

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 20^{ΗΣ} ΜΑΡΤΙΟΥ 1941

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΣΩΤΗΡΙΟΥ

ΠΡΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ

ΚΑΤΑΘΕΣΙΣ ΚΛΕΙΣΤΩΝ ΦΑΚΕΛΛΩΝ

Γίνονται δεκταί αἱ σχετικαὶ αἰτήσεις τοῦ ἱατροῦ κ. Μαρίνου Βαλλιάνου καὶ ἐπιτρέπεται, συμφώνως τῷ ἄρθρῳ 18 τοῦ Ἑσωτερικοῦ Κανονισμοῦ, ἡ κατάθεσις ἐν τῷ ἀρχεῖῳ τῆς Ἀκαδημίας τῶν ὑποβληθέντων δύο ἐσφραγισμένων φακέλλων.

ΕΓΚΡΙΣΙΣ ΑΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ 1940

Ἐγκρίνεται ὑπὸ τῆς ὀλομελείας ὁ ὑπὸ τῆς Συγκλήτου τῆς Ἀκαδημίας ὑποβληθεὶς αὐτῇ ἀπολογισμὸς τοῦ οἰκονομικοῦ ἔτους 1940.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ.— Ὁξειδῶσις τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος παρουσία κολλοειδοῦς ροδίου, ὑπὸ *K. Ζέγγελη* καὶ *E. Στάθη*.

ΙΣΤΟΡΙΚΟΝ

Μετὰ τὴν ὑπὸ τοῦ Raal ἐπιτευχθεῖσαν παρασκευὴν μετάλλων τῆς ομάδος τοῦ λευκοχρύσου καὶ δὴ τοῦ λευκοχρύσου, τοῦ ἰριδίου καὶ τοῦ ὀσμίου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ὡς προστατευτικῶν κολλοειδῶν τοῦ πρωταλβινικοῦ ἢ λυσαλβινικοῦ ὀξέος, ἐδοκιμάσθη ὑπὸ τοῦ ἰδίου καὶ τῶν μαθητῶν αὐτοῦ ἀπορρόφησις τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ τῶν εἰρημένων κολλοειδῶν καὶ ὀξειδῶσις αὐτοῦ πρὸς διοξειδίου ἀνθρακος παρουσία ὀξυγόνου¹. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν πειρα-

* C. ZENGHELIS ET EL. STATHIS. Oxydation de l'oxyde de carbon en présence de Rhodium colloidal.

¹ Berichte (37) 126 (1904), (37) 137 (1904), (40) 1392 (1907).

μάτων αὐτῶν συνοψίζονται εἰς τὰ ἐξῆς: Ὁ κολλοειδῆς λευκόχρυσος ἐνεργεῖ ζωηρότερον τῶν μετάλλων καταλυτικῶς τὴν ὀξειδωσιν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὸ ἰριδιον ἐνεργεῖ ἀσθενέστερον καὶ τὸ ὄσμιον πολὺ ἀσθενέστερον.

Ὀλίγον βραδύτερον¹ ὁ Wieland κατέδειξεν ὅτι τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος δύναται καὶ ἄνευ τῆς παρουσίας ἐλευθέρου ὀξυγόνου νὰ ὀξειδωθῆ διὰ μέλανος πηλαδίου ἐν αἰωρήσει ἐντὸς ὕδατος, σχηματιζομένης καὶ ἐλαχίστης ποσότητος μυρμηκικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ὡς παρατηρεῖ ὁ Paal,² ἡ ἀντίδρασις δύναται ἴσως νὰ συμβαίη καὶ οὕτω ἀρχικῶς τοῦ ἐκλυομένου ὑδρογόνου ὀξειδουμένου ἐκ νέου πρὸς ὕδωρ κ. ο. κ. Ὅπωςδὴποτε τὰ ὑπὸ τοῦ Paal χρησιμοποιηθέντα μέταλλα καὶ δὴ ὁ λευκόχρυσος ὑπὸ μορφὴν λεπτομερῆ (μέλας λευκόχρυσος) ἀλλὰ μὴ κολλοειδῆ, οὐδὲως ὀξειδοῦν τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἀπουσία ἐλευθέρου ὀξυγόνου.

