

1870 δὲν εἶχε παρατηρηθῆ παρ' ἡμῖν βόρειον σέλας τῆς ἐντάσεως καὶ λαμπρότητος οἶα αἱ τοῦ βορείου σέλακος τῆς 25^{ης} πρὸς τὴν 26^{ην} παρελθόντος Ἰανουαρίου.

Ἐν συνεχείᾳ παρατίθενται αἱ παρατηρήσεις τοῦ τελευταίου φαινομένου δέκα πέντε ἐλληνικῶν σταθμῶν, ἀπὸ τῆς Θράκης μέχρι τῆς Κρήτης, σταλεῖσαι ὑπὸ τοῦ κ. Γ. Χόρς, πλοιάρχου τοῦ Β.Ν., γενικοῦ Διευθυντοῦ τοῦ Ἀστεροσκοπείου Ἀθηνῶν· ἐπίσης ἐξ παρατηρήσεις διαβιβασθεῖσαι ὑπὸ τῶν ἀστρονόμων κ.κ. Στ. Πλακίδου καὶ Δ. Κωτσάκη ὡς καὶ συμπληρωτικαὶ πληροφορίαι ληφθεῖσαι ἐκ τοῦ καθημερινοῦ Τύπου, μετὰ γενικῶν συμπερασμάτων ἐξ ὅλων τῶν παρατηρήσεων.

Τέλος δημοσιεύεται σημεῖωμα τοῦ Διευθυντοῦ τῆς Γεωμαγνητικῆς Ὑπηρεσίας, πλοιάρχου τοῦ Β.Ν. κ. Α. Χρυσάνθη, παρέχον τὰς παρατηρηθείσας ἀνωμαλίας τῆς γήινης μαγνητικῆς ἀποκλίσεως (μαγνητικῆς θυέλλης) ἐν τῷ μαγνητικῷ Σταθμῷ τοῦ Τατοῦ, κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ τελευταίου βορείου σέλακος.

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Περὶ ὑδρογονώσεως ὀργανικῶν ὁμάδων διὰ κολλοειδοῦς ροδίου, ὑπὸ Κωνστ. Ζέγγελη καὶ Αἰμ. Στάθης.

Ἡ ὑδρογόνωσις, ἥτοι προσθήκη ὑδρογόνου εἰς ἐνώσεις ὅπου ὑπάρχουν διαθέσιμοι μονάδες συγγενείας, ἀπὸ τινων δεκαετηρίδων κατέχει δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν τὰ σκῆπτρα μεταξὺ τῶν διαφόρων συνθετικῶν μεθόδων τῆς ὀργανικῆς χημείας.

Τὸ ὑδρογόνον εἰς ὅχι ἀρκούντως ὑψηλῆς θερμοκρασίας φέρεται μᾶλλον ὡς ἀδρανὲς στοιχεῖον. Κατὰ τὰς τελευταίας οὐχ ἥττον τέσσαρας δεκαετηρίδας διάφοροι μέθοδοι ἐπενοήθησαν δι' ὧν τὸ ὑδρογόνον ἐνεργοποιεῖται, τουτέστιν ἀποκτᾷ μεγαλύτεραν ἐνέργειαν καὶ καθίσταται θραστικώτερον.

Τοῦτο κατέστη δυνατόν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως διαφόρων καταλυτῶν κατὰ τὰς ὑδρογονώσεις, μεταξὺ τῶν ὁποίων σπουδαίαν θέσιν κατέχουν τὰ ὑπὸ τοῦ Paal καὶ Amberger κατὰ ἰδίαν αὐτῶν μέθοδον παρασκευασθέντα εὐγενῆ μέταλλα ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν, ἥτοι ὁ λευκόχρυσος, τὸ παλλάδιον τὸ ὄσμιον καὶ τὸ ἰρίδιον. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐτροποποιήθη βραδύτερον ὑπὸ τοῦ Skita.

Κατὰ τὰς μεθόδους αὐτάς δὲν κατέστη δυνατόν νὰ ληφθῆ εἰς κολλοειδῆ μορφήν καὶ τὸ ρόδιον, τὸ ὁποῖον οὐχ ἥττον κατὰ τροποποίησιν τῆς ἀρχικῆς μεθόδου τοῦ Paal ὑπὸ τοῦ ἐτέρου ἐξ ἡμῶν¹, κατωρθώθη τῷ 1919 νὰ ληφθῆ ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν ληφθέντος ὡς ἀναγωγικοῦ μέσου τῆς φορμαλδεύδης, ὡς προστατευτικοῦ δὲ κολλοειδοῦς, τοῦ πρωταλβινικοῦ ὀξέος. Καὶ κατεδείχθησαν τότε αἱ ἐξαιρετικαὶ καταλυτικαὶ τοῦ στοιχείου τούτου πρὸς ὑδρογονώσεις ἰδιότητες. Οὕτω διὰ τῆς χρησιμοποίησεως αὐτοῦ ὡς καταλύτου συνετέθη ἡ ἀμμωνία εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν ἐκ τῶν συστατικῶν τῆς κλπ.

