

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή :

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

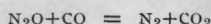
## ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΙΣ ΤΟΥ ΥΠΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΜΕΤΑ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΟΣ ΕΠΙ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ<sup>1)</sup>

Υπό GEORG - MARIA SCHWAB και ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΔΡΙΚΟΥ

Έκ του Ίνστιτούτου Χημείας και Γεωργίας «Νικό-  
λαος Κανελλόπουλος», Τμήμα Φυσικοχημείας.

Εισήχθη τη 20 Μαΐου 1940.

Είς μίαν συσκευήν ήτις επέτρεπε την παρακολούθησιν τής μεταβολής του βάρους του καταλύτου διερευνήθη η αντίδρασις :



χρησιμοποιουμένου ως καταλύτου χαλκού ή οξειδίου του χαλκού.

Η αντίδρασις αρχίζει εις τούς 200—250° C. Η κατάστασις του καταλύτου εξαρτάται εκ των πειραματικών συνθηκών. Παρουσία περισσείας CO εμφανίζεται ο καταλύτης πάντοτε ως μεταλλικός χαλκός. Τουναντίον συμβαίνει παρουσία περισσείας N<sub>2</sub>O και δη εις χαμηλάς θερμοκρασίας, όπου η χημική μεταβολή είναι η καθορίζουσα την ταχύτητα αντίδρασεως και όχι η ταχύτης με την οποίαν φθάνουν τὰ άέρια τον καταλύτην. Είς ύψηλοτέρας θερμοκρασίας η αντίδρασις εξαρτάται εκ τής ταχύτητος με την οποίαν φθάνουν τὰ άέρια εις την επιφάνειαν του καταλύτου, είναι δε αυτή έν μέρει ανεξάρτητος τής θερμοκρασίας, ένφ ή περίσσεια του N<sub>2</sub>O οξειδοί τώρα τον καταλύτην. Διά την καθαρως χημικήν αντίδρασιν ή οξειδωσις του χαλκού υπό του υποξειδίου του άζώτου είναι ή προσδιορίζουσα την ταχύτητα, καθ' όσον αυτή είναι βραδυτέρα ή ή άναγωγή του οξειδίου του χαλκού υπό μονοξειδίου του άνθρακος. Αύτη δεικνύει μίαν θερμότητα ένεργοποιήσεως 23 kcal.

\*Άλλαι παρατηρήσεις, όπως ή εμφάνισις φαινομένων ύστερήσεως εις βάρος και ταχύτητα αντίδρασεως, όπως και ή υπό μορφήν συναρτήσεως εξάρτησις τής ταχύτητος αντίδρασεως εκ τής ταχύτητος ρεύματος, έπιβεβαιούν την έκτεθεισαν άποψιν.

### Α' ΕΙΣΑΓΩΓΗ

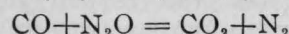
Είς μίαν προηγηθείσαν άνακοίνωσιν (1) διερευνήθη ή ένωσις του όξυγόνου μετά μονοξειδίου του άνθρακος, εκτός άλλων καταλυτών, και επί οξειδίου του χαλκού. Έδειχθη, ότι ή αντίδρασις λαμβάνει χώραν υπό σύγχρονον οξειδωσιν και άναγωγήν του καταλύτου, όπου όμως ή οξειδωσις βαινει έξαιρετικως ταχέως.

Συνεπώς, ό,τι προσδιορίζει την ταχύτητα αντίδρασεως είναι ή άναγωγή του οξειδίου του χαλκού δια μονοξειδίου του άνθρακος, άν και έν τη άκολουθηθείση διατάξει του πειράματος ή ταχύτης αντίδρασεως δέν όρίζεται μόνον δι' αύτης ταύτης τής άναγωγής, αλλά και εκ τής ταχύτητος μεταφορής με την οποίαν τó άέριον μίγμα φθάνει τον έν έξαρτήσιν εύρισκόμενον καταλύτην. Η αντίδρασις επ' αύτης ταύτης τής επιφανείας είναι τότε ποσοτική, ούτως ώστε τó έν περισσειά υπολειπόμενον άέριον αντιδρά μετ' αύτης. Ηδη από τότε είχομεν αρχίσει νά μελετώμεν τας μεταβολάς ως ύφίστανται αι άναλογίαι, εάν ή οξειδωσις δέν χωρή τόσον ταχέως ώστε νά είναι άδύνατον νά μετρηθί αύτη, πράγμα τó όποιον συμβαίνει όταν αντικατα-

στήσωμεν τó όξυγόνον δια ύποξειδίου του άζώτου.

Η ούτω λαμβάνουσα χώραν έναλλαγή μεταξύ καταλύσεως και μεταβολών του καταλύτου, ως και μεταξύ ρεύματος και χημικής αντίδρασεως, εμφανίζει ένδιαφέρουσαν εικόνα πλείστων έν τφ έργαστηρίω και έν τη πράξει αντίδρασεων έτερογενους καταλύσεως.

Περί τής έτερογενους αντίδρασεως



δέν ύφίστανται δεδομένα έν τη βιβλιογραφία (2).

### Β' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΙΣ

Η έν τη προηγουμένη μας άνακοίνωσει (1) συσκευή έχρησιμοποιήθη και ένταύθα άνευ σχεδόν ούδεμιās μεταβολής, μόνον ό δι' έλατηρίου ζυγός λόγω των ύψηλοτέρων θερμοκρασιών έτροποποιήθη κατά τοιοϋτον τρόπον, ώστε νά μη εύρίσκεται έντός του θερμαινομένου χώρου όπου ό καταλύτης, άλλ' εις ιδιαίτερον, ψυχρόν χώρον, συνδεδεμένον με τον θερμόν δια σωλήνος πλάτους 4 mm, δι' οϋ διήρχετο ή ύαλίνη ράβδος. Τοιοϋτοτρόπως κατωρθούτο νά λαμβάνωνται ένδείξεις 0,1 mm ή 6 mg άκριβως και άνεξαρτήτως τής θερμοκρασίας. Επίσης ή θέρμανσις του χώρου του καταλύτου έγινετο δι' ήλε-

<sup>1)</sup> Zeits. f. Phys. Chem, 186 A, 348 (1940).

κτρικής καμίνου σταθερᾶς θερμοκρασίας κατὰ  $\pm 1^\circ \text{C}$ . Ἡ θερμοκρασία ἐμετρεῖτο δι' ἐνὸς θερμοστοιχείου. Κατὰ τὰ ἄλλα αἱ μετρήσεις διεξήγοντο ὡς προηγουμένως περιεγράφη, δηλαδή διὰ προσδιορισμοῦ τῆς γινομένης μεταβολῆς διὰ μετρήσεως τοῦ ἀπαιτουμένου χρόνου πρὸς σχηματισμὸν ὀρισμένου ποσοῦ  $\text{CO}_2$ . Διὰ λόγους ἀκριβείας τῶν μετρήσεων δύναται τις νὰ ἴδῃ τὰ ἐν τῇ προαναφερθείσῃ ἀνακοινώσει δεδομένα. Ἐνταῦθα θὰ ἀρκεσθῶμεν νὰ παραθέσωμεν τὰ ἀποτελέσματα. Δοθέντος ὅτι ἐν τῇ παρούσῃ μελέτῃ αἱ καθ' ἕκαστα μετρήσεις ἀνήρχοντο εἰς μέγαν ἀριθμὸν, τὰ ἀνακοινούμενα σημεῖα εἶναι ἀσφαλέστερα.

### Γ' ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙΣΑΙ ΥΛΑΙ

Ὄξειδιον χαλκοῦ καὶ μονοξειδιον ἄνθρακος τῆς αὐτῆς, ὡς ἐν τῇ προηγουμένη ἀνακοινώσει, προελεύσεως. Τὸ  $\text{N}_2\text{O}$  παρεσκευάσθη κατὰ πρῶτον ἐκ  $\text{NaN}_2\text{O}_3$  καὶ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (3), βραδύτερον δέ, διὰ λόγους μεγαλύτερας καθαρότητος, ἐξ ὕδροχλωρικῆς ὕδροξυλαμίνης καὶ νιτρῶδους νατρίου. Τοῦτο ἐκαθαρίσθη διοχετευόμενον διὰ διαλύματος θεικοῦ (ὑπο)σιδήρου καὶ ὕδροξειδίου τοῦ καλίου (στερεοῦ καὶ διαλύματος). Ὡς ὑγρὸν ἀerioφυλακίου ἐχρησιμοποιήθη κεκορησμένον διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Ἡ ἐν τῇ προηγουμένη ἀνακοινώσει περιγραφείσα συσκευὴ ξηράσεως παρέμεινε καὶ ἐνταῦθα ἐν χρήσει.

### Δ' ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΗΣ

#### 1. Φάσεις τοῦ καταλύτου.

Κατ' ἀρχὰς διηρευνήθη, μέχρι ποίου σημείου λαμβάνει χώραν ὀξειδωσις τοῦ χαλκοῦ δι' ἐπιδράσεως  $\text{N}_2\text{O}$ , δηλαδή ἂν ἡ ὀξειδωσις φθάνῃ μέχρι τοῦ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ἢ μέχρι τοῦ  $\text{CuO}$ . Ἡ πρώτη ὑπόθεσις ἐθεωρήθη πιθανὴ ὡς ἐκ τῆς συχνάκις γενομένης παρατηρήσεως, ὅτι ὁ ἐρυθρὸς χαλκός, πρὶν μεταβῆναι ἐκ τοῦ τεφροῦ εἰς τὸ μέλαν  $\text{CuO}$ , ἐκαλύπτετο ὑπὸ κιτρίνων κηλίδων. Τοῦτο ἐλάμβανε χώραν ὄχι μόνον προκειμένου περὶ  $\text{N}_2\text{O}$ , ἀλλὰ καὶ δι' ὀξυγόνου καὶ  $\text{NO}$ . Ποσοτικοὶ ὅμως προσδιορισμοὶ γενόμενοι ἔδειξαν, ὅτι ἡ ὀξειδωσις δι' ὅλας τὰς θερμοκρασίας ἀπὸ  $200^\circ \text{C}$  καὶ ἄνω βαίνει πρὸς  $\text{CuO}$  δι' ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ἄνευ ἐνδείξεων ὅτι ἐν τῷ μεταξὺ ὑπάρχει σημείον τι κατὰ τὸ ὅποιον σταθερῶς μόνον  $\text{Cu}_2\text{O}$  σχηματίζεται.

Ὡς ἐκ τούτου θὰ θεωρήσωμεν ὡς φάσεις τοῦ καταλύτου, ἀθροιστικῶς τουλάχιστον, μόνον  $\text{Cu}$  καὶ  $\text{CuO}$ .

#### 2. Θερμοκρασία ἐνάρξεως ἀντιδράσεως.

Ἐθερμάνθη, ὅπως ἄλλοτε, ἐν μεγαλύτερον ποσὸν ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ (περίπου 5 gr) εἰς μίαν ἠλεκτρικὴν κάμινον μὲ ἐσωτερικὸν καὶ ἐξωτερικὸν θερμόμετρον ὑπὸ διοχέτευσιν τῶν ἀερίων, ἵνα διὰ τῆς ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασί-

ας ἐν τῷ ἐσωτερικῷ τοῦ σωλήνος, διαπιστωθῇ ἂν λαμβάνουν χώραν ἀντιδράσεις.

Ἀπεδείχθη, ὅτι ἀπὸ τοῦ  $210^\circ \text{C}$  λαμβάνει χώραν ἀντιδράσεις μεταξὺ τοῦ  $\text{N}_2\text{O}$  καὶ τοῦ προηγουμένως διὰ  $\text{CO}$  ἀναχθέντος παρασκευάσματος. Ὅτι ἡ εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν λαμβάνουσα χώραν ἀναγωγῆ τοῦ παραχθέντος ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, διὰ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ πρότερον εὑρεθέν, ὅτι δηλαδή αὕτη χωρεῖ ἤδη εἰς θερμοκρασίαν  $140^\circ$ . Ἐκ τούτου καταφαίνεται, ὅτι ἡ θερμοκρασία ἐνάρξεως τῆς ἀντιδράσεως τῆς καταλύσεως συμπίπτει μὲ τὴν ὀξειδωσιν τοῦ καταλύτου.

