τὴν ἀντίδρασιν». Ἀνα-
 λόγους ὡς πρὸς τὰς βασικὰς σκέψεις διὰ τὴν δι' ὀξέων κατάλυ-
 σιν διετύπωσε καὶ ὁ H. Euler⁹⁾.

Ἀπὸ τοῦ 1907 ἤρχισε νὰ διαφαίνεται ἡ ἀποψις ὅτι εἰς τὴν
 δι' ὀξέων—βάσεων κατάλυσιν, ἢ καταλυτικὴ δραστικότης δὲν ἔπρε-
 πε ν' ἀποδοθῆ μόνον εἰς τὰ ἰόντα ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλίου, ἀλ-
 λά καὶ εἰς τὰ μὴ διεστηκότα μόρια τοῦ ὀξέος ἢ τῆς βάσεως. Ἡ
 ἀποψις αὕτη τὴν ὁποίαν ὁ Dawson ὀνομάζει «δυσαιδικὴ θεωρίαν»
 τῆς καταλύσεως ἰσχυροποιήθη διὰ τῶν ἐργασιῶν τῶν Senter,
 Dawson, Acree καὶ διὰ τῶν τελευταίως γενομένων ὑπὸ τῶν
 Brønsted καὶ Lowry παρατηρήσεων ἐβεβαιώθη ὅτι πλὴν τῶν ἰόν-
 των ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλίου καὶ τὰ μὴ διεστηκότα μόρια τῶν
 ὀξέων ἢ τῶν βάσεων, ὡς καὶ τὰ ἀνιόντα ἀσθενῶν ὀξέων καὶ τὰ
 κατιόντα ἀσθενῶν βάσεων δροῦν ἐπίσης ὡς καταλύται. Συμφώ-
 νως πρὸς τὰς ἀπόψεις τῶν Lowry καὶ Brønsted (1923) πρέπει
 νὰ ἐγκαταλειφθῆ ὁ παλαιὸς καθορισμὸς τῶν ὀξέων καὶ τῶν βά-
 σεων ὡς πηγῶν ἀπλῶς H⁺ καὶ OH'. Κατ' αὐτοὺς ὀξύ εἶναι πᾶν
 σῶμα, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ καταστῆ πηγὴ ἢ «δότης» ἐνὸς ἢ πλειό-
 των «πρωτονίων» δηλαδὴ μὴ ὑδατωμένων ὑδρογονιόντων, ἐνῶ βά-
 σεις εἶναι πᾶν σῶμα τὸ ὁποῖον δύναται ν' ἀποδεχθῆ τὸ «πρωτόνιον»
 δύναται δηλαδὴ νὰ γίνῃ πρωτονιοδέκτης.

Τὸ τοιοῦτον δύναται νὰ παρασταθῆ γραφικῶς διὰ τῆς ἐξι-
 σώσεως.

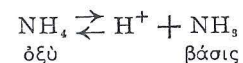


Ὑπὸ τοιούτους ὄρους ἀσθενῆ ὀξέα, ὡς τὸ ὀξικόν καὶ ἄλλα,
 εἶναι μὲν ὀξέα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.



⁹⁾ H. Euler B. (1900) 3202.

ἀλλὰ καὶ αἱ ἀκυλικάι ρίζαι εἶναι βάσεις καθ' ὃ πρωτονιοδέκται.
 Τὰ κατιόντα ἐπίσης τῶν ἀσθενῶν βάσεων, ὡς ἡ καυστικὴ ἀμμω-
 νία, εἶναι κατὰ τὴν ἄνω ἐκδοχὴν ὀξέα κατὰ τὸ σχῆμα.

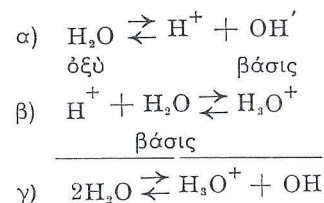


Ὡς πρὸς τὸ ζήτημα τῶν ἀνιόντων ἰσχυρῶν ὀξέων, ταῦτα δὲν
 δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς βάσεις, δεδομένου ὅτι τὰ ἰσχυρὰ ὀξέα
 θεωροῦνται ὡς πλήρως ἰονισμένα εἰς ἀραιὰ διαλύματα, ἀποτελε-
 σμα δὲ τοῦ τοιούτου ἰσχυροῦ ἰονισμοῦ εἶναι ἡ ἔλλειψις ἐκ μέρους
 τῶν ἀνιόντων τούτων κάθε τάσεως πρὸς ἀποδοχὴν πρωτονίων.

Ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον παρουσιάζει ἐντελῶς ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέ-
 ρον ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς θεωρίας Brønsted-Lowry εἶναι ἡ συμ-
 περιφορὰ τοῦ ὕδατος, δεδομένου ὅτι εἶναι λίαν ἀμφίβολον ἂν εἴ-
 ναι δυνατὴ ἡ ὑπαρξίς μεμονωμένου πρωτονίου συμφώνως πρὸς πα-
 ρατηρήσεις τοῦ Fajans (1919), κατὰ τὰς ὁποίας ὁ σχηματισμὸς ἐνὸς
 γραμμοῖοντος H ἀπαιτεῖ τὴν ἐλευθέρωσιν 250.000 cal.

Συμφώνως πρὸς τὴν παρατήρησιν ταύτην ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον
 συνήθως ὀνομάζομεν ὑδρογονιὸν δὲν εἶναι ἄλλο τι ἢ τὸ προϊόν
 τῆς ἐνώσεως H⁺ + H₂O = H₃O⁺, τὸ ὁποῖον καλεῖται «ὀξονιόν».

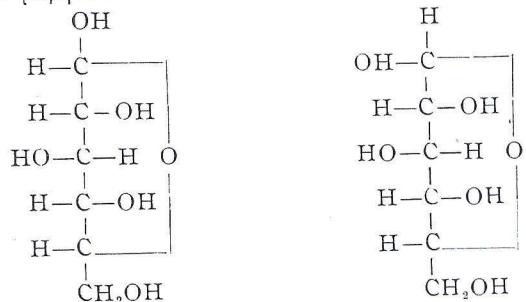
Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω κατὰ τὸν ἰονισμὸν τοῦ ὕδατος
 λαμβάνουν χώραν αἱ ἐξῆς ἀντιδράσεις :



Ἐκ τῶν ἐξισώσεων τούτων καταφαίνεται ὅτι τὸ ὕδωρ εἶναι
 ἐπαμφοτερίζον καὶ δρᾷ ὅτε μὲν ὡς πρωτονιοδότης (ὀξύ), ὅτε δὲ ὡς
 πρωτονιοδέκτης (βάσις).

Ἐν συμπεράσματι καταλυτικῶς δραστικὰ σώματα δὲν εἶναι
 ὡς μέχρι πρό τινος ἐθεωρεῖτο μόνον τὰ ἰόντα ὑδρογόνου καὶ ὑδρο-
 ξυλίου, ἀλλὰ κατὰ τὰ ἄνω 1) πάντες οἱ πρωτονιοδοταὶ (ὀξέα), εἰς
 τὰ ὁποῖα περιλαμβάνονται τὰ ὀξονιόντα H₃O⁺, τὰ ἀδιάστατα
 μόρια τῶν ἀσθενῶν ὀξέων καὶ τὰ κατιόντα ἀσθενῶν βάσεων καὶ
 2) πάντες οἱ πρωτονιοδέκται (βάσεις) ἤτοι τὰ ὑδροξυλιόντα,
 τὰ ἀδιάστατα μόρια ἀσθενῶν βάσεων καὶ τὰ ἀνιόντα ἀσθενῶν
 ὀξέων.

Λαβὴν κυρίως εἰς τὴν διατύπωσιν τῆς ἀναφερθείσης θεωρίας ἔδωσε τὸ φαινόμενον τοῦ πολυστροφισμοῦ τῆς γλυκόζης καὶ τοῦ τετραμεθύλο—παραγώγου αὐτῆς. Ὡς γνωστὸν τὰ μονοσάκχαρα δεικνύουν ἀπὸ τῆς στιγμῆς τῆς διαλύσεώς των, ἀλλοίωσιν τῆς στροφικῆς τιμῆς αὐτῶν μέχρι σταθερᾶς τινος τελικῆς τιμῆς, ἣτις ἐπιτυγχάνεται παρελεύσει τοῦ χρόνου. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν δύο διαστερομερῶν μορφῶν (α) καὶ (β), ἐξ ὧν ἕκαστη ἔχει διάφορον στροφικὴν ἰκανότητα καὶ ἡ τελικὴ τιμὴ ἐπιτυγχάνεται ὅταν ἐπέλθῃ κατάστασις ἰσορροπίας μεταξύ τῶν δύο τούτων μορφῶν.



Ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον ἰσχυροποίησε τὰς ἀπόψεις ταύτας εἶναι κυρίως αἱ ἐργασίαι τοῦ Lowry ἐπὶ τοῦ πολυστροφισμοῦ τῆς τετραμεθύλο-γλυκόζης, ἰδίως εἰς μὴ ὕδατικά διαλύματα. Ὁ Lowry παρατήρησεν ὅτι ἐν ἀπουσίᾳ ὕδατος τᾶσον ἢ πυριδίνη (βάσις) ὅσον καὶ ἡ μ-κρεσόλη (ὄξύ) δὲν καταλύουν τὸ φαινόμενον τοῦ πολυστροφισμοῦ, ἐνῶ μίγμα τῶν δύο τούτων ἐν ἀναλογία ἑνὸς μέρους πυριδίνης πρὸς δύο μέρη μ-κρεσόλης παρουσιάζει εἰκοσάκις μεγαλυτέραν καταλυτικὴν δράσιν ἢ τὸ ἀπλοῦν ὕδωρ. Ἐπίσης μίγματα ὕδατος—πυριδίνης ἢ μεθυλαλκοόλης—πυριδίνης ἢ καὶ μεθυλαλκοόλης—μ-κρεσόλης εἶναι καλύτεροι καταλύται ἢ τὸ ὕδωρ καὶ ἡ μεθυλαλκοόλη μεμονωμένως.

Κατὰ τὸν Lowry ἵνα ἐπιτευχθῇ ἡ ἰσομερίωσις ἢ προκαλοῦσα τὸν πολυστροφισμὸν, πρέπει νὰ ἐπέλθῃ ἀρχικῶς μὲν ἢ εἰς τὸ μόριον προσθήκη ἑνὸς πρωτονίου, εἶτα δὲ ἡ ἀπόσπασις αὐτοῦ. Ἄρα τότε μόνον δύναται νὰ λάβῃ χώραν πολυστροφισμὸς ὅταν ὑπάρχουν εἰς τὸ διάλυμα πρωτονιοδῶται καὶ πρωτονιοδέκται ἢ τοῖ ὄξύ ὡς ὕδωρ, ὄξέα, μ-κρεσόλη ἢ βάσις ὡς ὕδωρ, μεθυλαλκοόλη, πυριδίνη. Κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην τὸ ὕδωρ καὶ ἐν μέρει ἡ μεθυλ—καὶ αἰθυλαλκοόλη, ἅτινα εἶναι ἐπαμφοτερίζοντα, εἶναι πλήρεις καταλύται διὰ τὸ φαινόμενον τοῦ πολυστροφισμοῦ τῆς τε-

τραμεθύλο—γλυκόζης. Κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον τὰ μίγματα ὕδατος καὶ ὄξeos ἢ βάσεως εἶναι τέλει καταλύται, διότι τὸ ὕδωρ θὰ δράσῃ ἀναλόγως τῶν ἀναγκῶν ὡς πρωτονιοδότης ἢ πρωτονιοδέκτης. Ἡ πυριδίνη ὁμως, ἢ ὁποῖα εἶναι ἀπλῶς βάσις καὶ ἡ μ-κρεσόλη ἢ ὁποῖα εἶναι ἀπλῶς ὄξύ, δὲν εἶναι δυνατόν νὰ εἶναι ἀφ' ἑαυτῶν πλήρεις καταλύται, ἐνῶ τὸ μίγμα τῶν δύο εἶναι. Ἐν ἄρμονίᾳ πρὸς τὰς ἀπόψεις ταύτας ὁ Lowry, ἔδειξεν ὅτι καὶ ἀδιάστατα μόρια ὄξικου ὄξeos εἶναι δραστικά ὡς καταλύται.

Οἱ Brønsted καὶ Guggenheim (1927) εὑρον ἐπίσης ὅτι ἀριθμὸς τις ἀσθενῶν ὄξeων καὶ τὰ ἀνιόντα αὐτῶν εἶναι καλοὶ καταλύται διὰ τὸ φαινόμενον τοῦ πολυστροφισμοῦ τῆς γλυκόζης εἰς ὕδατικά διαλύματα. Ἐπίσης ὁ Brønsted εὑρεν ὅτι τὰ θεικὰ ἰόντα δύναται νὰ καταλύσουν τὸ φαινόμενον τοῦ πολυστροφισμοῦ καὶ τοῦτο προφανῶς διότι τὸ θεικὸν ὄξύ εἰς τὴν δευτέραν βαθμίδα τοῦ ἰονισμοῦ του εἶναι σχετικῶς ἀσθενὲς ὄξύ



καὶ οὕτω τὸ ἰὸν SO_4'' δύναται ἐν μέρει νὰ δράσῃ ὡς πρωτονιοδέκτης (βάσις).

