

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή :

Κ. Γ. Μακρῆς, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Π. Δ. Μόσχος, Γ. Σ. Σταθούλοπουλος, Θ. Ι. Στεφανόπουλος, Δ. Α. Καραθανάσης, Θ. Α. Μαυριδέπουλος

ΠΕΡΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΡΗΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΑΥΤΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ*

ὑπό Κ. ΖΕΓΓΕΛΗ, Ἀκαδημαϊκοῦ καὶ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ ΣΤΑΘΗ, χημικοῦ.

Εἰσήχθη τῇ 6ῃ Νομβρίου 1939.

Εἰς ἀνακοίνωσιν τοῦ ἐτέρου ἐξ ἡμῶν πρὸ διείας¹⁾, ἐδείξαμεν ὅτι τὸ νέον μέταλλον ρήνιον ἐν λεπτῷ διαμερισμῷ κατέχει καταλυτικὰς ἰδιότητας. Ἄ. χ. τῇ μεσολαβήσει αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται ἡ ἔνωσις ὑδρογόνου καὶ ἀζώτου καὶ ἡ ἐξ αὐτῶν σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας κ.λ.

Τοῦτο μᾶς ὥθησε κατὰ τὸ προηγούμενον ἔτος νὰ ἐπιχειρήσωμεν καὶ λάβωμεν τοῦτο ὑπὸ μορφῆν κολλοειδῆ μετὰ τὴν εὐλογον ἐλπίδα, ὅτι ὑπὸ τὴν μορφῆν αὐτὴν αἱ καταλυτικαὶ αὐτοῦ ἰδιότητες θὰ εἶναι ἐντονώτεραι καὶ ἴσως θὰ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ τοῦτο δι' ὑδρογονώσεις ἐπιτυχῶς καὶ ἐν τῇ πράξει.

Μετὰ πολλὰς προσπάθειάς ἐπετύχομεν τοῦτο, χρησιμοποιοῦσαντες μέθοδον διὰ τῆς ὁποίας ὁ ἕτερος ἐξ ἡμῶν τῷ 1920²⁾ εἶχε κατορθώσει νὰ λάβῃ τὸ πρῶτον τὸ μέταλλον ρόδιον ὑπὸ κολλοειδῆ μορφῆν. Τὴν σχετικὴν ἔρευναν ἀνεκοινώσαμεν κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος εἰς τὴν Ἀκαδημίαν³⁾ καὶ βραδύτερον εἰς τὸ δέκατον συνέδριον τῆς Χημείας ἐν Ρώμῃ⁴⁾.

Ἡ παρούσα ἀνακοίνωσις ἀποτελεῖ συνέχειαν τῆς εἰρημένης καὶ, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἐπετύχομεν καὶ νέον τρόπον παρασκευῆς τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδημορφῆν με ἐντονωτέρας καταλυτικὰς ἰδιότητας.

Κατὰ τὴν προηγουμένην ἀνακοίνωσιν ἐλάβομεν τὸ ρήνιον εἰς κολλοειδῆ μορφῆν διὰ διάλυσεως ἐνὸς γραμμίου ὑπερρηνικοῦ καλίου εἰς 10 ccm δις ἀποσταχθέντος ὕδατος, προσθήκης πρωταλβινικοῦ νατρίου, παρασκευασθέντος κατὰ Raal καὶ θερμάνσεως κατ' ἀρχὰς εἰς 40°-50°. Μετὰ ὑψωσιν βαθμιαίαν εἰς 60° προσέθεσαμεν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου 3% καὶ φορμόλης (40%) μέχρι τελείας ἀναγωγῆς, ὑπεβάλομεν ἐπὶ μακρὰς ὥρας τὸ ὄλον εἰς διαπίδυσιν καὶ συνεπυκνώσαμεν εἰς 40°.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐλάβομεν καθαρὸν

διάλυμα κολλοειδοῦς ρηνίου, λίαν σταθερὸν, ὅπερ ἐδείκνυεν εἰς τὸ ὑπερμεγεθυντικὸν μικροσκόπιον τὴν κίνησιν τοῦ Braun καὶ ἀρνητικὴν ἠλεκτρικὴν καταφόρησιν.

Ἡ καταλυτικὴ ἰκανότης τοῦτου ἐδοκιμάσθη 1) ἐπὶ τῆς ἐπιταχύνσεως δι' αὐτοῦ τῆς ἀποσυνθέσεως διοξυμάτος ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, 2) ἐπὶ τῆς ὑδρογονώσεως τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος καὶ μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς ἠλεκτρικὸν ὀξύ καὶ 3) ἐπὶ τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς.

Ἡ ἀπορρόφησις ὑδρογόνου ὑπὸ τοῦ οὗτω παρασκευασθέντος ρηνίου ἀνήλθεν εἰς τὸ 400πλάσιον περιπίου τοῦ ὄγκου τοῦ περιεχομένου στερεοῦ ρηνίου.

Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν μετεχειρίσθημεν διὰ τὴν λήψιν τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφῆν ὑπῆρξεν ἀνάλογος, ὡς εἴπομεν, πρὸς τὴν μέθοδον τὴν ὁποίαν μετεχειρίσθημεν ἄλλοτε διὰ νὰ λάβωμεν, ἡμεῖς τὸ πρῶτον, τὸ ρόδιον ὑπὸ κολλοειδῆ μορφῆν, καὶ ἥτις ἀποτελεῖ τροποποίησιν, ἰδίως ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς φορμόλης ὡς ἀναγωγικοῦ μέσου, τῆς κλασσικῆς μεθόδου τοῦ Raal, ὅστις ἐφήρμοσε τὸ πρωταλβινικὸν μέσον καὶ ἐπέτυχεν οὕτω νὰ λάβῃ τὰ πλεῖστα τῶν μετάλλων τῆς ομάδος τοῦ λευκοχρύσου, τὸν λευκόχρυσον, τὸ παλλάδιον, τὸ ἱρίδιον, τὸ ὄσμιον κ.λ. ὡς κολλοειδῆ. Τοῦτο κυρίως ὀφείλεται εἰς τὸ εὐανάγωγον καὶ δυσοξειδωτον συνεπῶς τῶν εὐγενῶν αὐτῶν μετάλλων. Τὸ ρήνιον ὁμοίως δὲν ἀνήκει εἰς τὰ εὐγενῆ μέταλλα καὶ διὰ τοῦτο πιθανῶς, καίτοι ἀπὸ τῆς ἀνακαλύψεώς του κατὰ τὸ 1925 πυρετωδῶς καὶ ἐξαντλητικῶς εἰργάσθησαν πλεῖστοι χημικοὶ πρὸς παρασκευὴν καὶ ἐξακρίβωσιν τῶν διαφόρων πολυαριθμῶν ἐνώσεων αὐτοῦ, μέχρι τοῦ προηγούμενου ἔτους, οὐδεμία προσπάθεια ἀναφέρεται γενομένη ὅπως ἐπιτευχθῇ ἡ λήψις αὐτοῦ ὑπὸ κολλοειδῆ μορφῆν καὶ ἔρευναν τῶν ἰδιοτήτων ταύτης.

Τοῦτο βεβαίως συνέβη διότι τὸ ρήνιον δὲν εἶναι εὐγενὲς μέταλλον καὶ συνεπῶς ἢ ἐν ὑγρῷ μέσῳ λήψις αὐτοῦ εἰς καθαρὰν μεταλλικὴν κατάσταση ἦτο ὀλιγώτερον πιθανή.

* Ἀνεκοινώθη εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν.

¹⁾ Oesterr. Zeitung 4 (1937).

²⁾ Com. Rend. de l'Acad. des Sciences 170, 1058 (1920).

³⁾ Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθην 13, 448 (1938).

⁴⁾ X Congresso internazionale di chimica, Roma 1938 Vol. II.

Ἄν οὐχ ἦττον τὸ ρήνιον δὲν δύναται νὰ ὑπαχθῆ εἰς τὰ εὐγενῆ μέταλλα, δύναται ὅμως νὰ θεωρηθῆ ὡς ἡμιευγενές¹⁾. Οὕτως, ὅταν δὲν εὐρίσκεται εἰς λεπτήν κατάστασιν, διατηρεῖ τὴν λάμπην του ἐπὶ μῆνας ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ ἀέρος. Ἀντέχει καὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, εἰς τὴν ἐπίδρασιν ὀξειδωτικῶν ἀερίων καὶ τοῦ ἀέρος καὶ δὲν προσβάλλεται ὑπὸ ὕδατος ἐστερημένου ἀέρος. Τὰ γεγονότα ταῦτα μᾶς παρεκίνησαν ν' ἀναζητήσωμεν τὴν δυνατὴν παρασκευὴν αὐτοῦ ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν καὶ αἱ πειραματικά μᾶς προσπάθειαι μᾶς ἐδικαίωσαν.

Ὅσον ἀφορᾷ τὰς καταλυτικὰς ἰδιότητες τῶν τοιούτων εὐγενῶν κολλοειδῶν μετάλλων, τὰ ὁποῖα ἔλαβεν ὁ Paal, αἱ ἐπ' αὐτῶν ἀντιδράσεις πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς ὑδρογονώσεως αὐτῶν εἶναι δυνατὰ μόνον εἰς ἀλκαλικὸν μέσον. Ὁ Skita οὐχ ἦττον βραδύτερον, χρησιμοποιῶν ὡς προστατευτικὸν μέσον τὸ ἀραβικὸν κόμμι, κατάρθωσε νὰ λάβῃ τὰ αὐτὰ μέταλλα εἰς μορφήν κολλοειδῆ δυναμένην νὰ ἀντέχῃ καὶ ἐν ὀξίνῳ διαλύματι, ἐπέτυχε δὲ οὕτως ἐν πολλοῖς ἐντονωτέρας ὑδρογονώσεις.

Διὰ τοῦτο μὲ τὴν πρώτην ἡμῶν ἐπιτυχίαν τῆς λήψεως τοῦ ρηνίου ὡς κολλοειδοῦς, ἐζητήσαμεν νὰ λάβωμεν αὐτὸ εἰ δυνατόν ἐφαρμόζοντες τὴν μέθοδον τοῦ Skita, ἵνα ἐπιτύχωμεν κολλοειδὲς ἀντέχον εἰς ἐλαφρῶς ὄξινον διάλυμα καὶ πιθανῶς κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐντονωτέρας ὑδρογονώσεις.

Ὁ Skita μεταχειρίζεται ὡς προστατευτικὸν μὲν μέσον τὸ ἀραβικὸν κόμμι, ὡς ἀναγωγικὸν δὲ διάλυμα ὕδραζίνης. Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν ταύτης ἐπὶ διαλύματος ἑξαχλωριούχου καλιορηνίου, παρατηρήσαμεν, ὅτι καὶ μὲ μόνην τὴν προσθήκην κόμμιος τὸ ρήνιον λαμβάνεται ἐν μέρει ὡς κολλοειδὲς. Τοῦτέστι τὸ κόμμι ἐνεργεῖ συγχρόνως καὶ ὡς προστατευτικὸν καὶ ὡς ἀναγωγικὸν μέσον. Τοῦτο σαφαινεῖται εἰς μερικὰ εὐγενῆ μέταλλα, λ. χ. τὸν χρυσόν, ὅπου ἡ ταννίνη ἐνεργεῖ καὶ ὡς προστατευτικὸν καὶ ὡς ἀναγωγικὸν μέσον. Προσεθέσαμεν κατόπιν διάλυμα ὕδραζίνης κατὰ Skita, ὅπως ἐπιτύχωμεν πλήρη ἀναγωγὴν. Κατ' ἀρχὰς ἐλάβομεν σκοτεινὸν κολλοειδὲς διάλυμα, ὅπερ ὅμως κατὰ τὴν διαπίδυσιν βαθμηδὸν καθίστατο ἀνοικτότερον· τὸ κολλοειδὲς λαμβάνει τὴν μορφήν αἰωρήματος καὶ διὰ θερμάνσεως καθίσταται τὸ διάλυμα ἄχρουν. Ἐδοκιμάσαμεν τότε τόσον ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι ὅσον καὶ ἐν ὀξίνῳ, διὰ περαιτέρω προσθήκης ὕδραζίνης, νὰ λάβωμεν σταθερὸν κολλοειδὲς, ἀλλ' ἡ προσπάθεια ἡμῶν δὲν ἐστέφθη ὑπὸ ἐπιτυχίας.