¹ C. R., 170, 1058-1061, 170, 1178-80.

Αί ποικίλοι ἐν τῷ μεταξὺ ἐπιτευχθεῖσαι ὑδρογονώσεις διὰ τῶν κολλοειδῶν μετάλλων τῆς οἰκογενείας τῶν εὐγενῶν εἰς ὀργανικὰς ὁμάδας καὶ πλὴν ἐλαχίστων μετ' ἐπιτυχίας πολλῆς, ὤθησαν ἡμᾶς εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ ροδίου εἰς ὁμοίας περιστάσεις.

Ἡ συσκευή τοῦ πειραματισμοῦ ἀπετελεῖτο ἐκ δοχείου ἐν ᾧ εὕρισκετο τὸ πρὸς ὑδρογόνωσιν σῶμα ἐν διαλύσει μετὰ τοῦ καταλύτου. Τὸ δοχεῖον ἀνεδεύετο διὰ μηχανικοῦ συστήματος συνεικινῶν δὲ πρὸς ὀγκομετρικὴν προχοῖδα ἐν ἧ εὕρισκετο τὸ ὑδρογόνον. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου κατωρθοῦτο ἡ παρακολούθησις τῆς ὑδρογονώσεως.

Ἰδιαιτέρα φροντίς ἐλαμβάνετο διὰ τὴν καθαρότητα τοῦ χρησιμοποιουμένου ὑδρογόνου παρασκευαζομένου διὰ χημικῶς καθαρῶν θειικοῦ ὀξέος καὶ ψευδαργύρου καὶ καθαιρομένου διὰ σειρᾶς πλυντρίδων περιεχοσῶν ὑπερμαγγανικὸν κάλιον, νιτρικὸν ἄργυρον, καυστικὸν κάλι καὶ θεικὸν ὀξὺ πυκνόν.

Εἰς ἕκαστον πείραμα ἐχρησιμοποιεῖτο νέον ποσὸν καταλύτου τὸ ὅποῖον προηγούμενως ἐκορέννυτο δι' ὑδρογόνου.

Πείραμα 1^{ον}

Κιναμωμικὸν ὀξὺ. 1 γρ. διελύθη εἰς 30 κ. ἐκ. ὕδατος ἐξουδετερώθη δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου. Ποσὸν καταλύτου 15 κ. ἐκ. περιέχον 0,0419 γρ. κολλοειδοῦς ροδίου.

Ταχύτης ὑδρογονώσεως

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

Ἐπανάληψις τοῦ πειράματος ἔδωσε τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα:

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

ἦτοι ἀπερροφήθησαν 178 κ. ἐ. ὑδρογόνου ὑπὸ πίεσιν 756.4 καὶ θερμοκρασίαν 27.5° ἦτοι 160 ὑπὸ πίεσιν 760 καὶ 0° ἀντὶ τῶν θεωρητικῶν 161.

Τὸ παραχθέν σῶμα μετὰ τὴν καταβύθισιν δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος τοῦ καταλύτου ἀπεμώθη καὶ ἐκρυσταλλώθη ἐξ αἰθερικοῦ διαλύματος. Ἐλήφθη εἰς βελόνας σημείου τήξεως 48-49°. Σημεῖον τήξεως ὑδροκιναμωμικοῦ ὀξέος 48.7°.

Πείραμα 2^{ον}

Μηλεϊνικὸν ὀξὺ. Ἐλήφθησαν 0,3 γρ., διελύθησαν εἰς 15 κ. ἐκ. ὕδατος καὶ ἐξουδετερώθησαν. Ποσὸν καταλύτου 0,042 γρ.

Ταχύτης ἀντιδράσεως

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

Ἀπερροφήθησαν 61 ἐκ. ἀντιστοιχοῦντα εἰς 760 χλστ. πίεσιν καὶ 0° εἰς 55.2 ἀντὶ τῶν θεωρητικῶν 57.3

Τὸ παραχθέν ἠλεκτρικὸν ὀξὺ ἔδωσε σημεῖον τήξ. 183, ἐξύγιζε δὲ γρ. 0,2505. Ἀπόδοσις 82,1%.

Πείραμα 3ον

Φουμαρικόν όξύ. Ἐλήφθησαν 0,3 γρ., διελύθησαν εἰς 15 κ. ἐκ. ὕδατος καὶ ἐξουδετερώθησαν. Προσετέθησαν 0,042 καταλύτου.