Τέλος προκειμένου περὶ τῆς καταλυτικῆς δράσεως τῶν ἀλάτων χαρακτηριστικαί εἶναι αἱ ἐν προκειμένῳ παρατηρήσεις τοῦ Dawson (1913) ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἰωδιώσεως τῆς ἀκετόνης ἐν ὄξικῷ διαλύματι σταθερᾶς περιεκτικότητος εἰς ὄξικόν ὄξύ. Κατὰ τὰ πειράματα ταῦτα, ἡ προσθήκη ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον αὐξούσης ποσότητος ὄξικου νατρίου προκαλεῖ κατ' ἀρχὰς μὲν ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως μέχρις ἑνὸς ἐλαχίστου καὶ κατόπιν αὐξήσιν αὐτῆς μετ' αὐξήσεως τοῦ προστιθεμένου ἄλατος.

Τὸ τοιοῦτον ἀποδεικνύει ὅτι αὐτὸ τοῦτο τὸ ὄξικόν ἰὸν ἐξασκεῖ καταλυτικὴν ἐπίδρασιν.

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΣΕΙΣ

Ἡ ἑτερογενὴς κατάλυσις—ἀνεξαρτήτως οἰασδήποτε ἐρμηνεύας περὶ τοῦ βαθυτέρου μηχανισμοῦ αὐτῆς—ἔχει ὡς βάσιν τὸ φαινόμενον τῆς προσροφήσεως (adsorption), τῆς συγκεντρώσεως δηλαδὴ μορίων κατὰ προτίμησιν ἐπὶ τῶν διαχωριζουσῶν τὰς φάσεις ἐπιφανειῶν.

Οἱ Gibbs καὶ Thomson ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, ἐξήγαγον τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις—ὡς ἐλευθέρᾳ ἐνέργειᾳ—πρέπει πάντοτε νὰ τεῖνῃ πρὸς μικρότερὰς τιμὰς καὶ συνεπῶς πᾶν φαινόμενον, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ

προκαλέση τοιαύτην υποβάθμισιν, ἔχει φύσει τὴν τάσιν νὰ παραχθῆ. Ἐὰν λοιπὸν ἐντὸς ρευστοῦ ὑπάρχη ἐν διαλύσει σῶμα τὸ ὁποῖον τείνει νὰ ἐλαττώσῃ τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν αὐτοῦ, τὸ σῶμα τοῦτο θὰ συγκεντρωθῆ κατὰ προτίμησιν εἰς τὴν ὑπάρχουσαν ἐπαφὴν τοῦ ρευστοῦ πρὸς τὴν στερεάν φάσιν καὶ θὰ προκαλέσῃ ἐλάττωσιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως εἰς τὰ σημεῖα τῆς ἐπαφῆς.

Ἀντίθετος πρὸς τὴν καθαρῶς φυσικὴν ταύτην ἄποψιν εἶναι ἡ ὑπὸ τοῦ Langmuir (1916) ὑποστηριχθεῖσα θεωρία κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ προσρόφησις εἶναι φαινόμενον στενώτατα συνδεδεμένον πρὸς ἐναλλαγὴν ἠλεκτρονίων μεταξὺ τοῦ προσροφούντος καὶ τοῦ προσροφουμένου σώματος. Κατὰ τὸν Langmuir αἱ ἀτομικότητες τῶν ἐπιφανειακῶν ἀτόμων στερεοῦ ἢ καὶ ὑγροῦ τινος δὲν ἐξουδετεροῦνται πλήρως, καθ' ὅσον δὲν περιβάλλονται ἐντελῶς ὑπὸ ἄλλων ἀτόμων, ὡς τοῦτο συμβαίνει διὰ τὰ ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ σώματος εὐρισκόμενα. Ὡς ἐκ τούτου παραμένουν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ὑπόλοιπα μονάδων συγγενείας, ἅτινα δύνανται νὰ ἔλξουν μόρια ἀερίων ἢ ἀτμῶν, τὰ ὁποῖα τοιουτοτρόπως συνδέονται πρὸς τὸ προσροφῶν σῶμα διὰ δεσμῶν προσομοιαζόντων παραμονάδας συγγενείας. Ἐὰν ἡ συγγένεια μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ προσροφούντος σώματος καὶ τῶν μορίων τοῦ ἀερίου εἶναι μικρά, ἢ οὕτω σχηματιζομένη ἔνωσις ἐκ προσροφήσεως δύναται εὐκόλως νὰ θραυσθῆ καὶ τὸ ἀέριον ν' ἀπομακρυνθῆ αὐτούσιον. Ἐὰν ὅμως ἡ συγγένεια εἶναι μεγάλη τότε ὁ ἐκ προσροφήσεως δεσμός ἐλαττώνει τόσον πολὺ τὰς ἔλξεις πρὸς τὰ περιβάλλοντα ἄτομα τοῦ προσροφούντος σώματος, ὥστε οἱ δεσμοὶ οἱ συγκρατοῦντες τὰ ἄτομα ταῦτα μεταξὺ τῶν θραύονται, σχηματιζομένης οὕτω μιᾶς καθωρισμένης χημικῆς ἐνώσεως μεταξὺ τοῦ ἀτόμου τοῦ προσροφητοῦ καὶ τοῦ προσροφηθέντος μορίου. Ἡ μόνη δηλαδὴ διαφορὰ μεταξὺ τῆς ἐκ προσροφήσεως ἐνώσεως καὶ μιᾶς γνησίας χημικῆς τοιαύτης ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν τὰ ἄτομα τοῦ προσροφούντος σώματος ἐξακολουθοῦν νὰ συμμετέχουν εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ κρυσταλλικοῦ τοῦ πλέγματος καὶ δὲν ἔχει συνεπῶς σχηματισθῆ ἡ διάκριτος φάσις.

Ἐπιπροσθέτως ὁ Langmuir ὑποστηρίζει ὅτι ἐπειδὴ αἱ δυνάμεις τῆς χημικῆς συγγενείας δρῶν μόνον εἰς ἀποστάσεις ἴσας πρὸς τὴν μοριακὴν διάμετρον, τὰ στρώματα τῶν ἀερίων, ἅτινα προσροφοῦνται ἐπὶ τινος ἐπιφανείας θὰ ἔχουν πάχος ἑνὸς μόνον μορίου καὶ καθωρισμένον προσανατολισμὸν.

Ἐνεργοποιημένη καὶ συνήθης προσρόφησις.

Ἐνδιαφέρουσα θεωρία, ἥτις συμβιβάζει τὰς δύο διισταμένας ἀπόψεις περὶ προσροφήσεως καὶ ἡ ὁποία συμφωνεῖ περισσότερον πάσης ἄλλης πρὸς τὰ πράγματα, διευτυπώθη ἀπὸ τὸν Taylor (1931-1935). Οὗτος χωρίζει τὴν προσρόφησιν εἰς δύο εἶδη 1) τὴν μὴ εἰδικὴν προσρόφησιν τὴν ὀφειλομένην εἰς δυνάμεις τοῦ van der Waals καὶ ἀπαιτοῦσαν μικρὸν μόνον ποσὸν ἐνεργείας δραστηριοποιήσεως καὶ 2) τὴν ἐκλεκτικὴν ἢ εἰδικὴν προσρόφησιν τὴν ὁποίαν καλεῖ «ἐνεργοποιημένην προσρόφησιν», ἔχουσαν μεγάλην ἐνέργειαν δραστηριοποιήσεως (10-13.000 cal.) καὶ ἐξαρτωμένην ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀερίου καὶ τοῦ προσροφητοῦ. Ἐν συνεχείᾳ ὁ Taylor ἐξηγεῖ ὅτι αἴτιον τῆς διακρίσεως ταύτης εἶναι τὸ ὅτι ἐνῶ ἡ συνήθης προσρόφησις ὀφείλεται εἰς καθαρῶς φυσικὰς δυνάμεις, ἡ ἐνεργοποιημένη προσρόφησις εἶναι ἐκδήλωσις δυνάμεων χημικῆς φύσεως. Οὕτω διὰ τὴν ἐνεργοποιημένην προσρόφησιν τοῦ ὕδρογόνου ὑποθέτει ὅτι τὸ ἀέριον προσροφεῖται ὑπὸ ἀτομικὴν κατάστασιν



ὅπου E ἡ προσροφῶσα ἐπιφάνεια καὶ X₂ τὸ προσροφούμενον μόριον. Ὡς πρὸς τὸν τρόπον, κατὰ τὸν ὁποῖον τὰ ἄτομα τοῦ H παραμένουν ἐπὶ τῶν ἐπιφανειακῶν ἀτόμων τοῦ προσροφητοῦ, δέχεται ὅτι ταῦτα συγκρατοῦνται ὑπὸ χημικῶν δυνάμεων ὡς αἱ ὑπὸ τοῦ Langmuir ὑποδειχθεῖσαι. Κατὰ τὸν Benton (1932) ἡ μόνη διαφορὰ μεταξὺ τοῦ τύπου τούτου τῆς προσροφήσεως καὶ τῆς γνησίας χημικῆς ἐνώσεως ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἄτομα τοῦ προσροφητοῦ ἐξακολουθοῦν νὰ συμμετέχουν εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ κρυσταλλικοῦ αὐτοῦ πλέγματος καὶ δὲν ἔχουν σχηματίσει μετὰ τοῦ προσροφουμένου σώματος ἴδιαν φάσιν.

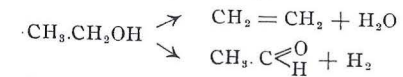
Ἐπὶ μακρὰ ἔτη ὡς μόνον αἴτιον τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως ἐθεωρήθη ἡ αὐξησις τῆς συγκεντρώσεως τῶν μορίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ προσροφητοῦ καὶ ἡ ὡς ἐκ τούτου αὐξησις τῆς δρώσης μάζης, ἥς ἄμεσον ἀποτέλεσμα εἶναι ὁ πολλαπλασιασμὸς τῆς πιθανότητος προσκρούσεως πρὸς ἄλλα ἀντιδρώντα μόρια. Ἡ ἀπλὴ ὅμως προσρόφησις ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς ἐπιφανείας, δὲν φαίνεται, ἐπὶ τῆ βάσει τῶν νεωτέρων δεδομένων, νὰ εἶναι ἄφ' ἑαυτῆς ἀρκετὴ ἵνα ἐξηγήσῃ τὰ παρατηρούμενα φαινόμενα. Ἴνα τὰ μόρια ἀντιδράσουν πρὸς ἄλλα ἢ ὑποστοῦν καθ' ἑαυτὰ διάσπασιν, πρέπει, ὡς συμβαίνει καὶ εἰς τὰς ὁμογενεῖς ἀντιδράσεις, νὰ ὑποστοῦν προηγουμένως ἐνεργοποίησιν.

Υπάρχει βεβαίως άμεσος σχέσης μεταξύ τής προσροφήσεως και τής καταλυτικής δράσεως των διαφόρων επιφανειών, άλλ' αύτη δέν έκτείνεται πέραν τής ποιοτικής σχέσεως, πέραν του ότι δηλαδή οί διάφοροι καταλύται προσροφούν εκείνα τά σώματα των όποιών τήν αντίδρασιν ύποβοηθούν. Τουτό καταφαίνεται έκ του γεγονότος ότι εις τās θερμοκρασίας εκείνας, εις τās όποιās ή ταχύτης τής αντίδράσεως καθίσταται μετρητή, ή προσρόφησης αντίθέτως λαμβάνει έλαχίστας τιμάς και άντιστρόφως. Ούτω προκειμένου π. χ. περί τής ύδρογονώσεως του αίθυλενίου με καταλύτην τον χαλκόν, παρατηρείται τό έξής φαινόμενον. Εις χαμηλάς θερμοκρασίας, όπου ή προσρόφησης του αίθυλενίου επί του χαλκού είναι σημαντική, ή ταχύτης τής αντίδράσεως είναι μηδαμινή, ένφ άντιθέτως όταν εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας ή ταχύτης τής αντίδράσεως λάβη τιμάς μετρητάς, ή προσρόφησης καθίσταται τόσον μικρά, ώστε να είναι δυσχερώς μετρητή. Είναι λοιπόν φανερόν ότι και εις τās έτερογενείς καταλύσεις, όπως και εις τās όμογενείς αντιδράσεις, ό κύριος ρόλος του καταλύτου έγκειται εις τήν θερμικήν ένεργοποίησιν των αντιδρώντων μορίων. Έκ τής μετρήσεως τής θερμότητος ένεργοποιήσεως μιās και τής αύτης αντίδράσεως, ήτις λαμβάνει χώραν άλλοτε ως όμογενής και άλλοτε επί έτερογενούς επιφανείας, αποδεικνύεται ότι ή έτερογενώς χωρούσα αντίδρασις, ως σύνολον θεωρουμένη, άπαιτεί μικρότερον ποσόν ένεργείας δραστηριοποιήσεως. Έκ του γεγονότος τούτου άγόμενοι δυνάμεθα να ειπωμεν ότι οί έτερογενείς καταλύται έλαττώουν τήν άπαιτουμένην ένεργειαν δραστηριοποιήσεως. Έκ τής παρακολουθήσεως όμως τής κινητικής των τοιούτων αντιδράσεων βλέπομεν ότι αί αντιδράσεις εκείναι, άτινες ήσαν διμοριακαί όταν έλάμβανον χώραν όμογενώς, καθίστανται μονομοριακαί διά τής παρεμβολής του καταλύτου. Έκ τούτου συμπεραίνομεν ότι ή έλάττωσις τής ένεργείας δραστηριοποιήσεως επιτυγχάνεται διά του καταλύτου έμέσως, διά τής μετατροπής τούτέστι του μηχανισμού τής αντίδράσεως από διμοριακής εις μονομοριακήν, όποτε άπαιτείται ή ένεργοποίησις ενός μόνον μορίου άντί των δύο, άτινα έδει να ένεργοποιηθούν κατά τήν διμοριακήν μεταβολήν. Γενικώς δύναται τις ειπείν, αί ταχύτητες των έτερογενών αντιδράσεων συμφωνούν προς τον προαναφερθέντα νόμον του Arrhenius και αί τιμαί τής σταθεράς E (ένέργεια δραστηριοποιήσεως) κυμαίνονται εις τά αυτά μεγέθη όπως και εις τās όμογενείς αντιδράσεις (30.000 cal) τουτό δε συμφωνεί προς τήν γενικήν σκέψιν, κατά τήν όποιάν ό τρόπος τής μετατροπής των μορίων δέν είναι δυνατόν να είναι

βασικώς διάφορος εις τās όμογενείς και τās έτερογενείς αντιδράσεις.