Τότε ἀντὶ ὕδραζίνης ἐχρησιμοποιήσαμεν τὸ αὐτὸ ἀναγωγικὸν μέσον, ὅπερ εἶχομεν χρησιμοποιήσει ἐπιτυχῶς διὰ τὴν λήψιν τοῦ ροδίου ὡς κολλοειδοῦς, κατὰ τὴν ὑφ' ἡμῶν γενομένην

τροποποίησιν τῆς μεθόδου τοῦ Paal, ἧτοι χρησιμοποιήσεως φορμόλης ἀντὶ ὕδραζίνης. Οὐχ ἦττον μὲ μόνην τὴν φορμόλην εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν δὲν ἐπετεύχθη ἡ ἀναγωγή. Αὕτη κατάρθωθη μόνον διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως ἀμφοτέρων.

Πρὸς λήψιν τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν διὰ χρησιμοποιήσεως ἀραβικοῦ κόμμιος ὡς προστατευτικοῦ ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς :

Διαλύομεν ἐν γραμμάριον ἑξαχλωριούχου καλιορηνίου (K_2ReCl_6) εἰς 10 ccml δις ἀποσταθέντος ὕδατος, ἀναμιγνύομεν καλῶς μὲ 100 ccml διαλύματος ἀραβικοῦ κόμμιος, προσθέτομεν 60 ccml διαλύματος ὕδραζίνης 1% καὶ θερμαίνομεν ἐπὶ ἀτμολούτρου εἰς 45°-50°. Μετὰ τοῦτο προσθέτομεν 3 ccml φορμόλης (35%) καὶ θερμαίνομεν περαιτέρω ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. Τὸ χρῶμα τότε τοῦ κολλοειδοῦς ἐπανερχεται εἰς τὸ ἀρχικὸν μελανόν. Μετὰ πλήρη ἐκπλυσιν τοῦ διαλύματος ἐπὶ διαπιδυτήρος συμπυκνῶμεν αὐτὸ θερμαίνοντες εἰς 45°-50° μέχρι 100 ccml.

Τὸ οὕτω ληφθὲν κολλοειδὲς διατηρεῖται ἐπὶ μῆνας σταθερὸν, δεικνύει δὲ εἰς τὸ ὑπερμεγεθυντικὸν μικροσκόπιον τὴν χαρακτηριστικὴν κίνησιν τοῦ Braun καὶ ἀρνητικὴν καταφόρησιν.

Ἰδιότητες τοῦ κολλοειδοῦς ρηνίου.

1. Καταλυτικὴ ἀποσύνθεσις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου. Πρὸς τοῦτο ἐλήφθησαν α) διάλυμα 1 gr ὑπεροξειδίου εἰς 22 λίτρα ὕδατος, β) διάλυμα N/100 καυστικοῦ νάτρου, γ) διάλυμα N/100 ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ δ) διαφόρου πυκνότητος διαλύματα κολλοειδοῦς ρηνίου. Καθ' ἑκάστην μέτρησιν ἐλαμβάνοντο ἀνὰ 10 ccml ὑπεροξειδίου καυστικοῦ νάτρου καὶ κολλοειδοῦς διαλύματος καὶ ἐκ τοῦ μίγματος τούτου 5 ccml ἐκάστοτε, εἰς τὰ ὁποῖα προσετίθεντο 3 ccml θεικοῦ ὀξέος 30% καὶ ὠγκομετροῦντο διὰ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου

Ἀποτελέσματα. 1ον πείραμα. Θ^{1α} 23°, 5 περιεκτικότης εἰς Re 0,0206 gr

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 5' 15' 45' 60'
Ἀναλυθέντα ccml ὑπερμαγγανικοῦ: 14.8 14 12.6 9.2 8.4

2ον πείραμα Θ^{1α} 23°, Re=0,0532 gr

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 5' 15' 45' 60'
ccml ὑπερμαγγανικοῦ: 14 13 11.2 7.6 6.4

3ον πείραμα. Θ^{1α} 23°, Re=0,2066 gr

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 33' 60' 120' 340'
ccml ὑπερμαγγανικοῦ: 15.6 11.4 9.2 4.1 0.8

4ον πείραμα. Θ^{1α} 23°, Re=0,2060 gr

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 30' 60' 120' 320'
ccml ὑπερμαγγανικοῦ: 15.6 11.5 9.2 4. 0.8

Ἐξετελέσθη καὶ πείραμα ὁμοιον ἄνευ προσθήκης τοῦ καταλύτου: παρατηρήθη ἐπιτάχυνσις ὅλως ἀμελητέα.

¹⁾ Ida und Walter Noddack, Das Rhenium 1933, σ. 33.

2. **Απορρόφησης υδρογόνου.** Το κολλοειδές διάλυμα συνεδέετο πρὸς συσκευήν φέρουσαν χωριστικὸν χωνίον καὶ ἠνωμένην ἀφ' ἐνὸς μὲ ἀerioφυλάκιον πλήρες υδρογόνου καὶ ἀφ' ἐτέρου μὲ προχοῖδα Winkler. Μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ ἀέρος ἐμετρεῖτο ἐκάστοτε ὁ ἀπορροφηθεὶς ὄγκος υδρογόνου ἐπὶ τῆς προχοῖδος. Ἐλήφθησαν 10 ccml περιέχοντα 0,0206 gr ρηνίου. Τὸ περιέχον τὸ διάλυμα δοχεῖον ἀνεταράσσετο συνεχῶς δι' ἠλεκτρικοῦ κινήτηρος. Ἡ ἀπαρρόφησης διήρκεσεν 24 ὥρας. Ὁ ἀπορροφηθεὶς ὄγκος υδρογόνου ἀνηγμένος εἰς 0° καὶ 700 mm ἦτο 0,98 ccml. Ἀφαιρουμένων ἐκ τούτων τῶν ποσῶν υδρογόνου τῶν ἀπαιτουμένων διὰ τὴν ἔνωσιν μετὰ τοῦ εἰς τὰ 10 ccml ὕδατος περιεχομένου ὀξυγόνου, ὡς καὶ τοῦ διαλελυμένου εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα υδρογόνου, ἦτοι περίπου 2,5% τούτέστιν 0,27 ccml, ἀπομένει ὄγκος ἀπορροφηθέντος υδρογόνου 0,71 ccml ἀντιστοιχῶν εἰς τὸ 700πλάσιον ὡς ἔγγιστα τοῦ χρησιμοποιηθέντος μεταλλικοῦ ρηνίου.

3. **Σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας.** Τὸ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιηθὲν υδρογόνον ἐλήφθη ἐκ χημικῶς καθαρῶ ψευδαργύρου καὶ θεικοῦ ὀξέος καὶ ἐπιμελῶς ἐπλύνετο διὰ διαλυμάτων ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ καυστικοῦ κάλεος. Τὸ ἄζωτον ἐλήφθη ἐξ ὀβίδος ἀζώτου, ἐπλύνετο ἐπίσης δι' ὑδροθεικοῦ νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) καὶ διεβιβάζετο εἰτα διὰ χαλκοῦ εἰς θερμοκρασίαν 300°-350°. Μίγμα ἀμφοτέρων κατ' ἀνάλογον 3:1 ὄγκων διεφυλάσσειο ἐντὸς ἀerioφυλακίου, ἐξ οὗ ἐκάστοτε ἐλαμβάνετο πρὸς πειραματισμόν, μετὰ πρόσθετον πλῆσιν διὰ ὑδροθεικοῦ νατρίου, καὶ κατόπιν διεβιβάζετο διὰ σωλῆνος περιέχοντος 10 ccml κολλοειδοῦς ρηνίου περιεκτικότητος εἰς ρήνιον 0,0165 gr. Τὸ δοχεῖον ἦτο ἐμβαπτισμένον εἰς θερμὸν ὕδωρ 85°. Διωχετεύθησαν τρία λίτρα τοῦ ἀερίου μίγματος ἐν ὄλω ἐντὸς διαστήματος δύο ὥρων. Μετὰ τὸ πέρας τοῦ πειράματος προσδιωρίζετο ἡ ποσότης τῆς παραχθείσης ἀμμωνίας κατόπιν προσθήκης καυστικοῦ νάτρου δι' ἀποστάξεως καὶ λήψεως αὐτῆς ἐντὸς θεικοῦ ὀξέος $\text{N}/_{100}$.

Κατὰ τὸ πρῶτον πείραμα ἡ παραχθεῖσα ἀμμωνία ἐξουδετέρωσε 0,8 ccml $\text{N}/_{100}$ θεικοῦ ὀξέος, κατὰ τὸ δεύτερον 6,9 ccml. Εἰς τρίτον ἀνάλογον πείραμα ἐλήφθησαν 0,0253 gr ρηνίου. Παρήχθησαν 7,2 ccml $\text{N}/_{100}$. Ὁμοίον πείραμα μὲ προσθήκην ἐντὸς τοῦ καταλύτου 4 ccml θεικοῦ ὀξέος $\text{N}/_2$ ἔδωκε 10,6 ccml.

Τέλος ἐδοκιμάσθη καὶ ἡ παραγωγή ἀμμωνίας δι' ἀζώτου ἐν τῷ γεννάσθαι, παραγομένου ἐκ διαλύματος 2,64 gr χλωριούχου ἀμμωνίου μετὰ 3,44 gr νιτρῶδους νατρίου ἐντὸς 20 ccml ὕδατος θερμαινομένου εἰς 85°, καὶ προσθήκη κολλοειδοῦς ρηνίου, περιέχοντος 0,0233 gr μεταλλικοῦ ρηνίου. ὅτε ἡ παραγωγή ἀνήλθεν εἰς 232,6 ccml $\text{N}/_{100}$.

Τυφλὸν πείραμα ἄνευ καταλύτου ὑπὸ τὰς

αὐτὰς συνθήκας ἔδωκε 45,3 ccml $\text{N}/_{100}$ διαλύματος ἀμμωνίας.

4. **Μηλεϊνικὸν ὀξύ.** Διάλυμα 0,3 gr εἰς 10 ccml ὕδατος ἐξουδετερώθη δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου, προσετέθησαν 10 ccml διαλύματος περιέχοντα 0,206 gr ρηνίου καὶ διωχετεύθη υδρογόνον εἰς θερμοκρασίαν 28° καὶ πίεσιν 758,5 mm. Ἡ ἀπορρόφησης συνετελέσθη εἰς 210'. Ἀπερροφήθησαν 61,6 ccml, ἦτοι 56 εἰς 0° καὶ 760 mm. Θεωρητικῶς ἀπητοῦντο 57,3 ccml πρὸς προσθήκην δύο ἀτόμων υδρογόνου εἰς τὸ μόριον τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος.

