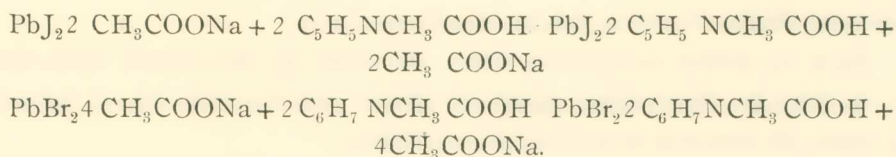


Das Mittel das wir überhaupt benutzen ist der wasserfreie Methylalkohol. In manchen Fällen haben wir eine Mischung von gleichen Teilen Methylalkohol und Aceton angewandt, und in anderen das reine Wasser. Die Bildungsreaktion ist eine additive, wodurch man Anlagerungssysteme erhält; das gilt besonders für Verbindungen der Bleihalogenide mit gewissen organischen Metallsalzen.

Es gibt Fälle wo die direkte Komplexbildung entweder schwierig oder unmöglich erscheint. Doch haben wir selbst dann eine indirekte Arbeitsweise gefunden, die die Erhaltung einer grossen Zahl von Verbindungen ermöglicht hat; es handelt sich um eine Ersetzungsmethode bei der manche Liganden eines Komplexes durch andere ersetzt werden können, soweit das zu bildende System sich als stabiler aufweist. So z. B. verlaufen die Ersetzungen:



Die Reaktion dieser Art kann als allgemein betrachtet werden und zwar nicht nur für die Bleisalze, sondern auch für die vieler anderer Metalle.

Die organischen Salz-moleküle die sich im vorliegenden Falle zu einem Bleihalogenid verbinden sind entweder Salze der Alkalimetalle mit Säuren der fetten Reihe oder solche von Amino-, Pyridin-, Chinolinbasen und Alkaloiden mit Säuren der fetten oder der aromatischen Reihe.

Die Zahl der mit einem Bleihalogenidmolekül sich bindenden Salz-moleküle ist nach Beschaffenheit der Umstände gleich 1, 2, 4 und 8; im letzten Falle aber ist die Liganden-zahl höher als die normale. Wenn man also die Zusammensetzung solcher Verbindungen nach der Koordinationslehre zu erklären versucht, so kann man, wie bei Polyhydraten, annehmen, dass sich einige der Salz-moleküle innerhalb des Komplexes und andere ausserhalb desselben befinden. Die elektrolytischen Erscheinungen stehen dieser Annahme nicht entgegen.

ΧΗΜΕΙΑ.—Περὶ συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς διὰ τῆς καταλυτικῆς ἐπιδράσεως ρηνίου μεταλλικοῦ*, ὑπὸ Κωνστ. Δ. Ζέγγελη καὶ Ἑλευθ. Κ. Στάθη.

Περὶ τῶν καταλυτικῶν ιδιοτήτων τοῦ πρὸ δεκαετίας μόλις ἀνακαλυφθέντος ὑπὸ τῶν Walter Noddack καὶ Ida Tacke νέου στοιχείου ρηνίου ἐλάχισται ἐγένοντο μέχρι τοῦδε ἔρευναι.

* C. ZENGHELI und E. STATHIS.—Über die Ammoniaksynthese durch die katalytische Wirkung von metallischem Rhenium.

Οἱ Hans Tropsch καὶ R. Kassler¹ στηριζόμενοι εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὸ ρήνιον παρουσιάζει πολλὰς ὁμοιότητας πρὸς τὸ μολυβδαίνιον καὶ τὸ ὄσμιον, ἰδίως ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἀναγωγὴν τῶν κατωτάτων αὐτῶν ὀξειδίων ὑπὸ ὕδρογόνου, ἐπεζήτησαν νὰ ἐφαρμόσουν αὐτὸ ὡς καταλύτην δι' ὕδρογονώσεις. Ἐφαρμόσαντες αὐτὸ εἴτε ἐν καθαρᾷ καταστάσει εἴτε μετὰ χαλκοῦ ἐπέτυχον τὴν ἀναγωγὴν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος πρὸς μεθάνιον, καὶ τὴν ὕδρογόνωσιν τοῦ αἰθυλενίου πρὸς αἰθάνιον.

Κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος οἱ M. S. Platonow, S. B. Anissimow καὶ W. M. Krascheninnicowa ἐχρησιμοποίησαν αὐτὸ πρὸς ὕδρογόνωσιν τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος (maleinsäure) καὶ τοῦ κυκλοεξανίου. Τὸ ἀποτέλεσμα ὑπῆρξεν ὅτι τὸ ρήνιον δρᾷ ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ ὡς ἀσθενὴς καταλύτης. Ἐφήρμοσαν περαιτέρω τὸ ρήνιον ὡς καταλύτην δι' ἀφυδρογονώσεις καὶ δὴ ἐπὶ τοῦ οἶνοπνεύματος. Ἐν τῇ δευτέρᾳ ταύτῃ περιπτώσει ἔδειξαν ὅτι τοῦτο δρᾷ ὡς ἰσχυρὸς καταλύτης.

Παρὰ τὴν ἀσθενῆ καταλυτικὴν δρᾶσιν τοῦ ρηνίου εἰς ὕδρογονώσεις ἐπεζητήσαμεν τὴν ἐπίτευξιν ὕδρογονώσεως αὐτοῦ τοῦ ἀζώτου πρὸς ἀμμωνίαν διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς ὁποίας θὰ ἀπητεῖτο ἔντονος καταλυτικῆς δρᾶσις.

Τὴν ἐπίτευξιν οὐχ' ἤττον τῆς τοιαύτης συνθέσεως μεταξὺ τῶν δύο τούτων στοιχείων τῶν ὁποίων ἡ χημικὴ συγγένεια εἰς μὲν λίαν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν εἶναι λίαν ἀσθενὴς, εἰς χαμηλὰς δὲ μηδαμινὴ ἢ καὶ ἀνύπαρκτος, εἶχεν ἐπιτύχει ὁ ἕτερος ἐξ ἡμῶν διὰ καταλυτικῆς ἐπιδράσεως μετὰλλων λίαν ἀπορροφητικῶν εἰς ὕδρογόνον ὡς τοῦ λευκοχρόσου τοῦ παλλαδίου καὶ τοῦ ροδίου καὶ δὴ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἀκόμη καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν².

Συνοψίζομεν ἐνταῦθα τὰ ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ἐκτελεσθέντα ὑφ' ἡμῶν πειράματα.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν ρήνιον παρσκευάσαμεν εἰς λεπτὴν μεταλλικὴν κατάστασιν διὰ διαλύσεως ρηνίου (Kahlbaum) εἰς νιτρικὸν ὀξὺ 10 %, ἐξουδετερώσεως δι' ἀμμωνίας, διαλύσεως τῶν ληφθέντων κρυστάλλων ὑπερρηνικοῦ ἀμμωνίου εἰς ὕδωρ, προσθήκης καθαροῦ κισσῆρεως, ἐξατμίσεως καὶ ἀναγωγῆς ἐντὸς δυστήκτου σωλήνος δι' ὕδρογόνου εἰς 530° ἐπὶ πέντε ὥρας.

Εἰς τὰ πειράματα ἡμῶν μετεχειρίσθημεν εἴτε καθαρὸν ρήνιον εἴτε καὶ μετὰ σιδήρου. Τὸν σιδήρον ἀνηγάγομεν κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἐπὶ κισσῆρεως ἐξ ὀξάλικοῦ σιδήρου δι' ἀναγωγῆς εἰς 350°, δι' ὕδρογόνου.

Τὸ ἄζωτον ἐλήφθη ἐξ ὀβίδος ἀζώτου τοῦ ἐμπορίου ἀφ' ὁπλῆσιν τελείως τοῦ περιοχόμενου ὀλίγου ὀξυγόνου διὰ πλύσεως με' ὕδροθεικὸν νάτριον ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) καὶ διοχετεύσεως ὑπὲρ διαπυρωθέντα (300° - 350°) μεταλλικὸν χαλκόν. Τὸ δὲ ὕδρογόνον ἐκ

¹ Bericht 1930, 2149.

² C. ZENGHELIS, *Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences*, **162**, p. 914.

χημικῶς καθαροῦ ψευδαργύρου καὶ θειικοῦ ὀξέος, πλύσεως διὰ δύο πλυντρίδων μὲ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον καὶ ξηράνσεως διὰ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος.

