

certain chemical compositions as for instance phtaline, ferrocyanide of potassium etc. while free chlorine even in slight traces present acts as oxidizing agent of aforesaid compositions we have formulated a reaction of detection of free chlorine as follows:

Addition of a solution of ferrocyanide of potassium in an hypochlorite solution, containing free chlorine, will result in oxidation of the ferrocyanide into ferricyanide of potassium. If then in such a solution we add an alkaline solution of phtaline, the liquor will become pink in color, due to the oxidation of the phtaline into phenolphthaleine by the ferrocyanide, a strong oxidizing agent.

This reaction is successfully applied by us for the detection of the free chlorine in City-waters, purified by the chlorine-ammonia method. Thus it is possible using this reaction to distinguish between the free chlorine and the chlorine of chloramines.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.— Νέα μέθοδος παρασκευής κολλοειδούς χρυσοῦ καὶ ἀνιχνεύσεως αὐτοῦ εἰς ἐξόχως ἐλάχιστα ποσά*, ὑπὸ Δημητρίου Κ. Δάλμα καὶ Ἐλευθερίου Κ. Στάθη. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Ζέγγελη.

Κατὰ τὴν ζέσιν τῆς φαινολοφθαλεΐνης μετὰ κόνεως ψευδαργύρου καὶ διαλύματος καυστικοῦ νάτρου λαμβάνεται ἡ φαινολοφθαλίνη¹, ἔνωσις τοῦ τύπου $(C_6H_4OH)_2CHC_6H_4CO_2H$.

Τὴν ἔνωσιν ταύτην ἐχρησιμοποίησαμεν ὡς ἀναγωγικὸν μέσον πρὸς παρασκευὴν κολλοειδῶν μετάλλων.

Ἐὰν εἰς ἀραιὸν διάλυμα χρυσοῦ προσθέσωμεν ἀλκοολικὸν διάλυμα φαινολοφθαλίνης καὶ θερμάνωμεν, ἐμφανίζεται κατ' ἀρχὰς χροιά ροδίνη, ἥτις ὀλίγον κατ' ὀλίγον καθίσταται ἰώδης. Τὸ ὑγρὸν εἰς τὸ ἀνακλώμενον φῶς εἶναι θολόν, εἰς τὸ διερχόμενον δὲ διαυγές.

Ἐκ τῶν διαφόρων πειραμάτων, τὰ ὁποῖα ἐξετελέσαμεν μὲ διαφόρου περιεκτικότητος διαλύματα χρυσοῦ καὶ ἀντιδραστηρίου, κατελήξαμεν εἰς τὸν ἀκόλουθον τρόπον παρασκευῆς κολλοειδοῦς χρυσοῦ.

Διαλύομεν 0,43 γρμ. τριχλωριούχου χρυσοῦ ($AuCl_3$) εἰς 100 κυβ. ἐκ. τρις ἀπεσταγμένου ὕδατος. Τὸ χρησιμοποίηθὲν ὕδωρ ἀπεστάχθη πρῶτον μὲ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον καὶ θεικὸν ὀξύ, εἶτα δὲ μὲ ὑδροξείδιον βαρίου.

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω διαλύματος λαμβάνομεν 1 κυβ. ἐκ. (περιεκτικότητος εἰς χρυσὸν

* DÉMÈTRE C. DALMAS ET ÉLÉUTHÉRICUS C. STATHIS. — Uue nouvelle méthode pour préparer de l'or colloïdale et pour en déceler de très faibles quantités.

¹ BEILSTEIN, Organische Chemie, ἐκδ. 4η, 10, σ. 455. Baeyer, Ann. (202), 80 Πρβλ. σχετικῶς πρὸς τὸ χρησιμοποιοῦμενον ἀντιδραστήριον Δ. ΔΑΛΜΑ. Ἐναλ. Χημεία, 1933, σ. 342, 375 καὶ 376.

0,0028 γρ.), άραιούμεν διά 25 κυβ.έκ. ύδατος, προσθέτομεν 1 κυβ.έκ. διαλύματος φαινολοφθαλίνης εις άλκοόλην 0,5% και θερμαίνομεν εις τούς 35-40°. Κατ' άρχάς έμφανίζεται ροδίνη χροιά, όλίγον δέ κατ' όλίγον καθίσταται τό διάλυμα ιώδες.