#### 3. Μεταβολαὶ βάρους.

Εἰς τὰ ἐν τῇ παρούσῃ καὶ τὰς ἐπομένας παραγράφους περιγραφόμενα πειράματα ἐχρησιμοποιήθησαν, τεθέντα ἐν τῷ λεμβιδίῳ τοῦ δι' ἐλατηρίου ζυγοῦ, 1,72 gr  $\text{CuO}$ .

Ἐάν τοῦτο ἀναγάγωμεν τελείως διὰ  $\text{CO}$ , κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν πειραμάτων καταδεικνύεται διὰ τῶν ἀποκλίσεων τοῦ ζυγοῦ, ὅτι διὰ μιγμάτων περιεχόντων 50% καὶ πλέον  $\text{CO}$ , δὲν μεταβάλλεται πλέον, ἐνῶ διὰ μιγμάτων πτωχότερων εἰς  $\text{CO}$  ὁ  $\text{Cu}$  ἀπὸ ὀρισμένης τινὸς θερμοκρασίας καὶ ἄνω, κειμένης ἄνω τῆς βαθμίδος καταλύσεως, ὀξειδουταὶ ἀρκετὰ ταχέως. Ἐάν ἀναχωρήσωμεν ἐκ καταλύτου οὕτως ἢ ἄλλως ὀξειδωθέντος, προκειμένου ἰδίως ἐπὶ μιγμάτων ἀερίων μετὰ περισορίας  $\text{CO}$ , χωρεῖ ἀναγωγῆ καὶ διατηρεῖται, προκειμένου περὶ περιοχῶν θερμοκρασιῶν τινῶν, μίγμα φάσεων, τοῦ ὁποῦ ἢ σύστασις καὶ ἡ καταλυτικὴ ἱκανότης ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας ἀλλὰ καὶ τοῦ χρόνου. Ὡς ἐκ τούτου, προκειμένου περὶ ποσοτικῶν ἐρευνῶν, ἀναχωροῦμεν πάντοτε ἐκ  $\text{Cu}$  ἀναχθέντος διὰ  $\text{CO}$ . Ἐπὶ τῶν συνθηκῶν τούτων θὰ ἐπανέλθωμεν.

#### 4. Ταχύτητες ἀντιδράσεως.

Ἀπασαὶ αἱ μετρήσεις, ἐφ' ὅσον ἄλλως δὲν ἀναφέρεται, ἐγένοντο ὑπὸ ταχύτητα ρεύματος τοῦ μίγματος ἀερίου 45 cc/min.

Ὁ μετρητὴς ἦτο καταλλήλως ρυθμισμένος διὰ  $\text{N}$  ἢ  $\text{CO}$ . Τὸ  $\text{CO}$  ἔχει ἐσωτερικὴν τριβὴν κατὰ 12,5% μικροτέραν. Δοθέντος ὅμως ὅτι ἡ καμπύλη συγκεντρώσεως ἰσῶδους συνήθως βαίνει κοίλως ὡς πρὸς τὸν ἄξονα συγκεντρώσεως, ἐδέχθημεν ὅτι τὸ ἰσῶδες τοῦ χρησιμοποιουμένου μίγματος μέχρις 80%  $\text{N}_2\text{O}$  δὲν διέφερεν οὐσιαστικῶς τοῦ καθαροῦ  $\text{CO}$ .

Ἀπόκλισις κατὰ τινὰ ἑκατοστὰ δὲν εἶχε σημασίαν διὰ τὸ ὕψ' ἡμῶν ἐρευνώμενον ζήτημα.

Εἰς τὰ ἀκόλουθα σχήματα ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως δίδεται εἰς cm/min.

#### α) Ἀναγωγικὰ μίγματα.

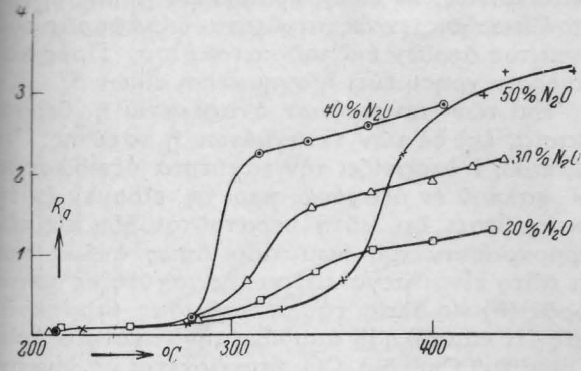
Τὸ σχῆμα 1 δεικνύει τὰς μετρήσεις τῶν ταχυτήτων ἀντιδράσεως ὑπὸ διαφόρους θερμο-

κρασίας προκειμένου περί μιγμάτων 20, 30, 40, 50% N<sub>2</sub>O.

Ακόμη και το τελευταίον μίγμα δέν έχει εισέτι ούδεμίαν οξειδωτικήν δράσιν επί του καταλύτου, δεδομένου ότι το χρησιμοποιούμενον Ν περιείχεν ελάχιστον άέρα.

Βλέπομεν ένταύθα, ότι πάντοτε ή ταχύτης αντίδράσεως, προκειμένου περί βαθμίδος θερμοκρασιών μεταξύ 200-250° C. άρχής γινομένης από το 0, άποτόμως άνέρχεται, ίνα κατόπιν από όρικης τινος τιμής καμφθῆ δά μικράς κλίσεως.

Τό άπόλυτον ύψος τών όρικών τιμών είναι



Σχ. 1. Μεταβολή της ταχύτητος αντίδράσεως συναρτήσεσι της θερμοκρασίας επί περισσείας CO.

ανάλογον πρός την συγκέντρωσιν του άερίου του εύρισκομένου έν τη μικροτέρα αναλογία, ένταύθα δηλ. του N<sub>2</sub>O. Η όρική μετατροπή άνέρχεται εις 15,5% (π. χ. διά μίγμα 40% περίπου 2,8 cm<sup>3</sup>/min διά προσθήκης 0,4×45=18 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>O).

Όμοίως ή ταχύτης αντίδράσεως αύξάνει σὺν τη περιεκτικότητι του μίγματος εις N<sub>2</sub>O, κάτω τών θερμοκρασιών τών όρικών τιμών, έξαιρουμένου του μίγματος 50%, τό όποιον πολύ πρότερον διηρευνήθη, όποτε ή καταλύτης δέν ειχεν εισέτι ενεργοποιηθῆ ως έκ της πολλοπλής οξειδώσεως και αναγωγῆς τά έτερα τρία μίγματα έμετρήθησαν άμέσως τό έν μετά τό άλλο.

β) Όξειδωτικά μίγματα.

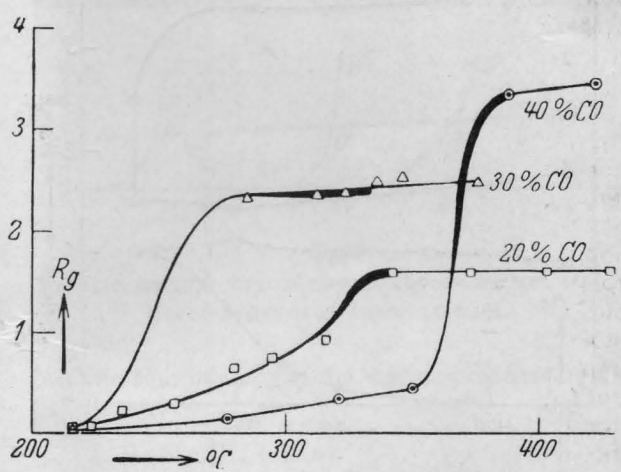
Κάπως πολυπλοκώτεροι, άν και όμοιοι, είναι αί συνθήκαι προκειμένου περί μιγμάτων περιεχόντων 60 και πλέον επί τοις % N<sub>2</sub>O, ως παρίστανται αύται έν τη εικόνη 2. Ένταύθα επίσης ή ταχύτης αντίδράσεως αύξάνεται άποτόμως, φθάνουσα όρικῆν τιμήν της όποιας τό ύψος είναι ανάλογον πρός την περιεκτικότητα εις CO του μίγματος, οὔσα ίση πρός εκείνην μιγμάτων άντιστοιχίου περιεκτικότητος εις N<sub>2</sub>O. Με την διαφοράν ότι ή άνιων κλάδος τών καμπύλων ούδεμίαν σχέσιν έχει πρός την σύστασιν τών άερίων

Τούτο προέρχεται έκ του ότι εις τό άνωτα-

τον σημείον εκάστης καμπύλης ή καταλύτης οξειδούται, πρός μέτρησιν δέ της έπομένης καμπύλης δέσν οὔτος νά αναχθῆ διά CO, έξ οὔ ή ενεργότης αυτού μεταβάλλεται. Τό διάστημα ένθα ή οξειδωσις αύτη άρχεται ύποδηλούται έν ταις καμπύλαις διά παχύνσεως τών γραμμών. Βλέπομεν δ' ότι τούτο εύρίσκεται έν τη άρχῆ τών όρικών τιμών.

γ) Σχέσις μεταξύ καταλύσεως και καταστάσεως οξειδώσεως.

Η άνω αναφερθείσα συνάρτησις της καταλύσεως από του χρόνου μετά άτελή αναγωγῆν



Σχ. 2. Μεταβολή της ταχύτητος αντίδράσεως συναρτήσεσι της θερμοκρασίας επί περισσείας N<sub>2</sub>O.

του CuO, συνεπάγεται εμφάνισιν φαινομένου ύστερήσεως, και τούτο όταν με οξειδωτικόν μίγμα και με προηγούμενως αναχθέντα καταλύτην, διατρέξωμεν την θερμομετρικῆν κλίμακα τόσον πρός τά άνω όσον και πρός τά κάτω. Τό σχῆμα 3 δίδει εικόνα σειρας έρευνών, επί μιγμάτων με 20% CO. Η ταχύτης αντίδράσεως αύξάνεται κατά τόν κανονικόν, χαρακτηριστικόν τρόπον διά χαλκόν και φθάνει τάς διά Cu και CuO όμοίας όρικάς τιμάς (Ίδε άνωτέρω), όποτε συγχρόνως ή οξειδωσις φθάνει εις τό τέρμα της.

Κατά την επαναστροφῆν όμως τό βάρος του καταλύτου παραμένει επί μακρόν χρόνον σχεδόν άμετάβλητον, μετ' αυτού δέ και ή ταχύτης αντίδράσεως.

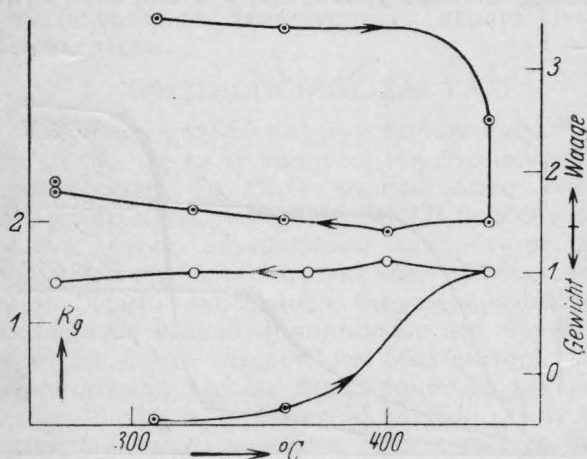
Βλέπομεν έπομένως, ότι, προκειμένου περί CuO, ή όρικῆ ταχύτης παραμένει σταθερά προκειμένου περί χαμηλών θερμοκρασιών, όπως τούτο συμβαίνει προκειμένου περί Cu.

δ) Επίδρασις της ταχύτητος ρεύματος.