Ταχύτης ἀντιδράσεως.

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0' 15' 30' 60' 90' 120' 150' 180' 210' 240'.

Ἀπορροφηθέντα ccml H: 0 15 25 40 45 50.5 55 57.5 61.6 61.6.

Πρὸς ἀπομόνωσιν τοῦ σχηματισθέντος ἠλεκτρικοῦ ὀξέος καθίζανεται τὸ κολλοειδὲς ρήνιον διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος ἐπὶ τοῦ ἥθμου, ἐξαμιζεται ἡρέμα ἐπὶ ἀτμολούτρου τὸ διήθημα, παραλαμβάνεται τὸ σχηματισθὲν ἠλεκτρικὸν ὀξύ δι' αἰθέρος καὶ θερμαίνεται μέχρι ξηροῦ.

Τὸ ἀπομείναν κρυσταλλικὸν σῶμα ἐδείκνυε τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὀξέος 182° (ἀντὶ τοῦ θεωρητικοῦ 182°,8).

5. **Κιναμμωμικὸν ὀξύ.** Διάλυμα 0,3 gr κιναμμωμικοῦ ὀξέος εἰς ὀλίγον ὕδωρ ἐξουδετερώθη δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ ἀνemiχθη μὲ 10 ccml κολλοειδοῦς διαλύματος ρηνίου περιέχοντα 0,0206 gr Re ὑπὸ θερμοκρασίαν 26°,5 καὶ πίεσιν 753,7. Ἡ ἀπορρόφησης συνετελέσθη πλήρως εἰς διάστημα 5 ὥρων. Ἀπερροφήθησαν 42,4 ccml ἐν ὄλω εἰς 0° καὶ 760, ἀντὶ τῶν ἀπαιτουμένων 48,3 πρὸς πλήρη υδρογόνωσιν πρὸς ὑδροκιναμμωμικὸν ὀξύ.

Ταχύτης ἀντιδράσεως.

Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά: 0', 15', 30', 60', 90', 120', 150', 180', 210', 240', 270', 300', 330'.

Ἀπορρ. H εἰς ccml: 0 5 10 19.5 21 26 31.5 35.5 37 42.5 45 47.6 47.6.

Πρὸς ἀπομόνωσιν τοῦ παραχθέντος ὑδροκιναμμωμικοῦ ὀξέος καθίζανεται ὁ καταλύτης διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἐκπλύνεται ἐπὶ ἥθμου δι' αἰθέρος.

Κατ' ἀρχὰς ἐδοκιμάσθη ὁ τυχὸν σχηματισμὸς συγχρόνως καὶ κιναμμωμικῆς ἀλδεϋδης. Πρὸς τοῦτο ἀνεταράχθη τὸ διήθημα μετὰ προσθέτου αἰθέρος. Τὸ ὅποτελεσμα ὑπῆρξεν ἀρνητικόν. Εἶτα προσετέθη διάλυμα ἀνθρακικοῦ ὀξέος καὶ μετὰ ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν πρὸς πρόσληψιν τοῦ παραχθέντος ὑδροκιναμμωμικοῦ ὀξέος, ὡξινοῦσα δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἐπλύθη δι' αἰθέρος. Οἱ ἀπομείναντες μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ αἰθέρος κρύσταλλοι ἔδειξαν σημεῖον ζέσεως 49°,9. Τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὑδροκιναμμωμικοῦ ὀξέος εἶναι 48°,7. Ἡ ἐπὶ πλέον μικρὰ δια-

φορά αυτή, όσον και ή επί έλαττον της άποδόσεως, όφείλεται προφανώς και εις την συμπαγωγήν μικρών ποσών έτέρων προϊόντων ύδρογονώσεως.

6. Ύδρογόνωσις του άζωτοβενζυλίου.

1 gr άζωτοβενζυλίου διελύθη εις 30 ccπ άπολύτου οίνοπνεύματος, προσετέθησαν 5 ccπ κολλοειδούς διαλύματος περιέχοντα 0 083 μεταλλικού ρηνίου και ένηργήθη ή ύδρογόνωσις ώς άνωτέρω. Διάρκεια της ύδρογονώσεως 24 ώραι. Αποτέλεσμα άρνητικόν.

Όσον ήδη άφορᾷ τό πρώτον ληφθέν άσταθές προϊόν δι' άναγωγής με μόνον ύδραζίνην, τότο δεικνύει μὲν τήν κίνησιν του Braun, άλλ' ούδεμίαν καταλυτικήν αίσθητήν επίδρασιν επί του ύπεροξειδίου του ύδρογόνου, ούτε ύδρογόνωσιν του μηλείνικου όξέος. Πρόκειται ίσως περί κατώτερου τινός ύποξειδίου του ρηνίου, όπερ λαμβάνεται μερικώς υπό κολλοειδή μορφήν.

Τό ζήτημα έάν τό ληφθέν κολλοειδές είναι καθαρόν μέταλλον δέν είναι εύκόλως κατορθωτόν νά άποδειχθῆ με άπόλυτον βεβαιότητα. Ούχ ήττον ό χαρακτήρ του ρηνίου ώς μετάλλου ήμιευγενοῦς και ή εύκολία μεθ' ής άνάγεται, ώς και ιδιότητες τελείως παρεμφερείς πρὸς τά άναλόγως λαμβανόμενα κολλοειδή μέταλλα της λευκοχρυσικής ομάδος, πρὸς τά όποία συμφωνεῖ και τό μέγα αύτοῦ είδ. βάρος (21), συμφωνούν πρὸς τήν παραδοχήν ότι τότο περιέχεται ώς κολλοειδές μέταλλον.

Παραβάλλοντες ήδη τό διά του άραβικού κόμμεος, ύδραζίνης και φορμόλης ληφθέν κολλοειδές ρήνιον (No II) πρὸς τό κατά τό παρελθόν έτος ύφ' ήμῶν επίσης ληφθέν διά πρωταλβινικού όξέος και φορμόλης (No I), παρατηρούμεν ότι τό νέον παρασκεύασμα (No II) ένεργεῖ έντονώτερον. Απορροφεῖ περισσότερον ύδρογόνον, έπιταχύνει περισσότερον τήν διάσπασιν του

ύπεροξειδίου του ύδρογόνου και ύδρογονώνει έντονώτερον.

Ούτως ή πλήρης ύδρογόνωσις του μηλείνικου όξέος υπό άκριβώς τās αύτās συνθήκας συντελεῖται δι' αύτοῦ εις 210 πρώτα λεπτά, ένῶ διά του πρώτου (I) άπητήθησαν πρὸς τότο 30 ώραι. Επίσης και κατά τήν σύθεσιν της άμμωνίας έκ τῶν συστατικῶν αύτης ένεργεῖ έντονώτερον.

Έν συμπεράσματι τό ρήνιον, τό όποιον δεικνύει ιδιότητας εις πολλά σημεῖα άναλόγους πρὸς τά μέταλλα της ομάδος του λευκοχρύσου, μεταξύ τούτων λαμβάνει τήν κολλοειδή μορφήν κατά τās μεθόδους τās όποίας περιεγράψαμεν, άναλόγους πρὸς τās μεθόδους με τās όποίας έλήφθησαν υπό τῶν Paal και Skita πολλά μέταλλα της ομάδος του λευκοχρύσου υπό κολλοειδή μορφήν, άπορροφεῖ ώς αύτὰ μεγάλα ποσότητα ύδρογόνου και ένεργεῖ ίσχυρῶς καταλυτικῶς επί τῶν ύδρογονώσεων. Έκ τῶν δύο μεθόδων, δι' ὧν έλάβομεν τό ρήνιον ώς κολλοειδές, τό διά της δευτέρας παραγόμενον, δηλαδή διά χρησιμοποίησεως του άραβικού κόμμεος ώς προστατευτικοῦ και μίγματος ύδραζίνης και φορμόλης ώς άναγωγικοῦ, ένεργεῖ έντονώτερον, έρχόμενον ώς πρὸς τās ιδιότητας τούτας άμέσως μετὰ τά υπό τῶν Paal και Skita παρασκευασθέντα κολλοειδή λευκόχρυσον και κολλοειδές παλλάδιον και ύπερτεροῦν ώς πρὸς τούτας τῶν έτέρων κολλοειδῶν της ομάδος ίριδίου, όσμίου κ λ. Οφείλομεν εις ταῦτα νά σημειώσωμεν, ότι έξ ὄλων τῶν κολλοειδῶν μετάλλων της ομάδος του λευκοχρύσου ώς πρὸς τās καταλυτικὰς και ύδρογονωτικὰς ιδιότητας έντονώτερον ένεργεῖ τό υπό του έτέρου έξ ήμῶν άλλοτε ¹⁾ παρασκευασθέν κολλοειδές ρόδιον.

¹⁾ Com. Rend. de l'Acad. des Sciences 170, 1058 (1920).

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Χρησιμοποίησις διαλύματος H_2S έν άκετόνη ώς αντιδραστηρίου έν τή αναλυτική χημεία Υπό Μ. Péronnet και R. H. Rémy. J. Pharm Chim. 30, 170-172, (1939). — The Analyst 64, 765-911 (1939).

Οί συγγραφείς έξετέλεσαν πειράματα επί της άσταθείας ήν έμφανίζουν τά εις τήν αναλυτικήν χημείαν χρησιμοποιούμενα διαλύματα του H_2S , χρησιμοποιήσαντες ώς διαλύτην αύτοῦ όργανικά υγρά. Τό H_2S παρεσκευάσθη έκ FeS και HCl , έξηράνθη δι' ένύδρου $CaCl_2$ και άκολούθως διωχετεύθη ταχέως εις τούς άκολούθους όργανικούς διαλύτες μέχρι πλήρους κορεσμού αύτῶν, δι' α διδονται αί αντίστοιχοι διαλυτότητες δι' 20° C εις gr (Bell, J. Chem. Soc. 1376, 1931):

Έξάνιον 9,45, βενζόλιον 23,50, τολουόλιον 25,35, χλωροβενζόλιον 20,70, άλκοόλη (95°) 10,80, άκετόνη 22,40, διοξάνη 12,90, διθειάνθραξ 8, θειοδιγλυκόλη 7,7, άπεσταγμένον ύδωρ 3. Τά διαλύματα του H_2S έφυλάχθησαν εις ξηράς φιάλας και έξητάζοντο κατά διαστήματα. Τό διάλυμα του H_2S έν άκετόνη προετιμήθη τῶν άλλων λόγω της ίκανότητος ήν κέκτηται ή άκετόνη νά διαλύη μεγάλα ποσά H_2S και της ίκανότητος ήν έμφανίζει νά μίγνυται εις πᾶσαν άναλογίαν μετὰ του ύδατος ή άλλων όργανικῶν διαλυτῶν. Μετὰ πάροδον έξ μηνῶν άπό της διατηρήσεώς του, καθ' ὃ διάστημα επανειλημμένως ήνοίχθη ή φιάλη, περιείχε 10 gr H_2S ανά λίτρον, ένῶ τό H_2S τῶν λοιπῶν διαλυτικῶν υγρῶν είχεν άπομείνῃ έλάχιστον. Μετὰ πάροδον έτους τό έν άκετόνη διάλυμα του H_2S

νώνει
νικοῦ
ντε-
διὰ
ῶραι.
ας ἐκ
ν.