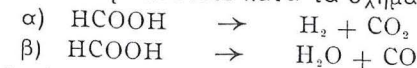
Φαινόμενον τό όποιον εύθως έξ άρχής αντιτίθεται εις τήν, ως άνωτέρω άνεφέρθη, απλήν έρμηνείαν των προσκρούσεων, είναι τό υπό του Hinshelwood ¹⁰⁾ τονιζόμενον, κατά τό όποιον πολλαί έτερογενείς καταλυτικάί αντιδράσεις δύνανται να συμβοούν κατά δύο διαφορετικούς τρόπους.

«...Ούτως οί άτμοί τής αίθυλικής άλκοόλης δύνανται να διασπασθοούν είτε προς αίθυλένιον και ύδωρ, είτε προς άλδεϋδην και ύδρογόνον κατά τās εξισώσεις.



» Διάφοροι επιφάνειαι επιταχύνουν τās έναλλασσομένης αντιδράσεις κατά διαφόρους βαθμούς. Έπί παραδείγματι ό χαλκός εις τούς 300° προκαλεί τήν διάσπασιν τής άλκοόλης προς άλδεϋδην και ύδρογόνον σχεδόν άποκλειστικώς, ένφ τό όξειδιον του άργιλίου (alumina) εις τήν αύτην θερμοκρασίαν εύνοει τήν αντίθετον αντίδρασιν σχεδόν όλικώς. Αν και άναμφισβητήτως διάφοροι αύξήσεις τής συγκεντρώσεως των άτμών τής άλκοόλης προκαλοούνται επί διαφόρων επιφανειών, αί αύξήσεις αύται—έφ' όσον τούλάχιστον θα είχον άπλως μιάν επιδρασιν μάζης—θα έπρεπε να επιδροούν κατά τήν αύτην άκρίβως έκτασιν επί των δύο έναλλασσομένων αντιδράσεων, καθ' ότι ή ταχύτης εκάστης έξ αύτων είναι εύθέως ανάλογος προς τήν συγκέντρωσιν τής άλκοόλης. Διάφοροι καταλύται θα άνεμένε τις να προκαλοούν διαφόρους άλλαγάς εις τήν όλικήν ταχύτητα τής μετατροπής του αντιδρώντος σώματος, αλλά να μην έπηρεάζουν τήν σχέσηιν των ποσοτήτων των προϊόντων».

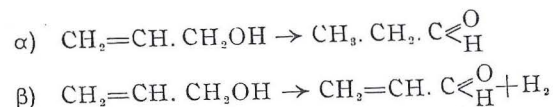
» Άλλη άνάλογος αντίδρασις είναι ή υπό των Adkins και Nissen ¹¹⁾ παρατηρηθεΐσα, κατά τήν όποιάν τό όξειδιον του άργιλίου παρασκευασθέν κατά δύο διαφορετικούς τρόπους έχει διάφορον καταλυτικήν επίδρασιν επί τής διασπάσεως του μυρμηκικού όξέος τό όποιον διασπεί έκάστοτε κατά τά σχήματα :



» Επίσης άν άτμοί άλλυλικής άλκοόλης διαβιβασθοούν διά θερμαινομένου χαλκού διασπείται αύτη κατά δύο τρόπους:

¹⁰⁾ The Kinetics of chemical change in gaseous Systems Σελις 188.

¹¹⁾ Adkins and Nissen J. Amer. Chem. Soc. 1923 45, 809.



Ο Constable έδειξε ότι όταν ο χαλκός παρασκευάζεται κατά δύο διαφορετικούς τρόπους αί δύο δυνατά αντίδρασεις λαμβάνουν χώραν κατ' αίσθητώς διάφορον έκτασιν. Μερικώς συντετηγμένος χαλκός καταλύει κατά προτίμησιν την αντίδρασιν της ισομεριώσεως της άλλυλικής αλκοόλης (α) παρά την αφυδρογόνωτικήν.

Ανάλογοι παρατηρήσεις έγινοντο υπό των Hoover και Rideal (1927) επί της διασπάσεως της αίθυλαλκοόλης επί καταλύτου όξειδίου του θορίου. Με καταλύτην παρασκευασθέντα διά θερμάνσεως εις 120° όξειδίου του θορίου έκ καταβυθίσεως, ή σχέσις του παραγομένου αίθυλενίου προς την άκεταλδεύδην ήτο 1,25/1, ένφ με υποβασταζόμενον καταλύτην, παρασκευασθέντα δι' έμποτίσεως κισήρεως με νιτρικόν θόριον και πυρώσεως εις τους 400°, έλάμβανε χώραν σχεδόν αποκλειστικώς αντίδρασις προς αίθυλένιον. Η είδική δράσις των καταλυτικών έπιφανειών παρουσιάζεται ακόμη πλέον έκπεφρασμένη εις τους βιολογικούς καταλύτας, τά ένζυμα, τά όποια δέον να θεωρηθοϋν ως κολλοειδεΐς καταλύται. Ούτω ή ούρεάσις της σόγιας, ένφ ύδρολύει έντατικώς την ούριαν δέν έπιδρα ή έλάχιστα επί του μεθυλο-παραγώγου αυτής. Η ίμπερτάσις ύδρολύει το καλαμοσάκχαρον και άφήνει άνέπαφον άλλον δισακχαρίτην, την μαλτόζην, ένφ αντιθέτως ή μαλτάσις ύδρολύει την μαλτόζην χωρίς να έπενεργή επί του καλαμοσακχάρου. Η κατ' έξοχήν είδική δράσις των διαφόρων έπιφανειών καταφανομένη σαφώς από τά άναφερθέντα παραδείγματα αποκλείει την άπλην ύπόθεσιν ότι εις την έτερογενή κατάλυσιν τά μόρια λαμβάνουν την χημικώς ένεργόν κατάστασιν δι' άπλης συγκεντρώσεως επί της καταλυτικής έπιφανείας.

Ο μηχανισμός της δράσεως των έπιφανειών.

Έκ των άνωτέρω έκτεθέντων πρέπει να συμπεράνωμεν ότι ύπάρχει είδική τις σχέσις μεταξύ του καταλύτου και του προσροφουμένου σώματος, διάφορος τόσον της άπλης φυσικής προσροφήσεως, όσον και της κατ' Langmuir τοιαύτης και ότι ή συγκέντρωσις των μορίων επί της καταλυτικής έπιφανείας, λόγω προσροφήσεως, δίδει άπλως την εύκαιρίαν εις τά προσροφούμενα μόρια να ύποστοϋν την άναγκαίαν ένεργοποίησιν. Ήδη έγείρεται το έρώ-

τημα. Πώς ένεργεί ο έτερογενής καταλύτης επί των μορίων εις τρόπον ώστε να έπηρεάζη την σταθερότητα αυτών ;

Η πρώτη σκέψις, ήτις έρχεται εις τόν νοϋν είναι ότι ο καταλύτης άναγκάζει τά προσροφούμενα μόρια να προσανατολισθοϋν κατ' διάφορον έκάστοτε τρόπον και ούτω εις καταλύτης προκαλών ώρισμένον είδος προσροφήσεως ύποβοηθει ώρισμένην αντίδρασιν, ένφ άλλος καταλύτης επί του όποιου τά μόρια διατάσσονται κατ' διάφορον τρόπον, θα ύποβοηθήση το δεύτερον δυνατόν είδος της αντίδράσεως.

Ένεργά μέρη των καταλυτικών έπιφανειών.

Αί άνωτέρω άναφερθεισαι παρατηρήσεις παρουσιάζουν μεγάλης πιθανότητας ως προς το ότι τά διάφορα τμήματα έκάστης καταλυτικής έπιφανείας έχουν διαφόρους ιδιότητας. Η σκέψις αύτη ίσχυροποιείται και έκ της παρατηρήσεως ότι αΐ διάφοροι έπιφάνειαι, ακόμη και αΐ λεΐται μεταλλικαί τοιαϋται, πολυ άπέχουν από του να είναι τελείως όμαλαί και κατ' συνέπειαν το πεδίο δέν είναι δυνατόν να είναι όμοιόμορφον. Αΐ έρευνηται του Beilly ¹²⁾ επί του σημείου τούτου έδειξαν ότι εις τάς μεταλλικάς έπιφανείας, τάς ως λείας θεωρουμένας, εμφανίζονται αΐ μέγιστα δυνατά άνωμαλία. Τά έπιφανειακά στρώματα είναι πάντοτε κοκκάδους ύψης και ή άνωμαλία αύτη δύναται εύκόλως να φθάση μέχρι κόκκων μοριακής διαμέτρου. Ο Η. S. Taylor ¹³⁾ ύποθέτει ότι ύπάρχουν, επί των στερεών έπιφανειών, ομάδες ατόμων εις διαφόρους βαθμούς κορεσμοϋ. Ομάδες τινές αποτελοϋν μέρος του πλήρους κρυσταλλικού πλέγματος, ένφ άλλαι αποτελοϋνται από μικρόν αριθμόν ατόμων έγειρομένων εν είδει κορυφών από την έπιφάνειαν. Εις την άκραν περίπτωσιν δύνανται να ύπάρχουν μεμονωμένα άτομα (οί κόκκοι μοριακής διαμέτρου του Beilly), προσκεκολλημένα επί των άλλων ομάδων δια μιās μόνον μονάδος συγγενείας.

Η έπιφάνεια όθεν του καταλύτου θ' αποτελήται βεβαίως από έπίπεδα τμήματα, θα έχη όμως και αίχμάς κρυσταλλικής ή και χαραγάς, ως έπίσης και διεσπαρμένα έκτός κρυσταλλικού πλέγματος μόρια ή μοριακά συγκροτήματα, θραύσματα ούτως είπειν στοιχειωδών κρυστάλλων. Εις όλας τάς θέσεις ταύτας το δυναμικόν πεδίο θα είναι μέγιστον, διότι τά άτο-

¹²⁾ The aggregation and Flow of Solides Macmillan 1921.

¹³⁾ Proc. Roy. Soc. (1925), A 108 105.

μα εις την κορυφήν ενός κρυστάλλου ή κατά μήκος μιᾶς χαραγῆς θά ἔχουν ἐλάχιστον κλάσμα τοῦ ἠλεκτροστατικού των πεδίου κεκαλυμμένον ἀπὸ ἄλλα ἄτομα καὶ οὕτως ἡ προσροφητικὴ των ἱκανότης κατὰ Langmuir θά εἶναι διάφορος τῶν ἐπὶ τῆς λείας ἐπιφανείας εὐρισκομένων.

Ἐνισχυτικὸν τῆς ἀπόψεως ταύτης τῆς ἀσυνεχοῦς κατασκευῆς τῆς ἐπιφανείας τῶν καταλυτῶν καὶ τῆς κατὰ συνέπειαν διαφόρου κατὰ τὸπους προσροφητικῆς ἱκανότητος αὐτῆς εἶναι τὸ γεγονός ὅτι τὸ ὀξυγόνον προσροφεῖται ἐπὶ ἐπιφανείας ξυλάνθρακος κατὰ τρεῖς διαφόρους τρόπους. Μικρὰ ποσότης αὐτοῦ κρατεῖται τόσον χαλαρά, ὥστε ἀπομακρύνεται δι' ἀπλῆς ἀντλήσεως, μεγαλύτερον μέρος ἀνεξέρχεται ὡς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ ἰσχυρῶς ἠλαττωμένην πίεσιν καὶ σχετικῶς χαμηλὴν θερμοκρασίαν καὶ τέλος τρίτον μέρος ἀπομακρύνεται τότε μόνον, ὅταν ἡ θερμοκρασία αὐξηθῆ πολὺ ὑπὸ μορφὴν μίγματος μονοξειδίου καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Ἐπίσης τὸ ὀξυγόνον προσροφεῖται ὑπὸ νικελίου καὶ χαλκοῦ κατὰ δύο διαφορετικοὺς τρόπους ὑπὸ τὰς αὐτάς συνθήκας. Εἰς τὸν ἕνα τύπον προσροφήσεως φαίνεται κρατούμενον μάλλον χαλαρῶς διότι εὐκόλως ἀπομακρύνεται δι' ὕδρογόνου εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον μέρος ἀπομακρύνεται μόνον δι' ἀναγωγῆς εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν.