Τό σχῆμα 4 δεικνύει την επίδρασιν της ταχύτητος ρεύματος επί της ταχύτητος αντίδράσεως προκειμένου περί διαφόρου συστάσεως άερίων,

καί εις διαφόρους θέσεις τῆς καμπύλης θερμοκρασιῶν. Αἱ καμπύλαι 1, 2, 3 ἀνήκουν εἰς τὸν ἀνιόντα κλάδον τῶν θερμοκρασιῶν μίγματος 50%, αἱ καμπύλαι 4 καὶ 5 ἐνδὸς μίγματος 40% N<sub>2</sub>O, ἰδιαιτέρως δὲ ἡ 4 τὸ ἀνιὸν αὐτῆς τμημα, ἡ δὲ 5 τὰς ὀρικές τιμὰς τῆς καμπύλης θερμοκρασιῶν. Ἡ καμπύλη 6 ἀνταποκρίνεται εἰς τὰς ὀρικές τιμὰς μίγματος 20% CO.

Ὅλως ὁμοίως πρὸς τὴν καμπύλην 5 βαίνουν αἱ καμπύλαι τῶν ὀρικών τιμῶν ὅλων τῶν μιγμάτων, ἔνθα τὸ ἐν τῇ μικροτέρᾳ ἀναλογίᾳ περιεχόμενον ἀέριον ἀντιστοιχεῖ πρὸς 30-40%.



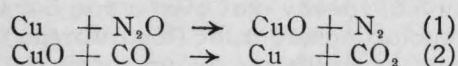
Σχ. 3.

Φαινόμενα ὑστερήσεως τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως καὶ τοῦ βάρους τοῦ καταλύτου.

τοῦ συνόλου. Αἱ θερμοκρασίαι ἀναγράφονται ἐπὶ τῶν καθέκαστα καμπύλων.

### Ε΄ ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

Δοθέντος ὅτι τὸ προϊόν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ N<sub>2</sub>O ἐπὶ Cu εἶναι ὅμοιον πρὸς τὸ τοῦ ὀξυγόνου, δύναται νὰ θεωρηθῇ, ὅτι καὶ ἐνταῦθα λαμβάνει χώραν ὅμοιος μηχανισμὸς ὀξειδοαναγωγῆς, ὑπὸ τὴν σειράν τῶν ἀντιδράσεων :



Τὰ ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως 2 ἐξεθέσαμεν εἰς τὴν προηγουμένην μας ἀνακοίνωσιν, ὅτι δηλαδὴ αὕτη (ὡς μερικὴ ἀντίδρασις τῆς ἀντιδράσεως ὀξυγόνου-μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος) εἰς 140° γίνεται μετ' ἀρκετῆς ταχύτητος, εἰς 200° δὲ εἶναι ταχύτερα τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς τῶν ἀερίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου. Εὐρίσκομεν ἤδη, ὅτι ἡ ἀντίδρασις (1) ἄρχεται εἰς 200°, δηλαδὴ βαίνει βραδύτερον ἢ ἡ (2).

Ἀναμένεται ἐπομένως, ὅτι ἡ ἀντίδρασις (1) ὀρίζει τὴν ταχύτητα. Δηλαδὴ κατὰ πρῶτον τὸ N<sub>2</sub>O ὀξειδώνει τὸν Cu, ὅλον δὲ τὸ οὕτω σχηματιζόμενον CuO ἀνάγεται ἐκ νέου μετὰ μεγάλης ταχύτητος ἀπὸ τὸ CO. Ἐκ τούτου συνάγεται, ὅτι

εἰς ὅλα τὰ ἀέρια μίγματα ἢ βασικὴ φάσις πρέπει νὰ συνίσταται ἐκ Cu, διότι εἰς οὐδὲν ἢ συγκέντρωσις τοῦ N<sub>2</sub>O ὑπερέχει ἐπὶ τοσοῦτον τῆς τοῦ CO, ὅσον ἢ σταθερὰ τῆς ἀναγωγῆς τῆς τῆς ὀξειδώσεως. Τοῦτο συμβαίνει ἐπίσης εἰς τοὺς ἀνιόντας κλάδους τῶν καμπύλων θερμοκρασίας· εἶδομεν ὅμως, ὅτι εἰς τὰς ὀρικές τιμὰς κατὰ τὴν κάμψιν τῆς καμπύλης, ὅλα τὰ μίγματα τὰ περιέχοντα περίσσειαν N<sub>2</sub>O ὀξειδοῦσι τὸν καταλύτην.

Τοῦτο ἐννοοῦμεν εὐκόλως, ἐὰν παρομοιάσωμεν τὰς ὀρικές τιμὰς πρὸς τὰς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, ἣν ἐν τῇ προηγουμένη μας ἐργασίᾳ ἐθεωρήσαμεν ὡς ταχύτητα μεταφορᾶς τοῦ μίγματος ἀερίων ἐπὶ τοῦ καταλύτου. Πρὸς κατανόησιν χρησιμεύει ἡ σχηματικὴ εἰκὼν 5.

Ἐπὶ τῶν τετμημένων ἀναφέρεται ἡ θερμοκρασία, ἐπὶ δὲ τῶν τεταγμένων ἡ ταχύτης. Ἡ καμπύλη I ἐμφανίζει τὴν ταχύτητα ὀξειδώσεως τοῦ χαλκοῦ ἐν ὀξυγόνῳ, περὶ ἧς εἶδομεν ἐν τῇ οἰκείᾳ θέσει ὅτι αὕτη περατοῦται ἤδη εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου ὅπως ἀκόμη καὶ ὅτι αὕτη εἶναι μεγαλύτερα τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς (II) εἰς ὅλας τὰς μετρηθείσας θερμοκρασίας. Ἡ καμπύλη III ἀποδίδει τὴν ταχύτητα ἀναγωγῆς τοῦ CuO διὰ CO, ἣτις ἄρχεται νὰ γίνεται ἀξιοσημείωτος εἰς 140°. Εἰς 200° ὅμως εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε, ὡς προηγουμένως ἐλέχθη, δὲν δύναται ἀπ' εὐθείας νὰ μετρηθῇ. Ἡ καμπύλη IV ἀποδίδει τέλος τὴν ταχύτητα ὀξειδώσεως τοῦ Cu διὰ N<sub>2</sub>O. Ὅτι μετροῦμεν εἶναι ἤδη ἡ συνισταμένη τῶν καμπύλων A, B, C.

Εἰς ταπεινὰς θερμοκρασίας λοιπὸν προσδιορίζεται κατὰ πρῶτον ἡ ταχύτης τῆς καταλύσεως διὰ τῆς ὀξειδώσεως AB. Ὅλος ὁ χαλκὸς ὁ ὁποῖος ἔχει ὀξειδωθῆ, ἀνάγεται ἐκ νέου μετὰ τὴν μεγαλύτεραν ταχύτητα EDB. Ἀπὸ τοῦ B ὅμως καὶ πέραν ἀκολουθεῖ ἡ ὀξειδωσις μετὰ τὴν ταχύτητα BC, ἐπεὶδὴ χρησιμοποιεῖται ὅλον τὸ ὑποξείδιον τοῦ ἀζώτου ἐκεῖνο, ὅπερ φθάνει εἰς τὸν καταλύτην.

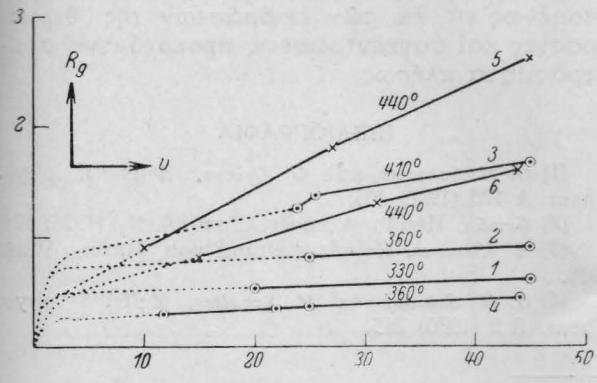
Ἡ ἀναγωγή ἐνεργεῖ πάντοτε ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ καταλύτου ἀναστρεπτικῶς, ἐφ' ὅσον τὸ μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος εὐρίσκεται ἐν περισσεῖᾳ ἀκολουθοῦν ἐν προκειμένῳ τὴν εὐθεῖαν μεταφορᾶς DBC, ἣτις κεῖται ὑψηλότερον τοῦ ἐν μικροτέρᾳ ἀναλογίᾳ εὐρισκομένου N<sub>2</sub>O. Δηλαδὴ, λέγομεν ὅτι τὸ ὕψος τῆς ὀρικῆς τιμῆς—δοθέντος ὅτι δὲν πρόκειται περὶ ἄλλου τινὸς—εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν περιεκτικότητα τοῦ ἐν μικροτέρᾳ ἀναλογίᾳ εὐρισκομένου ἀερίου. Ἐὰν τώρα τὸ ὑποξείδιον τοῦ ἀζώτου εὐρίσκεται ἐν περισσεῖᾳ, τότε ἡ ὀρική τιμὴ προσδιορίζεται ἐκ τῆς περιεκτικότητος εἰς μονοξείδιον ἄνθρακος, ἐπομένως φθάνει εἰς τὸν καταλύτην ὀλιγώτερον μονοξείδιον ἄνθρακος παρὰ ὑποξείδιον ἀζώτου, τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι ἡ διὰ τῆς μεταφορᾶς προσδιοριζομένη ἀναγωγή εἶναι τώρα βραδύτερα τῆς ὀξειδώσεως καὶ ἔνεκα τούτου ἀρχίζει ἡ ὀξειδωσις τοῦ καταλύτου ἀκριβῶς εἰς

ή φά-  
εις ού-  
τοσού-  
άναγω-  
ίνει επί-  
μπύλων  
τάς όρι-  
ης, όλα  
Ο όξει-  
μοιάσω-  
χύτητος  
ς έργα-  
όας του  
ρός κα-  
5.  
θερμο-  
της. 'Η  
δώσεως  
ν έν τή  
εις τήν  
μη και  
ς μετα-  
μοκρα-  
α άνα-  
γίνεται  
ναι τό-  
θη, δέν  
ύλη IV  
ς του  
ή συνι-

προσ-  
ς κα-  
λος ό  
ται έκ  
'Από  
ιδωσις  
ριείται  
, όπερ  
ξειδώ-  
τον τό  
περισ-  
αν με-  
του έν  
Δηλα-  
—δο-  
—εί-  
οϋ έν  
'Εάν  
αι έν  
αι έκ  
ακος,  
λιγώ-  
είδιον  
ς με-  
τώ  
ύτου  
ς εις

τό Β, όπως ήμεις εύρομεν (είκ. 2 και 3) και μά-  
λιστα ακριβώς μεταξύ 50-60% N<sub>2</sub>O.

'Εάν διατρέξωμεν άναστροφώς τήν καμπύλην  
των θερμοκρασιών, τότε, θεωρητικώς, και έν πε-  
ρισσειά N<sub>2</sub>O εις τήν θέσιν Β άρχεται άναγωγή του  
καταλύτου, συγχρόνως δέ ή ταχύτης τής κατα-  
λύσεως έλαττοϋται άποτόμως. Πραγματικώς  
δμως (είκ. 3) χρειάζεται ή άναγωγή, φυσικά,  
χρόνον τινά και μέχρις ότου αύτη φθάση εις  
τό τέλος, μετροϋμεν ήμεις με τόν σχηματισμόν  
διοξειδίου του άνθρακος όχι μόνον τήν κατάλυ-  
σιν (ή όποια τώρα όρίζεται υπό τής καμπύλης  
τής χημικής αντίδράσεως ΒΑ), αλλά, συμπληρω-  
ματικώς έτι, τήν ταχύτητα άναγωγής και παρα-



Σχ. 4.  
Συναρτήσις τής ταχύτητος αντίδράσεως ως προς τήν  
ταχύτητα ρεύματος.

μένομεν ως έκ τούτου επί μακρόν επί τής καμ-  
πύλης μεταφοράς CBD του μονοξειδίου του άν-  
θρακος.

'Η ταχύτης μεταφοράς συναρτήσιν τής συγ-  
κεντρώσεως είναι λιαν άπλη. 'Αντιστοιχεί, ως  
είδομεν, πάντοτε εις 15% του έν τή μικρότερα  
άναλογία εύρισκομένου άερίου. Δηλαδή 15%  
του όλου άερίου ρεύματος συναντοϋν τόν κατα-  
λύτην, του ύπολοίπου αντιπαρερχομένου του-  
τον. (Εις τήν έν τή προηγουμένη άνακοινώσει  
άλλως τεθειμένην διάταξιν τό ποσόν άνήρχετο  
εις 35%.)