κατὰ τὴν δι' ὕδατος ἀραιώσιν ἐθολοῦτο συνεπεῖα τοῦ σχηματισμοῦ θειοακετονῶν ἀδιαλύτων ἐν ὕδατι. Τὸ ἐν διοξάνῃ διάλυμα ἀποσυντίθεται ταχέως, ἐνῶ τὸ ἀλκοολικὸν διάλυμα δὲν ἐμφανίζει πλεονεκτήματα ἐναντι τοῦ ὕδατος.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Μικροχημικὴ ἀναζήτησις καὶ μικροπροσδιορισμὸς τοῦ ἀργύρου τῆ βοηθείᾳ διηθητικοῦ χάρτου πεποτισμένου δι' ἀναγωγικῶν εὐσιῶν. Ὑπὸ Ν. D. Cesteanu. Mikrochemie (Mikrochim Acta) 26, 1-2, 170-174 (1939).

Ἀρχικῶς παρασκευάζεται κλίμαξ χρωματομετρικῆς συγκρίσεως δι' ἐμβαπτίσεως ταινιῶν διηθητικοῦ χάρτου εἰς κεκορεσμένα διαλύματα ἀναγωγικῶν τινῶν οὐσιῶν: ὑδροκινόνης, πυρογαλλόλης, ταννίνης, ἐναμμωνίου κιτρικοῦ σιδήρου κ.λ. Μετὰ τὴν ξήρανσιν εἰς ἐκάστην τῶν ταινιῶν αὐτῶν προστίθεται σταγὼν διαλύματος AgNO₃ γνωστῆς περιεκτικότητος, ποικιλοῦσης ἀπὸ ταινίας εἰς ταινίαν. Ἐπὶ τῆ βάσει τῆς κλίμακος ταύτης συγκρίνομεν τὴν κηλίδα τὴν παραχθησομένην ἐπὶ ἀναλόγου ταινίας διηθητικοῦ χάρτου διὰ σταγόνος τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ὕγρου.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Ταχεῖα μέθοδος ὀγκομετρικῆ προσδιορισμοῦ τοῦ χαλκοῦ εἰς τὸν βροῦνζον κ.λ. Ὑπὸ Ursula Willei. The Midland Laboratory Guide.—The Analyst 64, 764, 816-817 (1939).

Ἡ ἀκόλουθος μέθοδος, μολονότι δὲν εἶναι τόσο ἀκριβῆς ὅσον ἡ ἠλεκτρολυτικὴ, δίδει ἐπαρκῶς ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα προκειμένου περὶ ταχέων προσδιορισμῶν ἐλέγχου 1 gr βροῦνζου εἰς ρινίσματα φέρεται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως ἐκ δυστήκτου ὑάλου χωρητικότητος 800 ccml καὶ διαλύεται δ.ἀ. κατεργασίας μετὰ 10 ccml μίγματος ἐξ 25 μ. πυκνοῦ HCl καὶ 5 μ. πυκνοῦ HNO₃, καλυπτομένου τοῦ ποτηρίου δι' ὑάλου ὠρολογίου. Τὸ ποτήριον ἀφήνεται κατόπιν εἰς τὸν ἀπαγωγὸν μέχρις ἐξαφανίσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ νιτρώδους ὀξέος. Ἀκολουθῶς πλύνεται ἡ ὑάλος καὶ τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ ποτηρίου διὰ 50 ccml ψυχροῦ ὕδατος καὶ προστίθενται 7 gr οὐρίας καὶ τὸ μίγμα φύχεται καλῶς. Μετὰ τὴν ψύξιν προστίθενται σταγόνες διαλύματος ἀμύλου καὶ 5 gr KJ καὶ γίνεται ὀγκομέτρησις τοῦ διαλ. διὰ μιᾶς δι' Na₂S₂O₃ ἐκ προχοῖδος 100 ccml. Τὸ διάλυμα τοῦ Na₂S₂O₃ παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 40 gr τοῦ ἄλατος καὶ 1 gr Na₂CO₃ καὶ ἀραιώσεως μέχρι λίτρου. Ἡ προχοῖς τῶν 100 ccml φέρει σφαιρὰν χωρητικότητος 50 ccml, εἰς δὲ τὸ ὑπόλοιπον μέρος εἶναι ὑποδιηρημένη ἀπὸ 50-100ccml.

Ὁ τίτλος τοῦ διαλ. τοῦ Na₂S₂O₃ εὐρίσκειται ὑπὸ ἀναλόγους συνθήκας ὑφ' ἧς γίνεται καὶ ἡ ἀνωτέρω ὀγκομέτρησις λαμβανομένης τῆς καταλλήλου ποσότητος χαλκοῦ, ὥστε εἰς τὸ συγκριτικὸν διάλυμα νὰ ἀντιστοιχοῦν 0,92 gr Cu γνωστῆς καθαρότητος. Εὐρέθη ὅτι ἡ τιτλοδότησις καὶ ὁ ἔλεγχος ἐπηρεάζονται ἐκ τοῦ τρόπου καθ' ὃν προστίθεται τὸ KJ, τουτέστιν ἂν προστεθῆ τοῦτο ὡς στερεὸν ἢ ὡς διάλυμα 50%. Εἶναι οὐσιῶδες νὰ ὀγκομετρηθῆ τὸ διάλυμα κατὰ τὸ δυνατόν ἀμέσως μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ KJ. Τὰ

ἀκόλουθα ἀποτελέσματα ληφθέντα τυχαίως, δεικνύουν τὴν ἀκρίβειαν τῆς μεθόδου.

Προσθήκη στερεοῦ KJ.

1 ccml διαλ. Na ₂ S ₂ O ₃ =	0,010424
> > =	0,010428
> > =	0,010431
> > =	0,010425

Προσθήκη διαλ. 50% KJ.

1 ccml διαλ. Na ₂ S ₂ O ₃ =	0,010438
> > =	0,010438
> > =	0,010441
> > =	0,010433

Ἀποτελέσματα ἐπὶ δειγμάτων βροῦνζου.

Ληφθεὶς χαλκός	Προστεθεὶς Sn	Εὐρεθεὶς Cu
0,9316	0,090	0,9312
0,9256	0,079	0,9260
0,9296	0,060	0,9291

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Νέα χρωματομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ νιτρικῶν. Ὑπὸ M. Pesez. Journ. de Pharm. et de Chimie. Αὐγουστος 1939, σελ. 112.

Ἡ μελετηθεῖσα ὑπὸ τοῦ συγγραφέως ἀντίδρασις συνίσταται εἰς τὴν μετατροπὴν τῆς νιτροβενζόλης εἰς μ. δινιτροβενζόλην παρουσίᾳ πυκνοῦ H₂SO₄ καὶ τὴν συμπύκνωσιν ἐν ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι μὲ ἀκετόνην τοῦ σχηματισθέντος δινιτροπαραγώγου.

Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐφηρμόσθη εἰς τὸν χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν μικρῶν ποσῶν νιτρικῶν καὶ ἰδιαίτερος εἰς τὸ πόσιμον ὕδωρ.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ νιτρικοῦ ἰόντος εἰς καθαρὰν διάλυσιν, ὁ συγγραφεὺς παρατηρεῖ, ὅτι ἡ ἔντασις τοῦ λαμβανομένου χρωματισμοῦ εἶναι ἀνάλογος μὲ τὴν ποσότητα τοῦ νιτρικοῦ ἰόντος τοῦ δοκιμαστικῶς ληφθέντος εἰς τὴν κλίμακα 1/10-1 mg.

Τρόπος ἐργασίας. Ἐξάτμισις μέχρι ξηροῦ ἐν τὸς κάψης 1 μέχρι 10 ccml, ἀναλόγως τῆς προβλεπομένης περιεκτικότητος εἰς νιτρικά καὶ μετὰ προηγουμένην ἐξουδετέρωσιν ἂν χρειάζεται. Μετὰ τὴν ψύξιν, προστίθεται σταγὼν νιτροβενζόλης καὶ ἐπὶ τῆς σταγόνος αὐτῆς 15 σταγόνες πυκνοῦ καθαροῦ H₂SO₄. Ἀναμιγνύεται καλῶς τὸ ὅλον, ἀφίεται ἐπὶ 2-3' πρὸς ψύξιν καὶ εἰσάγονται 5 ccml ἀκετόνης καθαρᾶς. Μεταγγίζομεν εἰς σωλήνα δοκιμαστικὸν μετὰ πώματος ἐσμυρισμένου καὶ ἀφοῦ χρησιμοποίησωμεν ἔτερα 5 ccml ἀκετόνης διὰ τὴν καλὴν μετάγγισιν, προσθέτομεν 5 ccml διαλύσεως NaOH (ε. β. 1,33). Μετὰ μικρὰν ἀνατάραξιν ἐμφανίζεται ροδόχρους καὶ κατόπιν ἰώδης ἀπόχρωσις.

Ἀφίνομεν ἐπὶ 10' ἐν ἡρεμίᾳ. Ἐκ παραλλήλου ἐκτελοῦμεν τὴν ἀντίδρασιν μὲ διάλυσιν περιέχουσαν 1 mg N₂O₅ εἰς 10 ccml. Παρατηροῦμεν εἰς ἕν χρωματόμετρον Dubose τὴν ἔντασιν τοῦ χρωματισμοῦ τῶν ἀκετονικῶν διαλύσεων.

Προκειμένου περὶ ὕδατος ἀκολουθεῖται ἡ αὐτὴ ἐργασία κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι πρέπει νὰ ἀπομακρυνθοῦν τὰ χλωριοῦχα δι' ἐπακριβοῦς ποσότητος Ag₂SO₄.

Θ. Λ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

ν δει-
γμούς
ο χρῶ-
σειδῆ
τεριε-
ς μὲ
Skita
ύσου
ἀ με-
λοχ-
ἔκ
ἡνιον
γόμε-
βικοῦ
ἵδρα-
εἰ ἐν-
ητας
Skita
καὶ
πρὸς
άδος
x νά
ν με-
πρὸς
ητας
ἡμῶν
ον.

1058

χλω-
22,40,
ἀπε-
χθη-
στή-
μήθη
ἀκε-
νότη-
γίαν
τῶν.
του,
ἀλη,
λοι-
στον.
H₂S

Ίωδιομετρικός προσδιορισμός μικρών ποσοτήτων γλυκόζης. Υπό *E. C. Noyons*. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 58, 1, 17-22 (1939).

Ἡ ἀρχὴ τῆς μεθόδου συνίσταται εἰς τὴν ὀξειδωσιν τῆς γλυκόζης ἐν ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι δι' ἰωδίου καὶ ὀγκομέτρῃσιν τῆς περισσεΐας αὐτοῦ δι' ὑποθειώδους νατρίου. Παραλλήλως γίνεται λευκὸν πείραμα. Ἡ χρῆσις κανονιστικῶν διαλυμάτων κατὰ τὴν ὀξειδωσιν ἐπαυξάνει σημαντικῶς τὴν ἀκρίβειαν τῆς προτεινομένης μεθόδου.

Σημ. Ἡ προτεινομένη μέθοδος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν προταθεΐσαν παρ' ἡμῖν μέθοδον τοῦ κ. Σκυλακάκη (βλ. Χημικά Χρονικά 4, 8, 186-189 (1939)).