Ἄλλο γεγονός, τὸ ὁποῖον ἐπίσης ἀντιτίθεται εἰς τὴν ὑπόθεσιν τοῦ σχηματισμοῦ ὁμοιομόρφου μονομοριακοῦ στρώματος ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς ἐπιφανείας εἶναι τὸ ὅτι ἡ χωρητικότης κόρου, ἣτοι τὸ μέγιστον τῆς δυνατῆς προσροφήσεως ἐν δεδομένη θερμοκρασίᾳ, ὑπὸ ὠρισμένης τινὸς ἐπιφανείας δὲν εἶναι ἡ αὐτὴ διὰ διάφορα ἀέρια. Ὁ χαλκὸς π. χ. προσροφεῖ περισσότερον αἰθυλένιον παρὰ ὕδρογόνον, ἐνῶ τὸ νικέλιον προσροφεῖ περισσότερον ὕδρογόνον παρὰ αἰθυλένιον. Ἐπίσης ὁ Pease ¹⁴⁾ παρατήρησεν ὅτι ἴχνη ὕδραργύρου ἐλαττώνουν τὴν προσροφητικὴν ἱκανότητα τοῦ χαλκοῦ κατὰ 86 % μὲν προκειμένου περὶ αἰθυλενίου κατὰ 20 δὲ μόνον ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν προκειμένου περὶ ὕδρογόνου, ὑπὸ πίεσιν πάντοτε μιᾶς ἀτμοσφαιρας.

Πλὴν ὅμως τῆς ἐλλείψεως ὁμοιομορφίας ἐπὶ τῶν καταλυτικῶν ἐπιφανειῶν, πρέπει νὰ τονισθῆ ὅτι καὶ ὅλα τὰ προσροφητικὰ σημεῖα δὲν εἶναι καταλυτικῶς ἐνεργά. Οὕτω κατὰ τὸν Pease τὰ προηγουμένως ἀναφερθέντα ἴχνη ὕδραργύρου ἐλαττώνουν τὴν καταλυτικὴν ἐνέργειαν τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸ 1/200 τῆς ἀρχικῆς του

¹⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. (1923) 45, 1196.

τιμῆς, ἐνῶ ἐπὶ τῆς προσροφητικῆς ἱκανότητος ἐπιφέρουν ἐλάττωσιν μόνον κατὰ 86 %. Ἐπίσης κατὰ τοὺς Pease καὶ Stewart ¹⁵⁾ ἴχνη μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος τὰ ὁποῖα θά ἦσαν ἀνεπαρκῆ τόσον διὰ νὰ καλύψουν τὴν ὅλην ἐπιφάνειαν δοθείσης ποσότητος χαλκοῦ ὅσον καὶ νὰ ἐκδιώξουν ἀπὸ τὴν θέσιν του ὅλον τὸ τυχόν προσροφημένον ὕδρογόνον ἢ αἰθυλένιον, δύνανται νὰ παρεμποδίσουν τελείως τὴν ἀντίδρασιν μεταξὺ τῶν δύο τούτων ἀερίων.

Οἱ Vanon καὶ Husson ¹⁶⁾ διὰ βαθμιαίας δηλητηριάσεως τοῦ μέλανος τῆς πλατίνης μὲ διθειάνθρακα, ἐπέτυχον καταλύτην ὅστις ἐνῶ ὕδρογονώνει τὸ κυκλοεξένιον εἶναι ἀδρανὴς διὰ τὴν ἀκετοφαινόνην. Ἐπίσης διὰ τῆς ἰδίας βαθμιαίας δηλητηριάσεως, ἔφθασαν εἰς καταλύτην ὅστις ἐνῶ ὕδρογονώνει τὸ κυκλοεξένιον, δὲν ὕδρογονώνει τὸ κινναμωμικὸν ὀξύ. Ἐπίσης ὁ Husson ἔδωσε διὰ δηλητηριάσεως μὲ διθειάνθρακα τρεῖς ἐνεργητικότητας εἰς τὴν πλατίνην, αἵτινες τοῦ ἐπέτρεψαν νὰ ὕδρογονώσῃ ἀρχικῶς τὴν προπιόνην ἔπειτα τὴν πιπερονάλην χωρὶς νὰ ὕδρογονοῦται ἡ προπιόνη καὶ τέλος τὸ νιτροβενζόλιον χωρὶς νὰ ὕδρογονοῦνται τὰ δύο ἄλλα.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω γεγονότων καταφαίνεται ὅτι ὄχι μόνον ὑπάρχουν ἐπὶ τῶν καταλυτικῶν ἐπιφανειῶν τμήματα μὲ διάφορον προσροφητικὴν ἱκανότητα, ἀλλὰ καὶ ὅτι ὅλα τὰ προσροφητικὰ σημεῖα δὲν εἶναι καταλυτικῶς ἐνεργά. ¹⁷⁾

Ἡ φύσις τῶν «ἐνεργῶν κέντρων».

Κατὰ τὸν Taylor (1925) τὰ μεμονωμένα ἄτομα, τὰ ὁποῖα ὡς ἤδη ἐλέγχθη, παρουσιάζουν μέγα μέρος τοῦ ἠλεκτροστατικοῦ των πεδίου ἐλεύθερον, εἶναι τὰ «ἐνεργὰ κέντρα» τῶν καταλυτικῶν

¹⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. (1925) 47, 1235 ; (1927) 49, 2783.

¹⁶⁾ C. R. (1922) 175, 277.

¹⁷⁾ Παρὰ τὰ πειράματα ὅμως ταῦτα, ὑπάρχουν καὶ περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας ἡ ἐπιφάνεια φαίνεται ὁμοιόμορφος. Οἱ Steacie καὶ Elkin ἀπέδειξαν ὅτι ἡ ἀφυδρογόνωσις τῆς μεθυλαλκοόλης διὰ ψευδαργύρου, δὲν δεικνύει ἀπότομον μεταβολὴν, ὅταν ὁ ψευδαργύρος τακῆ. Ἦτοι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ὑδροποιημένου ψευδαργύρου εἶναι ἕξ ἴσου δραστικὴ, ὅσον καὶ ἡ τοῦ στερεοῦ τοιοῦτου. Ἐκ τούτου καθίσταται φανερόν ὅτι ἐν προκειμένῳ ἡ καταλυτικὴ ἱκανότης δὲν δύναται νὰ ἐντοπισθῆ εἰς οἰονδήποτε εἰδικὸν σημεῖον τῆς ἐπιφανείας. Ἡ σπανία ὅμως αὕτη περίπτωσις, ὡς καὶ ἡ ὑπὸ τοῦ Maxted (1933—35) ἀμφισβήτησις τῶν ἐργασιῶν τῶν Vanon καὶ Husson, δὲν δύνανται νὰ στηρίξουν τὴν θέσιν ὅτι τὸ ὅλον τῆς ἐπιφανείας εἶναι πάντοτε δραστικόν. Ἀπ' ἐναντίας πολὺ μικρὰ ἀμφιβολία ὑπάρχει ὡς πρὸς τὴν ὑπαρξιν τῶν «ἐνεργῶν κέντρων».

έπιφανειών. Είς ένίσχυσιν τής άπόψεώς του ό Taylor παρατηρεί τήν έλάττωσιν τής προσροφητικής και καταλυτικής ίκανότητος μιās έπιφανείας μετά θέρμανσιν και άποδίδει ταύτην είς τήν έλάττωσιν τών μεμονωμένων άτόμων. Η άποψις αύτη του Taylor, χωρίς νά είναι καθ' έαυτήν σφαλερά, δέν δύναται όμως νά άποκλείση και άλλας άπόψεις περί τής φύσεως τών ένεργών κέντρων, δεδομένου ότι ή θέρμανσις προκαλεί γενικώς έλάττωσιν τής έπιφανείας είς τρόπον, ώστε τά ένεργά κέντρα είτε μεμονωμένα άτομα είναι ταύτα είτε ό,τι δήποτε άλλο, έλαττούνται κατ' έκτασιν. Κατά τά τελευταία έτη μία παραλλαγή τής άπόψεως του Taylor ως πρός τήν φύσιν τών ένεργών κέντρων κερδίζει συνεχώς έδαφος. Κατά τους Schwab και Pietsch ¹⁸⁾ ένεργά κέντρα δημιουργούνται είς τās διαχωριστικές τών κρυστάλλων γραμμάς, ως π.χ. αί αίχμαί τών κρυστάλλων, κατά δέ τόν Smekel ¹⁹⁾ είς χαραγάς ή άτελείας τών κρυστάλλων του καταλύτου.

Όλα τά σημεία ταύτα θά είναι άκόρεστα κατά τήν ίδίαν έννοϊαν όπως και τά μεμονωμένα άτομα του Taylor άλλ' όχι ίσως κατά τήν ίδίαν έκτασιν.

Σημαντικά από τής άπόψεως ταύτης είναι αί επί τής φυσικής καταστάσεως τών στερεών καταλυτών παρατηρήσεις τών Audibert και Raineau ²⁰⁾. Κατ' αυτούς, σώμα τι είς «ένεργόν κατάστασιν» έχει μικροτέρα πυκνότητα από τήν άντιστοιχούσαν είς τήν κρυσταλλικήν μορφήν του, όπως π.χ. ό χαλκός, ό όποιος είς ένεργόν μορφήν έχει πυκνότητα 7,6 ένφ είς κρυσταλλικήν έχει 8,9. Έπίσης τά φάσματα τών ακτίνων X ένφ παρουσιάζουν τās ίδίας ραβδώσεις έμφανίζουν όμως ταύτας σαφείς μόν είς τήν περίπτωση του κρυσταλλικού σώματος, άσαφείς δέ προκειμένου περί ένεργού τοιούτου. Τό ένεργόν σώμα φαίνεται άποτελούμενον από περισσότερα σώματα έχοντα έλαφρώς διάφορα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά. Τό πλέγμα ένέχει άνωμαλίας διαφερούσας από σημείου είς σημείον, άνωμαλίας αίτινες φαίνονται άντιστοιχοῦσαι είς τά «ένεργά κέντρα» του Taylor.

Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ

Άνεξαρτήτως τής φύσεως τών ένεργών κέντρων, άλλο έξ ίσου σοβαρόν πρόβλημα διά τήν έτερογενή κατάλυσιν είναι τό ζή-

¹⁸⁾ Z. f. Phys. Chem. (1926) 121, 189 - (1931) B₁₃, 13.

¹⁹⁾ Z. f. Phys. Chem. (1929) B₅, 60.

²⁰⁾ C. R. (1933) 197, 597.

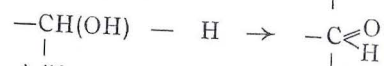
τημα του διατί τά μόρια τά προσροφούμενα είς ώρισμένα μέρη του καταλύτου λαμβάνουν ιδιαίζουσιν ένεργόν κατάστασιν. Καί έδω αί έρμηνεία δέν είναι όμοιόμορφοι, αλλά διάφοροι διά διάφορους τύπους άντιδράσεων.

Έξήγησις τής ένεργοποιήσεως διά τής παραδοχής μοριακής διαστροφής (distortion).

Οί Palmer και Constable (1920-1928) έπιχειροῦν νά εξηγήσουν τά τής δράσεως τών ένεργών κέντρων τών καταλυτικών έπιφανειών διά τής υποθέσεως ότι ταύτα δύνανται νά προκαλέσουν μοριακήν διαστροφήν επί ώρισμένων σημείων τών άντιδρώντων μορίων είς τρόπον ώστε νά προκληθῆ ή ένεργοποίησις αυτών.

Οί έρευνηταί οῦτοι παρετήρησαν ότι ή ταχύτης διασπάσεως $-CH_2OH \rightarrow C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ H \end{smallmatrix} + H_2$. είναι άνεξάρτητος του μήκους τής άλλόσεως τής προσκεκολλημένης επί τής ρίζης $-CH_2OH$ και ειδικώς διά τās αίθυλο-, πρόπυλο-, βούτυλο-, ίσοβούτυλο, και ίσοαμυλ-άλκοόλας ως επίσης και διά τήν άκόρεστον άλλυλικήν άλλκοόλην, ένφ διά τήν δευτεροταγή ίσοπροπυλαλκοόλην τήν ένέχουσιν τήν ομάδα $>CH(OH)$ ή ταχύτης ήτο πεντάκις μεγαλύτερα. Έκ τούτου υποθέτουν ότι ή διάταξις τών ένεργών κέντρων του χαλκού είναι τοιαύτη, ώστε νά έπέρχεται μοριακή διαστροφή είς τό σύμπλεγμα OH προκαλοῦσα τήν ένεργοποίησιν του H και τήν άπομάκρυνσιν αυτού.

Τοιαύτη όμως άπομάκρυνσις άγει πρός άκόρεστον ρίζαν από τήν όποιαν έτερον παρακείμενον H άπομακρύνεται και ούτω σχηματίζεται άφ' ενός μόν μοριακόν H_2 , άφ' έτέρου δέ άλλδεῦδη κατά τό σχήμα :



Ός πρός τό ζήτημα τής ήδη άναφερθείσης έναλλασσομένης διασπάσεως τής αίθυλαλκοόλης άλλοτε μόν πρός άλλδεῦδην άλλοτε δέ πρός αίθυλένιον, τή καταλυτική έπιδράσει του όξειδίου του θορίου, φαίνεται πιθανόν ότι επί ώρισμένων καταλυτών είναι δυνατός διάφορος προσανατολισμός τών μορίων τοιούτου, ώστε, ή μοριακή διαστροφή νά είναι εκάστοτε διάφορος. Επί του σημείου τούτου ό Taylor παραδέχεται ότι οί καταλύται εκείνοι, οίτινες φέρουν πρός άλλδεῦδας και ύδρογόνον ύποβοηθοῦν τήν άντιδρασιν $H+H=H_2$, ένφ οί άγοντες πρός άλλεφίνην και ύδαρ ύποβοηθοῦν τήν άντιδρασιν $H+OH=H_2O$.

Θεωρία τῆς πολλαπλῆς προσροφήσεως.