Δεδομένου ὅτι καλύτερα ἀποτελέσματα, δηλαδὴ μείζονα καὶ ταχυτέραν ἀπορρόφησιν, εἰς τὰ πειράματα τοῦ Paal ἔδειξεν ὡς καταλύτης ὁ λευκόχρυσος, παραθέτομεν ταῦτα πρὸς σύγκρισιν μὲ τὰ ἡμέτερα πειράματα μὲ κολλοειδῆς ῥόδιον.

Τὸ πείραμα ἐγένετο ἐντὸς προχοῖδος ἀερίων, ὀριζοντίως κεκλιμένης διὰ τὴν καλυτέραν ἀπορρόφησιν καὶ ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἀνακινουμένης. Ἐντὸς ταύτης εὐρίσκετο τὸ μεῖγμα τῶν ἀερίων ἀποτελούμενον ἐκ 48 κ. ἐκ. μονοξειδίου καὶ 24 κ. ἐκ. ὀξυγόνου.

Χρόνος εἰς ὥρας	3	15	19	40	50	65	74
Ἐλάτ. τοῦ ὄγκου τῶν ἀερίων εἰς κ. ἐκ.	5	9,6	11,6	15	18	20,2	21,4

Ἡ μετέπειτα γενομένη ἀνάλυσις τοῦ ἀπομεινάντος ὄγκου τῶν ἀερίων ἔδωκε τὴν ἐξῆς σύστασιν:

50,6 κ. ἐκ. τούτου περιεῖχον 21,1 κ. ἐκ. διοξειδίου, 4,5 κ. ἐκ. ὀξυγόνου, 23,7 κ. ἐκ. μὴ ὀξειδωθέντος μονοξειδίου καὶ 1,3 κ. ἐκ. μὴ ἀπορροφηθέντος ἀερίου.

Λαμβανομένου ὑπ' ὄψει καὶ τοῦ διαλυθέντος εἰς τὸν καταλύτην ὄγκου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ὅπερ εὐρέθη 3,8 κ. ἐκ. ἐκ τῶν 48 κ. ἐκ. τοῦ ἀρχικῶς ληφθέντος ὄγκου μονοξειδίου, ὠξειδώθησαν πρὸς διοξείδιον 21,1 + 3,8 = 24,9 κ. ἐκ. Σημειωτέον ὅτι πρὸς ὀξειδωσιν τῶν 24,9 κ. ἐκ. μονοξειδίου ἀπαιτοῦνται 12 κ. ἐκ. περίπου ὀξυγόνου, ἐνῶ εἰς τὸ ἄνω πείραμα κατηναλώθησαν 18,2 κ. ἐκ. Τὰ ἐπὶ πλέον καταναλωθέντα 6 περίπου κ. ἐκ. ἀπεδόθησαν ἐν μέρει εἰς διάλυσιν αὐτοῦ εἰς τὸ κολλοειδῆ καὶ εἰς ὀξειδωσιν τοῦ μὴ χημικῶς καθαροῦ ὕδραργύρου τῆς προχοῖδος.

Εἰς τὰ μέταλλα τῆς αὐτῆς ὁμάδος ὑπάγεται καὶ τὸ εὐγενῆς ἐπίσης μέταλλον

¹ Berichte (45) 679 (1912).

² Berichte (49) 548 (1916).