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς μεταλδεΰδης. Υπό *M. Schonberg*. Ann. des fals. et des fraudes 364-365. 178-180 (1939).

Ἡ χρησιμοποίησις τῆς μεταλδεΰδης ὡς φυτοπαθολογικοῦ φαρμάκου ἐδημιούργησε τὴν ἀνάγκην καθορισμοῦ μεθόδου ἀναλύσεως ἀκριβοῦς καὶ πρακτικῆς. Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ, ὁ συγγραφεὺς ἀναφέρει, ὅτι δὲν ὑφίσταται σχεδὸν μέθοδος προσδιορισμοῦ. Ὡς προϊόν δὲ παρασιτοκτόνον ἡ μεταλδεΰδη φέρεται κατὰ τὸ πλεῖστον μειγμένη μετὰ πιτύρων ἢ ἀλευρών, ἐκ τῆς ὑδρολύσεως τῶν ὁποίων προκύπτουν προϊόντα ἄγοντα εἰς πεπλανημένα ἀποτελέσματα. Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν τελικῶς παραδέχεται ὁ συγγραφεὺς διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς μεταλδεΰδης συνίσταται εἰς τὴν ἀποπολυμεροποίησιν αὐτῆς καὶ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σχηματιζομένης θειώδους ἐνώσεως αὐτῆς. Οὕτως ἡ μεταλδεΰδη μετατρέπεται εἰς ἀκεταλδεΰδην, ἥτις ἀποστάζεται παρασυρομένη ὑπὸ ρεύματος ἀέρος, ἐντὸς διαλύματος ὀξίνου θειώδους ἄλατος εὐρισκομένου ἐντὸς σειρᾶς σφαιρῶν τῆς συσκευῆς Baubigny καὶ Chavannes. Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἀκεταλδεΰδης βασίζεται ἐπὶ τῆς διασπάσεως τῆς ἐνώσεως αὐτῆς μετὰ ὀξίνου θειώδους ἄλατος ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι. Εἰς pH 8 ἡ ἔνωσις ἐμφανίζει μικρὰν διάσπασιν καὶ ἡ μετὰ ὀξίνου θειώδους ἄλατος ἔνωσις ὀγκομετρεῖται πλήρως ὑπὸ διαλύματος ἰωδίου παρουσία μεγάλης περισσεΐας δισανθρακικοῦ νατρίου.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Ἐπὶ τῆς ἀναζητήσεως τοῦ ἀρσενικοῦ διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ἀντιδραστηρίου. Υπό *J. Langlois* καὶ *Ch. Morin*. Bull. Soc. Pharmacol. 45, 12, 482-492 (1938).

Διὰ τὴν ἀναζήτησιν τοῦ As⁺⁺⁺ προτείνεται τὸ ἀκόλουθον ἀντιδραστήριον: ὑποφωσφορώδους ἀσβεστίου 125 gr, ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος φαρμακευτικοῦ 1,000 gr, ἰωδιούχου ἀσβεστίου 80 gr. Χρειάζονται 8 ccml περίπου τοῦ ἀντιδραστηρίου τούτου διὰ 4-5 ccml ὕδατικοῦ ἀρσενικοῦ διαλύματος. Διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου τούτου ἡ ἐργασία δύναται νὰ γίνῃ ἐν ψυχρῷ καὶ ἐπὶ ὑγροῦ ἀλλοιομένου παρουσίᾳ ἰσχυρῶν ὀξέων. Εἰς θερμοκρασίαν 20° C δίδει φαιωπὸν θόλωμα αἰσθητὸν ἐντὸς 20' παρουσίᾳ 0,2 mg ἀνυδρίτου ἀρσενικώδους ὀξέος. Ἡ ἀντίδρασις γίνεται ἔντονος μετὰ πάροδον 1'.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

Μικροπροσδιορισμὸς τῆς βιταμίνης C. Υπό *L. Espel* καὶ *L. Genevois*. Bull. Soc. Chim. France 5, 11, 1532-1535 (1938).

Τὸ ὕδραζινοπαράγωγον τοῦ διϋδροασκορβικοῦ ὀξέος διαλύεται εἰς τὴν μεθυλικὴν καὶ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην, ἐξ ὧν καὶ δύναται νὰ ἀνακρυσταλλωθῇ. Τὸ ἐν μεθυλικῇ ἀλκοόλῃ διάλυμα κατεργάζεται διὰ περισσεΐας διαλύματος τριχλωριούχου κυανίου ἐν ὑδροχλωρικῷ ὀξεῖ. Ἡ ἀναγωγή εἶναι περίπου στιγμιαία εἰς 50°. Ἡ περίσσεια τοῦ τιτανώδους ἄλατος ὀγκομετρεῖται ἀκολούθως διὰ διαλύματος Fe₂(SO₄)₃ παρουσίᾳ σουλφοκυανικοῦ ἀλκαλίου χρησιμεύοντος ὡς δείκτου. Ἡ περίσσεια τοῦ τριχλωριούχου τιτανίου δύναται νὰ προσδιορισθῇ διὰ διαλύματος χρωστικῆς καταλλήλου pH π. χ. διαλύματος κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου μέχρι μονίμου κυανῆς χροιάς.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Μέθοδος διὰ τὴν διαπίστωσιν τῆς νοθείας τῶν ἐλαίων ἐλαιῶν. Υπό *H. Blin*. Matières Grasses. Ἰούλιος 1939.

Διὰ τῆς χρήσεως τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου πρὸς καθορισμὸν τῶν χαρακτήρων τῶν ἐλαίων λαμβάνονται σημαντικαὶ διαφοραὶ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τούτου μετὰ ἐλαία ἐλαιῶν ἢ μετὰ σπορέλαια. Διὰ κατεργασίας 10 ccml ἐλαίου τινὸς μετὰ 0,5 ccml καπνίζοντος HNO₃ ἐντὸς κάψης πορσελάνης καὶ εἶτα θερμάνσεως ὑπὸ ζωηρὰν ἀνατάραξιν τοῦ μίγματος μέχρι σχηματισμοῦ ἀφροῦ ἐμφανίζονται διάφοροι χροιαὶ ἀναλόγως τοῦ κατεργαζομένου ἐλαίου. Αἱ χροιαὶ αὗται δὲν λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν καὶ ἡ κατεργασία παρατείνεται προσθήκῃ 5 ccml ἀλκοολικοῦ διαλύματος AgNO₃ 25%. Διὰ παρατάσεως τῆς θερμάνσεως περὶ τοὺς 115° ὁ AgNO₃ ἀποσυντίθεται ἀποτόμως ἀποβαλλομένου μεταλλικοῦ Ag. Ἐὰν ἡ θέρμανσις συνεχισθῇ, παρατηρεῖται ἀφ' ἑνὸς ἐπὶ τῶν παρειῶν τῆς κάψης ἢ χρῶσις τῆς λεπτῆς ἐλαιώδους στιβάδος, ἥτις τὴν διαβρέχει ἐὰν γίνῃ ἐλαφρὰ ἐπίκλισις τῆς κάψης καὶ ἀφ' ἑτέρου ἡ μεταλλικὴ ἀνάκλασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ.

Διὰ σαπωνοποίησεως τῶν ἐλαίων καὶ κατεργασίας διὰ τῆς ὡς ἄνω μεθόδου λαμβάνονται διάφορα ἀποτελέσματα. Ὁ συγγραφεὺς παραθέτει δύο πίνακας τῶν χρώσεων τῶν λαμβανομένων εἰς τὰς δύο ὡς ἄνω περιπτώσεις μετὰ τὰς διάφορα ἐλαία. Διὰ συγκρίσεως τῆς ληφθείσης χροιάς ὑπὸ μίγματος ἐλαίων πρὸς τὰς τῶν δύο πινάκων, πεπειραμένος χημικὸς κατορθώνει εὐκόλως νὰ διαπιστώσῃ τὴν πρόσμιξιν σπορελαίου εἰς ἔλαιον ἐλαιῶν μέχρι 5%.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Προσδιορισμὸς αἰθερίου ἐλαίου μουστάρδας. Υπό *R. C. Terry* καὶ *J. Corran*. Analyst 64, 756, 164. Μάρτιος 1939.

Ὅταν προστίθεται ὕδωρ εἰς καστανόχρωμον μουστάρδαν, ὁ γλυκοσίτης αὐτῆς, ἡ σινιγρῖνη, μετατρέπεται ὑπὸ τὴν ἐπήρειαν ἑνὸς ἐνζύμου, τῆς μуро-

σίνης, εις ισοθειοκυανιοϋχον άλλύλιον, γλυκόζην και δξινον θεικόν κάλιον. Υπό τας αυτάς συνθήκας, ό γλυκοσίτης τής λευκής μουστάρδας, ή σιναλμπίνη, δίδει ισοθειοκυανιοϋχον π-δξυβενζύλιον, γλυκόζην και δξινον θεικόν άλας τής σιναπίνης και εις τας δύο περιπτώσεις λαμβάνεται μόριον δξίνου θεικοϋ άλατος δι' έκαστον μόριον γλυκοσίτου. Δυνάμεθα συνεπώς νά προσδιορίσωμεν τόν τελευταίον τοϋτον, καθιζάνοντες τó θεικόν άνιόν διά βενζιδίνης.

Εις τήν πράξιν άντιμετωπίζεται γενικώς ή περίπτωσις μίγματος λευκοϋ και μέλανος συνάπεως. Μετά τόν προσδιορισμόν τών θεικόν, είναι δυνατόν νά προσδιορισθί μετ' άπόσταξιν ή περιεκτικότης του μίγματος εις ισοθειοκυανιοϋχον άλλύλιον και συνεπώς ή περιεκτικότης μέλανος συνάπεως (καστανοχρώμου μουστάρδας)

Θ. Α. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

Επί του προσδιορισμού του χαλκού εις τὰ τρόφιμα. J. Assoc. Agr. Chem. 22, 320-333 (1939). (Βλ. και Chem. Abstr. 32, 5933, 1938).