Ἡ ἄλλη ἐρμηνεία τῆς διὰ τῶν ἑτερογενῶν καταλυτῶν ἐνεργοποίησεως τῶν μορίων δίδεται ἀπὸ τοὺς Burk (1926) καὶ Baladín (1929) ἢ θεωρία τῆς πολλαπλῆς προσροφήσεως. Κατ' αὐτοὺς μόριον προσροφούμενον ἐπὶ ἐνὸς καὶ μόνου σημείου τῆς καταλυτικῆς ἐπιφανείας δὲν ἐνεργοποιεῖται· ἂν ὅμως προσροφηθῇ ἐπὶ δύο ἢ περισσοτέρων σημείων τότε τὸ μόριον δύναται νὰ διαστραφῇ, νὰ ταθῇ ἢ τέλος καὶ νὰ διαρραγῇ. Ἡ τάσις ἢ φέρουσα πρὸς τὴν διάσπασιν τοῦ προσροφουμένου μορίου θὰ εἶναι κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον πολὺ μεγαλυτέρα παρ' ὅτι δι' ἐν κανονικὸν μόριον ἢ θερμότης δραστηριοποίησεως πολὺ μικροτέρα καὶ ἢ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως πολὺ μεγαλυτέρα παρ' ὅτι εἰς τὴν μὴ καταλυομένην ἀντίδρασιν. Ὁ Baladín ἐπιχειρεῖ νὰ ἐξηγήσῃ κατ' ἀνάλογον τρόπον τὴν ἐναλλασσομένην διάσπασιν τῶν ἀλκοολῶν δεχόμενος ὅτι κατὰ τὴν ἀφυδρογόνωσιν αὐτῶν δύο ἄτομα ὑδρογόνου προσκολλῶνται εἰς ἓν σημεῖον καὶ τὸ ὑπόλοιπον τοῦ μορίου εἰς ἄλλο σημεῖον τοῦ καταλύτου, ἐνῶ κατὰ τὴν ἀφυδάτωσιν τὸ H καὶ OH προσκολλῶνται εἰς ἓνα σημεῖον καὶ τὸ ὑπόλοιπον τοῦ μορίου εἰς ἄλλο.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν συλλογισμῶν τούτων ὁ Frölich (1928) ἐπιχειρεῖ νὰ ἐξηγήσῃ καὶ τὴν περίεργον κάπως ἐπίδρασιν τῶν ὑποκινητῶν (promoters), τῶν σωμάτων δηλαδὴ ἐκείνων, ἅτινα εἰς ἴχνη πολλακίς προστιθέμενα εἰς τοὺς διαφόρους στερεοὺς καταλύτας αὐξάνουν ἰσχυρότατα τὴν καταλυτικὴν τῶν ἰκανότητα. Σχετίζει δηλαδὴ ὁ Frölich τὴν τοιαύτην ἐπίδρασιν τῶν ὑποκινητῶν μὲ τὴν ἀλλαγὴν, τὴν ὁποίαν δύναται οὗτοι νὰ ἐπιφέρουν εἰς τὸ μέγεθος τοῦ στοιχειώδους κρυσταλλικοῦ πλέγματος τῶν στερεῶν καταλυτῶν, μεγέθους τὸ ὁποῖον ἀναμφισβητήτως θέλει ἐπηρεάσει τὴν σχετικὴν θέσιν τῶν ἐνεργῶν κέντρων καὶ συνεπῶς τὴν τάσιν ἣτις θὰ ἐξασκηθῇ ἐπὶ τοῦ προσροφουμένου μορίου. Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν αὐτῶν συλλογισμῶν δύναται νὰ ἐξηγηθῇ καὶ ἡ διάφορος συμπεριφορὰ ἐνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ καταλύτου κατὰ διάφορον ἐκάστοτε τρόπον παρασκευαζομένου. Ὁ τρόπος δηλαδὴ τῆς παρασκευῆς δύναται νὰ ἐπηρεάσῃ τὴν σχετικὴν θέσιν τῶν ἐνεργῶν κέντρων καὶ συνεπῶς τὴν δυναμικὴν ἐπίδρασιν τοῦ καταλύτου ἐπὶ τοῦ προσροφουμένου μορίου.

Ἐπίσης ὁ Hinshelwood ²¹⁾ εἰσηγεῖται μίαν ἄποψιν, καθαρῶς κινητικὴν, τὴν ἑξῆς :

²¹⁾ The kinetics of chemical change in gaseous Systems p. 256.

» Δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὸ μόριον ὡς ἀποτελούμενον
» ἀπὸ δύο μέρη A καὶ B, ὁ χωρισμὸς τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ τὴν
» χημικὴν διάσπασιν τοῦ μορίου. Ἄς ὑποθέσωμεν, ὅτι τὸ B δέ-
» χεται μίαν κρούσιν ἀπὸ ἄλλο μόριον, ἣτις προσδίδει εἰς
» αὐτὸ ροπὴν ἀπομακρύνσεως ἀπὸ τὸ A. Ἡ μικρὰ ἀδράνεια τοῦ
» A καθιστᾷ αὐτὸ ἰκανὸν ν' ἀκολουθήσῃ τὸ B, χωρὶς ν' ἀναπτύ-
» χθῇ μεγάλη τάσις μεταξὺ τῶν δύο. Ἐάν ὅμως τὸ A κρατεῖται
» ἄρκετὰ στερεὰ ἐπὶ μιᾶς ἐπιφανείας, ἢ ἀδράνεία του θὰ ἠδύνατο
» νὰ εἶναι τὸσον μεγάλη, ὥστε ἡ ἐπιταχυντικὴ δύναμις τῆς κρού-
» σεως, θὰ ἠδύνατο νὰ προκαλέσῃ τὴν διάσπασιν τοῦ δεσμοῦ
» μεταξὺ αὐτῶν.

«Ἡ δυσκολία μὲ τὴν ὁποίαν γίνονται αἱ ὁμογενεῖς μεταβο-
» λαι θὰ ἠδύνατο κατὰ ταῦτα ν' ἀποδοθῇ εἰς τὴν μικρὰν ἀδρά-
» νειαν τῶν διαφόρων μερῶν τῶν μορίων, ἣτις καθιστᾷ τὴν διὰ
» προσκρούσεων διάσπασιν δύσκολον».

Τέλος ὁ Polanyi (1929), βασιζόμενος εἰς τὰς ἐργασίας τοῦ Loudon, δίδει μίαν καθαρῶς ἐνεργειακὴν ἐρμηνείαν τῆς εὐνοϊκῆς ἐπιδράσεως τῶν ἑτερογενῶν καταλυτῶν, ἀνεξάρτητον τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ φαινομένου τῆς καταλύσεως. Κατ' αὐτὸν ἡ προσρόφησης προκαλεῖ εἰς τὸ μόριον τοῦ προσροφουμένου σώματος μίαν τάσιν, ἣτις αὐξάνει φυσικὰ τὴν δυναμικὴν αὐτοῦ ἐνέργειαν. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ ἀπαιτούμενη ἐπιπρόσθετος ἐνέργεια εἶναι μικροτέρα, παρ' ὅτι θὰ ἀπαιτεῖτο κατὰ τὴν ἰδίαν μεταβολὴν ὁμογενῶς χωροῦσαν. Ἡ ἐνέργεια δηλαδὴ δραστηριοποίησεως εἶναι μικροτέρα κατὰ τὴν ἑτερογενῶς χωροῦσαν ἀντίδρασιν καὶ ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως μεγαλυτέρα ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ἄλλους ὄρους.

Ἐν τῇ προσπαθείᾳ μας νὰ δώσωμεν εἰς ὅσον τὸ δυνατόν μικροτέραν περίληψιν, γενικὴν ἰδέαν τῶν διὰ τὸ καταλυτικὸν φαινόμενον ἐπιστημονικῶν προόδων, ἀνεφέραμεν πλείστας ὄσας θεωρίας, αἵτινες προσπαθοῦν νὰ δώσουν μίαν ἀληθοφανῆ ἐξήγησιν αὐτοῦ. Καὶ μόνον ὅμως τὸ γεγονός, ὅτι δι' ἐν καὶ τὸ αὐτὸ ἐνιαῖον φαινόμενον ὑπάρχουν πλείστοι θεωρίαι, αἵτινες, ἐνῶ ἐξηγοῦν ἐπαρκῶς ὠρισμένα φαινόμενα προσκρούουν εἰς ἄλλα, εἶναι ἄρκετὸν νὰ δεῖξῃ, ὅτι αἱ θεωρίαι αὗται εἶναι, ἂν μὴ τι ἄλλο, τοῦλάχιστον ἀτελεῖς.

Πάντως ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον φαίνεται ἐκ τῶν πραγμάτων γεγονός εἶναι, ὅτι τὰ μόρια τῶν διαφόρων ἐνώσεων προτοῦ ἀντιδράσῃ πρὸς ἄλλα ἢ διασπασθῶν καθ' ἑαυτά, πρέπει νὰ ὑποστοῦν ἐνεργοποίησιν. Διὰ τοῦ ὄρου ἐνεργοποίησις ἐννοοῦμεν τὴν εἰδικὴν ἐκείνην κατάστασιν, ἄνευ τῆς ὁποίας τὰ μόρια δὲν δύναται ν'

αντιδράσουν. Η φύσις τῆς ἐνεργοποιήσεως εἰς μὲν τὰς ὁμογενεῖς ἀντιδράσεις φαίνεται νὰ εἶναι μᾶλλον θερμικὴ μὲ κινητικὸν ἀποτέλεσμα (πρόκλησις ὑψηλοῦ βαθμοῦ μοριακοῦ κραδασμοῦ), εἰς δὲ τὴν ἑτερογενῆ κατάλυσιν φαίνεται μᾶλλον νὰ ἔχη στενὴν σχέσιν πρὸς τὴν ἐπὶ τῶν ἀτόμων τοῦ καταλύτου προσκόλλησιν τμημάτων τῶν ἀντιδρώντων μορίων. Ἄλλο γεγονός, τὸ ὁποῖον φαίνεται ἀσφαλῶς ἐξηκριβωμένον εἶναι τὸ ὅτι, ἡ ἐνεργοποίησις λαμβάνει χώραν ἐπὶ εἰδικῶν δι' ἑκάστην ἀντίδρασιν σημείων τοῦ καταλυτικοῦ σώματος καὶ ὅτι ἡ ἐπιφάνεια, ὡς σύνολον θεωρουμένη, ἀποτελεῖ μᾶλλον ὑπόβαθρον τῶν ἐνεργῶν τούτων σημείων. Ὡς πρὸς τὸν μηχανισμόν, κατὰ τὸν ὁποῖον προκαλεῖται ἡ διάσπασις τῶν χημικῶν μορίων ἢ ἡ ἐναλλαγὴ τῶν ὑποκαταστατῶν, πλεῖστοι ὄσαι εἰκόνες ἔχουν προταθῆ, αἵτινες παρὰ τὴν ἀληθοφάνειάν των δὲν περὶ ὅσον νὰ εἶναι προσπάθειαι ἐρμηνείας τοῦ φαινομένου, βάσει περιωρισμένου ἀριθμοῦ πειραματικῶν δεδομένων, τινὲς δὲ καὶ προϊόντα τῆς φαντασίας τῶν διαφόρων ἐρευνητῶν.

Χαρακτηριστικοὶ ἐν προκειμένῳ εἶναι οἱ λόγοι τοῦ Hinshelwood μὲ τοὺς ὁποίους οὗτος περαίνει τὴν μόλις ἀναφερθεῖσαν εἰκόνα. «... Τὸ τοιοῦτον πάντως, λέγει ὁ Hinshelwood, δὲν εἶναι ἄλλο τι ἢ μία ἀπὸ τὰς πολλὰς μηχανικὰς εἰκόνας, αἵτινες δύνανται νὰ ἀποτελέσουν ἀντικείμενον συζητήσεως».

Εἰδικώτερον προκειμένου περὶ τῶν καταλυτικῶν ὑδρογόνωσεων, φαίνεται πιθανόν, ὅτι ὁ καταλύτης ἐνεργοποιεῖ τὸ μόριον τοῦ ὑδρογόνου, μετατρέπων αὐτὸ εἰς ἄτομα, τὰ ὁποῖα χαλαρῶς κρατούμενα ὑπὸ μορφὴν ἐνώσεων ἐκ προσροφήσεως, δροῦν ἐντὼν ὄντων τοῦ μοριακοῦ ὑδρογόνου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Αἱ καταλυτικαὶ ὑδρογόνωσεις τὰς ὁποίας παρουσιάζομεν κατωτέρω ἐπετεύχθησαν διὰ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου.

Τὸ κολλοειδὲς τοῦτο μέταλλον εἶναι τὸ μόνον τῆς ομάδος αὐτοῦ τὸ ὁποῖον ὁ Paal καὶ ἡ Σχολὴ του δὲν ἐχρησιμοποίησεν πρὸς καταλυτικὸς σκοπούς, καὶ τοῦτο διότι δὲν εἶχε ἐπιτύχει τὴν παρασκευὴν του διὰ τῶν ὑπ' αὐτοῦ χρησιμοποιουμένων ἀναγωγικῶν μέσων.

Τὸ κολλοειδὲς ρόδιον παρεσκευάσθη τὸ πρῶτον κατὰ τὸ 1919 ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Κ. Ζέγγελη²³⁾ ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. Β. Παπακωνσταντίνου ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ Ἐνοργάνου

²³⁾ C.R. 170, 1058—61

Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι ἐπέτυχον τὸν σχηματισμὸν τελειῶς ἀναστρεψίμου καὶ ἀπολύτως σταθεροῦ κολλοειδοῦς ροδίου χρησιμοποιήσαντες ὡς ἀναγωγικὸν μέσον ἀραιὸν διάλυμα (6%) φορμαλδεΐδης, μὲ πρωτολευκωματικὸν νάτριον ὡς προστατευτικὸν κολλοειδὲς.

Τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου ἔδειξαν²⁴⁾ τότε τὰς καταλυτικὰς ιδιότητας ἐπὶ τῆς διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος, ἐπιπροσθέτως δὲ ἐπέτυχον τὴν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας (40°-90°) ἔνωσιν τοῦ ἀζώτου μὲ τὸ ὑδρογόνον πρὸς ἀμμωνίαν.

Διὰ τῶν πειραμάτων τούτων κατεφάνη ἡ ἰσχυρὰ καταλυτικὴ δράσις τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου, ἣτις ἐφαίνετο ἀνωτέρα τῆς τῶν ἄλλων μετάλλων τῆς ἰδίας ομάδος.

Διὰ τῶν καταλυτικῶν ὑδρογόνωσεων, τὰς ὁποίας παρουσιάζομεν ἐν τῷ παρόντι, ἀποδεικνύεται ἀναμφισβητήτως ἡ καταλυτικὴ ὑπεροχὴ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου. Εἰς τὴν ἐκλογὴν τῶν πρὸς ὑδρογόνωσιν οὐσιῶν ἠκολουθήσαμεν τὰς ὑπὸ τοῦ Paal ἐκλεγείσας οὐσίας καὶ τοῦτο ἵνα ἔχωμεν σύγκρισιν πρὸς τὰ ἄλλα μέταλλα, ἐπιπροσθέτως ὅμως ἐπεδιώξαμεν καὶ ἐπετύχομεν τὴν ὑδρογόνωσιν οὐσιῶν, αἵτινες δὲν ὑδρογονοῦνται κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Paal, διὰ τῶν ὑπ' αὐτοῦ χρησιμοποιουμένων μετάλλων. Αἱ ὑπὸ τοῦ Paal καὶ τῆς σχολῆς αὐτοῦ ὑδρογονωθεῖσαι ἐνώσεις εἶναι γενικώτερον :

- 1) Αἱ ἐνώσεις τῆς αἰθυλενικῆς καὶ τῆς ἀκετυλενικῆς σειρᾶς.
- 2) Αἱ ἄρωματικά νιτροενώσεις, αἵτινες μετατρέπονται πρὸς τὰς ἀντιστοιχοὺς ἀμινοενώσεις.
- 3) Ὁργανικαὶ ἐνώσεις τοῦ κυανίου, αἵτινες τελικῶς δίδουν τὰς ἀντιστοιχοὺς ἀμίνιας ἢ μίγματα ἀμινῶν.

Εἰς τοὺς καταλύτας καὶ τὴν μέθοδον τοῦ Paal, ἀνθίσταται γενικῶς ἡ καρβονυλικὴ ὁμάς, ἣτις δὲν ὑδρογονοῦται πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ἀλκοολικὴν ὁμάδα. Ἡ ὑδρογόνωσις τοῦ καρβονυλίου ἐπετεύχθη ὑπὸ τοῦ Skita, ἀλλ' ὑπὸ πίεσιν 2-3 ἀτμ. καὶ ἐν ἰσχυρῶς ὀξικῷ διαλύματι. Ἀντιθέτως διὰ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου ἡ ὑδρογόνωσις τοῦ καρβονυλίου ἐπιτυγχάνεται εὐκολώτατα καὶ ταχύτατα ἤδη εἰς συνήθη θερμοκρασίαν (20°), συνήθη πίεσιν καὶ δὴ ἐν οὐδετέρῳ διαλύματι, τὸ ὁποῖον δὲν παρέχει συνθήκας εὐμενεῖς διὰ τὴν τοιαύτην ἀντίδρασιν (Πείραμα 10ον).

Πλὴν τῆς καρβονυλικῆς ὁμάδος, εἰς τὰς κατὰ Paal ὑδρογο-

²⁴⁾ C.R. 170.1178—80.

νώσεις αντίστανται και ὅλοι οἱ διπλοῖ δεσμοὶ ἀρωματικοῦ χαρακτῆρος, οἵτινες μόνον ὑπὸ πίεσιν (Skita, Ipratief) ὑποχωροῦν ὑδρογονούμενοι. Παρὰ ταῦτα ἡμεῖς, ἀγόμενοι ἐκ τῆς ἰσχυρᾶς καταλυτικῆς δράσεως τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου, ἐπειδώξαμεν καὶ ἐπετύχομεν τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ βενζολίου πρὸς ἐξαυδροβενζόλιον ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ (18°), συνήθει πίεσει καὶ ἐν οὐδετέρῳ διαλύματι. (Πείραμα 9ον). Ἐπίσης ἐπετύχομεν τὴν δι' ὑδρογόνωσης, ὑπὸ τὰς αὐτὰς ὡς ἄνω συνθήκας, διάσπασιν τῆς ἀνιλίνης πρὸς ἀμμωνίαν καὶ ἐξαυδροβενζόλιον (Πείραμα 8ον).

Ἡ ἐργασία τῆς ὑδρογόνωσης ἐγένετο ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὑπὸ τοῦ Fokin ὑποδειχθείσης μεθόδου, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ πρὸς ὑδρογόνωσιν διάλυμα μετὰ τοῦ καταλύτου, τίθεται ἐντὸς δοχείου τὸ ὁποῖον ἀναδεύεται συνεχῶς διὰ μηχανικοῦ συστήματος, ἐνῶ συγχρόνως συγκοινωνεῖ πρὸς ὄγκομετρημένην προχοῖδα Winkler, ἐντὸς τῆς ὁποίας ὑπάρχει τὸ ὑδρογόνον.

Εἰδικὴ φροντίς ἐλαμβάνετο ἐκάστοτε διὰ τὴν καθαρότητα τοῦ χρησιμοποιουμένου ὑδρογόνου, διότι ἴχνη θειούχων ἐνώσεων, φωσφίνης, ἀρσίνης κλπ. δηλητηριάζουν τὸν καταλύτην, ἐπιβραδύνοντα ἢ καὶ παρεμποδίζοντα τελείως τὴν ὑδρογόνωσιν. Πλὴν τῆς ἐκ χημικῶς καθαροῦ ψευδαργύρου καὶ θεικοῦ ὀξέος παρασκευῆς αὐτοῦ, τὸ ὑδρογόνον ἐπλύνετο πρὸ τῆς πληρώσεως τῆς προχοῖδος δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, νιτρικοῦ ἀργύρου, καυστικοῦ καλίου καὶ θεικοῦ ὀξέος.

Εἰς ἕκαστον πείραμα ἐχρησιμοποιεῖτο νέον ποσὸν καταλύτου, τὸ ὁποῖον προηγουμένως ἐκορέννυτο δι' ὑδρογόνου διὰ παρατεταμένης δι' αὐτοῦ διαβιβάσεως ἀερίου πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ πρὸς ὑδρογόνωσιν διαλύματος.

ΠΕΙΡΑΜΑ 1ον

Ἐξοξέωση κινναμωμικοῦ ὀξέος.

Ἐλήφθη 1 γραμμάριον κινναμωμικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον διελύθη εἰς 30 κ.έ. ὕδατος καὶ ἐξουδετερώθη μὲ ἀνθρακικὸν νάτριον. Ποσὸν καταλύτου 15 κ.έ. ἐνέχον 0,0419 γραμμάρια κολλοειδοῦς μετάλλου.

Ἀπερροφήθησαν 175 κ.έ. ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν 757 m.m. καὶ θερμοκρασίαν 26° ἤτοι 159 κ.έ. ὑπὸ πίεσιν 760 m.m. καὶ θερμοκρασίαν 0°. Θεωρητικὴ ποσότης ἤτις ἔπρεπε ν' ἀπορροφηθῆναι = 161 κ.έ. Ἡ ταχύτης τῆς ὑδρογόνωσης ἔχει ὡς ἔπεται:

Χρόνος	0'	5'	10'	20'	30'	50'	70'	100'	130'	160'
κ.έ.	0	20	35	55	75	105	140	170	175	175

Πρὸς ἀπομόνωσιν τοῦ σχηματισθέντος ὑδροκινναμωμικοῦ ὀξέος εἰργάσθημεν ὡς ἑξῆς: Εἰς τὸ ὑδρογονωθὲν διάλυμα προσετέθη πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὄξυ μέχρι ὀξίνης ἀντιδράσεως πρὸς δεικτικὴν Κongo.

Μετὰ τὴν διήθησιν τοῦ ἀποβληθέντος καταλύτου, ἐπλύθη τὸ ἴζημα μὲ αἰθέρα. Τὸ διήθημα ἀνεταράχθη τρεῖς φορὰς μὲ αἰθέρα καὶ τὰ δύο αἰθερικά διαλύματα ἀνέμιχθησαν. Τὸ αἰθερικὸν τοῦτο διάλυμα ἀνεταράχθη δις μὲ 10 κ.έ. ἐκάστοτε κεκορεσμένου ὕδατικοῦ διαλύματος ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου πρὸς παραλαβὴν τοῦ ὀξέος.

Τὸ ἀπομείναν αἰθερικὸν διάλυμα ἐξητιμίσθη ἐπὶ ἀτμολούτρου πρὸς ἀνίχνευσιν τυχόν σχηματισθείσης κινναμωμικῆς ἀλδεϋδης μὲ ἀρνητικὸν ἀποτέλεσμα. Τὸ ὕδαρὲς διάλυμα τὸ περιέχον τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τοῦ ὑδροκινναμωμικοῦ ὀξέος ὀξινίσθη μὲ π. ὑδροχλωρικὸν ὄξυ καὶ ἐπλύθη δις μὲ αἰθέρα. Τὸ αἰθερικὸν τοῦτο διάλυμα μετὰ τὴν ἐξάτμισιν κατέλειπε στερεὸν σῶμα, τὸ ὁποῖον μετὰ ἀνακρυστάλλωσιν ἐξ ὕδατος ἀπέτελει βελόνας σημείου τήξεως 48°-49° τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ ὑδροκινναμωμικοῦ ὀξέος εἶναι 48°,7.

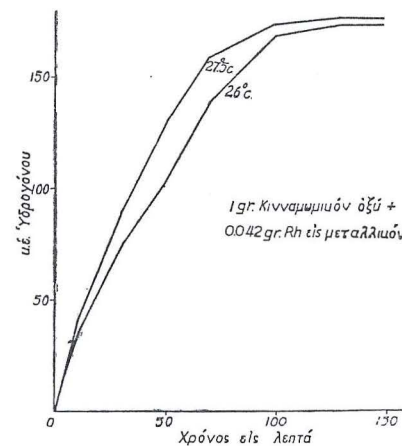
Ἡ ἐπανάληψις τοῦ πειράματος τούτου πάλιν μὲ 1 γραμμάριον κινναμωμικοῦ ὀξέος καὶ ποσὸν καταλύτου ἐπίσης 0,0419 γραμμ. εἰς κολλοειδῆς μέταλλον ἔδωκε τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα:

Ἀπερροφήθησαν 178 κ.έ. ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν 756,4 m.m. καὶ θερμοκρασίαν 27°,5 ἤτοι 160 κ.έ. ὑπὸ πίεσιν 760 m.m. καὶ θερμοκρασίαν 0°.

Ἡ ταχύτης τῆς ὑδρογόνωσης εἶχεν ὡς ἔπεται.

Χρόνος	0'	5'	10'	20'	30'	50'	70'	100'	130'	160'
κ.έ.	0	20	40	65	90	130	160	175	178	178

Τὸ κατὰ τὸ πείραμα τοῦτο παρασκευασθὲν ὑδροκινναμωμι-



Σχ. 1.

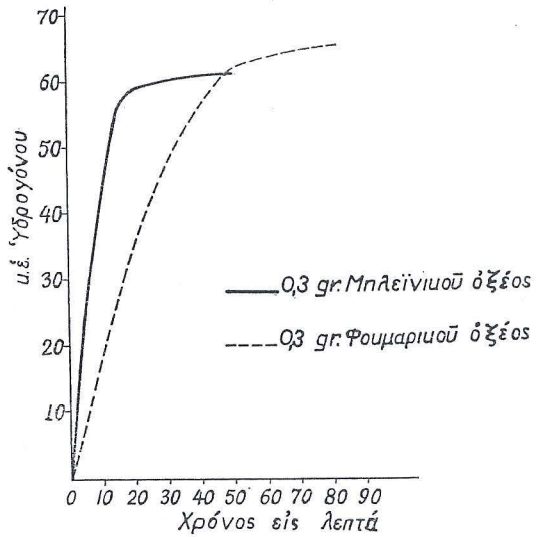
κόν οξύ έδωσε σημείον τήξεως 49° ζυγισθέν δέ εύρέθη 0,9672 γραμ.

Απόδοσις 95% περίπου.

ΠΕΙΡΑΜΑ 2ον

Υδρογόνωσις μηλεϊνικού οξέος.

Ελήφθησαν 0,3 γραμ. μηλεϊνικού οξέος, τὰ όποια διελύθησαν εις 15 κ. έ. ύδατος και έξουδετερώθησαν δι' άνθρακικού νατρίου .Ποσόν καταλύτου 0,0419 γραμ. εις κολλοειδές μετάλλον.



Σχ. 2.