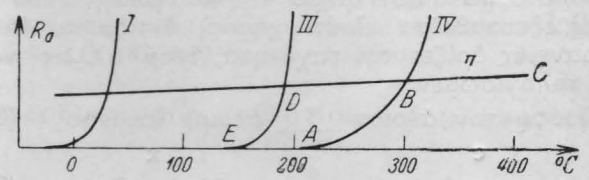
'Η συναρτήσιν τής συγκεντρώσεως χημική  
αντίδρασις ΑΒ είναι μετρητή μόνον επί άναγω-  
γικών μιγμάτων, έδείχθη δ' εκεί παράλληλος  
έξάρτησις προς τήν περιεκτικότητα εις N<sub>2</sub>O,  
τουθ' όπερ δέν πρέπει να έκπλήσση, δοθέντος  
ότι πρόκειται περι τής αντίδράσεως (1).

Πάντως ή τήν καταλυτικήν διάσπασιν του  
N<sub>2</sub>O εις N και O όρίζουσα ταχύτης δέον να μη  
άποδοθη εις ένυπάρχον έτοιμον CuO, δοθέντος  
ότι τό φαινόμενον τουτο άρχεται σημαντικώς  
κάπως άνω των 350° (4), ένω ή αντίδρασις μας  
άρχεται εις 200° μέχρι 250° C.

'Ενδιαφέρουσα είναι ή επίδρασις τής θερμο-  
κρασίας επί τής αντίδράσεως (2). 'Ως βλέπομεν,  
ό άνιών κλάδος των καμπύλων 1 και 2 δέν πε-

ριέχει πολλά σημεία. Προσεπαθήσαμεν να εύ-  
ρωμεν βάσει τής εξισώσεως του Arrhenius τήν  
θερμότητα ένεργοποιήσεως. Αί λογαριθμικαι  
τιμαι άτυχώς είναι παράλληλοι και έμφανίζουν  
φαινομένην θερμότητα ένεργοποιήσεως περίπου  
23 Kcal. 'Η πραγματική θερμότης ένεργοποιή-  
σεως πρέπει προφανώς να είναι μεγαλυτέρα  
τής θερμότητος προσροφήσεως του N<sub>2</sub>O.

'Η γνώμη μας προσεπικυροϋται δια των με-  
τρήσεων υπό μεταβαλλομένην ταχύτητα ρεύμα-  
τος. Προκειμένου περι άερίου μίγματος διερχο-  
μένου σωληνα, εις τό μέσον του όποιου εύρί-  
σκεται έξηρημένος ό καταλύτης, οι Schwab  
και Δρίκος (loc. cit.) έξέφρασαν τό φαινόμενον

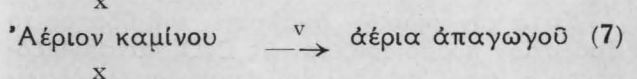
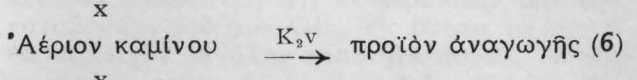
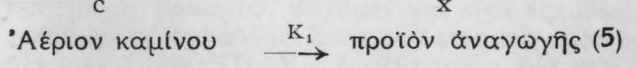


Σχ. 5.  
Σχέσεις μεταξύ ταχυτήτων αντίδράσεως και ταχύτη-  
τος διαχύσεως (σχηματικώς).

δια τής εξισώσεως (3), ήν και πειραματικώς έπε-  
βεβαίωσαν

$$R_g = c \frac{(K_1 + K_2 v) v}{v + K_1 + K_2 v} \quad (3)$$

ήτις βασίζεται επί των άκολουθων φαινομένων:  
Πρόσφατον άέριον  $\xrightarrow{v}$  άέριον καμίνου (4)



Τά στοιχεία, τό όποια είναι γεγραμμένα κάτω-  
θεν του όνόματος των έκάστοτε έμφανιζομένων  
αερίων δηλοϋν τας συγκεντρώσεις των ίκα-  
νων προς αντίδρασιν μη έν περισειά συστα-  
τικών, τά επί των βελών σύμβολα, τας σταθε-  
ράς ταχύτητας των καθ' έκαστα αντίδράσεων,  
v ιδίως τήν ταχύτητα ρεύματος (τής όποίας  
ή μεταβολή δύναται, προκειμένου περι μικρών  
μεταβολών, να παροραθής). 'Η έπεξήγησις έχει  
ως άκολουθως: ότι έκ του διερχομένου γινο-  
μένου αντίδράσεως c.v, μέρος x.v έγκατα-  
λείπει τό δοχείον αντίδράσεως άθικτον, τμήμα  
K<sub>1</sub>x, αντιδρα αυτομάτως και στιγμιαίως και έ-  
τερον τμήμα K<sub>2</sub>v.x (ένταϋθα 15%, άλλοτε 35%)  
προσκροϋον επί του καταλύτου αντιδρα τελείως.

'Η συνθήκη στασιμότητος δια x άγει εις  
τήν άνωτέρω εξίσωσιν (3). 'Ορίζεται δ' αύτη έκ  
του ότι επί μικροϋ v έκφυλίζεται προς

$$\lim_{v \rightarrow 0} Rg = c \cdot v$$

ἐπί μεγάλου δὲ  $v$  τείνει πρὸς

$$\lim_{v \rightarrow \infty} Rg = c (R_1 + R_2 v)$$

δηλαδή πρὸς γραμμικὴν αὐξησιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως μετὰ τὴν ταχύτητα ρεύματος μὴ προβλεπομένην εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς.

Ὡς ἐκ τῆς εἰκόνας 4 καταφαίνεται, εἰς τὴν ἐξίσωσιν ταύτην ὑπακούουν αἱ εὐθεῖαι 5 καὶ 6, ἀκριβῶς δηλαδή ἐκεῖναι αἵτινες ἐλήφθησαν ἐκ τῶν ὀρικών τιμῶν τῶν καμπύλων θερμοκρασίας. Τοῦτο κατανοεῖται, διότι ὀρίζεται ἡ ταχύτης διὰ τὰς ὀρικές τιμὰς τοῦ φαινομένου μεταφορᾶς (6).

Διὰ τὸ ἀνιὸν τμήμα τῆς καμπύλης, ὅπου ἡ μὴ ἐξετασθεῖσα εἰσέτι χημικὴ ἀντίδρασις ἐπιφανείας ὀρίζει τὴν ταχύτητα, δεόν ἄλλως νὰ ὑπολογισωμεν

$$\text{Πρόσφατον } \frac{v}{c} \text{ } \xrightarrow{\quad} \text{ἀέριον καμίνου} \quad (8)$$

$$\frac{c}{x} \text{ } \xrightarrow{k_3} \text{προϊὸν ἀντιδράσεως} \quad (9)$$

$$\frac{v}{x} \text{ } \xrightarrow{\quad} \text{ἀέριον ἀπαγωγῶ$$

ἔνθα  $K_3 x$  ὀρίζει τὴν ταχύτητα τῆς χημικῆς ἀν-

τιδράσεως. Φθάνομεν οὕτως εἰς τὰς ἐξισώσεις

$$Rg = K_3 c \frac{v}{v + k_3}$$

καὶ πρὸς τὰς ἐκφυλισμένας ἐξισώσεις

$$\lim_{v \rightarrow 0} Rg = cv, \text{ ὡς ἄνω, καὶ } \lim_{v \rightarrow \infty} Rg = R_2 c$$

Ἐκ τούτου συνάγεται, ὅτι προκειμένου περὶ μεγάλων ταχυτήτων ρεύματος, ἐπὶ ἐρευνῶν αἵτινες περιλαμβάνουν τὸ ἀνιὸν τμήμα τῆς καμπύλης θερμοκρασίας, ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ρεύματος. Ἡ εἰκὼν 4 δεικνύει τὰς εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην προερχόμενας καμπύλας, τοῦθ' ὅπερ πράγματι συμβαίνει. Ἡ ἐπίδρασις τῆς ταχύτητος ρεύματος ἐπικυροῖ ἐπομένως τὰ ἐκ τῶν ἐπιδράσεων τῆς θερμοκρασίας καὶ συγκεντρώσεως προερχόμενα συμπεράσματα πλήρως.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) *G. M. Schwab* καὶ *G. Drikos*, Zeits. f. phys. Chem. A 185 (1940) 405.
- (2) *Gmelin*, Handb. d. anorg. Chem. 4 (N<sub>2</sub>) (1936) 594.
- (3) *A. Klemenc*, Reindarstellung von Gasen. Wien 1938.
- (4) *G. M. Schwab* καὶ *H. Schultes*, Zeits. f. phys. Chem. B 9 (1930) 265.

## ΤΑΧΕΙΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΚΡΙΒΟΥΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΕΙΣ ΥΔΩΡ

ὑπὸ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ Δ. ΛΑΚΚΟΠΟΥΛΟΥ.  
Χημικοῦ τοῦ Γενικοῦ Χημεῖου τοῦ Κράτους.

Εἰσῆχθη τῇ 30 Μαΐου 1940.

Κατὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν τοῦ ὕδατος τὸ ἀσβέστιον προσδιορίζεται ὡς CaO, καταβυθίζομενον ἐν θερμῷ δι' ὀξάλικοῦ ἀμμωνίου ὡς ὀξάλικόν ἀσβέστιον, ὅπερ διηθεῖται μετὰ 4 τοῦλάχιστον ὥρας, διαπυροῦται, διαλύεται εἶτα εἰς ὀξὺ καὶ καταβυθίζεται ἐκ νέου, διὰ νὰ ἀποχωρισθῇ τὸ μαγνήσιον, τὸ ὁποῖον σχεδὸν πάντοτε συγκρατεῖται ὑπὸ τοῦ ἰζήματος τοῦ ἀσβεστίου. Τὸ μαγνήσιον προσδιορίζεται ἐπίσης σταθμικῶς καταβυθίζομενον ὡς φωσφορικὸν ἀμμωνιομαγνήσιον, ὅπερ μετὰ 12 ἕως 24 ὥρας διηθεῖται, διαπυροῦται καὶ ζυγίζεται ὡς πυροφωσφορικὸν μαγνήσιον. Οἱ προσδιορισμοὶ οὗτοι καὶ πολὺν χρόνον καὶ ἱκανὴν προσοχὴν ἀπαιτοῦσι.

Ἐν τῇ φυσικοχημικῇ ὀγκομετρίᾳ, καθ' ἣν ὡς δείκτης τοῦ τέλους τῆς ἀντιδράσεως λαμβάνεται ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης, τὸ ἀσβέστιον προσδιορίζεται ὡς ὀξάλικόν ἢ ὡς ρακεμικὸν διὰ ρακεμικοῦ διπλοῦ ἄλατος ἀμμωνίου καὶ νατρίου, τὸ δὲ μαγνήσιον προσδιορίζεται ὡς ὀξάλικόν ἢ ὡς ἀμμωνιοφωσφορικόν.

Προκειμένου νὰ ἐξετάσωμεν τὸ ζήτημα τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου εἰς πόσιμα ὕδατα διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ἐπειραματίσθημεν πρῶτον ἐπὶ διαλυμάτων γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς ἀσβέστιον καὶ μαγνήσιον. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀσβεστίου δι' ὀξάλικοῦ καλίου ἢ ὀξάλικοῦ λιθίου εἰς μέσον οὐδέτερον, ἐν ἀπουσίᾳ μαγνησίου, εἶναι λίαν εὐχερῆς καὶ οὐδεμίαν δυσκολίαν παρουσιάζει. Ἡ λαμβανομένη καμπύλη κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦτον εἶναι ὁμαλὴ καὶ ὁ προσδιορισμὸς λίαν ἀκριβῆς. Ἀπαραίτητος ὅμως διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν εἶναι ἡ προσθήκη εἰς τὸ πρὸς ἐξέτασιν διάλυμα 20 ἕως 30 ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἀλκοόλης καθαρᾶς 95 βαθμῶν. Ὁμοίως εὐχερῆς εἶναι ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μαγνησίου ὡς ὀξάλικοῦ, τῇ προσθήκῃ ἀλκοόλης, ἐν ἀπουσίᾳ ἀσβεστίου.