Παρουσιάζεται βελτίωσις τής μεθόδου προσδιορισμού μικρών ποσοτήτων Cu διά του μετά νατρίου άλατις του διαιθυλοθειοκαρβαμιδικού αντιδραστηρίου. Η βελτίωσις εις τήν τεχνικήν και τήν αύξησιν τής ακριβείας συμπληροϋται διά καταλλήλων μεταβολών: α) εις τήν άποτέφρωσιν του έξεταζόμενου δείγματος και τήν κατεργασίαν τής τέφρας (περιγράφονται ως παραδείγματα μέθοδος άποτεφρώσεως γάλακτος, έλιξιρίων και ζωικόν ιστών), β) εις τήν χρησιμοποίησιν ισοαμυλικής αλκοόλης ως διαλυτικού διά τήν έκχύλισιν τής κεχρωσμένης συμπλόκου καρβαμιδικής είώσεως μετά του Cu και γ) συνιστάται ή χρησιμοποίησις διαφόρων ήθμων μονοχρωματικού φωτός, διά τήν ακριβεστέραν φωτομέτρησιν του κεχρωσμένου διαλ. Οί συνιστώμενοι ήθμοί είναι τύπου Wratten No 29 F, No 62 και No 75 n, έκαστος έν συνδυασμῷ μετά ήθμου έκ καταλλήλου υάλου (corning glass) No 430, πάχους 0,95 mm. Αξιόλογος διαπίστωσις τής ανάγκης τών ήθμων αυτών είναι ότι ό Fe, όστις σχηματίζει έγχρώμους συμπλόκους ένώσεις μετά του αντιδραστηρίου, δέν παρεμβαίνει εις τόν προσδιορισμόν του Cu, άν ή μετά Cu καρβαμιδική ένωσις έκχυλισθί παρουσία κιτρικού NH₄ εις pH 8,5-9,0 ή παρουσία διαλ. 4% Na₄P₂O₇ (όπερ σχηματίζει άδιάλυτον σιδηριπυροφωσφορικόν ένωσιν) Εις τὰ πλείστα βιολογικά προϊόντα ζωικής προελεύσεως ή μετά του Cu παρουσία Ni, Co ή Bi πρέπει νά είναι εις τοιαύτην συγκέντρωσιν, ώστε νά μη προκαλή σοβαρά σφάλματα εις τόν προσδιορισμόν του Cu. Όταν ή συγκέντρωσις τών άλλων μετάλλων είναι μεγαλύτερα, είναι επάναγκες νά αποχωρισθί ό Cu από του Ni και Co δι' H₂S. Η παρουσία του Bi δύναται νά παρακαμφθί διά διπλοϋ προσδιορισμού. Ητοι έκτελείται εις προσδιορισμός διά τής συνήθους τεχνικής, ότε λαμβάνεται τó καρβαμιδικόν σύμπλοκον Cu+Bi. Εις τόν δεύτερον προσδιορισμόν μετά τόν κανονισμόν του pH του διαλύματος, ως έσημειώθη ανωτέρω, και πρό τής προσθήκης του καρβαμιδικού αντιδραστηρίου προστίθενται 5 ccm διαλ. 0.08 n KCN

(περίπου 33 mg KCN εις 5 ccm). Τό εμφανιζόμενον χρώμα κατά τόν προσδιορισμόν αυτόν όφείλεται άποκλειστικώς εις τó Bi. Η διαφορά όθεν μεταξύ τών δύο τούτων προσδιορισμών δίδει τó χρώμα τó όφειλόμενον άποκλειστικώς εις τόν χαλκόν.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Αναζήτησις ήμιξηραιομένων ελαίων έντός του ελαίου ελαίων. Υπό Vizern και Guyot. Ann. des fals. et des fraudes 366, 253-254 (1939).

Η αναζήτησις τών ήμιξηραιομένων ελαίων εις τó έλαιον τών ελαίων άποτελεί πρόβλημα μη έπιλυθέν εισέτι. Αντιδράσεις τινές ύπεδειχθησαν διά τήν αναζήτησιν του ελαίου τής σόγιας. Διά τó έλαιον του άραβοσίτου και τó ήλιέλαιον δέν ύπεδείχθη αξιόλογος αντίδρασις, άλλ' ούτε και αί σταθεραί δύνανται νά άποτελέσουν κριτήρια έν προκειμένῳ, ίδια όταν ή πρόσμιξις είναι μικρά. Οί συγγραφείς έσκέφθησαν νά χρησιμοποίησουν τας έργασίας του Farnsteiner επί τής άδιαλυτότητος τών τετραβρωμιοπαραγώγων του λινολεϊκού δξέος εις τόν πετρελαϊκόν αιθέρα. Η χρησιμοποιοϋμένη επί τή βάσει τών ως άνω έργασιών αναλυτική μέθοδος είναι ή ακόλουθος: Έντός στεγνοϋ δοκιμαστικού σωλήνος διαμ. 2,5 cm περίπου φέρεται 1 ccm του προς έλεγχον ελαίου και διαλύεται εις 10 ccm πετρελαϊκού αιθέρος (σημ. ζέσεως κατωτέρου τών 70° και κατεργασθέντος προηγουμένως μετά H₂SO₄ 66° Βέ, ειτα δέ άποσταχθέντος). Ο σωλήν φέρεται έντός τηκομένου πάγου και μετά πάροδον 15' προστίθενται εις μικράς δόσεις 10 ccm του αντιδραστηρίου βρωμώσεως (παρασκευαζόμενον διά προσθήκης 4 ccm βρωμίου έντός πετρελαϊκού αιθέρος ψυχθέντος εις 0°, διατηρουμένου δέ έντός τηκομένου πάγου). Έκ του χρώματος καταδεικνύεται σαφώς ή περίσσεια Br. Ο σωλήν άφίνεται έντός τηκομένου πάγου και ή παρατήρησις γίνεται μετά πάροδον ώρας. Παρουσία ήμιξηραιομένου ελαίου εμφανίζεται θόλωμα, οδτινος ή έντασις ποικίλλει αναλόγως τής προσμίξεως του έξεταζόμενου ελαιολάδου μετά του ήμιξηραιομένου ελαίου. Τό εμφανιζόμενον θόλωμα όφείλεται εις τήν άποβολήν τών τετραβρωμιοπαραγώγων τών λινολεϊνών Με μόνον ελαιολάδον ή αντίδρασις άποβαίνει άρνητική. Διά τής αντίδράσεως ταύτης δύνανται νά άνευρεθοϋν εις τας κάτωθι αναλογίας έλαια διά τὰ όποια δέν έχει ύποδειχθί ειδική χρωστική αντίδρασις. Έλαιον σόγιας 5%, ήλιέλαιον 5%, άραβοσιτέλαιον 10%.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Φασματοσκοπική εξέτασις τών άνοργάνων συστατικῶν του μέλιτος. I. Υπό G. Gorbach και F. Windhaber. Z. Unters. Lebensm. 77, 337-346 (1939).

Οί συγγραφείς προτείνουν διά τήν φασματοσκοπικήν εξέτασιν τών άνοργάνων συστατικῶν του μέλιτος άντι τής άποτεφρώσεως, ήτις ούτε αναγκαία ούτε σκόπιμος είναι, τήν παρένθεσιν εις τόν κατώτερον πόλον του δι' άνθρακος ήλεκτρικού τόξου φασματογράφου Zeiss σταγόνος μέλιτος. Προηγουμένως γίνεται φωτογράφησις του φάσματος έκπομπής του τόξου, ακολουθῶς φωτογραφείται τó φάσμα έκπομπής

των άνοργάνων ουσιών του μέλιτος και τέλος φωτογραφείται κλίμαξ μήκους κύματος (κανονιζόμενη τη βοηθεία φάσματος του καδμίου) άνωθεν και κάτωθεν του διπλού φάσματος Η μέθοδος έφηρμόσθη υπό των συγγραφέων εις δείγματα έγχωρίου και ξένου μέλιτος με καλά άποτελέσματα, εύρεθη δέ ότι αι γραμμαι του φάσματος των διαφόρων δειγμάτων μέλιτος είναι χαρακτηριστικά δια κάθε δείγμα, καθως και η άναλυσις της γύρεως. Η μέθοδος, κατά τους συγγραφεις, δύναται να εφαρμοσθη προς διαπίστωσιν της ταυτότητος ή μη δύο δειγμάτων μέλιτος. Τα ειδη του άγριου μέλιτος φαίνονται πλούσια εις γραμμάς, ένφω το μέλι των άνθέων περιέχει όλιγωτέρας, έκ των γραμμών δέ αυτών δύναται να γίνη διαπίστωσις, εάν πρόκειται περι άγριου μέλιτος ή μέλιτος άνθέων ή μίγματος τούτων. Αριθμός δειγμάτων μέλιτος άνθέων έκ του έξωτερικού εύρεθη περιέχων έκτός των στοιχείων Κ και Να και τα κατιόντα: Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Ni και έκ των ανιόντων φωσφορικά και πυριτικά, όλων δέ των ίόντων αυτών, έκτός του Ni, ή παρουσία ειχε διαπιστωθη και υπό άλλων έρευνητών. Ο αριθμός των ύπαρχόντων στοιχείων ποικίλλει από 11-14. Τα άκόλουθα στοιχεία (κατά σειράν της συχνότητος έμφανίσεως αυτών) άνευρέθησαν εις όλίγα δείγματα μέλιτος: Ba, Co, Zn, Pd, V, As, Sr, Al και Wo. Δύο δείγματα μέλιτος εύρέθησαν περιέχοντα 25 και 26 στοιχεία. Τεχνητόν προιδόν (σιρόπιον γλυκύζης) εύρεθη περιέχον 12 στοιχεία: Ca, Mg, Fe, Mn, P, Si, Cu, Ni, Ba, Wo, Ag και Sr. Το δείγμα τούτο προσομοιάζει με το έξ άνθέων μέλι, έμφανίζει όμως έναντι αυτού ποσοτικές διαφοράς. Η προσθήκη άγριου μέλιτος εις το μέλι των άνθέων επιφέρει αύξησιν του αριθμού των άνιχνευσίμων εις το φάσμα στοιχείων. Σχέσις μεταξύ των άνοργάνων ουσιών και του χρώματος του μέλιτος δέν διεπιστώθη (*Shuette* και *Remy*. J. Amer. Chem. Soc. 54, 2909, 1932).

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Προδιορισμός της άκεταλδεΰδης εις τους οίνους.

Υπό *M. A. Joslyn* και *C. L. Comar*. Ind. Eng. Chem. (Analyt. Edit.) 10, 7, 364-366 (1938).

Γίνεται συγκριτική μελέτη της τροποποιήσεως της μεθόδου Ripper και της τροποποιήσεως της δι' ύδροξυλαμίνης μεθόδου προς την μέθοδον των Jaulmes και Espezel. Κατά την πρώτην μέθοδον μίγνυται 100 ccm του διαλύματος της άκεταλδεΰδης μετά 10 ccm N/10 διαλ. NaHSO₃, περιέχοντος κατ' όγκον 10% άλκοόλης, και 10 ccm άλκοόλης (έναν στερεΐται ταύτης το διάλυμα). Το μίγμα άφίνεται επί 30' εις συνήθη θερμοκρασίαν και ειτα προστίθενται 10 ccm N/10 διαλ. J και γίνεται άκολούθως όγκομέτρησις δια Na₂S₂O₃. Παράλλήλως γίνεται και λευκόν πείραμα. Η δι' ύδροξυλαμίνης μέθοδος συνίσταται εις την έξουδετέρωσιν 100 ccm του άλδεΰδικου διαλ. δια N/10 NaOH παρουσία κυανού της βρωμιοφαινόλης, την προσθήκην 5 ccm έξουδετερωθέντος διαλύματος ύδροχλωρικής ύδροξυλαμίνης 1/2 N, την άφεσιν επί 30' και την όγκομέτρησιν άκολούθως του έλευθερωθέντος όξέος δια N/10 NaOH.

Κατά την μέθοδον Jaulmes και Espezel 100 ccm

του άλδεΰδικου διαλύματος κατεργάζονται με 50 ccm κανονιστικού διαλ. περιέχοντος 3.35 gr KH₂PO₄ και 15 gr Na₂HPO₄·12H₂O εις 1 L.) και 10 ccm NaHSO₃ (18.9 gr άνύδρου NaHSO₃ και 150 gr H₂SO₄ εις 1 L.). Το μίγμα άναταράσσεται, άφίεται έν ήρεμία επί 20', άκολούθως προστίθενται 1 ccm διαλ. 0,2% άμόλου, 100 ccm H₂O και 10 ccm HCl, περιέχοντος 250 ccm HCl εις 1 L. Γίνεται όγκομέτρησις δια N/10 J προς προσδιορισμόν της περισεΐας του NaHSO₃, προστίθενται 100 ccm διαλ. περιέχοντος 8.75 gr H₃BO₃ και 400 ccm N/10 NaOH εις 1 L. και γίνεται έκ νέου όγκομέτρησις δια διαλ. N/10 J, προς προσδιορισμόν του έλευθερωθέντοςθειώδους. Αί ως άνω τρεις μέθοδοι δίδουν ίκανοποιητικά άποτελέσματα με καθαρά διαλύματα άκεταλδεΰδης. Παρουσία άλκοόλης ή μέθοδος Ripper δίδει άποτελέσματα κατά τι μικρότερα. Τέλος παρουσίαθειώδουςμόνον ή μέθοδος Jaulmes και Espezel δίδει ίκανοποιητικά άποτελέσματα.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Αναζήτησις έλαίου των πυρήνων των βερυκόκων εις το άμυγδαλέλαιον Υπό *G. B. Martinenghi* και *G. Guadagni*. Olii Minerali, 19, 1, 7-10 (1929) — Ann. Chim. Anal. 21, 11, 298 (1939).