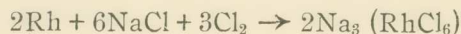
ρόδιον. Τούτου ἡ παρασκευὴ εἰς κολλοειδῆ μορφήν δὲν εἶχεν ἐπιτευχθῆ μέχρι τοῦ 1919, ἐπετεύχθη δὲ ὑπὸ τοῦ ἐτέρου ἐξ ἡμῶν¹ διὰ χρησιμοποίησεως τῆς φορμόλης ὡς ἀναγωγικοῦ μέσου ἀντὶ τῆς ὑπὸ τοῦ Paal χρησιμοποιουμένης ὑδραζίνης μὲ προστατευτικὸν πάντοτε τὸ ὑπὸ τοῦ Paal ἐπίσης χρησιμοποιηθὲν ὡς τοιοῦτον πρωταλβινικὸν ὄξύ. Τὸ οὕτω παρασκευασθὲν ρόδιον ἔδειξεν ἀπορροφητικὴν ἰκανότητα εἰς ὑδρογόνον καὶ συνεπῶς καὶ ἀναγωγικὴν ἐπὶ διαφόρων ἐνώσεων ὀργανικῶν ἐντονωτέρων τῶν προηγουμένως ἀναφερθέντων κολλοειδῶν μετάλλων, ὡς καὶ τοῦ κολλοειδοῦς παλλαδίου, ὡς ἐδείξαμεν εἰς προηγουμένην ἀνακοίνωσιν ἡμῶν² εἰς τὴν ἡμετέραν Ἀκαδημίαν.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἡμῶν ἠθελήσαμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν καταλυτικὴν αὐτοῦ ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀντιπαραβάλωμεν αὐτὴν πρὸς τὰ ὑπὸ τοῦ Paal ὡς ἄνω δοκιμασθέντα μέταλλα πρὸς τὸν αὐτὸν σκοπὸν.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΟΥ

Τὸ κολλοειδὲς ρόδιον παρεσκευάσαμεν ὡς ἑξῆς:

Μεταλλικὸν ρόδιον ληφθὲν ἐξ ἀναγωγῆς διαλυμάτων αὐτοῦ θερμαίνεται εἰς ρεῦμα ὑδρογόνου καὶ ἀφίεται πρὸς ψῦξιν. Τὸ οὕτως ληφθὲν ρόδιον ἐθερμάνουμεν μετὰ διπλασίου ποσοῦ χλωριούχου νατρίου εἰς ρεῦμα ξηροῦ χλωρίου ἐντὸς λεμβίου ἐκ πορσελάνης μέχρι τήξεως. Τὸ τῆγμα λειοτριβηθὲν ἐθερμάνουμεν ἐκ νέου εἰς ρεῦμα χλωρίου καὶ τὴν ἐργασίαν ταύτην ἐπανελάβομεν τετράκις ἵνα γίνῃ πλήρης ἡ ἀντίδρασις:



0,6 γρ. τοῦ ληφθέντος ἄλατος διελύσαμεν εἰς 5 κ. ἐκ. ὕδατος, ἀνεμίξαμεν μετὰ διαλύματος 0,448 γρ. πρωταλβινικοῦ ὀξέος διαλυθέντος εἰς 5,5 κ. ἐκ. διαλύματος 3% καυστικοῦ νάτρου, προσθέσαμεν εἰς τὸ σχηματισθὲν θόλωμα διάλυμα NaOH 3% μέχρι διαυγάσεως καὶ τέλος, μετὰ τὴν διήθησιν, διάλυμα φορμόλης μέχρι πλήρους ἀναγωγῆς. Τὸ σχηματισθὲν κολλοειδὲς ἐπλύναμεν ἐπανειλημμένως ἐντὸς διαπιδυτῆρος, ἐξητμίσαμεν μέχρι ξηροῦ ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ διελύσαμεν εἰς 25 κ. ἐκ. ὕδατος. Οὕτω παρεσκευάσθη διάλυμα περιέχον 0,17 γρ. μεταλλικοῦ ροδίου.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἐλήφθη διὰ θερμάνσεως μυρμηκικοῦ μετὰ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος καὶ διωχετεύθη μέσω δύο πλυντρίδων διὰ KOH 60%, εἰς ἀεριοφυλάκιον.

Τὸ ὀξυγόνον παρεσκευάσθη ἐκ χημικῶς καθαροῦ χλωρικοῦ καλίου, ἐφυλάχθη εἰς ἀεριοφυλάκιον, μετὰ δίοδον διὰ πύργου περιέχοντος νατράσβεστον καὶ δύο πλυντρίδων μὲ KOH 60%.

¹ Κ. Ζέγγελη καὶ Β. Παπακωνσταντίνου C. R. (1920) T 170 σελ. 1058.