Τό ως άνωτέρω λαμβανόμενον κολλοειδές είναι όλίγον θολόν εις τό ανακλώμενον φώς, διαυγές δέ εις τό διερχόμενον. Δέν διέρχεται διά περγαμηνού χάρτου και δεικνύει εις τό υπερμεγεθυντικόν μικροσκόπιον κίνησιν Brown. Δι' επιδράσεως ήλεκτρολυτών (ύδροχλωρικού όξέος, νιτρικού άμμωνίου κλπ.) άποχρωματίζεται τό διάλυμα και έπέρχεται θρόμβωσις τοϋ κολλοειδοϋς.

Κατά τόν άνωτέρω τρόπον παρεσκευάσαμεν διαλύματα κολλοειδοϋς χρυσοϋ, άτινα επί τρίμηνον ουδεμίαν αλλοίωσιν έμφανίζουν.

Τήν αντίδρασιν ταύτην τοϋ χρυσοϋ μετά τής φαινολοφθαλίνης έφηηρόσαμεν πρός άνίχνευσιν μικρών ποσοτήτων χρυσοϋ, είχομεν δέ άριστα άποτελέσματα.

Ός αντίδραστήριον χρυσοϋ μετεχειρίσθημεν διάλυμα φαινολοφθαλίνης εις άλκοόλην τής αύτής πυκνότητος ως άνωτέρω ήτοι 0,5%, πρός έλεγchon δέ αύτοϋ τά ακόλουθα διαλύματα τριχλωριούχου χρυσοϋ.

Διάλυμα (Α) 0,43 γρ. τριχλωριούχου χρυσοϋ εις 100 κυβ.έκ. ύδατος.

Διάλυμα (Β) 23 κυβ.έκ. (Α) διαλύματος (0,0989 γρμ. AuCl₃) συμπληροϋνται μεθ' ύδατος εις 100 κυβ.έκ.

Διάλυμα (Γ) 10 κυβ.έκ. (Β) διαλύματος (0,00989 γρμ. AuCl₃) συμπληροϋνται μεθ' ύδατος εις 100 κυβ.έκ.

Διάλυμα (Δ) 10 κυβ.έκ. (Γ) διαλύματος (0,000989 γρμ. AuCl₃) συμπληροϋνται μεθ' ύδατος εις 100 κυβ.έκ.

Πρός έκτέλεσιν τής αντίδράσεως προβαίνομεν ως εξής:

Έντός δοκιμαστικού σωλήνος θέτομεν 1 κυβ.έκ. (Α) διαλύματος 30 κυβ.έκ. ύδατος και 1 κυβ.έκ. αντιδραστήριου. Μετά θέρμανσιν καθίσταται τό διάλυμα ιώδες.

Παραθέτομεν κατωτέρω πίνακα, έν ό καταδεικνύεται ή ευαισθησία τής αντίδράσεως.

Κυβ. εκατοστά διαλύματος χρυσοϋ	Κυβ. έκ. ύδατος	Κυβ. έκ. αντιδρα- στήριου	Χροιά	Ποσότης χρυσοϋ
1 κυβ. έκ. Α διαλύμ.	25	1	ιώδης	0,0028
1 » » Β »	10	1	κυανή	0,00064
10 » » Γ »	—	1	κυανή	0,00064
1 » » Γ »	—	1	πορφυροϊώδης	0,000064
0,5 » » Γ »	—	1	πορφυροϊώδης	0,000032
3 » » Δ »	—	1	ροδίνη	0,000019
2 » » Δ »	—	1	άσθενως ροδίνη	0,000013

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω πίνακος βλέπομεν ὅτι ἀπαιτεῖται ἀραίωσις δι' ὕδατος τῶν διαλυμάτων τῶν περιεχόντων εἰς 1 κυβ. ἐκ. ποσότητα χρυσοῦ ἀνωτέραν τοῦ 0,0006 γρ., καθ' ὅσον, ὅταν ἡ περιεκτικότης εἰς χρυσὸν εἶναι ἀνωτέρα, ἀποβάλλεται μεταλλικὸς χρυσός.

Παραλλήλως πρὸς τὰ ἀνωτέρω ἐξετελέσαμεν συγκριτικὰ πειράματα ἀνιχνύσεως χρυσοῦ διὰ διχλωριούχου κασσιτέρου καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι, ἀντιδράσεων θεωρουμένων ὡς λίαν εὐαισθητῶν.