Ποιοτικώς Το προς εξέτασιν έλαιον θερμαίνεται επί μικράς φλογός ώστε να μη υπερβή τους 70°, άκολούθως προστίθεται εις μικράς αναλογίας και υπό ανατάραξιν 5% άποχρωστική γή, διηθείται το έλαιον εις 50° και ή έργασία γίνεται επί του ψυχρού διηθήματος. Αρχικώς μίγνυται 2 όγκοι H₂SO₄ εβ. 1,54 και 1 όγκος ψυχρού πυκνού HNO₃. Εις μικρόν κύλινδρον με ύάλινον έσυρισμένον πώμα έσωτερικής διαμέτρου 1.5 cm ρίπτονται 5 ccm άμυγδαλελαίου καθαρού και εις έτερον όμοιον κύλινδρον 5 ccm του άποχρωματισθέντος υπό εξέτασιν έλαίου. Εις έκαστον των κυλίνδρων προστίθεται 1 ccm του νιτροθειικού αντιδραστηρίου και άναταράσσονται οι κύλινδροι ίσχυρώς επί 15". Ακολούθως άφου άφεθη το περιεχόμενον των κυλίνδρων έν ήρεμία γίνεται ή παρατήρησις. Το καθαρόν άμυγδαλέλαιον παραμένει άχρουν. Μίγμα περιέχον και έλαιον πυρήνων βερυκόκων χρωματίζεται χαρακτηριστικώς πορτοκαλέρυθρον, με έντασιν του χρώματος ποικίλλουσαν αναλόγως της επί τοις % περιεκτικότητος του έλαίου τούτου.

Ποσοτικώς. Η εξέτασις του λαμβανομένου ως άνω χρώματος δύναται να εκτελεσθη συγκριτικώς με συγκριτικούς σωληνας περιέχοντας μίγματα των δύο ελαίων εις γνωστάς αναλογίας. Η περιεκτικότης εις έλαιον των πυρήνων των βερυκόκων δέν να κυμαίνεται μεταξύ 10 και 80% του όλικού μίγματος.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Τα έλαιόλαδα της Τύνιδος και ή αντίδρασις Fitelson δια την αναζήτησιν του έλαίου του τεΐου. Υπό *P. Marcille*. Ann. des fals. et des fraudes 364-365, 371-375 (1939).

Ο συγγραφεύς αναφέρει την μέθοδον Fitelson δια την αναζήτησιν εις το έλαιόλαδον του έλαίου του τεΐου (έκ των σπερμάτων του δένδρου Thea sa-

sarqua, Nois, άτινα περιέχουν 60% περίπου έλαιον, ένω τὰ σπέρματα του δένδρου του τείτου Thea sin-
cusis, περιέχουν μόνον 16-26% έλαιον), ητις εκτελεί-
ται ως άκολουθως: Έντός δοκιμαστικού σωλήνος
16 mm διαμέτρου φέρονται άκριβώς 0.8 ccml άνυδρί-
του όξεικου όξέος, 1.5 ccml χλωροφορμίου, 0.2 ccml
H₂SO₄ πυκνού και τὸ μίγμα τούτων μετά την άνα-
τάραξιν ψύχεται εις την θερμοκρασίαν του περιβάλλ-
οντος. Άκολουθως δια σιφωνίου φέρονται έντός
αυτου 7 σταγόνες του πρόσ έλεγχον έλαιου (βάρους
περίπου 220 mg), άναταράσσεται τὸ υγρόν, φράσσεται
ὁ σωλήν και φέρεται έντός δοχείου περιέχοντος
υδωρ. Έάν τὸ μίγμα παραμείνη θολόν, προστίθενται
σταγόνες τινές άνυδρίτου όξεικου όξέος μέχρις ου
διαυγάση τοϋτο πλήρως. Μετά πάροδον 5 λεπτών
προστίθενται 10 ccml άνύδρου αιθέρος, κλείεται ὁ
σωλήν δια τὸ δακτύλον και άναστρέφεται και τέλος
ψαματίζεται εκ νέου και παρατηρεΐται ἡ έντασις του
χρώματος έντός ένός λεπτοϋ. Μετά μιγμάτων έλαιο-
λάδου και έλαιου τείτου παρατηρεΐται αισθητή άνα-
λογία τῆς έντάσεως του χρώματος πρόσ τὸ ποσο-
στόν του προσμιχθέντος έλαιου. Δι' έλαφρῶς τροπο-
ποίησεως ὁ συγγραφεύς έδοκίμασε την ποσοτικῆν
έκτίμησιν του προσμιχθέντος έλαιου τείτου εις τὸ
έλαιόλαδον. Περαιτέρω έξετέλεσε παρατηρήσεις τῆς
προκειμένης άντιδράσεως Fitelson επί διαφόρων
έλαιολάδων. Έκ τῶν έν γένει παρατηρήσεων του ὁ
συγγραφεύς καταλήγει εις τὰ άκόλουθα συμπερά-
σματα: Ἡ άντιδρασις Fitelson δέν εΐναι άπολύτως
ειδικῆ δια την διαπίστωσιν του έλαιου του τείτου,
καθ' ὅσον έλαιολάδα τινα και ειδικῶς τὰ προερχό-
μενα εκ τῆς Β. Τύνιδος δίδουν χροιάν προσμοιά-
ζουσαν πρόσ εκείνην, ἣν δίδουν έλαιολάδα προσμιχθέν-
τα εις άναλογίαν 15% με έλαιον τείτου. Πρέπει ὅθεν
νά εΐναι τις έπιφυλακτικὸς προκειμένου νά γνωματεύ-
ση δια τοιαύτας προσμίξεις κατωτέρας τῶν 15%.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ἡ χρῆσις τῆς δια καυστικῶν νάτρου τήξεως εις
τὰς αναλύσεις τῶν έδαφῶν κατά Bausch. Ὑπό H.
Kuron και A. Jung. Bodenk. und Pflanzenernähr. 1938.

Οί συγγραφείς συνιστῶσι δια την διαλυτοποίη-
σιν τῶν δυσδιαλύτων συστατικῶν του έδαφους την
μέθοδον τῆς τήξεως δια καυστικῶν νάτρου, ἡ ὁποία,
ὡς απέδειξαν τὰ πειραματικὰ άποτελέσματα, οὐδό-
λως μειονεκτεΐ τῆς έν χρήσει μεθόδου δια μίγματος
άνθρακικου νατρίου και άνθρακικου καλίου. Τὰ έλά-
χιστα έξηλεγμένα σφάλματα δέν υπερβαίνουν τὰ
παραδεδεγμένα ὅρια τούτων. Πλήν ὁμως ἡ μέθοδος
τῆς δια καυστικῶν νατρίου τήξεως παρέχει πολλά
πλεονεκτήματα, έξ ὧν κυριώτερα εΐναι ὅτι επιτρέπει
την άντικατάστασιν του εκ πλατίνης χωνευτηρίου δια
νικελίνου και ὅτι ἡ διάρκεια τῆς τήξεως εΐναι πολὺ
μικροτέρα.

Γ. Σ. ΣΤΑΘΟΥΛΟΠΟΥΛΟΣ

Σχέσις μεταξύ τῶν ανταλλακτικῶν κατιόντων και
του ένεργῶν άργιλίου εις τὸ έδαφος. Ὑπό F. Men-
chikovsky και M. Puffeler. Soil Science 1938.

Οί συγγραφείς ὁμιλοϋσι περι τῆς δράσεως του

έν τῷ έδαφει ένεπάρχοντος άργιλίου επί τῶν φυτῶν,
καθ' ἣν μικραὶ μὲν ποσότητες τούτου παρενοχλοϋσι
την κανονικῆν ανάπτυξιν τῶν φυτῶν, πολὺ δὲ μεγά-
λαι ποσότητες έπενεργοϋσι πλέον τοξικῶς. Ἡ άνα-
λογία του καλουμένου ένεργῶν άργιλίου, δηλαδή του
προκαλοϋντος την δηλητηρίασιν τῶν φυτῶν έξαρτᾶ-
ται από την σταθερότητα του κολλοειδοϋς συμπλό-
κου του έδαφους, ἣτοι εκ τῆς μικροτέρας ἡ με-
γαλυτέρας εύκολίας μεθ' ἣς δύναται νά άντικατα-
σταθῆ δι' ένός έτέρου κατιόντος έντός του κολλοει-
δοϋς συμπλόκου του έδαφους. Δια γενομένης έρεϋ-
νης άπεδείχθη, ὅτι τὸ κάλιον και τὸ άσβέστιον προ-
καλοϋσι μειώσιν του ένεργῶν άργιλίου, άντιθέτως
τὸ λίθιον και τὸ μαγνήσιον αύξησιν αυτου. Ὡς συμ-
πέρασμα τῆς ὄλης έρεϋνης έξάγεται, ὅτι ὁ ρόλος τῶν
ὁποίων θά παΐξη τὸ άργίλλιον εις έν δεδομένον έδα-
φος έξαρτᾶται αισθητῶς εκ τῆς προσροφητικῆς δυ-
νάμεως τῶν άργιλιοϋδῶν κλασμάτων του έδαφους
έναντι τῶν κατιόντων.

Γ. Σ. ΣΤΑΘΟΥΛΟΠΟΥΛΟΣ

Οί μετασχηματισμοὶ του άζώτου εις τὸ έδαφος.
Ὑπό G. Inghan. South African Chem. Inst. 1938.

Πειράματα γενόμενα εις τὰ έδάφη τῆς Ν. Αφρι-
κῆς άναφορικῶς με την κυκλοφορίαν έν γένει του
άζώτου εις τὸ έδαφος, απέδειξαν ὅτι ἡ νιτροποίησις
του άζώτου κατά τὸ μέγιστον μέρος εΐναι προΐον
τῆς ὀξειδώσεως, ἣτις λαμβάνει χώραν επί τῶν έπιφα-
νειακῶν στρωμάτων του έδαφους παρουσία ὠρι-
σμένων φωτοκαταλυτῶν, και οὐχι δια τῆς παρεμβά-
σεως τῶν μικροργανισμῶν.

Ἡ άπονίτρωσις έξηγεΐται κατά τρόπον ίκανο-
ποιητικόν δια τῆς άμοιβαίας διασπάσεως τῶν λόν-
των άμμωνίου και νιτρωδῶν. Τέλος ἡ σταθεροποίη-
σις του άζώτου βασιζεται κατά μέγα μέρος επί τῆς
άπορροφήσεως τῆς άμμωνίας τῆς εύρισκομένης εις
τὸν άέρα, δια τῶν ὀργανικῶν και άνοργάνων κολλο-
ειδῶν τῶν έπιφανειακῶν στρωμάτων του έδαφους.