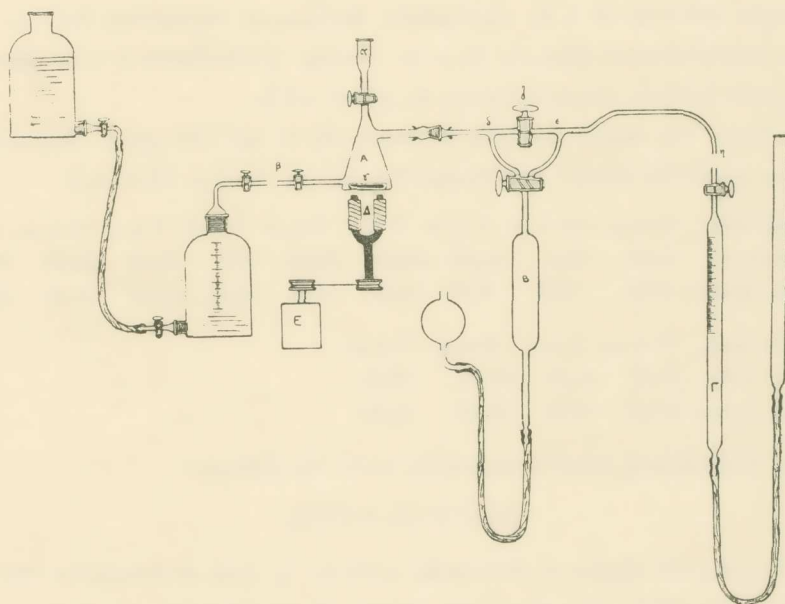
² Κ. Ζέγγελη καὶ Αἰκ. Στάθη. Περὶ ὑδρογονώσεως ὀργανικῶν ὁμάδων διὰ κολλοειδοῦς ροδίου. Πρακτικὰ Τομ. 13 (1938) 278.

Μείγμα τῶν δύο τούτων ἀερίων, ἀποτελούμενον ἐκ διπλασίου ὄγκου μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἐφυλάσσετο ἐντὸς ἀεριοφυλακίου πληρωμένου δι' ὕδατος κορεσθέντος προηγουμένως εἰς τὰ δύο ταῦτα ἀέρια. Πρὸ τῆς χρήσεως τοῦ ἀερίου μείγματος διεπιστώθη ἡ ἀπουσία ἐξ αὐτοῦ παντὸς ἴχνους διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

ΣΥΣΚΕΥΗ

Ὅλως ἰδιαιτέραν μέριμναν ἐπεδείξαμεν εἰς τὴν σύνθεσιν τῆς συσκευῆς τοῦ πειραματισμοῦ, πρὸς ἀποφυγὴν παντὸς τυχόν λάθους καὶ καλυτέραν ἀπορρόφησιν, ὥστε τὰ πειράματα ἡμῶν νὰ ἀποβῶσιν ἀκριβέστερα τῶν πειραμάτων τῶν προηγουμένων πειραματιστῶν.

Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ἐντὸς τῆς φιάλης A, εἰς τὴν ὁποίαν διὰ τῆς χοάνης (α) εἰσάγεται τὸ κολλοειδὲς διάλυμα. Εἰς τὸν πυθμῆνα ἐτέθη ἑλαφρὸν σιδηρῶν ραβδίον (γ) ἐντὸς συντετηγμένης ὑάλου. Κάτωθεν τῆς φιάλης ὑπάρχει ἠλεκτρομαγνήτης Δ περι-



στεφόμενος ὑπὸ τοῦ ἠλεκτροκινητήρος E, ὁ ὁποῖος ἐπιδραῖ ἔξωθεν ἐπὶ τοῦ σιδηροῦ ραβδίου, τὸ ὁποῖον περιστροφόμενον ἐπιφέρει κανονικὴν καὶ συνεχῆ ἀνάδευσιν τοῦ διαλύματος καὶ τοῦ μείγματος τῶν ἀερίων. Ἡ φιάλη A συγκοινωνεῖ ἀφ' ἐνὸς μὲν μετὰ τοῦ ἀεριοφυλακίου τῶν ἀερίων διὰ τῆς στρόφιγγος (β), ἀφ' ἑτέρου δὲ μετὰ τῆς ἀεραντλίας B, ὡς καὶ τῆς ἀεριοπροχοῖδος Γ, χρησιμευούσης πρὸς μέτρησιν τοῦ ἐκάστοτε ὄγκου τῶν περιεχομένων ἀερίων.