Ἐπληρώσαμεν ὀγκομετρηθὲν προηγουμένως ἀεριοφυλάκιον διὰ μίγματος ἐκ τριῶν ὀγκων ὑδρογόνου καὶ ἐνὸς ἀζώτου. Τὸ ἐξερχόμενον ἀέριον διοχετεύεται κατ' ἀρχὰς διὰ δύο πλυντρίδων μὲ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον καὶ ἑτέραν μὲ πυκνὸν θειικόν ὀξὺ εἴτα δὲ διὰ δύο ὑοειδῶν σωλῆνων περιεχόντων τὴν κίσσηριν μετὰ τοῦ καταλύτου. Κατὰ τὸν πειραματισμὸν οἱ σωλῆνες οὗτοι εὐρίσκοντο ἐμβαπτισμένοι εἰς ὕδωρ θερμὸν τοῦ ὁποίου ἡ θερμοκρασία διετηρεῖτο εἰς 85° περίπου, συνδεόντο μὲ συσκευὴν ἀπορροφητικὴν Fresenius περιέχουσαν ἀραιὸν ὀξὺ, πρὸς συγκράτησιν τῆς παραγομένης ἀμμωνίας.

Πείραμα 1.—Καταλύτης 0,5 γρμ. ρηνίου, διαβραχεῖς διὰ 4 κ. ἐκ. θειικοῦ ὀξέος N/2. Ἡ ἀπορροφητικὴ συσκευή περιεῖχε θειικόν ὀξὺ N/2. Ὅγκος διοχετευθεὶς 3 λίτρα. Διάρκεια 2 ὥραι.

Μετὰ τὸ πέρας τοῦ πειράματος ἐκπλύνεται τὸ περιεχόμενον τῶν δύο σωλῆνων δι' ὕδατος προστίθεται εἰς τὸ περιεχόμενον τῆς ἀπορροφητικῆς συσκευῆς, ἀποσπάζεται ἡ παραχθεῖσα ἀμμωνία διὰ θερμάνσεως μετὰ διαλύματος καυστικοῦ νάτρου, παραλαμβάνεται εἰς 25 κ. ἐκ. διαλύματος N/100 θειικοῦ ὀξέος καὶ ὀγκομετεῖται.

Παρήχθησαν ἐν συνόλῳ ἀμμωνία 1,2 κ. ἐκ. N/100.

Πείραμα 2.—Ἐφαρμογὴ ἀζώτου ἐν τῷ γεννᾶσθαι.

Ἐκ τοῦ ἀεριοφυλακίου πεπληρωμένου δι' ὑδρογόνου μόνον, διεβιβάζετο τοῦτο εἰς σωλῆνα περιέχοντα διάλυμα 2,64 γρ. χλωριούχου ἀμμωνίου καὶ 3,44 νιτρώδους νατρίου εἰς 20 κ. ἐκ. ὕδατος. Ὁ σωλὴν ἐμβαπτίζεται εἰς ὕδωρ θερμοκρασίας 85°. Ἡ ἀπορροφητικὴ συσκευή περιεῖχε 40 κ. ἐκ. N/1 HCl. Διάρκεια πειράματος 4 ὥραι καὶ 30'. Διαβιβασθεὶς ὅγκος ὑδρογόνου 14 λίτρα. Ἀπόδοσις εἰς ἀμμωνίαν 45 κ. ἐκ. N/100.

Ἐπανελήφθη τὸ αὐτὸ πείραμα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας παρουσίᾳ 0,08 γρ. ρηνίου. Ἀπόδοσις εἰς ἀμμωνίαν 119 κ. ἐκ. N/100.

Πείραμα 3.—Τὸ αὐτὸ ὡς ἄνω πείραμα ἐπανελήφθη μὲ ποσότητα ρηνίου 0,34 γρ. Ἀπόδοσις εἰς ἀμμωνίαν 420 κ. ἐκ. N/100.

Πείραμα 4.—Τὸ αὐτὸ ὡς ἄνω πείραμα μὲ προσθήκην 0,11 γρ. σιδήρου εἰς 0,14 γρ. ρηνίου. Διάρκεια 4 ὥραι καὶ 30'. Διαβιβασθεὶς ὅγκος ὑδρογόνου 14 λίτρα. Ἀπόδοσις εἰς ἀμμωνίαν 254 κ. ἐκ. N/100,

Πείραμα 5.—Τὸ αὐτὸ ὡς ἄνω πείραμα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἐπαναληφθὲν ἄνευ προσθήκης σιδήρου ἔδωκεν 193 κ. ἐκ. ἀμμωνίας N/100.

Συμπέρασμα.—Ἐδοκιμάσθη ἡ καταλυτικὴ ἐπίδρασις τοῦ ρηνίου πρὸς σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν στοιχείων αὐτῆς εἰς θερμοκρασίαν 85°. Κατεδείχθη ὅτι ἐπιτυγχάνεται αὕτη εἰς πολὺ μικρὸν βαθμὸν ἐφ' ὅσον τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ ἀζωτον λαμβά-

νονται εις την συνήθη μορφήν, ή απόδοσις όμως σχετικώς σημαντική όταν τὸ ἄζωτον ληφθῇ ἐν τῷ γεννᾶσθαι.