Ὅταν ὅμως ἐν τῷ διαλύματι τοῦ ἀσβεστίου ὑπάρχη καὶ μαγνήσιον, τοῦτο ἐπηρεάζει τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀσβεστίου, καθ' ὅσον ὡς

ξισώσεις

R<sub>3</sub>c

ου περι  
δν αίτι  
καμπύ  
τως εί  
ν 4 δει  
ερχομέ  
βαίνει.  
τικυροί  
θερμο-  
α συμ-

phys.

36) 594.  
Wien

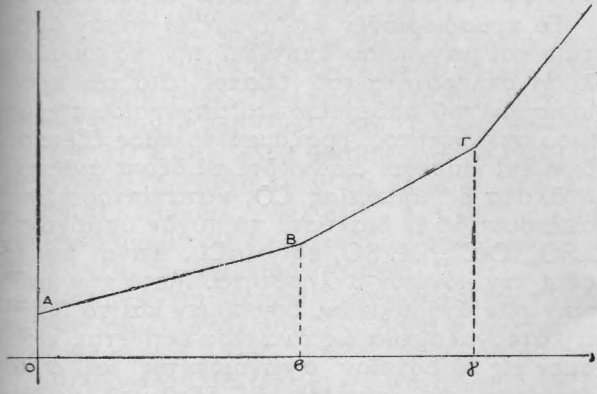
phys.

ΛΟΥ.  
άτους.  
40.

ε του  
ου είς  
ρικής  
έπι  
ξσβέ-  
ου ά-  
ιθίου  
, εί  
πα-  
τόν  
ροσ-  
διά  
η είς  
τοίς  
ρίως  
σίου  
του

τίου  
τόν  
ώς

γνωστόν, τὸ ὀξαλικὸν ἀσβέστιον παρασύρει κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ποσότητά τινα ὀξαλικοῦ μαγνησίου καὶ τὰ λαμβανόμενα ἀποτελέσματα εἶναι ἀνώτερα τῶν πραγματικῶν. Ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ μαγνησίου ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀσβεστίου, τὰ ἀποτελέσματα τῶν πειραμάτων ἡμῶν συμφωνοῦσι πλήρως πρὸς τὰ ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν Duboux, Caeiro, Koltzoff κλ. ληφθέντα. Ἡ ἐπίδρασις αὕτη δύναται νὰ θεωρηθῇ ἀμελητέα ὅταν ἡ ποσότης τοῦ μαγνησίου εἶναι μικροτέρα τοῦ 1/3 τῆς ποσότητος τοῦ ἀσβεστίου, εἶναι ὅμως λίαν αἰσθητὴ ὅταν αὕτη εἶναι μεγαλύτερα.



Σχ. 1.

Τμ. Οβ=κ. ε. ἀντιδραστηρίου πρὸς καθίζησιν τοῦ Ca  
> βγ= > > > > Mg  
> Ογ= > > > > Ca καὶ Mg

Τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀσβεστίου ἐπηρεάζουσιν ἐπίσης πλὴν τοῦ μαγνησίου καὶ ἕτερα μέταλλα, ἀλλὰ ταῦτα ἢ οὐδόπως εὐρίσκονται εἰς πόσιμα ὕδατα, ἢ εὐρίσκονται εἰς ἐλαχίστην ἀναλογίαν, ὥστε οὐδεμίαν νὰ ἀσκῶσιν ἐπίδρασιν.

Ἐπειδὴ κατὰ τὴν δι' ὀξαλικοῦ καλίου ὀγκομέτρησιν τοῦ ἀσβεστίου ἐν διαλύματι περιέχοντι καὶ μαγνήσιον, μετὰ τὴν καθίζησιν τοῦ ἀσβεστίου ἄρχεται καταπίπτον τὸ μαγνήσιον, ἠθελήσαμεν, οὐδὲν σχετικὸν ἐν τῇ οἰκείᾳ βιβλιογραφίᾳ ἀνευρόντες, νὰ ἐρευνήσωμεν, ἂν εἶναι δυνατὸς ὁ διαδοχικὸς προσδιορισμὸς, διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, ἀμφοτέρων τῶν στοιχείων τούτων, ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου διὰ τῆς αὐτῆς ὀγκομετρήσεως. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐρέυνης ἡμῶν ταύτης ὑπῆρξαν λίαν ἱκανοποιητικά. Κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ταύτην δι' ὀξαλικοῦ καλίου, προσθήκη 30% ἀλλοκόλης καταπίπτουσι διαδοχικῶς πρῶτον τὸ ἀσβέστιον καὶ εἶτα τὸ μαγνήσιον, ἢ δὲ ἀγωγιμότης ὑφίσταται δύο ἀποτόμους αὐξήσεις, μίαν εἰς τὸ τέλος τῆς καθιζήσεως τοῦ ἀσβεστίου καὶ μίαν εἰς τὸ τέλος τῆς καθιζήσεως τοῦ μαγνησίου, ἢ λαμβανομένη δὲ καμπύλη παρέχει σαφῶς τὰ σημεῖα ταῦτα. Τοιαύτην καμπύλην εἰκονίζει τὸ σχ. 1.

Ἐκ τῶν διαφόρων πειραμάτων τὰ ὅποια ἐξετελέσαμεν ἐπὶ γνωστῆς συνθέσεως τεχνητῶν ὕδατων, καὶ ἅτινα παραλείπομεν νὰ ἀναφέρωμεν ἐνταῦθα, προκύπτει ὅτι, ὅταν ἡ ποσότης τοῦ μαγνησίου ἐν τῷ διαλύματι εἶναι μεγαλύτερα τοῦ 1/3 τῆς ποσότητος τοῦ ἀσβεστίου, τότε τὸ σημεῖον Β εὐρίσκεται κατὰ τι δεξιότερον, ἢ ἀπαιτούμενη ποσότης τοῦ ἀντιδραστηρίου εἶναι μεγαλύτερα καὶ συνεπῶς ὁ προσδιορισμὸς μᾶς δίδει ἀνώτερα ἀποτελέσματα. Ὅταν ἡ ποσότης τοῦ μαγνησίου ἐν τῷ διαλύματι εἶναι μικροτέρα τοῦ 1/3 τῆς ποσότητος τοῦ ἀσβεστίου, τότε τὰ ἀποτελέσματα εἶναι ἀκριβῆ, ἢ δὲ διαφορὰ ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ μεταξύ τῶν εὐρεθέντων διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀγωγιμότητος ἀποτελεσμάτων καὶ τῶν θεωρητικῶν κυμαίνεται ἀπὸ 0,5 ἕως 1 ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περίπου.

### Προσδιορισμὸς ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου ἐν ὕδατι.

Διὰ νὰ προσδιορίσωμεν τὸ ἀσβέστιον καὶ μαγνήσιον εἰς πόσιμον ὕδωρ διὰ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, πρέπει πρῶτον νὰ διασπᾶσωμεν τὰ δισανθρακικὰ ἄλατα καὶ νὰ ἐκδιώξωμεν τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, διότι ἐκ τῆς παρουσίας τούτου θὰ κατέπιπτε κατὰ τὸν προσδιορισμὸν μικρὰ ποσότης ἀσβεστίου ὡς ἀνθρακικοῦ. Πρὸς τοῦτο ἀκολουθοῦμεν τὴν ἐξῆς μέθοδον:

Ἐξουδετεροῦμεν 100 ccml ὕδατος διὰ N/10 HCl με δεικτὴν ἠλιανθίνην, προσθέτομεν 2 ἕως 3 σταγόνας τοῦ ὀξέος ἐν περισσειᾷ, θερμαίνωμεν μέχρι βρασμοῦ, ψύχομεν καὶ εἶτα ἐξουδετεροῦμεν δι' ἀμμωνίας. Σκόπιμον εἶναι νὰ προσθέτωμεν 1 ccml NH<sub>3</sub> N/1 ἐν περισσειᾷ διὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ ἀργιλίου εἰς ὕδατα τὰ ὅποια θὰ περιεῖχον μεγάλην ποσότητα αὐτοῦ. Τὸ οὕτω κατεργασθὲν ὕδωρ εἰσάγομεν εἰς τὸ εἰδικὸν δοχεῖον ἀγωγιμότητος, προσθέτομεν 30% ἀλλοκόλης καθαρᾶς 95 βαθμῶν καὶ ὀγκομετροῦμεν δι' ὀξαλικοῦ καλίου N/4, ἀναμείνοντες μεθ' ἐκάστην προσθήκην τοῦ ἀντιδραστηρίου, ὅπως ἢ ἀγωγιμότης εἶναι σταθερά. Τὰς λαμβανόμενας τιμὰς τῆς ἀγωγιμότητος καὶ τὰ κυβικὰ ἑκατοστὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου φέρομεν διὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς καμπύλης ἐπὶ χιλιοστομετρικοῦ χάρτου καὶ ἐπὶ μὲν τοῦ ἄξονος τῶν τετμημένων τὰ ποσὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου, ἐπὶ δὲ τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων τὰς τιμὰς τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος.

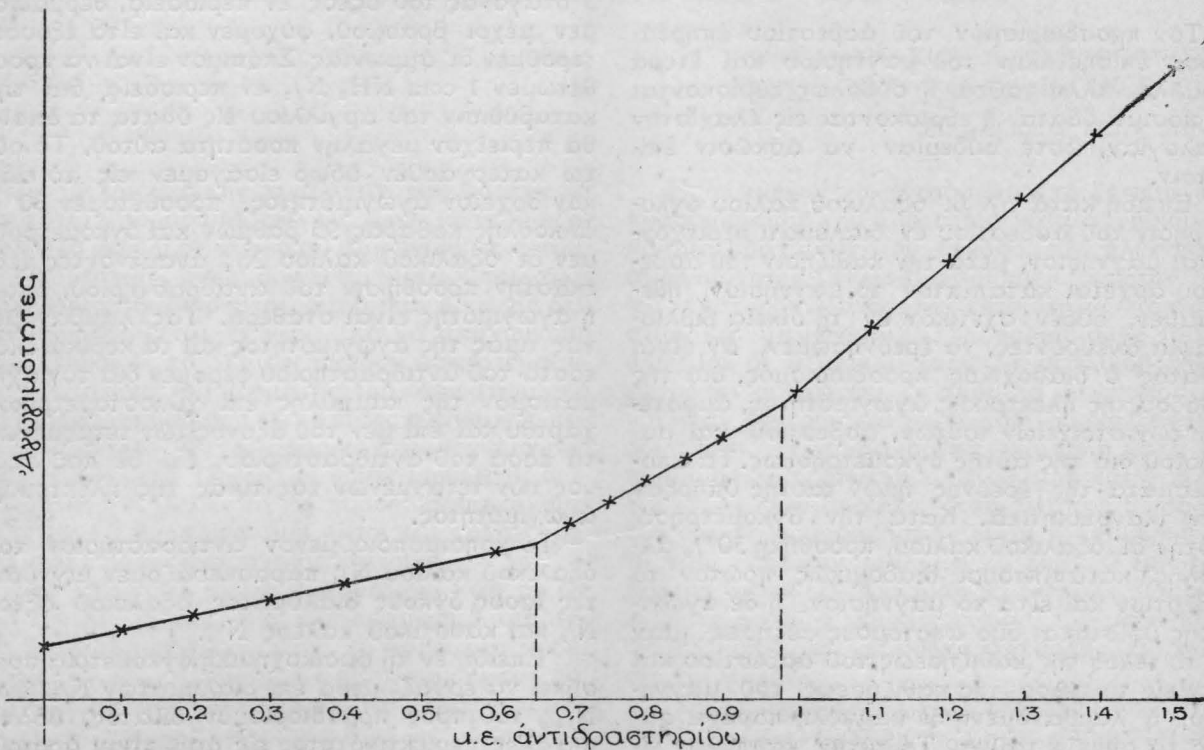
Τὸ χρησιμοποιοῦμενον ἀντιδραστήριον τοῦ ὀξαλικοῦ καλίου N/4 παρασκευάζομεν μιγνύοντες ἴσους ὀγκοὺς διαλύματος ὀξαλικοῦ ὀξέος N/2 καὶ καυστικοῦ κάλιος N/2.