Κατὰ τὸν πειραματισμὸν, κατ' ἀρχὰς φέρεται ὁ ὑδράργυρος τῆς ἀεραντλίας B

μέχρι τῶν σημείων (δ) καὶ (ε) καὶ διαβιβάζεται τὸ μείγμα τῶν ἀερίων ἐκ τοῦ ἀεριοφυλακίου μέχρις οὗ ἐκδιωχθῆ ὀλόκληρος ὁ περιεχόμενος εἰς τὴν συσκευὴν ἀήρ, μεθ' ὃ συνδέεται τὸ ἄκρον (η) τοῦ σωλήνος τῆς συσκευῆς μετὰ τῆς προχοῖδος Γ, πεπληρωμένης δι' ὕδραργύρου, εἰς ἣν εἰσάγεται τὸ μείγμα τῶν ἀερίων μέχρι τοῦ ἐπιθυμητοῦ ὄγκου. Κλείεται ἡ στρόφιγξ (β) καὶ ἀφίεται ἡ συσκευή ἐπὶ εἰκοσιτετράωρον πρὸς ἔλεγχον τῆς στεγανότητος αὐτῆς. Μετὰ τὴν βεβαίωσιν τούτου προβαίνομεν εἰς τὸ πείραμα καὶ κατ' ἀρχὰς φέρεται διὰ τῆς χοάνης (α) τὸ κολλοειδὲς διάλυμα εἰς τὴν φιάλην Α, μετρεῖται ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου καὶ τίθεται ἡ συσκευή εἰς ἀνάδουσον διὰ τοῦ ἠλεκτρομαγνήτου. Κατόπιν μετρεῖται κατὰ χρονικὰ διαστήματα κατ' ἀρχὰς συχνότερα ἢ γενομένη ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου τῶν ἀερίων, μέχρις οὗ ὁ ὄγκος ἀπομείνη σταθερός. Μετὰ τοῦτο κλείεται ἡ στρόφιγξ (ζ) καὶ διὰ τῆς ἀεραντλίας Β μεταφέρεται τὸ ἀέριον εἰς τὴν προχοῖδα Γ πρὸς περαιτέρω ἀνάλυσιν.

Ἐκ σειρᾶς πειραμάτων ἐλάβομεν τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα. Κατὰ ταῦτα ἐλαμβάνομεν πάντοτε 15 κ. ἐκ. κολλοειδοῦς διαλύματος περιέχοντος 0,17 γρ. ροδίου καὶ 0,44 πρωταλβινικοῦ ὀξέος εἰς 25 κ. ἐκ. ὕδατος, προσετίθεντο 5 κ. ἐκ. ὕδατος καὶ οὕτω εἴχομεν διάλυμα περιεκτικότητος εἰς ρόδιον 0,5 %.

Ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου ἀνήγετο ἐκάστοτε εἰς 0° καὶ 760 χστμ. Ἀρχικὸς ὄγκος τοῦ ἀερίου κατὰ τὴν ἔναρξιν τοῦ πειράματος εἰς τὰς 10 π. μ. 75,31 κ. ἐ.

Χρόνος εἰς ὥρας 11 π. μ. 12 π. μ. 1 μ. μ. 2 μ. μ. 3 μ. μ. 4 μ. μ. 6 μ. μ. 9 π. μ. 10 π. μ.

Ὅγκος εἰς κ. ἐκ. 72,27 69,4 66,33 64,15 62,54 60,1 55,39 43,82 42,98

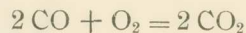
Ἐλάττωσις ὄγκου 3,04 5,91 8,98 11,16 12,77 15,21 19,92 31,49 32,33

Χρόνος εἰς ὥρας 12 π. μ. 1 μ. μ. 2 μ. μ. 3 μ. μ.