Προσθήκη σιδήρου εις τὸ ρήνιον αὐξάνει τὴν ἀπόδοσιν κατὰ τι.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die katalytische Wirkung des Rheniums auf die Ammoniaksynthese bei einer Temperatur von 85° untersucht. Es konnte gezeigt werden dass dieselbe in sehr kleinem Masstab erfolgt solange Stickstoff und Wasserstoff in gewöhnlichem gasförmigen Zustand reagieren, die Ausbeute wird jedoch sehr hoch, wenn der Stickstoff in status nascendi verwendet wird.

Ein Zusatz von Eisen zum Rhenium vergrössert etwas die Ausbeute.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΠΡΟΣΕΔΡΩΝ ΜΕΛΩΝ

ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΑ. — Ἡ διὰ τῆς ἡλεκτροπηξίας (διαθερμίας) ἐγχείρησις τῆς ἀποκολλήσεως τοῦ ἀμφιβληστροειδοῦς*, ὑπὸ Γ. Φ. Κοσμετάτου.

Ἐν τῇ προηγουμένῃ ἀνακοινώσει μου ἐν τῇ Ἀκαδημίᾳ Ἀθηνῶν (Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 1935 σ. 442) ἐξεθέσαμεν τὰ ἀποτελέσματα, ἅτινα ἔσχομεν ἐν τῷ Ὀφθαλμιατρείῳ Ἀθηνῶν, ὅσον ἀφορᾷ τὴν χειρουργικὴν θεραπείαν τῆς ἀποκολλήσεως τοῦ ἀμφιβληστροειδοῦς διὰ τῆς θερμοκαυτηριάσεως τῆς σχισμῆς κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Gonin, καθ' ἣν ἐπὶ 21 περιπτώσεων 14 ἰάθησαν, 2 ἐβελτιώθησαν καὶ 5 ἔμειναν στάσιμοι. Ἐν τῇ ἰδίᾳ ἀνακοινώσει ἐγένετο ὡσαύτως μνεία καὶ περὶ τῆς ἐτι νεωτέρας θεραπείας τῆς ἀποκολλήσεως τοῦ ἀμφιβληστροειδοῦς, τῆς ἡλεκτροπηξίας (διὰ διαθερμίας), βασιζομένης πάντοτε ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τοῦ Gonin.

Ἡ διὰ τῆς ἡλεκτροπηξίας θεραπεία συνίσταται εἰς τὴν περίφραξιν τῆς σχισμῆς τῆς ἀποκολλήσεως δι' ἡλεκτροκαυτηριάσεων, χρησιμοποιουμένων εἰδικῶν ἡλεκτροδίων. Τὰ ἡλεκτρόδια ταῦτα διατιτραίνοντα τὸν σκληρὸν καὶ τὸν χοριοειδῆ προκαλοῦσι μικρὰς χοριοαμφιβληστροειδικὰς ἐστίας, αἵτινες περιφράσσουσι τὴν σχισμὴν τοῦ ἀμφιβληστροειδοῦς ἀπομονοῦσι ταύτην καὶ ἐμποδίζουν τὴν περαιτέρω διεύθυνσιν τοῦ ρευστοποιηθέντος ὑαλοειδοῦς σώματος ὑπὸ τὸν ἀμφιβληστροειδῆ καὶ ἐπομένως τὴν ἐπέκτασιν τῆς ἀποκολλήσεως. Οὕτως ἡ ἀποκολληθεῖσα μοῖρα τοῦ χιτῶνος τούτου ἐπανερχομένη εἰς τὴν φυσιολογικὴν αὐτῆς θέσιν προσφύεται στερεῶς μετὰ τοῦ χοριοειδοῦς.

Ἡ διὰ τῆς ἡλεκτροπηξίας θεραπευτικὴ μέθοδος, ἐπινοηθεῖσα ὑπὸ τοῦ *Safar* τῆς Βιέννης καὶ τοῦ *Weve* τῆς Ὁλλανδίας, εἶναι περισσότερον διαδεδομένη σήμερον ἢ ἡ ἀρχικὴ μέθοδος τοῦ Gonin διὰ τοὺς λόγους, οὓς κατωτέρω θὰ ἐκθέσω.

* G. F. COSMETATOS. - Le traitement du décollement de la rétine par l'électrocoagulation (diathermie).