Χρόνος 0' 5' 10' 15' 20' 25' 30' 35' 40' 45' 50' 55' 60' 65' 70' 75' 80' 85'
κ. ἐκ. Η 0 8.5 18 27 36 41.5 47.5 52.5 56.5 59.5 62 63 63.5 64 64.5 65 65.5 65.5

Ἀπερροφήθησαν 65.5, κ. ἐκ. Η ἀντιστοιχοῦντα εἰς 60.7 εἰς 760 χλστ. καὶ 0°.

Τὸ παραχθέν ἠλεκτρικὸν όξύ ἔδειξε σημεῖον τήξ. 183, ἐξύγιζε 0,273 γρ. Ἀπόδοσις 89.4%.

Πείραμα 4ον

Βενζονιτρίλιον. Ἐλήφθη 1 γρ., διελύθη εἰς 15 κ. ἐκ. ἀπολύτου ἀλκοόλης, καταλύτου 0,08 γρ.

Χρόνος 15' 95' 170' 255' 315' 375' 435' 490'
κ. ἐκ. Η 5 20 30 40 45 55 60 70

Ἀπερροφήθησαν 430 κ. ἐκ. ὑπὸ 760 καὶ 0° ἀντὶ τῶν θεωρητικῶν 432.

Παρήχθη διβενζυλαμίνη, συγχρόνως δὲ καὶ βενζαλδεϋδη καὶ ἀμμωνία.

Ἡ βενζαλδεϋδη ἐπιστοποιήθη διὰ μεταβολῆς αὐτῆς δι' ὕδραζίνης εἰς βενζαλαζίνην μὲ σημεῖον τήξεως 95° ἢ δὲ βενζυλαμίνη διὰ βενζοϋλιώσεως αὐτῆς κατὰ τὴν μέθοδον Schotten-Baumann εἰς βενζοϋλο - βενζυλαμίνην $C_6H_5CO.NH.CH_2.C_6H_5$ μὲ σημεῖον τήξεως 106°.

Πείραμα 5ον

Νιτροβενζόλιον. Ἐλήφθη 1,5 γρ., διελύθη εἰς 20 κ. ἐκ. ἀπολύτου ἀλκοόλης, προσετέθησαν καταλύτου 0,042, ἀπερροφήθησαν 914.7 κ. ἐκ. Η ὑπὸ 760 καὶ 0°, ἀντὶ τῶν θεωρητικῶν 919,4.

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

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς σχηματισθείσης ἀνιλίνης μετεβάλαμεν αὐτὴν δι' ἀνυδρίτου όξικου όξέος εἰς ἀκετανιλίδιον μὲ σημεῖον τήξεως 114°. Ἐξύγιζεν 1.399. Ἀπόδοσις 84.9%.

Πείραμα 6ον

Ἀζωβενζόλιον. Ἐλήφθη 1 γρ., διελύθη εἰς 30 κ. ἐκ. ἀνύδρου ἀλκοόλης, προσετέθησαν καταλύτου 0,083 εἰς 5 κ. ἐκ. ὕδατος.

Ἡ ὕδρογόνωσις χωρεῖ εἰς δύο στάδια. Τὰ πρῶτα 40' παρᾶγεται ἀποκλειστικῶς σχεδὸν ἀνιλίνη. Κατόπιν ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ βραδύτερον.

Χρόνος 0' 10' 20' 30' 40' 50' 80' 100' 150' 180'
κ. ἐκ. Η 0 35 55 70 90 105 150 170 210 225

καὶ συμπληροῦται ἡ ὕδρογόνωσις πρὸς κυκλοεξάνιον καὶ ἀμμωνίαν ἐντὸς 10 εἰκοσιτετραώρων, καθ' ἃ ἀπερροφήθησαν 1.230 κ. ἐκ. Η ὑπὸ 760 καὶ 0°.

Πείραμα 7ον

Ἀνιλίνη. Ὁρμηθέντες ἐκ τοῦ προηγουμένου πειράματος ἐξ οὗ κατεδείχθη ὅτι ἡ παραχθεῖσα κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον ἀνιλίνη ὕδρογονοῦται κατόπιν περαιτέρω εἰς κυκλοεξάνιον καὶ ἀνιλίνην, ἐλάβομεν πρὸς περαιτέρω ὕδρογόνωσιν ἀνιλίνην.