Ὅγκος εἰς κ. ἐκ. 41,63 41,09 40,71 40,71

Ἐλάττωσις ὄγκου 33,68 34,22 34,60 34,60

Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις ἐγένετο ποσοτικῶς κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



ἔπρεπεν ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων νὰ ἐλαττωθῆ κατὰ τὸ $\frac{1}{3}$, ἦτοι νὰ ἀπομείνουν 50,2 κ. ἐκ. Ἀπέμειναν ὅμως 40,71, ἀλλ' εἰς ταῦτα πρέπει νὰ προσθέσωμεν καὶ τὸ ἀπορροφηθὲν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ τῶν 20 κ. ἐκ. τοῦ κολλοειδοῦς διαλύματος. Τὸ ποσὸν τοῦτο προσδιωρίσθη δι' ἰδιαιτέρου πειράματος, δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ 28 ὥρας διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ τὰς αὐτὰς τοῦ πειράματος συνθήκας ἐπὶ 20 κ. ἐκ. κολλοειδοῦς διαλύματος τῆς αὐτῆς οἴας καὶ εἰς τὸ πείραμα περιεκτικότητος. Τὸ ποσὸν τοῦτο εὑρέθη ἴσον μὲ 9,4 κ. ἐκ., ἐπομένως ἡ πραγματικὴ ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου τοῦ μείγματος εἶναι $40,71 + 9,4 = 50,1$ κ. ἐκ., ἦτοι ποσοτικῆ.

Πρὸς πληρέστερον ἔλεγχον τῶν πειραμάτων προέβημεν εἰς τὸν προσδιορισμὸν

τοῦ σχηματισθέντος διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος διὰ μεταφορᾶς τοῦ ἀπομείναντος ἀερίου ἐκ τῆς συσκευῆς εἰς τὴν προχοῖδα Γ καὶ εἶτα εἰς σιφώνιον Hempel περιέχον KOH 60%. Ἀπερροφήθησαν 98,5%.

Ἐκ τῶν πειραμάτων τούτων προκύπτει, ὡς προέκυψεν καὶ κατὰ προηγουμένας ἡμῶν ἐργασίας διὰ τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ ὑδρογόνου καὶ τὰς καταλυτικὰς ἀναγωγὰς, ὅτι τὸ ρόδιον ἐνεργεῖ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐντονώτερον τῶν ἄλλων μετάλλων τῆς ομάδος τοῦ λευκοχρύσου καὶ δὴ αὐτοῦ τούτου, τοῦ ἰσχυρότερον τῶν λοιπῶν δοκιμασθέντων κολλοειδῶν μετάλλων, τοῦ ἱριδίου καὶ τοῦ ὀσμίου. Ἐνεργεῖ ταχύτερον καταλυτικῶς τὴν ὀξειδῶσιν τοῦ μονοξειδίου. Οὕτω, ἐνῶ διὰ τὴν πλήρη ἀπορρόφησιν διὰ τοῦ λευκοχρύσου ἀπητήθησαν 74 ὥραι, διὰ τοῦ ροδίου συνετελέσθη αὕτη εἰς 28 ὥρας, ὑπῆρξε δὲ ἡ ὀξειδῶσις πλήρης ποσοτικῶς, ἐνῶ διὰ τοῦ λευκοχρύσου κατὰ τὸ ἥμισυ μόνον περίπου.

R É S U M É

Après la préparation de plusieurs métaux du groupe du platine sous la forme colloïdale par le procédé Paal, Paal et ses collaborateurs ont étudié également l'absorption de l'oxyde de carbon et son oxydation par ces métaux, notamment le platine; l'iridium et l'osmium¹. Les meilleurs résultats furent obtenus par le platine col.

D'un mélange de 48 c.c. d'oxyde et 24 d'oxygène, 3,8 c.c. furent oxydés dans l'espace de 74 heures.

Nous exposons dans la présente communication nos essais relatifs à l'oxydation de ce même oxyde en présence du Rhodium col.; lequel nous avons obtenu nous même sous la forme colloïdale².

Nous avons tâché dans cette recherche, d'obtenir des résultats exacts, autant que possible, par une meilleure disposition de l'appareil d'absorption dont la modification la plus importante fut un mélange plus complet, obtenu au moyen d'un petit bâton en fer mou introduit dans le ballon d'absorption mis constamment en mouvement par un électroaimant placé sous l'appareil.