Γ. Σ.

Ἐπίδρασις τῆς κατεργασίας του έδαφους επί τῆς
ύγροσκοπικῆς ίκανότητος αυτεϋ. Ὑπό A. S. Rao και
A. Abelul Samad. Current Sci. 7 Νοεμβρίου 1938.

Τὰ πειράματα έλαβον χώραν επί δειγμάτων προ-
ερχομένων από μαυροχώματα βαμβακοφυτειῶν και
ληφθέντων εις διάφορα βάθη. Ἀρχικῶς έκορέσθησαν
δι' ὕδατος και έξηράνησαν επί δύο ἡμέρας και τέλος
παρέμειναν επί μίαν νύκτα εις άτμολίβανον. Ἐπί
τῶν έν λόγω δειγμάτων έδαφῶν πρόσ και μετά την
ὡς άνω κατεργασίαν έξητάσθη ἡ ύγροσκοπικῆ των
προσρόφησις εις 100, 99 και 75% τῆς σχετικῆς ὕγρα-
σίας. Ἡ έξέτασις διεξήχθη έπανειλημμένως επί τῶν
αὐτῶν δειγμάτων. Δια τῆς έπαναληπτικῆς άνωτέρω
έπεξεργασίας ἡ ύγροσκοπικῆ ίκανότης τῶν έδαφῶν
τούτων συνεχῶς ὑπεβιβάζετο. Ὡσαύτως εις διάφορα
δειγματα έδαφῶν ὑποβληθέντα εις πύρωσιν επί 24ωρον
επί γυμνῆς φλογός και τῶν ὁποίων ἡ ύγροσκοπικῆ
ικανότης προσδιωρίσθη πρόσ και μετά την πύρωσιν,
παρατηρήθη, ὅτι ὁ ύγροσκοπικὸς συντελεστῆς δια τῆς

πυρώσεως ύπερβιάζεται ισχυρώς, χωρίς να δύνανται πλέον ταύτα να επανακτήσωσι την αρχικήν των υγροσκοπικήν Ικανότητα.

Γ. Σ.

ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Β) ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Μελέτη μεθόδων διαχωρισμού του ελαϊκού όξέος από τα κεκορεσμένα όξέα και από το λινελαϊκόν όξύ, μετά παρατηρήσεων επί της παρασκευής του ελαϊκού όξέος. Υπό *J. P. Harteck*. *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 5 (1939).—*Chimie et Industrie* **42**, 6, 1044 (1939).

Ἡ ἀρχὴ τῆς προτεινομένης μεθόδου συνίσταται εἰς τὴν κρυστάλλωσιν ἐξ ἀκετόνης εἰς -20° , -40° , -60° . Ἀκολουθῶς κατακρημνίζονται τὰ ἐναπομείναντα κεκορεσμένα ὀξέα ὡς ἄλατα τοῦ μολύβδου ἐν ἀλκοόλῃ καὶ τέλος γίνεται ἀπόσταξις ὑπὸ πίεσιν 1 mm. Οὕτως ἐπιτυγχάνεται ὀξύ καθαρότητος 97,8%, τὸ ἀνώτερον μέχρι σήμερον ἐπιτευχθέν.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Ἡ ξηραντικότης τοῦ λινελαίου κατὰ τὴν περιόδον τῆς ὀριμάνσεως τῶν σπερμάτων. Υπό *N. V. Rouchkine*. *Chimie et Industrie* **42**, 6, 1045. Δεκέμβριος 1939.—*Biokhimiia* **3**, 5, 628-632 (1938).

Ἡ ταχύτης τῆς ξηράνσεως τοῦ λινελαίου εἶναι στενῶς συνδεδεμένη μετὰ τῶν διαφόρων φάσεων τῆς ὀριμάνσεως. Τὸ μέγιστον παρατηρεῖται εἰς τὴν ἀρχὴν, εἶτα δὲ ἐλαττοῦται βαθμηδὸν μετὰ τὴν πρόοδον τῆς ὀριμάνσεως. Τὸ ἐξαχθέν ἔλαιον ἀπὸ σπέρματα τελείως ὀριμα ξηραίνεται σχετικῶς βραδέως.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἐλαίου ἡλιοτροπίου. Υπό *A. J. Skipine*, *A. M. Zarobian* καὶ *A. Turchihlne*. *Chimie et Industrie* **42**, 6, 1045. Δεκέμβριος 1939.—*Maslob. Jir. Délo* **14**, 5, 6, 6-8 καὶ 9-10.

Ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἐλαίου ἡλιοτροπίου ἀπαιτεῖ ἐιδικὴν ἐγκατάστασιν ψυκτικὴν δι' ἀμμωνίας λόγῳ τῆς συμπεριφορᾶς του πρὸς τὰ ἀραιὰ διαλύματα τῶν ἀνοργάνων ὀξέων διὰ τῶν ὁποίων κατεργάζεται τὸ ἔλαιον μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν. Πρὶν διηθηθῆ τὸ καθαρισθὲν ἔλαιον εἶναι ἀνάγκη νὰ ψυχθῆ εἰς $15-19^{\circ}$ C.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Φυγοκέντρησις ὑδρογονωμένων λιπῶν. Υπό *M. Jakonov*. *Chimie et Industrie* **42**, 6, 1045 (1939).—*Maslob. Jir. Délo* **14**, 6, 16-18 (1938).

Ἡ φυγοκέντρησις τῶν ὑδρογονωμένων λιπῶν ἐντὸς τυμπάνου ἐπιτρέπει τὸν τέλειον ἀποχωρισμὸν τοῦ μεταλλικοῦ καταλύτου, ὁ ὁποῖος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἐκ νέου πολλάκις, ἡ μέθοδος αὕτη παρουσιάζει τὸ πλεονέκτημα, ὅτι καταργεῖ τὴν χρησιμοποίησιν χημικῶν ἀντιδράσεων, δυναμένων νὰ ἀλλοιώσουν τὴν ποιότητα τῶν λιπῶν.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Ἡ οἰνοπνευματικὴ ζύμωσις τοῦ ὀπεῦ τῶν τεύτων καὶ τῆς μελάσσης. Υπό *A. Amati*. *Ann. Chim. Applicata*, **28**, 7, 289-297 (1938).

Ἡ ὄλη προεργασία διὰ τὴν βιομηχανικὴν ζύμωσιν γλευκῶν ἐκ τεύτων ἢ μελάσσης πρὸς παρασκευὴν οἰνοπνεύματος, ἀκολουθεῖ τὴν ὡς κάτωθι διαγραφομένην πορείαν.

1) Προπαρασκευὴ καὶ ἔλεγχος τῆς καθαρότητος καλλιεργήματος σακχαρομυκήτων.

2) Πολλαπλασιασμὸς τῆς ζύμης εἰς φιάλην χωρητικότητος 1 λίτρου.

3) Νέος πολλαπλασιασμὸς τῆς ζύμης ἐντὸς εἰδικοῦ πολλαπλασιαστοῦ χωρητικότητος 100 λίτρων.

4) Ἐπέκτασις τοῦ πολλαπλασιασμοῦ τῆς ζύμης εἰς πολλαπλασιαστὴν χωρητικότητος 1.000 λίτρων.

5) Ἀπαρχὴ ἐνάρξεως τῆς ζυμώσεως εἰς προκαταρκτικὰς ἐνδιαμέσους κάδας, καὶ

6) Συνέχισις καὶ ἀποπεράτωσις τῆς ζυμώσεως εἰς τὰς ἐπὶ τούτῳ δεξαμενάς ζυμώσεως

Κατὰ γενικὸν κανόνα γίνεται χρῆσις δύο καδῶν προκαταρκτικῆς ζυμώσεως (παρ. 5), ὡς καὶ μιᾶς τρίτης ἐπικουρικῆς, χωρητικότητος ἐκάστης 10.000 λίτρων.

Ἀφ' ἐτέρου αἱ δεξαμεναὶ τελικῆς ζυμώσεως (παρ. 6), εἶναι χωρητικότητος 50.000 λίτρων ἐκάστη.

Εὐθὺς ὡς συντελεσθῆ ὁ πολλαπλασιασμὸς τῆς ζύμης (παρ. 4), προστίθενται ἐν τῇ προκαταρκτικῇ κάδῃ ζυμώσεως τῶν 10.000 λίτρων ἴσαι κατ' ὄγκον ποσότητες πολλαπλασιασθείσης ζύμης καὶ γλεύκου (1.000 λίτρα ζύμης + 1.000 λίτρα γλεύκου) καὶ συνεχίζεται βραδέως ἢ τροφοδοτήσις τοῦ ἐν τῇ κάδῃ μίγματος διὰ γλεύκου εἶδ. β. 1,020-1,030 (Baumé $5^{\circ}-7^{\circ}$), λαμβανομένης παραλλήλως προνοίας διὰ τὸν ἀερισμὸν τοῦ γλεύκου τῆς κάδης καὶ τὴν διατήρησιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ κάτω τῶν 30° C.

Ἀμα τῇ ἐνάρξει τῆς ζυμώσεως παρατηρεῖται μικροσκοπικῶς, ὅτι τὰ κύτταρα τῆς ζύμης, ἅτινα πρότερον εὐρίσκοντο ἐλλείψει σακχάρου εἰς κατάστασιν διασπορᾶς, εὐρισκόμενα νῦν εἰς ὑγρὸν περιβάλλον πλούσιον εἰς σάκχαρον, ἄρχονται συννευόμενα εἰς βότρυας.

Ἡ διὰ γλεύκου τροφοδοτήσις τῆς κάδης διενεργεῖται ἡρέμα, οὕτως ὥστε ἡ συμπλήρωσις ταύτης νὰ ἐπιτελεσθῆ εἰς χρονικὸν διάστημα 12-13 ὥρων. Ἀκολουθῶς φέρεται ἡ κάδη εἰς συγκοινωνίαν μετὰ τῆς ἐτέρας κενῆς τοιαύτης, καὶ μετὰ τὴν ἀπόκτησιν τῆς αὐτῆς στάθμης πληροῦνται ἀμφότεραι γλεύκου.

Ἐν συνεχείᾳ τὸ ἥμισυ τοῦ περιεχομένου τῶν δύο προκαταρκτικῶν καδῶν ζυμώσεως (δηλ. 10.000 λίτρα ἐν συνόλῳ) φέρεται ἐντὸς τῆς τελικῆς δεξαμενῆς ζυμώσεως τῶν 50.000 λίτρων, καὶ τροφοδοτεῖται αὕτη διὰ γλεύκου ἠϋξημένης πυκνότητος, εἶδ β. 1,080-1,110 (Baumé $10^{\circ}-13^{\circ}$), λαμβανομένης φροντίδος ὥστε ἡ συμπλήρωσις τῆς δεξαμενῆς νὰ ἐπιτελεσθῆ δι' ἡρέμου τροφοδοτήσεως εἰς χρονικὸν διάστημα 18 ὥρων, καὶ ἀφίεται πρὸς τελικὴν ζύμωσιν.

Υπό τὴν προϋπόθεσιν τῆς χρησιμοποίησεως καθαρᾶς καλλιεργείας ζύμης, δυνάμεθα νὰ φθάσωμεν εἰς μίαν ἀπόδοσιν εἰς οἰνόπνευμα μέχρις 60% (λίτρα ἀνόδρου οἰνόπνευματος ἐπὶ βάρους ζυμωθέντος σακχάρου).

Ι. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