

kolben auf dem Wasserbade erhitzt wurde), wurde totale Reduktion des auf den Fasern zurückgebliebenen, sowie des durch Lösung mit in den Kolben gerissenen  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  zu metall. Platin eingetreten. Nach dem Erkalten des Alkohols ergab dieser deutlich den charakt. Geruch des Aldehydes, sowie dessen bekannte Reaktionen mit Fuchsin oder ammoniakal. Silberlösung.

In einem weiteren Versuch wurde statt  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  das Kaliumsalz verwandt. Trotz mehrstündigem Erlitzen scheiterte der Versuch vollkommen. Weiterhin wurde die Menge des oxydierten Alkohols wie folgt bestimmt:

Gleiche Teile 96% Alkohols und des Oxydationsproduktes (beide auf 0,2% verdünnt), wurden einzeln mittels  $\text{KMnO}_4$  nach der Methode von Röse vollkommen oxydiert und die Differenz zwischen den verbrauchten ccm. für den reinen Alkohol und denen für das Oxydationsprodukt berechnet. Diese ergab sich für je 2 ccm. Flüssigkeit (auf 0,2% verdünnt) gleich 0,275 ccm.  $\frac{n}{10}$   $\text{KMnO}_4$  oder auf Sauerstoff umgerechnet 0,0022 gr. O.

Diese Menge des Sauerstoffes entspricht der durch die katalytische Wirkung des Platins bewirkte Oxydation.

Hiermit wurde die wichtige Eigenschaft, die das in feinverteiltem Zustande befindliche Platin durch Kontaktwirkung besitzt, wodurch Alkohol leicht und schnell durch die verschiedenen Oxydationsstufen bis zur Essigsäure—wie übrigens auch in die Literatur angegeben wird—oxydiert wird. Zudem ist aus den Versuchen der Unterschied zwischen dem Verhalten des Natrium— und Kalium—platinchlorid ersichtlich, der sicher auf die Unlöslichkeit des letzteren in Alkohol zurückzuführen ist.

Die weiteren in Gang gesetzten Versuche, über die Geschwindigkeit der Reaktion, das Verhalten anderer Salze der Platinchloridchlorwasserstoffsäure und die Umstände unter welchen die Reaktion am besten verläuft, beabsichtigen wir nach deren Beendigung zu veröffentlichen.

---

ΧΗΜΕΙΑ. — Συμβολή εἰς τὴν μελέτην τῶν ἀλάτων τοῦ μεταφωσφορικοῦ ὀξέος,\* ὑπὸ τοῦ κ. Χρόνη Γ. Κατράκη. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμ. Ἐμμανουήλ.

---

Ἐὰν ἐπὶ  $\text{K}_2\text{Ag}_4(\text{PO}_3)_6$  ἀφήσωμεν νὰ ἐπιδράσῃ νιτρικὸν νάτριον  $\text{NaNO}_3$  σχηματίζεται τὸ διπλοῦν ἄλας τοῦ μεταφωσφορικοῦ ὀξέος, δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ ἀργύρου διὰ νατρίου. Τὸ ἄλας τοῦτο παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ G. Tammann. Διάλυμα 3% τοῦ ἄλατος εἶναι πυκνόρρευστον ὡς γλυκερίνη. Ἐκ τῶν διαλυμάτων τοῦ ἄλατος δι' οἶνοπνεύματος κατακρημνίζεται ὡς λευκὴ πλαστικὴ ρητινώδης μάζα.

\* CHRONIS G. KATRAKIS. — Zur Kenntniss der Metaphosphaten.

Προέδημεν εις λεπτομερεστέραν έρευναν επί του άλατος τούτου και ειδικώς της έσωτερικής τριβής των ύδαρων αυτού διαλυμάτων.