Il résulte de cette recherche que le Rhodium en forme colloïdale est un absorbant de l'oxyde de carbon considérablement plus actif que les autres métaux du groupe de platine.

Nous nous y attendions, étant donné que nos précédentes recherches sur le Rhodium col. ont démontré que ce colloïde possède des capacités absorbantes et reductrices de l'hydrogène, les plus considérables du groupe³.

Ainsi, tandis que par le platine col. 74 heures furent nécessaires pour

¹ Berichte (37) 126 (1904), (37) 137 (1904) (40) 1392 (1907).

² C. R. (170) 1058 (1920).

³ Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, (13) 278 (1938).

la saturation et l'oxydation de l'oxyde de carbon, le Rhodium fut saturé dans 28 heures déjà et l'oxydation fut quantitative. L'oxydation par le platine ne put arriver qu'à 50 %.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Χρησιμοποίησις τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ μολυβδαινίου, * ὑπὸ *Τρ. Καρανιάση καὶ Αἰκ. Στάθη*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Ζέγγελη.

Τὸ δις ἔνυδρον χλωριοκασσιτερῶδες κάλιον $[\text{SnCl}^4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2]$ παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Rammelsberg καὶ ἐμελετήθη ὑπὸ τοῦ Marignac καὶ G. M. Richardson¹.

Τὸ ἄλλας τοῦτο προστάθη τὸ πρῶτον ὑφ' ἐνὸς ἐξ ἡμῶν, πρὸς προσδιορισμὸν τῆς δυνάμεως τῶν διαλυμάτων τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ τοῦ ἰωδίου².

Βραδύτερον ἐχρησιμοποιήθη τοῦτο ἐπιτυχῶς πρὸς ὄγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ χρωμίου καὶ τῶν χρωμικῶν ἀλάτων τοῦ διχλωριούχου ὕδραργύρου τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ σιδήρου³.

Νομίζομεν ὅτι δυνάμεθα νὰ προτείνωμεν νέαν μέθοδον πρὸς ὄγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ μολυβδαινίου, βασιζομένην ἐπὶ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου $[\text{SnCl}^4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2]$, τοῦ ὁποίου τὴν παρασκευὴν καὶ τὰς ιδιότητας εἴχομεν λεπτομερῶς μελετήσει.

Α. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

Ἐκ τῶν ἐν χρήσει ὄγκομετρικῶν μεθόδων πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου ἀναφέρομεν τὴν ὑπὸ τοῦ Harthmann⁴ προταθεῖσαν μέθοδον στηριζομένην ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς ἐνώσεων βαναδίου διὰ διοξειδίου τοῦ θείου (SO_2) καὶ θειώδους νατρίου (Na^2SO^3). Ἡ μέθοδος εἶναι ἐπακριβῆς ἀλλὰ μειονεκτεῖ ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ἐκτελέσεως.

Ἀναφέρομεν ἐπίσης ἑτέραν ὄγκομετρικὴν μέθοδον⁵ βασιζομένην ἐπὶ τῆς ἀνα-

* TR. KARANTASSIS et CAT. STATHI.—Emploi du stannodiatétrachlorure de Potassium dans le dosage volumétrique du Vanadium et du Molybdène.

¹ G. M. RICHARDSON, *Amer. Chem. Jour.* 14, 1892, p. 91.

² T. KARANTASSIS ET L. CAPATOS, *Comptes Rendus*, v. 194 p. 1938, 1932.

³ IRRERA L. *Annali di Chimica applicata* vol. 23. Fasc. 7, p. 346, 1933.—RAGNO MICHELE, *Annali di Chimica applicata*, vol. 24, Fasc. 5. 1934.—VOYATZAKIS, *EM. Bul. Soc. Chim. France*, 5^e Serie, t. 1, p. 1356, 1934.—ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΙΣ, *EM. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν*, 9, σ. 108, 1934.

⁴ HARTHMANN, *Ztschr. Analyt. Chemie* 66, S. 16, 1925.

⁵ BUL. SOC. CHIM. 1908, III, p. 626.