Απερροφήθησαν 61 κ.έ. ύδρογόνου υπό πίεσιν 758,5 m.m. και θερμοκρασίαν 28°, ήτοι 55, 2 κ.έ. υπό πίεσιν 760 m.m. και θερμοκρασίαν 0°. Θεωρητική ποσότης, ήτις έπρεπε ν' άπορροφηθί=57,3κ.έ.

Η ταχύτης της ύδρογονώσεως έχει ώς έπεται.

Χρόνος	0'	5'	10'	15'	20'	25'	30'	40'	50'
κ.έ.	0	25	44	57	59	59,5	60	61	61

Πρός άπομόνωσιν του σχηματισθέντος ήλεκτρικού οξέος ειργάσθημεν ώς έξής. Εις τó ύδρογονωθέν διάλυμα προσετέθη π. ύδροχλωρικών οξύ και ό άποβληθείς καταλύτης έπλύθη με ύδωρ.

Τό διήθημα και τὰ ύδατα της πλύσεως έξητμίσθησαν επί άτμολούτρου εις ήπίαν θερμοκρασίαν, τό ξηρόν δέ ύπόλειμμα παρελήφθη με αίθερα, όστις διαλύει μόνον τό ήλεκτρικόν οξύ ένφ τό τυχόν ύπάρχον πρωτολευκωματικών οξύ ώς και τό χλωριοϋχον νάτριον παραμένουν άδιάλυτα. Τό αίθερικόν τουτο διάλυμα έξατμίζεται ήπίως επί άτμολούτρου, καταλείπον τό σχηματισθέν ήλεκτρικόν οξύ. Τό κατά τό πείραμα τουτο παρασκευασθέν ήλεκτρικόν οξύ έδωσε σημείον τήξεως 183° (θεωρ. 182.8) ζυγισθέν δέ εύρέθη 0,2505 γραμ.

Απόδοσις 82,1%.

ΠΕΙΡΑΜΑ 3ον

Υδρογόνωσις φουμαρικού οξέος.

Ελήφθησαν 0,30 γραμ. φουμαρικού οξέος τὰ όποια διελύθησαν εις 15 κ.έ. ύδατος και έξουδετερώθησαν με άνθρακικών νάτριον. Ποσόν καταλύτου 0,0419 γραμ. εις κολλοειδές μετάλλον.

Απερροφήθησαν 65,5 κ.έ. ύδρογόνου υπό πίεσιν 757 m.m. και θερμοκρασίαν 20° ήτοι 60,7 κ.έ. υπό πίεσιν 760m.m. και θερμοκρασίαν 0°. Θεωρητική ποσότης, ήτις έπρεπε ν' άπορροφηθί=57,3κ.έ.

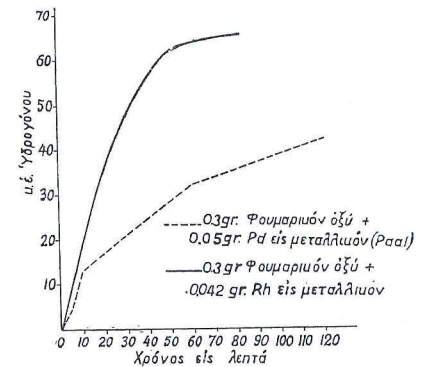
Η ταχύτης της ύδρογονώσεως έχει ώς έπεται.

Χρόνος	0'	5'	10'	15'	20'	25'	30'	35'	40'	45'	50'
κ.έ.	0	8,5	18	27	36	41,5	47,5	52,5	56,5	59,5	62
Χρόνος	55'	60'	65'	70'	75'	80'	85'				
κ.έ.	63	63,5	64	64,5	65	65,5	65,5				

Πρός άπομόνωσιν του σχηματισθέντος ήλεκτρικού οξέος ειργάσθημεν ώς και εις τό προηγούμενον πείραμα.

Τό κατά τό πείραμα τουτο παρασκευασθέν ήλεκτρικόν οξύ έδωσε σημείον τήξεως 183°. Ζυγισθέν εύρέθη 0,2730 γραμ.

Απόδοσις 89,4%.



Σχ. 3.

ΠΕΙΡΑΜΑ 4ον

Υδρογόνωσις του βενζονιτριλίου

1) Παρασκευη βενζονιτριλίου.

Το χρησιμοποιηθέν βενζονιτρίλιον παρεσκευάσαμεν ακόλουθος: Ἐλήφθησαν 25 γρ. CuSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}$ καὶ 28 γρ. KCN , ἅτινα διελύθησαν εἰς 150 κ.έ. ὕδατος. Τὸ μίγμα ἐθερμάνθη εἰς τοὺς 90° καὶ προσετέθη στάγδην διάλυμα διαζωνιακοῦ ἄλατος παρασκευασθὲν ἐξ 9,3 γρ. ἀνιλίνης εἰς 80 κ.έ. ὕδατος καὶ 20,6 γρ. HCl εἶδ. βάρους 1,17 ἀφ' ἑνὸς καὶ 7 γρ. NaNO_2 διαλελυμένου εἰς 20 κ.έ. ὕδατος ἀφ' ἑτέρου.

Τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἀπεστάχθη καὶ τὸ ἀπόσταγμα ὑπεβλήθη εἰς ἐκχύλισιν δι' αἰθέρος. Τὸ αἰθερικὸν ἐκχύλισμα ἐπλύθη μὲ νατρόρρυμα καὶ εἶτα μὲ ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ, τέλος δὲ ἐκθασματώθη.

2) Ὑδρογόνωσις.

Ἡ ὑδρογόνωσις τοῦ βενζονιτριλίου δὲν γίνεται κανονικῶς πρὸς βενζυλαμίνην, ἀλλὰ σχηματίζονται καὶ ἄλλα προϊόντα μόνον—καὶ διβενζυλαμίνη, ὀλίγη βενζαλδεϋδη καὶ ἀμμωνία, καταφαινομένη ἐκ τῆς ἰσχυρᾶς ἀμμωνιακῆς ὀσμῆς τοῦ διαλύματος.

Κατὰ τὸ πείραμα τοῦτο ἐλήφθη 1 γρ. βενζονιτριλίου διαλελυμένου εἰς 15 κ.έ. ἀπολύτου ἀλκοόλης. Ποσὸν ἀρχικῶς ληφθέντος καταλύτου 0,04 γρ. εἰς κολλοειδῆς ρόδιον.

Ἡ ταχύτης τῆς ὑδρογόνωσης κατὰ τὴν πρώτην ὥραν εἶχεν ὡς ἑξῆς:

Χρόνος	10'	30'	60'
κ.έ.	15	20	25

Λόγῳ τῆς σχετικῆς βραδύτητος τῆς ἀντιδράσεως προσεθέσαμεν ἕτερα 0,04 γρ. κολλοειδοῦς ροδίου, ὅποτε εἶχομεν τὴν ἐξῆς ταχύτητα.

Χρόνος	15'	95'	170'	255'	315'	375'	435'	495'
κ.έ.	5	20	30	40	45	55	60	70

ἀπερροφήθησαν ἐν συνόλῳ 430 κ.έ. ὑπὸ πίεσιν 760 m.m. καὶ θερμοκρασίαν 0°, ἔναντι θεωρητικῶν 432 κ.έ. Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος περιοδικῶς ἐπήρχετο κατάπαυσις πλήρης τῆς ἀπορροφήσεως ὑδρογόνου, ἥτις ἐπανήρχιζε μετὰ παρέλευσιν ὥρας.

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῶν προϊόντων ἐξητημίσθη ἡ ἀλκοόλη ἐν κενῷ καὶ εἰς τὸ ὑπόλοιπον προσετέθη ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ μέχρις ἐξουδετερώσεως. Τὸ ὅλον ὑπεβλήθη εἰς ἐκχύλισιν δι' αἰθέρος. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος καταλείπει

ὕγρον ἐλαιῶδες ὀσμῆς βενζαλδεϋδης. Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς βενζαλδεϋδης κατειργάσθημεν τὸ ἐλαιῶδες τοῦτο ὕγρον μὲ διάλυμα θεικῆς ὕδραζίνης, ὅτε ἐλήφθησαν κρύσταλλοι βενζαλαζίνης μὲ σημεῖον τήξεως 95°. Τὰ ὕδατικά ὄξινα ὑγρά τὰ ἀπομεινάντα ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ ὕγρου μετὰ τὴν δι' αἰθέρος ἐκχύλισιν κατεστήσαμεν ἐκ νέου ἀλκαλικά καὶ ὑπεβάλομεν εἰς ἐκχύλισιν δι' αἰθέρος. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος ἀπέμεινε ξηρὸν ὑπόλειμμα τὸ ὁποῖον διὰ προσθήκης ἀλκοολικοῦ ὑδροχλωρίου κατέλειπε λευκὸν κρυσταλλικὸν ὑδροχλωρικὸν ἄλας, τὸ ὁποῖον μετὰ ἀνακρυστάλλωσιν ἔδωσε σημεῖον τήξεως 257°. Τὸ ὑδροχλωρικὸν τοῦτο ἄλας εἶναι ὑδροχλωρικὴ βενζυλαμίνη.

Τὰ ἀλμόλοιπα τῆς κατεργασίας ταύτης ἐξητημίσαμεν μέχρι ξηροῦ καὶ μετὰ διάλυσιν ἐν ὕδατι προέβημεν εἰς βενζουλίωσιν (Μέθοδος Schotten - Baumann) ἐπιδράσει βενζουλοχλωριδίου ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι. Τὸ προϊόν τῆς βενζουλίωσης μετὰ ἀνακρυστάλλωσιν μᾶς ἔδωσε σημεῖον τήξεως 106° ἦτοι ἦτο βενζουλο—βενζυλαμίνη $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.NH.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$.

ΠΕΙΡΑΜΑ 5ον

Υδρογόνωσις νιτροβενζολίου.

Ἐλήφθη 1,5 γραμ. νιτροβενζολίου, τὸ ὁποῖον διελύθη εἰς 20 κ.έ. ἀπολύτου ἀλκοόλης. Ποσὸν καταλύτου 0,0419 γραμ. εἰς κολλοειδῆς μέταλλον.

Ἀπερροφήθησαν 914,7 κ.έ. ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν 760 καὶ θερμοκρασίαν 0°, θεωρητικῆ ποσότης, ἥτις ἔπρεπε ν' ἀπορροφηθῆ 919,4 κ.έ.

Ἡ ὅλη ἐργασία διήρκεσε 78 ὥρας συμπεριλαμβανομένων καὶ τῶν νυκτερινῶν διακοπῶν κατὰ τὰς ὁποίας τὸ διάλυμα παρέμενεν ἤρεμον. Κατὰ τὰς πρώτας ὥρας ἡ ταχύτης τῆς ὑδρογόνωσης ἔχει ὡς ἔπεται.

Χρόνος	0'	10'	40'	100'	160'	220'	280'
κ.έ.	0	15	50	95	145	180	220

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς σχηματισθείσης ἀνιλίνης εἰργάσθημεν ὡς ἑξῆς. Εἰς τὸ ὑδρογονωθὲν διάλυμα προσθέτομεν π. ὑδροχλωρικὸν ὀξύ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ καταλύτου, τὸν ὁποῖον πλύνομεν μὲ ὀλίγην ἄνυδρον ἀλκοόλην. Τὰ δύο διηθήματα ἐξατμίζονται ἐπὶ ἀτμολούτρου πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀλκοόλης. Τὸ ὑπόλειμμα παραλαμβάνεται μὲ καυστικὸν νάτριον μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως ἵνα ἐλευθερωθῆ ἡ ἀνιλίνη ἀπὸ τοῦ ὑδροχλωρικὸν

αύτης άλλας. Τὸ ὄλον ἐκχυλίζεται τρεῖς φορές μὲ αἰθέρα. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα πλύνεται ἅπαξ μὲ ὕδωρ καὶ μετὰ τὸν χωρισμὸν διηθεῖται διὰ ξηροῦ ἠθμοῦ. Τὸ αἰθερικὸν διήθημα ξηραίνεται μὲ ἄνυδρον θεικὸν νάτριον καὶ μετὰ τὴν διήθησιν προστίθενται 5 κ. ἐ. ἄνυδρίτου ὀξικοῦ ὀξέος καὶ ἐξατμίζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου. Τὸ σχηματισθὲν ἀκετανιλίδιον ἀνακρυσταλλοῦται ἐξ ὕδατος. Τὸ κατὰ τὸ πείραμα τοῦτο ληφθὲν ἀκετανιλίδιον ἔδωσεν ἀκριβῶς τὸ θεωρητικὸν σημεῖον τήξεως 114° ζυγισθὲν δὲ εὐρέθη 1,3993 γραμ.

²Απόδοσις 84,9 %.

ΠΕΙΡΑΜΑ 6ον

Ὑδρογόνωσις ἀζωβενζολίου.

Ἐλήφθη 1 γραμ. ἀζωβενζολίου, τὸ ὅποῖον διελύθη εἰς 30 κ. ἐ. ἄνυδρου ἀλκοόλης. Ποσὸν καταλύτου 0,083 γραμ. κολλοειδοῦς μετάλλου εἰς 5 κ. ἐ. ὕδατος.

Εἰς τὸ πείραμα τοῦτο διεβίβάσαμεν μόνον τὸ 1/2 τοῦ θεωρητικῶς ἀπαιτουμένου πρὸς πλήρη ὑδρογόνωσιν ἀερίου, μὲ τὸν σκοπὸν νὰ ἐξακριβώσωμεν ἐὰν ἡ ὑδρογόνωσις κατὰ τὸ πρῶτον αὐτῆς στάδιον σταματᾷ εἰς τὸν σχηματισμὸν ὕδραζωβενζολίου.