Ἐπειδὴ ἐν τῇ φυσικοχημικῇ ὀγκομετρίᾳ προσήκει νὰ ἐργαζώμεθα ἐπὶ διαλυμάτων N/50 ἕως N/300 τοῦ πρὸς προσδιορισμὸν ἄλατος, ὕδατα μεγάλης περιεκτικότητος εἰς ἀσβέστιον ἀραιοῦμεν ἀναλόγως.

Παράδειγμα : 30 ccm ύδατος ήραιώθησαν δι' άπεσταγμένου ύδατος εις 50 ccm και κατειργάσθησαν ως άνωτέρω. Προσετέθησαν 15 ccm άλκούλης καθαρής 95° και έγένετο όγκομέτρησης δι' όξαλικού καλλίου N/4.

t = 27° ccm όξαλικού καλλίου N/4	'Αντίστ. R=170 Ohms	
	α	$\frac{\alpha}{100-\alpha}$
0,0	33,6	0,5060
0,1	33,7	0,5083
0,2	33,8	0,5106
0,3	33,9	0,5129
0,4	34	0,5152
0,5	34,1	0,5175
0,6	34,2	0,5198
0,7	34,42	0,5250
0,75	34,55	0,5280
0,8	34,68	0,5310
0,85	34,8	0,5341
0,9	34,94	0,5371
1,0	35,27	0,5448
1,1	35,67	0,5547
1,2	36,1	0,5650
1,3	36,5	0,5748
1,4	36,9	0,5848
1,5	37,3	0,5949

'Η λαμβανομένη καμπύλη παρίσταται υπό του σχήματος 2.



Σχ. 2.

Διάρκεια προσδιορισμού 15'

Τέλος αντίδρασεως : Ca 0,63. Mg 0,96 - 0,63 = 0,33.

'Ασβέστιον. Διά 30 ccm ύδατος άπαιτούνται 0,63 ccm όξαλικού καλλίου N/4, δι' έν λίτρον ύδατος άπαιτούνται 21 ccm όξαλικού καλλίου N/4. "Ητοι  $21 \times 0,005 = 0,105$  gr Ca περιέχονται εις έν λίτρον του έξετασθέντος ύδατος.

Μαγνήσιον. Διά 30 ccm ύδατος άπαιτούνται 0,33 ccm και δι' έν λίτρον άπαιτούνται 11 ccm όξαλικού καλλίου N/4. "Ητοι  $11 \times 0,00304 = 0,0334$  gr Mg εις έν λίτρον του έξετασθέντος ύδατος.

Σταθμική ανάλυσις του ως άνωτέρω ύδατος έδωκε περιεκτικότητα εις ασβέστιον 0,102 gr και εις μαγνήσιον 0,035 gr κατά λίτρον ύδατος.

Τό προσδιορισθέν ως άνωτέρω ποσόν ασβεστίου και μαγνησίου άποτελει την καλουμένην όλικήν σκληρότητα του ύδατος. Διά τόν προσδιορισμόν του ασβεστίου και μαγνησίου τής μονίμου σκληρότητος, βράζομεν τό προς έξέτασιν ύδωρ επί ήμίσειαν ώραν, δε τα δεξίνα άνθρακικά άλατα δι' άπωλείας CO<sub>2</sub> καταπίπτουσι, παραμένουσι δε έν διαλύσει τά τυχόν ύπάρχοντα CaSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> και MgCl<sub>2</sub>, άτινα άποτελοϋσι την μόνιμον σκληρότητα. Μετά την καθίζησιν των άνθρακικών, διηθοϋμεν και τό διήθημα κατεργαζόμεθα ως άνωτέρω εκτίθεται, εισάγομεν εις τό δοχείον άγωγιμότητος και όγκομετροϋμεν ως άνωτέρω δι' όξαλικού καλλίου N/4. Τά άποτελέσματα την φοράν αύτην μας δίδουσι τό ασβέστιον και μαγνήσιον τής μονίμου σκληρότητος.



06 - 0,63 =

κταιτούν-  
έν λίτρον  
υ καλίου  
διέχονται  
;.  
κταιτούνται  
α 11 cm  
= 0,0334  
ύδατος.  
υ ύδατος  
0,102 gr  
ύδατος.  
υ άσβε-  
ουμένην  
ον προσ-  
της μο-  
ξέτασιν  
κνθρακι-  
υσι, πα-  
κροντα  
άποτε-  
ην καθί-  
υ διήθη-  
αι, εισά-  
υ όγκο-  
καλίου  
ην μάς  
υς μονί-

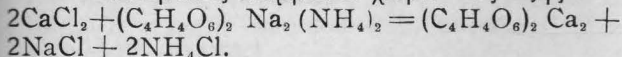
Έχομεν άνωτέρω αναφέρει ότι, όταν ή περιεκτικότητα του μαγνησίου εις τó ύδωρ είναι μεγαλύτερα του 1/3 της περιεκτικότητας του άσβεστίου, τότε ó προσδιορισμός του άσβεστίου ως όξαλικού μάς δίδει άποτελέσματα άνωτερα των πραγματικών. Έν τοιαύτη περιπτώσει προσδιορίζομεν τó άσβέστιον ως ρακεμικόν. Τó ρακεμικόν όξύ είναι άριστον άντιδραστήριον του άσβεστίου. Διά του άντιδραστηρίου τούτου, έν διαλύματι άσβεστίου και μαγνησίου, καταπίπτει μόνον τó άσβέστιον, παραμένει δέ έν διαλύσει τó μαγνήσιον, του όποιου ή διαλυτότης είναι 180 περίπου φοράς μεγαλύτερα της του άσβεστίου, ώστε ούδεις άπολύτως κίνδυνος συγκαθίζσεως του μαγνησίου ύπάρχει.

Τó ρακεμικόν άσβέστιον είναι τó πλέον δυσδιάλυτον άλας των μετ' όργανικών όξέων άλάτων του άσβεστίου. Η χαρακτηριστική αύτη ιδιότης του ρακεμικού άσβεστίου έχρησιμοποιήθη υπό του Μ. Kling πρòς προσδιορισμόν του τρυγικού όξέος (δεξιοστρόφου) εις μέσα φυσικά. Εις δέ τόν Μ. Duboux όφείλεται ή μέθοδος του προσδιορισμού του άσβεστίου ως ρακεμικού διά της ηλεκτρικής άγωγιμότητος.

Διά την όγκομέτρησιν χρησιμοποιείται τó ρακεμικόν άμμωνιονάτριον N/4, όπερ παρασκευάζεται ως έξής :

Διαλύονται ιδιαιτέρως εις άπεσταγμένον ύδωρ 1,15 gr τρυγικού άμμωνίου άριστεροστρόφου και 0,9375 gr τρυγικού όξέος κοινου (δεξιοστρόφου), όπερ έξουδετεροϋται διά καυστικού νάτρου άκριβώς. Τά δύο διαλύματα μίγνυνται και ó όγκος φέρεται εις 100 cm.

Η άντίδρασις λαμβάνει χώραν ως έξής :



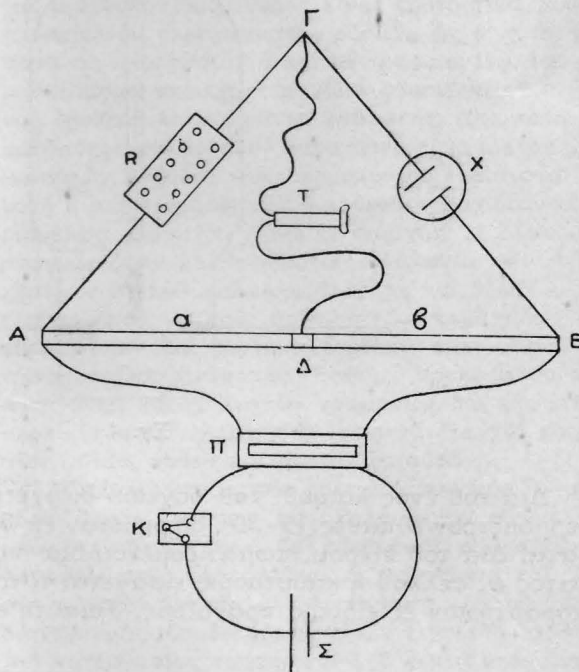
Η άντίδρασις αύτη είναι λίαν βραδεία έξτω και έν διαλύματι N/50 έως N/100. Διά την έπίσπευσιν δέ της άντιδράσεως ταύτης προσθέτομεν 20 - 25 επί τοίς εκατόν άλκοόλην καθαράν 95° και 1 gr περίπου ιζήματος ρακεμικού άσβεστίου.

Η προσθήκη του αύτου με τó καταπίπτον κατά τόν προσδιορισμόν ιζήματος εφαρμόζεται συχνότατα κατά τούς προσδιορισμούς διά της ηλεκτρικής άγωγιμότητος, ίδια δέ όταν πρόκηται περί λίαν άραιών διαλυμάτων N/500 έως N/2000, ότε ή καθίζησις του πρòς προσδιορισμόν άλατος είναι βραδυτάτη. Τά ιζήματα ταύτα τά όποια προστίθενται κατά τας όγκομετρήσεις διά την έπίσπευσιν της καθίζσεως, παρασκευάζονται ιδιαιτέρως και διατηροϋνται έν ύδατι, έπειδή παρατηρήθη ότι ή επίδρασις των είναι μεγαλύτερα έν ύγρῳ ή έν ξηρῳ καταστάσει.

Ο προσδιορισμός του άσβεστίου ως ρακεμικού είναι άκριβής. Γενόμενοι επί ύδάτων τεχνητών, γνωστής συνθέσεως, προσδιορισμοί του άσβεστίου ως ρακεμικού, έδειξαν διαφοράν 2 έως 3 mg κατά λίτρον.

Η ως άνωτέρω μέθοδος προσδιορισμού του άσβεστίου και μαγνησίου εις πόσιμα ύδατα διά της μεθόδου της ηλεκτρικής άγωγιμότητος, παρέχουσα τά άποτελέσματα του προσδιορισμού μετ' άκριβείας και έντός βραχυτάτου χρονικού διαστήματος 15 έως 20 λεπτών της ώρας, δύναται νά άντικαταστήση οίανδήποτε έτέραν μέθον προσδιορισμού.

Η συνδεσμολογία των όργάνων παρίσταται σχηματικώς υπό του σχ. 3.



Σχ. 3.

Σ στήλη ή πυκνωτής 2 - 3 Volt.

K διακόπτης.

Π πηνίον Ruhmkorff πρòς μετατροπήν του συνεχούς ρεύματος εις έναλλασσόμενον.

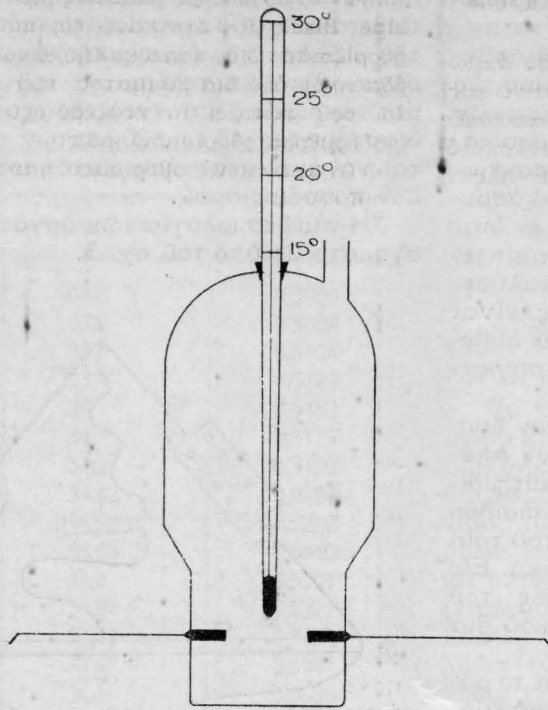
AB σύρμα λευκοχρύσου ένός μέτρου μήκους και διαμέτρου 0,1 έως 0,2 χλστ., τεταμένον ύπεράνω κανόνος, διηρημένον εις χιλιοστά του μέτρου.