Ἐπὶ ποσότητος χρυσοῦ 0,000032 διὰ διχλωριούχου κασσιτέρου μετὰ πάροδον 5' ἐμφανίζεται ἀσθενὴς κιτρίνη χροιά. Διὰ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου μετὰ 20' ἐμφανίζεται ἀσθενὴς ροδίνη χροιά, ἐνῶ μὲ 1 κυβ. ἐκ. διαλύματος φαινολοφθαλίνης μετὰ θέρμανσιν ἐμφανίζεται ἀμέσως ἰώδης χροιά. Ἐπὶ μικροτέρων ποσοτήτων αἱ ἀντιδράσεις διὰ διχλωριούχου κασσιτέρου καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου εἶναι ἀσαφεῖς¹.

Περαιτέρω προέβημεν εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ χρυσοῦ παρουσίᾳ μετάλλων τῆς δευτέρας ομάδος ἐφαρμόσαντες τὴν μέθοδον διαχωρισμοῦ τοῦ Julius Petersen².

Εἰς 50 κυβ. ἐκ. διαλύματος ἀσθενῶς ὀξίνου, περιέχοντος ὑδράργυρον, χαλκόν, κάδμιον, βισμούθιον, ἀρσενικόν καὶ χρυσὸν προσθέτομεν κόνιν ψευδαργύρου καὶ θερμαίνομεν ἐλαφρῶς ἐπὶ 15'. Τὸ παραχθὲν ἴζημα περιλαμβάνον ὅλα τὰ ἀνωτέρω μέταλλα πλὴν μεγάλης ποσότητος ἀρσενικοῦ, τὸ ὅποιον ἀφίπταται ὡς ἀρσενικοῦχον ὑδρογόνον, πλύνομεν διὰ θερμοῦ ὕδατος καὶ παραλαμβάνομεν μὲ ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ (60 κυβ. ἐκ. 1:3), ὅτε διαλύονται τὸ κάδμιον καὶ ὁ ψευδάργυρος, ἐνῶ τὰ λοιπὰ στοιχεῖα δὲν προσβάλλονται. Τὰ ἀδιάλυτα εἰς ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ πλύνομεν μέχρι ἀπομακρύνσεως τελείας τοῦ χλωρίου καὶ θερμαίνομεν μετὰ 60 κυβ. ἐκ. νιτρικοῦ ὀξέος 1:3 πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὑδραργύρου, χαλκοῦ καὶ βισμούθιου. Ἐκπλύνομεν καλῶς τὸ ἀπομένον ἴζημα, αἰοῦμεν μετὰ τοῦ ἠθμοῦ ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πορσελάνης, παραλαμβάνομεν μὲ 20 κυβ. ἐκ. βασιλικοῦ ὕδατος καὶ ἐξατμίζομεν μέχρι ξηροῦ ἐπὶ ἀτμολούτρου. Τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα παραλαμβάνομεν μὲ 10 κυβ. ἐκ. ὕδατος καὶ διηθοῦμεν. Λαμβά-

¹ Ὁ Haber πρὸς ἐλεγχον τῶν πρὸ τιμῶν ἐτῶν δημοσιευθεισῶν ἀνακωνιώσεων περὶ ἐπιτευχθείσης τεχνητῆς μεταστοιχειώσεως τοῦ ὑδραργύρου εἰς χρυσὸν μετεχειρίσθη ἰδίαν μέθοδον ἐλέγχου, κατεργασθεὶς τὸν ὑδράργυρον ἐντὸς νεοτεύκτου ὅλως ἐργαστηρίου, ἐν ᾧ ἀπεκλείετο ἡ παρουσία ἐκ προηγουμένων ἐργασιῶν ἰχνῶν χρυσοῦ, μετὰ μεγάλης ποσότητος μολύβδου παρασκευασθέντος μεθ' ὅλως ἐξαιρετικῶν μέτρων ἐλευθέρου παντὸς ἴχνους χρυσοῦ. Ὁ μολύβδος κατόπιν δι' ὀξειδωτικῆς φρύξεως ἀφίπτατο καὶ τὸ τυχὸν ἀπομένον κοκκίον χρυσοῦ διελύετο εἰς βόρακα καὶ ἀνευρίσκετο διὰ μικροσκοπίου. Οὕτω ἀπέδειξε τὴν πλάνην τῶν ὑποστηριζόντων ὡς ἐπιτευχθεῖσαν τὴν μεταστοιχείωσιν τοῦ χρυσοῦ, καταδείξας ὅτι οὗτος ἀνευρέθη εἰς ἴχνη μὴ δυνάμενα νὰ προσδιορισθῶσι διὰ χημικῶν μέσων εἰς τὸν χημικῶς καθαρὸν χρησιμοποιούμενον ὑδράργυρον. Ὁ τοιοῦτος ὁμοῦς τρόπος ἀνιχνύσεως οὐδόλως δύνάται: νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὰς συνήθεις περιστάσεις.