Ἐλήφθη 1 γρ. ἀνιλίνης, διελύθη εἰς 15 κ. ἐκ. ἀπολύτου ἀλκοόλης, προσετέθησαν καταλύτου 0,083 γρ. Ἡ ὅλη ὕδρογόνωσις διήρκεσε 240 ὥρας, ἐξ ὧν τὸ διάλυμα εὑρίσκετο ἐν κινήσει

κατά τὰς 64. Ἀπερροφήθησαν 861,5 κ. ἐκ. ὑδρογόνου ὑπὸ 760 καὶ 0°, ἔναντι τῶν θεωρητικῶν 858, σχηματισθέντων οὕτως ἀμμωνίας καὶ ἑξαὑδροβενζολίου. Τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀμμωνίας ἐβεβαιώσαμεν διὰ μεταβολῆς αὐτῆς εἰς βενζαμίδιον μὲ σημεῖον τήξεως 127° κατὰ τὴν μέθοδον Schotten-Baumann διὰ προσθήκης βενζοῦλοχλωριδίου.

Πείραμα 8ον

Βενζόλιον. Ἐλήφθησαν 2 γρ., διελύθησαν εἰς 12 κ. ἐκ. ἀπολύτου οἰνοπνεύματος, προσετέθησαν καταλύτου 0,067.

Ταχύτης ὑδρογονώσεως

Χρόνος εἰς ὥρας	0	2	4	6	8
κ. ἐκ. Η	0	15	30	40	55

Ἡ ὅλη ἐργασία διήρκεσε 288 ὥρας ἐκ τῶν ὁποίων μόνον κατὰ τὰς 91 ἐγένετο ἀνάδευσις. Ἀπερροφήθησαν 792 κ. ἐκ. ὑδρογόνου ὑπὸ 760 καὶ 0° ἔναντι θεωρητικῶν 775, μετατραπέντος οὕτω τοῦ βενζολίου εἰς κυκλοεξάνιον. Ἡ ἐπὶ πλέον μικρὰ διαφορὰ ἀποδοτέα εἰς ἀναπότρεπτα σφάλματα κατὰ τὰς μετρήσεις λόγῳ τοῦ μεγάλου ὄγκου τοῦ ὑδρογόνου καὶ τῆς μακρᾶς διαρκείας τοῦ πειράματος.

Πείραμα 9ον

Ἀκειόνη. Ἐλήφθησαν 2 γρ. Ποσὸν καταλύτου 0,05 γρ. Ἀπερροφήθησαν 778 κ. ἐκ. ὑδρογόνου ὑπὸ 760 καὶ 0° ἔναντι τῶν θεωρητικῶν 775. Ἡ ὅλη ἐργασία διήρκεσε 131 ὥρας ἐξ ὧν τὸ μίγμα ἀνεδεύετο κατὰ τὰς 52. Ἐβεβαιώθη ἡ παρασκευὴ ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης ἐκ τῆς ροδοχρόου χροιάς μετὰ τὴν προσθήκην πιπερονάλης 0,5% πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος, θερμάνσεως καὶ προσθήκης εἰτα 30% ὀξεικοῦ ὀξέος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθειμένων προκύπτει ὅτι τὸ ρόδιον ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν ἀποτελεῖ καταλύτην πρὸς ὑδρογονώσεις ἰσχυρότερον ὢλων τῶν λοιπῶν τῆς ομάδος τῶν εὐγενῶν μετάλλων, τοὺς ὁποίους ἐχρησιμοποίησεν ὁ Paal καὶ ἡ σχολὴ αὐτοῦ. Ἐκτὸς τοῦ ὅτι δι' αὐτοῦ ἐπιτυγχάνονται ταχύτερον αἱ ὑδρογονώσεις τῶν ομάδων ἐφ' ὧν οὗτοι εἰργάσθησαν, ἐπετεύχθησαν ὑδρογονώσεις καὶ ἐπὶ ομάδων αἵτινες δὲν ὑδρογονοῦνται ἐν συνήθει τουλάχιστον θερμοκρασίᾳ καὶ πίεσιν ὑπὸ τῶν λοιπῶν κολλοειδῶν μετάλλων.

Τοιαῦται εἶναι ἡ ὑδρογόνωσις τῆς καρβονυλικῆς ομάδος πρὸς ἀλκοολικὴν ἐν οὐδέτερω διαλύματι καὶ συνήθει θερμοκρασίᾳ καὶ πίεσει, ἣτις κατέστη δυνατὴ διὰ λευκοχρύσου ὡς καταλύτου ὑπὸ τοῦ Skita, μόνον ὑπὸ πίεσιν καὶ ἐν ἰσχυρῶς ὀξίνῳ διαλύματι. Περαιτέρω ἡ διάσπασις τῶν διπλῶν δεσμῶν τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος ἣτις μόνον ὑπὸ πίεσιν κατορθώθη (Ipatief, Skita), καὶ ἡ τελεία ὑδρογόνωσις τῆς ἀνιλίνης πρὸς ἑξαὑδροβενζόλιον καὶ ἀμμωνίαν.