Δ δρομεύς κινούμενος επί του κανόνος.

T τηλεφώνον (άκουστικόν τηλεφώνου).

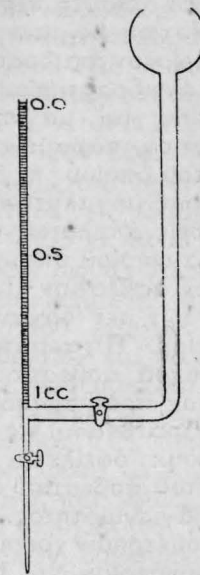
R κιβώτιον άντιστάσεων.

X ειδικόν δοχείον άγωγιμότητος έξ ύαλου χωρητικότητος 100 - 150 cm, φέρον παρά την βάσιν ήλεκτροδία εκ λευκοχρύσου έλαφρώς έπιλευκοχρυσωμένα. Τά ήλεκτροδία δέον νά είναι κάθεται, ώστε νά μη έπικάθηνται έπ' αύτων τά σχηματιζόμενα ιζήματα, και νά εύρίσκωνται όσον τó δυνατόν παρά την βάσιν, ώστε νά καλύπτωνται παρά του πρòς έξέτασιν ύγρου. Κατάλληλος τύπος δοχείου άγωγιμότητος είναι ό εικόνηζόμενος υπό του σχήματος 4.



Σχ. 4.

Διά του ενός λαιμού του δοχείου διέρχεται θερμόμετρον εύπαθές 15-30°, διηρημένον εις δέκατα. Διά του έτέρου, πωματιζομένου διά πάματος έκ φελλού ή καουτσούκ, εισάγεται τό αντιδραστήριον έξ ειδικής προχοΐδος. Τοιαύτη εί-



Σχ. 5.

δική προχοΐς παρίσταται υπό του σχ. 5. Το δοχείον της άγωγιμότητος στηρίζεται επί βάσεως έκ παραφίνης ή έκ σκληρού ξύλου φέροντος δύο λακκίσκους μεθ' ύδραργύρου διά την σύνδεσιν προς τους χαλκίνους άγωγούς.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

### ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Προσδιορισμός της φορμαλδεΐδης. ΙΙ. Νέα μέθοδος μετ' άμμωνίας.** 'Υπό *Arnaldo Foschini* και *Mario Talenti*. *Zeitschr. anal. Chem.* 118, 94-97 (1939).

'Υπό τών συγγραφέων εύρέθη ώς παρέχουσα ίκανοποιητικά άποτελέσματα ή ακόλουθος τροποποίησης του δι' άμμωνίας προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης: 8 ccml του διαλύματος της φορμαλδεΐδης, άκριβώς μετρηθέντα, φέρονται εις φιάλην Erlenmeyer 150 ccml, προστίθενται 35 ccml διαλύματος 2N NH<sub>3</sub>, αναταράσσεται ή φιάλη και μετά μικράν άφεισιν γίνεται άπόστασις, υπό ήλαττωμένην πίεσιν, της περισεΐας της άμμωνίας, τό δέ άποστάζον ύγρόν συλλέγεται έντός 15 ccml N/1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ακολουθως όγκομετρείται ή περίσσεια του όξέος και ύπολογίζεται πόση NH<sub>3</sub> έδεσμεύθη υπό της φορμαλδεΐδης προς σχηματισμόν (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Τά άποτελέσματα της μεθόδου ταύτης συμφωνούν προς τά λαμβανόμενα διά της δι' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μεθόδου. 'Εν σχέσει όμως προς τας τιμάς τας λαμβανόμενας δι' άμέσου όγκομετρήσεως της άμμωνίας

(άνευ άποστάξεως) είναι ηύξημένα χρησιμοποιουμένου ώς δείκτου ροσολικού όξέος.

K. ΜΑΚΡΗΣ

**'Απλή δοκιμασία διά την αναζήτησιν άρσενικού εις τά κράματα του μολύβδου.** 'Υπό *R. G. Robinson*. *Analyst* 65, 159 (1940).

2 gr του κράματος θερμαίνονται εις κωνικήν φιάλην 250 ccml μετά 3 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 15 ccml πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 'Αφού διαλυθή πλήρως τό κράμα, ψύχεται ή φιάλη και προστίθενται μετά προσοχής 75 ccml ύδατος και τό όλον θερμαίνεται μέχρι βρασμού. Προστίθενται 75 ccml πυκνού HCl και δύο σταγόνες διαλύματος HgCl<sub>2</sub> + 3 ccml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ειδικού βάρους 1.114 και τό ύγρόν βράζεται. Όλα τά άλατα του Pb διαλύονται και επί παρουσία 0.1 mg ή μεγαλύτερας ποσότητος As σχηματίζεται καστανόν κολλοειδές ίζημα.

K. ΜΑΚΡΗΣ

**Νέα μέθοδος αναζήτησεως κετόνων.** Υπό J. S. M. Efron. *Chemical Abstracts* 34, 9 (1940).

Διάλυμα  $K_4Fe(CN)_6$  μετά μολυβδαινικού άμμου-  
νίου δίδει καστανήν χροιάν μετά κετονών τινων. Η  
ευαισθησία της αντιδράσεως μετά της άκετυλακετόνης  
είναι περίπου 1,6 γ/σ.σ. και διά την προπυλακετό-  
νην 114 γ/σ.σ. Άλλα κετόνια δίδουν άσταθείς ή  
πολύ έλαφροές χρωματισμούς. Η αντίδρασις συνι-  
στάται διά την αναζήτησιν της άκετυλακετόνης πα-  
ρουσία άλλων κετονών.

Κ. ΜΑΚΡΗΣ

**Εμπειρική μέθοδος προσδιορισμού ψευδαργύρου  
διά ύδραργυρικού θειοκυανιούχου καλίου.** Υπό *Al-  
bert C. Titus* και *Jack S. Olsen*. *Ind. and Eng. Chem.*  
*Anal. Edition* 12, 133 (1940).

Η εμπειρική όγκομετρική αυτή μέθοδος δι' έρ-  
γασίαν σειρᾶς συνίσταται εις την καταβύθισιν του  
ψευδαργύρου ως άλατος του θειοκυανιούχου ύδραρ-  
γύρου, διάλυσιν του πλυθέντος ίζήματος εις γνωστού  
τίτλου διάλυμα ίωδιούχου καλίου και όγκομέτρην  
της περισεείας του τελευταίου διά διαλύματος νι-  
τρικού ύδραργύρου γνωστού τίτλου. Η σχέσις με-  
ταξύ του χρησιμοποιηθέντος ίωδιούχου και της πρα-  
γματικής ποσότητος του περιεχομένου ψευδαργύρου  
παρίσταται διά μιᾶς έξισώσεως ευθείας γραμμής.  
Πολλοί άκαθαροί, αίτινες πιθανόν να εύρίσκονται  
εις τό άρχικόν δείγμα αποβάλλονται εις τό διήθημα  
κατά την καταβύθισιν του ψευδαργύρου, ώστε να μη  
είναι δυνατόν να επιδράσου.

Θ. Σ.

**Διαχωρισμός του καδμίου από τον ψευδάργυρον  
διά κοκκώδους άργιλίου.** Υπό *F. E. Townsend* και  
*George N. Cade Jr.* *Ind. and Eng. Chemistry, Anal.*  
*Edition* 12, 163 (1940).

Η χρήση κοκκώδους άργιλίου ως αντιδραστη-  
ρίου προς ποσοτικόν άποχωρισμόν καδμίου από τον  
ψευδάργυρον έλαττώνει τον αριθμόν των διά ύδρο-  
θείου άποχωρισμών κατά τον προσδιορισμόν του  
καδμίου και συντελεί εις μεγάλην οικονομίαν χρό-  
νου, παρ' όλον ότι δεν δύναται να αντικαταστήση  
τελείως την δι' ύδροθείου μέθοδον εις όλας τας πε-  
ριπτώσεις. Η μέθοδος δύναται να εφαρμοσθῆ εις ευ-  
ρεϊαν κλίμακα επί μεταλλουργικών αναλύσεων και  
είναι εύκολος.

Θ. Σ.

**Νεώτερα συμπεράσματα της αναλύσεως διά φθο-  
ρισμού.** Υπό *Max Haitinger*. *Ang. Chemie* 53, 181-183  
(1940).

Ο συγγραφεύς αναφέρει τά κυριώτερα συμπερά-  
σματα τά έπιτελεσθέντα μετά την δημοσίευσιν των  
δύο μονογραφιών αυτού (1937 και 1938).

Διά συντήξεως μετά ρεσορκίνης, ότε λαμβάνον-  
ται προϊόντα αντιδράσεως πρασίνου φθορισμού, προσ-  
διορίζονται και άνιχνεύονται τά 1,2 δικαρβονικά ό-  
ξέα. Αναλόγως προσδιορίζονται τό γαλακτικόν όξύ  
διά του ο-οξυ-διφαινυλίου, αί δξυαλδεϋδαι και κετό-  
ναι μετά ναφθορεσορκίνης κλ., καθώς και σειρά

άλλων ένώσεων, ως τό άργίλλιον μετά Pontachrom  
blue Black R», ότε λαμβάνονται άλατα άργιλίου  
φθορίζοντα διά πορτοκαλερύθρου χροιάς, τό μολυ-  
βδαινικόν όξύ διά βάμματος κοχενίλλης (φθορισμός  
έρυθρου φωτιᾶς), τό βορικόν όξύ μετά άλιζαρίνης  
(ροδέρυθος φθορισμός) κτλ.

Τά φαινόμενα φθορισμού παράτηρούνται μακρο-  
σκοπικώς και μικροσκοπικώς. Εις την πρώτην περί-  
πτωσιν χρησιμοποιούνται αί συνήθεις αναλυτικά λυ-  
χνία άτμών ύδραργύρου χαμηλής πιέσεως, εις δε τας  
μικροσκοπικά παρατηρήσεις είδικά λυχνία. Η διά  
του μικροσκοπίου μέθοδος είναι προτιμητέα, κυρίως  
προκειμένου περι μίγματος ούσιών, ως π. χ. τά διά-  
φορα τεχνικά προϊόντα και τά τρόφιμα. Π.χ. εάν πα-  
ρασκεύασμα περιέχη τεμαχίδια φθορίζοντα διά κυ-  
ανού, έρυθρού και πρασίνου χρώματος, τότε κατά την  
μακροσκοπικήν μέθοδον παρατηρείται τό μικτόν χρώ-  
μα αυτών, ένῶ διά του μικροσκοπίου καθίσταται δυ-  
νατή ή παρατήρησις των διαφόρων τεμαχιδίων κεχω-  
ρισμένως. Ούτω π. χ. εις έν τεμάχιον έξ έλαστικού  
άναγνωρίζεται και ή ποσοτική αναλογία των περι-  
εχομένων θεικού καδμίου, άλδόλης και όξειδίου του  
ψευδαργύρου έκ του αριθμού των τεμαχιδίων των  
φθορίζοντων διά πορτοκαλερύθρου, κυανού και κι-  
τρινοπρασίνου χρώματος. Επίσης, προκειμένου περι  
άνοργάνων και όργανικών χρωμάτων, διά της μικρο-  
σκοπικής παρατηρήσεως δύναται να έλεγχθῆ τό ένι-  
αίον αυτών, καθώς και αί νοθείαι αυτών.