² *Z. Analyt. Chem.*, 45, z. 342.

νομεν ἐκ τοῦ προκύψαντος διηθηήματος 1 κυβ. ἐκ., προσθέτομεν 1 κυβ. ἐκ. ἀντιδραστηρίου καὶ θερμαίνομεν, ὅποτε ἀμέσως ἐμφανίζεται ἔντονος κυανῆ χροῶσις.

Τὸ χρησιμοποιοῦν διάλυμα περιεῖχε 0,0124% γρ. χρυσοῦ καὶ 0,5% ἐξ ἐκάστου τῶν ἄλλων στοιχείων.

Παρασκευάζομεν νέον διάλυμα περιέχον ὑδράργυρον, χαλκόν, κάδμιον, βισμούθιον, ἀρσενικόν, ἀντιμόνιον, κασσίτερον, χρυσόν καὶ λευκόχρυσον.

Τὸ παρασκευασθὲν διάλυμα περιεῖχεν 0,0124% γρ. χρυσοῦ, 0,04% γρ. λευκοχρυσού καὶ 0,5% γρ. ἐξ ἐκάστου τῶν ἄλλων στοιχείων.

Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνομεν 10 κυβ. ἐκ. καὶ ἀπομακρύνομεν ὡς ἀνωτέρω τὸ κάδμιον, τὸν ψευδάργυρον, τὸν κασσίτερον, τὸν ὑδράργυρον, τὸ βισμούθιον καὶ τὸν χαλκόν. Τὸ ἀδιάλυτον εἰς νιτρικὸν ὀξύ Ἴζημα, τὸ περιλαμβάνον τὸν χρυσόν, τὸν λευκόχρυσον καὶ τὸ ἀντιμόνιον, καίομεν μετὰ τοῦ ἡθμοῦ ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πορσελάνης καὶ μετὰ τὴν ἀποτέφρωσιν μιγνύομεν μετὰ δύο μερῶν νιτρικοῦ ἀμμωνίου καὶ 5 μερῶν χλωριούχου ἀμμωνίου. Θερμαίνομεν τὸ μίγμα εἰς λύχνον, μετὰ δὲ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἀντιμόνιου καὶ τῶν ἀμμωνιακῶν ἀλάτων παραλαμβάνομεν μετὰ βασιλικοῦ ὕδατος καὶ ἐξατμίζομεν ἐπὶ ἀτμολούτρου. Τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα παραλαμβάνομεν μετὰ 10 κυβ. ἐκ. ὕδατος καὶ διηθοῦμεν. 2 κυβ. ἐκ. τοῦ διηθηήματος θερμαίνονται ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος μεθ' ἑνὸς κυβ. ἐκ. ἀντιδραστηρίου καὶ ἀμέσως ἐμφανίζεται κυανῆ χροῶσις.

Ἡ μέθοδος ὡς ἀνεπτύχθη ἀνωτέρω εἶναι πρόδηλον ὅτι δύναται νὰ χρησιμεύσῃ εἰς τὸν κατὰ προσέγγισιν διὰ τῆς χρωματομετρικῆς μεθόδου προσδιορισμὸν τῆς περιεκτικότητος εἰς χρυσόν ἀραιωτάτων διαλυμάτων αὐτοῦ.

Περαιτέρω σημειοῦμεν ὅτι ἡ ἱκανότης τῆς φαινολοφθαλίνης νὰ ὀξειδοῦται εὐκόλως πρὸς φαινολοφθαλεῖνην καθίσταται χρήσιμος διὰ τὴν ἀνίχνευσιν ὀξειδωτικῶν σωμάτων ὡς χλωρίου κλπ., ἡ μελέτη τῶν ὁποίων θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἐν τῷ μέλλοντι.

RÉSUMÉ

On obtient de l'or colloïdal de la manière suivante: 1 cm.c. d'une solution aqueuse renfermant 0,43 gr. de chlorure d'or (AuCl_3) par 100 cm.c. est étendu par 25 cm.c. d'eau; ensuite on y ajoute 1 cm.c. d'une solution alcoolique de phénolphthalin $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 0,5% et on chauffe à 35-40°.

Les débuts de la réaction se caractérisent par l'apparition d'une magnifique coloration rose qui croît constamment en intensité et devient finalement violette. La solution paraît limpide et transparente à la lumière directe, opaque à la lumière réfléchie.

Les sols se conservent pendant des mois et présentent le mouvement brownien. Les électrolytes (HCl , NH_4NO_3 etc.) sont actifs et provoquent la décoloration.