Ἡ ταχύτης τῆς ὑδρογονώσεως ἔχει ὡς ἔπεται.

Χρόνος	0'	10'	20'	30'	40'
κ. ἐ.	0	50	85	115	135

²Ἦτοι ἀπερροφήθησαν 126,3 κ. ἐ. ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν 760 m. m. καὶ θερμοκρασίαν 0°. Θεωρητικὴ ποσότης διὰ τὴν μέχρι ὕδραζωβενζολίου ἀναγωγὴν = 123 κ. ἐ.

Εἰς τὸ ὑδρογονωθὲν διάλυμα προσετέθησαν σταγόνες π. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀπεμακρύνθη ὁ καταλύτης διὰ διηθήσεως. Τὸ διήθημα ἐξητμίσθη ἐπὶ ἀτμολούτρου πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀλκοόλης.

Τὸ ὑπόλειμμα παρελήφθη δι' αἰθέρος. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος ἔδωσε κρυστάλλους ἐρυθροῦς σ. τ. 67°. ἦτοι τὸ ἀρχικῶς προστεθὲν ἀζωβενζόλιον. Συνεπῶς δὲν ἐσχηματίσθη ὕδραζωβενζόλιον. Τὸ ὕδατικὸν ὑπόλειμμα κατέστη ἀλκαλικὸν διὰ καυστικοῦ νατρίου πρὸς ἐλευθέρωσιν τῆς σχηματισθείσης ἀνιλίνης ἀπὸ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ αὐτῆς ἄλας. Παρελήφθη εἴτα δι' αἰθέρος, μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὁποίου παρέμεινεν ἐλαῖωδες σκοτεινοῦ χρώματος ὑγρὸν, τὸ ὅποῖον διὰ τῆς καταλλήλου κατεργασίας ἔδωσεν ἀκετανιλίδιον σημείου τήξεως 114°.

²Ἐκ τούτου συμπεραίνομεν ὅτι ἡ ὑδρογόνωσις τοῦ ἀζωβενζολίου βαίνει πλήρως ἐξ ἀρχῆς πρὸς ἀνιλίνην.

ΠΕΙΡΑΜΑ 7ον

Ἐν τῷ πειράματι τούτῳ ἐπεχειρήσαμεν τὴν πλήρη ὑδρογόνωσιν τοῦ ἀζωβενζολίου. Πρὸς τούτοις ἐλήφθη 1 γρ. ἀζωβενζολίου, τὸ ὅποῖον διελύθη εἰς 30 κ. ἐ. ἄνυδρου ἀλκοόλης. Ποσὸν καταλύτου 0,083 γραμ. κολλοειδοῦς μετάλλου εἰς 5 κ. ἐ. ὕδατος.

Ἡ ταχύτης τῆς ὑδρογονώσεως ἔχει ὡς ἔπεται :

Χρόνος	0'	10'	20'	30'	40'	50'	60'	70'	80'	90'
κ. ἐ.	0	35	55	70	90	105	120	135	150	160
Χρόνος	100'	110'	120'	130'	140'	150'	160'	170'	180'	
κ. ἐ.	170	180	190	200	205	210	215	220	225	

Ἡ ὅλη ἐργασία διήρκεσε 10 εικοσιτετράωρα, ἀπερροφήθησαν δὲ 1230 κ. ἐ. ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν 760 m. m. καὶ θερμοκρασίαν 0° ποσὸν ἀνταποκρινόμενον εἰς τὸν σχηματισμὸν ἀμμωνίας καὶ ἐξαῦδροβενζολίου, τῆς ἀμμωνίας καταφαινομένης ἐκ τῆς ἰσχυρᾶς ἀμμωνιακῆς ὀσμῆς τοῦ διαλύματος.

Τὸ αὐτὸ πείραμα, ὑπὸ τὰς αὐτὰς ὡς ἄνω συνθήκας, ἐπανελήφθη μέχρι τοῦ σχηματισμοῦ μόνον ἀνιλίνης, διακοπείσης τῆς διαβίβασεως ὑδρογόνου ὅταν ἀπερροφήθησαν 250 κ. ἐ. ὑπὸ πίεσιν 760 m. m. καὶ θερμοκρασίαν 0°. Ἡ σχηματισθεῖσα ἀνιλίνη ἐβεβαιώθη διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἀκετανιλιδίου, τὸ ὅποῖον ἔδωσε σημεῖον τήξεως 114°.

ΠΕΙΡΑΜΑ 8ον

Ὑδρογόνωσις ἀνιλίνης.

²Αγόμενοι ἐκ τῆς παρατηρήσεως ὅτι κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ ἀζωβενζολίου ἡ ἀναγωγὴ ὑπερβαίνει τὴν βαθμίδα τῆς ἀνιλίνης καὶ φθάνει μέχρις ἀμμωνίας καὶ κυκλοεξανίου ἐπεδιώξαμεν τὴν ὑδρογόνωσιν καθαρᾶς ἀνιλίνης.

Πρὸς τοῦτο 1 γρ. ἀνιλίνης διελύθη εἰς 15 κ. ἐ. ἀπολύτου ἀλκοόλης καὶ προσετέθησαν 0,083 γρ. κολλοειδοῦς μετάλλου.

Ἡ ταχύτης τῆς ὑδρογονώσεως βαίνει ὡς ἀκολούθως.

Χρόνος	0'	15'	35'	80'	145'
κ. ἐ.	0	30	35	50	65

Ἡ ὅλη ἐργασία διήρκεσε 240 ὥρας ἐξ ὧν τὸ διάλυμα εὐρίσκετο ἐν κινήσει μόνον κατὰ τὰς 64 ὥρας. Ἀπερροφήθησαν ἐν συνόλῳ 861, 5 κ. ἐ. ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν 760 m. m. καὶ θερμοκρασίαν 0° ἔναντι θεωρητικῶν 858 κ. ἐ., σχηματισθέντων οὕτως ἀμμωνίας καὶ ἐξαῦδροβενζολίου.

Πρὸς ἀνίχνευσιν τῆς ἀμμωνίας εἰργάσθημεν ὡς ἑξῆς : Εἰς τὸ

υδρογονωθέν διάλυμα πρεσεθέσαμεν θεικόν όξυ μέχρις όξίνης αντιδράσεως προς δείκτην Κογκο, και άπεστάξαμεν εις τό κενόν σχεδόν μέχρι ξηροϋ. Τό έναπομείναν πυκνόρρευστον υγρόν φύχομεν εις 0° και προσθέτομεν πυκνόν διάλυμα καυστικού νατρίου μέχρις άλκαλικής αντιδράσεως. Είτα—υπό ψύξιν πάντοτε—προσθέτομεν κατά μικράς ποσότητας και υπό διαρκή άνατάραξιν βενζοϋλοχλωρίδιον (δι'έκαστον μόριον NH₃ 2-3 μόρια C₆H₅COCl) μέχρις έξαφανίσεως τής όσμης των χλωριδίων. (Μέθοδος Schotten-Baumann). Φροντίζομεν όπως τό διάλυμα παραμένη πάντοτε άλκαλικόν. Τό άλκαλικόν τοϋτο διάλυμα πλύνεται με μίγμα όξικου αιθυλεστερος και αιθέρος (1 : 1), ή στοιβάς των όργανικων διαλυμάτων διηθείται δια ξηροϋ ήθμοϋ και άποστάζεται επί άτμολούτρου. Οί ληφθέντες κρύσταλλοι μετ' άνακρυστάλλωσιν έξ άλκοόλης έδωσαν σημείον τήξεως 127°. Τό θεωρητικόν σημείον τήξεως του C₆H₅CONH₂ είναι 128°.

ΠΕΙΡΑΜΑ 9ον

Υδρογόνωσις βενζολίου.

Ελήφθησαν 0,9 γραμ. βενζολίου τελείως καθαροϋ διαλυθέντα εις 12 κ.έ. άπολύτου άλκοόλης. Προσθεθόν ποσόν καταλύτου 0,067 γραμ. εις κολλοειδές μετάλλον.

Η ταχύτης τής υδρογονώσεως ειχεν ως εξής :

Χρόνος εις ώρας	0	2	4	6	8
κ. έ.	0	15	30	40	55

Η όλη έργασία διήρκεσε 288 ώρας εκ των όποιων μόνον 91 έν κινήσει. Απερροφήθησαν έν συνόλω 792 κ. έ. υδρογόνου υπό πίεσιν 760 m.m. και θερμοκρασίαν 0°—έναντι θεωρητικων 775 κ.έ. μετατραπέντος οϋτω του βενζολίου εις κυκλοεξάνιον.

Η επί πλέον διαφορά δέον ν' άποδοθῆ εις άναπότρεπτα σφάλματα κατά τάς μετρήσεις λόγω του μεγάλου όγκου του υδρογόνου και τής έναλλαγῆς τής θερμοκρασίας κατά τόν μακρόν σχετικώς χρόνον του πειράματος.

ΠΕΙΡΑΜΑ 10ον

Υδρογόνωσις άκετόνης

Ελήφθησαν 2 γραμ. άκετόνης. Ποσόν καταλύτου 0,05 γραμ. εις κολλοειδές μετάλλον διαλελυμένον εις 5 κ. έ. ύδατος.

Απερροφήθησαν 778 κ. έ. υδρογόνου υπό πίεσιν 760 m.m. και

θερμοκρασίαν 0°. Θεωρητική ποσότης, ήτις έπρεπε ν' άπορροφηθῆ =773 κ. έ.

Η όλη έργασία διήρκεσε 131 ώρας, εκ των όποιων τό μίγμα εύρίσκετο έν κινήσει κατά τάς 52 ώρας.

Προς άνίχνευσιν τής σχηματισθείσης ίσο-προπυλικής άλκοόλης ειργάσθημεν ως εξής : Εις τό υδρογονωθέν διάλυμα προσετέθησαν σταγόνες π. υδροχλωρικού όξεος και άπεμακρόνθη ό καταλύτης δια διήθησεως. Εις τό διήθημα προσετέθησαν σταγόνες διαλύματος 0,5% πιπερονάλης και όλίγον πυκνόν θεικόν όξυ τό όλον δε έθερμάνθη επ' όλίγον επί άτμολούτρου. Δια προσθήκης διαλύματος 30% όξικου όξεος άναφαίνεται ροδόχρους χροιά. Αντίδρασις Reif, Z. Leb. 55, 204.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Διά τής έργασίας ταύτης χρησιμοποιήσαντες τό κολλοειδές ρόδιον ως υδρογονωτικόν καταλύτην ειχομεν τά εξής άποτελέσματα :

1) Επετύχομεν τήν υδρογόνωσιν όλων των ομάδων εκείνων άίτινες υδρογονώθησαν υπό του ΡααΙ και τής Σχολῆς αϋτου με τά κολλοειδη μετάλλα λευκόχρυσος, παλλάδιον και ίριδιον και δη με ταχύτητα μεγαλυτέραν ως καταφαίνεται εκ τής συγκρίσεως των καμπυλων ταχύτητος αντιδράσεως.

2) Επετύχομεν δια πρώτην φοράν τήν υδρογόνωσιν του καρβονυλίου προς τήν αντίστοιχον άλκοολικην ομάδα έν συνήθει θερμοκρασία και πίεσει και έν ουδετέρω διαλύματι ένῶ μέχρι σήμερον ή υδρογόνωσις αϋτη έγίνετο μόνον υπό πίεσιν και έν ίσχυρως όξίνῶ από όξικόν όξυ διαλύματι.

3) Επετύχομεν επίσης δια πρώτην φοράν τήν έν συνήθει θερμοκρασία, συνήθει πίεσει και ουδετέρῶ διαλύματι υδρογόνωσιν του βενζολικου πυρήνος, υδρογονώσαντες τό βενζόλιον προς έξαϋδροβενζόλιον προσέτι δε και τήν άνιλινην ήτις διεσπάσθη προς άμμωνίαν και έξαϋδροβενζόλιον.

Εκ των άποτελεσμάτων τούτων καταφαίνεται ότι τό ρόδιον υπό μορφήν κολλοειδη είναι και από τής υδρογονωτικής άπόψεως άριστος καταλύτης, ίσχυρότερος των άλλων μεταλλων τής ομάδος των ευγενων, λευκοχρύσου, ίριδίου και παλλαδίου, δι' ὧν μέχρι τουδε ειχον έπιτευχθῆ άνάλογοι καταλύσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Β. Παπακωνσταντίνου. Περί τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου καὶ τινῶν ἰδιοτήτων αὐτοῦ, 1919.
 - 2) Γ. Α. Καραγκούνη. Φυσικοχημεία, 1937.
 - 3) Κ. Δοσίου. Κατάλυσις Δελτίον Φυσικῶν Ἐπιστημῶν, ἔτος Β'. σελ. 193.
 - 4) R. Bauer und H. Wieland. Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen, 1918.
 - 5) Walter Hückel. Katalyse mit kolloiden Metallen, 1927.
 - 6) A. Findlay, Introduction to physical chemistry, 1936.
 - 7) S. Glasstone, Recent advances in physical chemistry, 1936.
 - 8) S. Glasstone, Recent advances in general chemistry, 1936.
 - 9) V. Grignard, Traité de chimie organique. T. II, Fasc. II, 1936.
 - 10) E. Rideal and H. Taylor, Catalysis in theory and practice, 1926.
 - 11) C. Hinshelwood, The kinetics of chemical change in gaseous systems, 1929.
 - 12) J. Eggert, Physical Chemistry, 1932.
 - 13) W. Lewis, Traité de Chimie physique, 1920.
 - 14) Sabatier, La catalyse en Chimie Organique, 1922.
-