Διά κατεργασίας των προς έξέτασιν ούσιών μετά  
φθορίζουσών ένώσεων, των καλουμένων φθοριοχρώ-  
μων, ότε αῖται μόνον ύφ' ώρισμένων τεμαχιδίων ά-  
πορροφούνται, κατορθούται ή άνίχνευσις και έτέ-  
ρων ούσιών. Διά της μεθόδου ταύτης κατορθούται ό  
διαχωρισμός των διαφόρων ειδών τεχνητής μεταξης.  
Διά κατεργασίας ταύτης επί 1-2 λεπτά μετά διαλύ-  
ματος χρώματος 1:1000 (φλαβοφωσφίνη GGO, άουρα-  
μίνη, ροδαμίνη G extra κλ.), ή μεταξα έκ βισκόξης  
φθορίζει διά κυανοϊώδους χροιάς, ή όξική μεταξα  
διά κυανῆς, ή του χαλκού δι' έρυθρᾶς και ή του  
Chardonnnet διά σαρκόχρου χροιάς.

Επίσης και έν τη βυρσοδεψία, τη ίστολογία ξσχεν  
ή ξρευνα αυτή του φθορισμού σημαντικά αποτελέ-  
σματα. Η άνίχνευσις κρέατος ίχθύων εις τους άλλάν-  
τας έκτελείται διά κατεργασίας καταλλήλων τομών  
διά μίγματος καστανού και μελανού διαμίνης. Ο μύς  
των ψυχροαίμων φθορίζει διά καστανού, ένῶ των θερ-  
μοαίμων διά πρασίνου χρώματος, ούτως ώστε τοιαυ-  
ται νοθείαι εύκόλως άναγνωρίζονται ύπό τό μικρο-  
σκόπιον.

Και εις την μελέτην των άκαθαρσιών επί του  
δέρματος και της επιδράσεως της πλύσεως επ' αυ-  
τών, εις την βακτηριολογίαν, όρυκτολογίαν κλ. ξσχεν  
ή μέθοδος της αναλύσεως διά φθορισμού σημαντικά  
άποτελέσματα.

ΜΙΧ. ΔΕΦΝΕΡ

## ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Διπλουν λουτρών εμφανίσεως.** Υπό *C. H. Shipman*.  
*Photography* 7, 83, 15 (1939).

Ο συγγραφεύς ύποδεικνύει την χρησιμοποίησιν

Τό δο-  
βάσεως  
έροντος  
ήν σύν-

τοιουμέ-

ΑΚΡΗΣ

εβινιου  
Robinson.ήν φιά-  
πυκνού  
χεται ή  
ύδατος  
ιστίθεν-  
αλύμα-  
και τό  
ύονται  
ότητος

ΑΡΗΣ

συστήματος διπλού λουτρού δια την εμφάνισιν τῶν φωτογραφημάτων, τὸ ὁποῖον συντελεῖ εἰς τὴν ἀπόδοσιν ὄλων τῶν λεπτομερειῶν εἰς τὰς φωτοσκιάσεις καὶ πρὸς τούτοις συμβάλλει εἰς τὴν διατήρησιν ἐξαιρετικῆς καθαρότητος τῶν εἰκόνων. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῖ τὸ Α ἐμφανιστικὸν διάλυμα καὶ ἀκολουθῶς διαλύματα ἐπιταχυντικά, ὡς τὸ Β ἢ C. Α: Μετόλης 6,93 gr, θειώδους νατρίου 36,5 gr, ὑδροκινόνης 6,93 gr, βρωμιούχου καλίου 0,29 gr, χλωριούχου νατρίου 0,022 gr. Β: Ἀνθρακικοῦ νατρίου 109,5 gr, ὕδατος 900 ccm. C: Βόρακος 58,4 gr, ὕδατος 900 ccm.

Κ. ΜΑΚΡΗΣ

**Προσδιορισμὸς τῆς προστατευτικῆς ἰκνότητος κατὰ τῆς σκωρίας τῶν βερνικίων καὶ βαφῶν.** Ὑπὸ *B. V. Bak* καὶ *I. M. Gherchanok*. *J. Prikl Khim* 12 7. 1073-1079 (1939).— *Chimie et Industrie* 43, 6.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν αὐτὸν χρησιμοποιεῖται τὸ ἀκόλουθον ταχείας ὀξειδώσεως σύστημα: διάλυμα 0,05 N  $K_2S_2O_8$  καὶ διάλυμα 0,15 N  $NH_4CNS$

Ἐπὶ τῆς ἐπαλειφθείσης διὰ χρώματος μεταλλικῆς ἐπιφανείας ἀφιενται νὰ ἐπιδράσουν ἐπὶ 24 ὥρων τὰ ὡς ἄνω διαλύματα. Μετὰ ταῦτα, προσδιορίζεται τὸ ποσὸν τῶν ἰόντων τοῦ διαβρωθέντος μετάλλου, τῶν διελθόντων διὰ τοῦ ὑμένοιο τοῦ χρώματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σιδήρου ὁ προσδιορισμὸς ἐκτελεῖται χρωματομετρικῶς.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

## ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Προσδιορισμὸς ἀμύλου εἰς φυτά.** Ὑπὸ *W. Z. Hasid*, *R. M. Mc Cready* καὶ *R. S. Rosenfels*. *Ind. and Engin. Chem., Anal. Edition* 12, 142 (1940).

Τὸ φυτικὸν δεῖγμα μετὰ τριβὴν ὥστε νὰ διέρχεται διὰ κοσκίνου 50-60 Mesh, κατεργάζεται με ἀραιὸν οἰνοπνευματικὸν διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, πρὸς μετατροπὴν τοῦ ἀμύλου εἰς μορφήν διαλυτὴν καὶ κατόπιν τὸ ἄμυλον ἐκχυλίζεται τελείως με θερμὸν ὕδωρ. Τὸ ἐκχύλισμα τὸ περιέχον τὸ ἄμυλον ρυθμίζεται με ὀξικὸν ρυθμιστικὸν διάλυμα pH 5,6, ὑδρολύεται με ἀμυλάσιν σιέλου, προσδιορίζεται ὡς μαλτόζη δι' ὀξειδώσεως με σιδηρι-κυανιοῦχον καὶ ὀγκομετρεῖται με θεικὸν δημήτριον. Ἡ μέθοδος δὲν ἀπαιτεῖ λειοτρίβησιν τοῦ φυτοῦ εἰς λεπτὴν κόβιν. Εἶναι κατάλληλος, ταχεῖα, ἐφαρμόσιμος εἰς μικρὰ δείγματα καὶ δίδει ἀποτελέσματα συμφωνοῦντα μέχρι 5%.

Θ. Ξ.

**Ἡ περιεκτικότης τῶν τοματῶν εἰς καροτένιον κατὰ τὰ διάφορα στάδια τῆς ὀριμάνσεώς των** Ὑπὸ *V. A. Kirsanova*. *Voprossy Pitania* 7, 4-5, 45-46 (1938).— *Chimie et Industrie* 43, 4.

Ἡ περιεκτικότης εἰς καροτένιον τῶν τοματῶν αὐξάνει κατ' ἀρχάς, λαμβάνει μεγίστην τιμὴν, καὶ εἶτα ἀρχίζει νὰ ἐλαττωταί.

Ὅμως, ἐὰν πρόκειται αὐτὰ νὰ μετακομισθοῦν μακρὰν τοῦ τόπου τῆς παραγωγῆς των, εἶναι προτιμώ-

τερον νὰ ἀποσταλοῦν ὄχι ὄριμοι (πράσινοι), οὕτως ὥστε κατὰ τὴν ἀφίξιν των, νὰ ἔχουν ὀριμάσει, ὅποτε θὰ ἔχουν τὴν μεγαλύτεραν περιεκτικότητα εἰς καροτένιον, διότι κατὰ τὴν ὑπερωρίμανσιν ἀρχίζει νὰ μειοῦται ἡ περιεκτικότης εἰς βιταμίνην.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

## ΠΟΛΕΜΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Ἐν λίαν διαδεδομένον σφάλμα. ὅσον ἀφ' ἑαυτῶν τὸν χημικὸν πόλεμον.** Ὑπὸ *P. Erculisse*. *J. Pharm. Belgique* 21, 51, 1021-1024 (1939).

Τὰ πολεμικὰ ἀέρια, τὰ ὁποῖα εἶναι βαρῆα ἀέρια, δὲν δύνανται ἐν τούτοις νὰ παραβληθοῦν πρὸς τὰ βαρῆα ὑγρά ἢ βαρύτερα δὲν ἐνεργεῖ ἐπ' αὐτῶν, καθ' ὃν τρόπον ὑποτίθεται, ὅταν λέγεται, ὅτι τὰ βαρῆα ἀέρια κατέρχονται. Τοῦτο δὲ διὰ πολλοὺς λόγους: τὰ ἀέρια ἀναμιγνύονται εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας, εἶναι ἐλαστικά, καταλαμβάνουν πάντοτε ὅλον τὸν χῶρον, ὁ ὁποῖος τοῖς προσφέρεται, ἀκόμη καὶ ἐὰν αὐτὸς ὁ χῶρος κατέχεται ἤδη ὑπὸ ἄλλου ἀερίου. Ὅμως, ἡ πυκνότης (ἐν σχέσει πρὸς τὸν ἀέρα) ἀέρος κεκορεσμένου διὰ χλωροπικρίνης εἶναι 1,1, ἀέρος κεκορεσμένου διὰ φωσγενίου 1,13 καὶ ἀέρος κεκορεσμένου δι' ὑπερίτου 1,01.

Ἐξ ὑπολογισμῶν συνάγεται, ὅτι δύναται τις, χωρὶς νὰ διαπράττει μέγα σφάλμα, νὰ προφυλαχθῆ ἐντὸς τῶν ὑπογείων, δεδομένου ὅτι ὁ κίνδυνος ἐκ τῶν ἐκρηκτικῶν βομβῶν εἶναι πολὺ πλέον ὑπολογισμῶς ἢ ὁ ἐκ τῶν βαρέων χημικῶν ἀερίων.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Ἀνίχνευσις λεβισίτου.** Ὑπὸ *C. Froger*. *C. R. Acad. Sc* 209, 6, 351 (1939).

Ἐὰν προστεθοῦν μερικαὶ σταγόνες διαλύματος 1% τετροξειδίου τοῦ ὀσμίου εἰς τὸν σωλῆνα τοῦ Draeger, ὁ ὁποῖος περιέχει «gel» πυριτικοῦ ὀξέος καὶ εἰς τὸν ὁποῖον ἔχει ἀπορροφηθῆ λεβισίτης, σχηματίζεται μέλας δακτύλιος ἐκ  $OsO_2$ . Ἡ ἀντίδρασις εἶναι θετικὴ μετὰ διέλευσιν ἐκ τοῦ σωλῆνος 4 λίτρων ἀέρος, ὁ ὁποῖος περιέχει 0,025 gr κατὰ 1 m<sup>3</sup>.

Ἡ ἀλκοόλη, ὁ αἰθέρ, ἡ ἀκετόνη, τὸ  $SO_2$  μέχρι 0,004 gr κατὰ 1 m<sup>3</sup>, καὶ αἱ γνωσταὶ τοξικαὶ οὐσίαι δὲν ἐπιδρῶν ὑπ' αὐτοὺς τοὺς ὄρους.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

## ΔΙΟΡΘΩΣΙΣ ΤΥΠΟΓΡΑΦΙΚῶΝ ΛΑΘῶΝ

Εἰς τὸ τεῦχος τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, τόμ. 5, ἀρ. 5, 1940 καὶ εἰς τὴν σελ. 77 περὶ «συνθέσεως τοῦ ἐλαίου τῶν σπόρων τοῦ ὑδροπέποντος» λόγῳ τυπογραφικοῦ λάθους ἀνεγράφη περιεκτικότης 68,38% εἰς «μηλαϊκόν» ἀντὶ «λινελαϊκόν».

Εἰς τὸ αὐτὸ τεῦχος σελ. 78, περὶ «παρασκευῆς ὕδατος ἀπεσταγμένου δι' ἐναλλαγῆς τῶν ἰόντων» καὶ εἰς τὸν στίχον 11, ἀντὶ τοῦ «δι' ἰόντων τοῦ ἐν αὐτῷ περιεχομένου ὑδρογόνου», νὰ γραφῆ «δι' ἰόντων τοῦ ἐν αὐτῷ περιεχομένου ὑδρογόνου».