Nous nous sommes servis de cette réaction de l'or avec la phéno-
lophthalin pour déceler de très faibles quantités d'or.

Dans le tableau ci-dessus est montrée la sensibilité de la réaction.

**ΑΣΤΡΟΝΟΜΙΑ. — 'Ο καινοφανής (Nova) άστήρ του 'Ηρακλέους*, υπό
Σ. Πλακίδου.** 'Ανεκοινώθη υπό του κ. Κ. Μαλτέζου.

Κατά τηλεγραφικήν ἐγκύκλιον του ἐν Κοπεγχάγη Διεθνούς Γραφείου 'Αστρον.
Τηλεγραφημάτων ἡ αἰφνιδια ἀνάλαμψις καινοφανοῦς ἀστέρος ἐν τῷ ἀστερισμῷ του
'Ηρακλέους ἐσημειώθη τὸ πρῶτον τῇ 13^ῃ Δεκεμβρίου 1934 ὑπὸ του κ. J. P. M.
Prentice, διευθυντοῦ του τμήματος μετεώρων τῆς Βρεττ. 'Αστρ. 'Ενώσεως. 'Εν
τούτοις, κατὰ ταχυδρομικὰς πληροφορίας του 'Ε. 'Αστεροσκοπείου 'Αθηνῶν, ληφθεῖσας
μετὰ τὴν δημοσίευσιν τῆς ἀνωτέρω ἀνακαλύψεως, ἡ ἐμφάνισις του προσωαίρου τούτου
ἀστέρος ὑπέπεσεν εἰς τὴν ἀντίληψιν του κ. Α. Σπετσιώτου, ιδιώτου ἐν Ἐυλοφάγῳ
τῆς Κύπρου, μεταξύ τῆς 20^{ῆς} - 25^{ῆς} Νοεμβρίου 1934.

Λόγῳ δυσμενῶν καιρικῶν συνθηκῶν ἡ συστηματικὴ ἐν 'Αθήναις παρακολούθησις
του ἐν λόγῳ ἀστέρος δὲν κατέστη δυνατὴ πρὸ τῶν ἀρχῶν 'Ιανουαρίου ἐ. ἔ.

Αἱ κατωτέρω παρατιθέμεναι παρατηρήσεις ἐγένοντο διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ ὑπὸ
τῶν κ.κ. Σ. Πλακίδου (P), Γ. 'Αδαμοπούλου (A), Δ. Κωτσάκη (K) καὶ I. Φωκᾶ (F).
'Ὡς ἀστέρες συγκρίσεως ἐλήφθησαν οἱ ἀκόλουθοι:

'Αστήρ	Μέγεθος	'Αστήρ	Μέγεθος
γ Dra =	2,42	δ Her =	3,16
ε Boo =	2,70	π Her =	3,36
β Her =	2,81	η Her =	3,61
δ Cyg =	2,98	ι Her =	3,79
β Dra =	2,99	ε Her =	3,92

'Ο Νέος 'Ηρακλέους παρατηρηθεὶς ὑφ' ἡμῶν διὰ του ἰσημερινοῦ τηλεσκοπίου
Δωρίδου (Gautier 400 m/m) παρουσιάζει συνήθη ὄψιν ἀπλανοῦς, χρώματος χρυσο-
κιτρίνου, ποικιλλομένου ὑπ' ἐρυθρῶν καὶ ἰωδῶν ἀκτίνων. 'Επιμελῆς ἐξέτασις τῆς περι-
αὐτὸν περιοχῆς ἐβεβαίωσεν ἡμᾶς ὅτι περίξ του νέου ἀστέρος δὲν ὑφίσταται νεφελῶδες
περίβλημα, ἀνάλογον πρὸς τὸ παρατηρηθὲν ἄλλοτε περίξ διαφόρων προγενεστέρων
καινοφανῶν ἀστέρων, ὡς λ. χ. περίξ του Νέου Περσέως (1901). Συνεπῶς θὰ ἠδύνατο
νὰ λεχθῆι ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν μίαν ἔτι ἐπιβεβαίωσιν του γεγο-
νότος, καθ' ὃ ἡ ἐμφάνισις νεφελώδους περιβλήματος περίξ τῶν καινοφανῶν ἀστέρων
ἀποτελεῖ μᾶλλον ἐπιγενέστερον τῆς ἀναλάμψεως στάδιον τῆς ἐξελίξεως αὐτῶν, παρὰ

* S. PLAKIDIS.—Nova Hercules 1934.