Παρασκευή του άλατος. Ός πρώτη ύλη έχρησιμοποιήθη  $KH_2PO_4$  άφ' ού πρότερον έκαθαρίσθη των ξένων προσμίξεων διά κρυσταλλώσεως. Κατά την προσεκτικην θέρμανσιν του άνω άλατος έντός χωνευτηρίου εκ λευκοχρύσου κατ' αρχάς τουτο χάνει τό κρυσταλλικόν του ύδωρ, είτα δέ αύξανομένης της θερμοκρασίας μέχρι έρυθροπυρώσεως τήκεται. Τό τήγμα εκ  $K PO_3$  χύνεται έντός κάψης εκ λευκοχρύσου, ψυχομένης έντός ψυκτικού μίγματος και τουτο ίνα ή τήξις γίνη άπότομος. Μετά την ψύξιν τό τήγμα κρυσταλλοποιείται και αναμιγνύεται μετά δύο ίσοδυνάμων χλωριούχου νατρίου. Τό μίγμα ρίπτεται έντός ύδατος όπότε έξογκούται άντικαθιστάμενου του καλίου διά νατρίου. Η άντικατάστασις αύτη λαμβάνει εύκολώτερον χώραν αύξανομένης της θερμοκρασίας μέχρι περίπου  $30^\circ$ . Τουτο είναι διπλούν άλας έξαμεταφωσφορικού όξέος. Η μάζα διαλύεται εις ύδωρ και πρός καθαρισμόν αύτης από των έν περισεεία χλωριούχων ένώσεων κατακρημνίζεται του ύδαρου διαλύματος της δίς δι' οίνοπνεύματος. Τό ως άνω άλας δυνάμεθα επίσης νά λάβωμεν άπηλλαγμένον χλωριούχων ένώσεων διά ζωϊκής μεμβράνης. Η ούτω λαμβανομένη μάζα είναι κατά τό μάλλον ή ήττον διαφανής, πλαστική, διογκούται ριπτομένη εις ύδωρ σχηματίζουσα διάλυμα, τό όποϊον παρουσιάζει λόγω όπτικής άνομοιογενείας τό φαινόμενον του Faraday-Tyndall. Η πλαστικότης της μάζης είναι τοιαύτη, ώστε δυνάμεθα νά λάβωμεν μακρύτατα νηματία, περιέχει πάντοτε σταθερώς ύδωρ, τό όποϊον δέν δύναται νά απομακρυνθή διά παραμονής της μάζης επί μακρόν έν ξηραντηρίω. Κατά την τοιαύτην παραμονήν ή μάζα ήποβάλλουσα ύδωρ καθίσταται διαφανής ως υαλος και χάνει τό ιξώδες της μετατρεπομένη εις σκληράν και έλαστικήν. Η ούτω όμως λαμβανομένη μάζα διατηρεί την ιδιότητα νά διογκούται και νά δίδη διάλυμα ύδαρές παρουσιάζον όπτικήν άνομοιογένειαν. Κατά τόν προσδιορισμόν του ύδατος όστις έξετελέσθη κατά τόν γνωστόν τρόπον εύρέθησαν διαφοραι μέχρι  $5\%$  περίπου. Δέν πρόκειται περι ύδατος χημικώς ήνωμένου, έν τούτοις όμως ή παρουσία του καθιστά την μάζαν ιξώδη προκαλοϋσα την σύνδεσιν των διαφόρων μορίων και τόν σχηματισμόν ύψηλομοριακων συγκροτημάτων. Η μάζα αύτη θερμαινομένη μέχρι  $120^\circ$  επί τι χρονικόν διάστημα δίδει διάλυμα διαυγές έν ύδατι, παρέχον την αντίδρασιν του Knorrr διά πυροφωσφορικόν άλας με όξικόν ψευδάργυρον θετικήν. Ένίοτε κατά την προσθήκην οίνοπνεύματος εις τό ύδαρές διάλυμα του άλατος δέν λαμβάνομεν ίζημα αλλά γαλάκτωμα, διά φυγοκεντρήσεως δέ δίδει την ως άνω ιξώδη μάζαν.

Περαιτέρω προέδημεν εις τόν προσδιορισμόν της έσωτερικής τριβής των ύδαρων διαλυμάτων του άλατος και δη εις τόν προσδιορισμόν του τρόπου μεταβολής της έσωτερικής τριβής συναρτήσσει της πυκνότητος του ύδαρου διαλύματος. Ο προσ-



διορισμός ἐγένετο διὰ τοῦ γνωστοῦ τριβομέτρου τοῦ Ostwald, συγκρίνοντες τὸν χρόνον ἐκροῆς τῶν ὑδαρῶν διαλύματος τοῦ ἄλατος πρὸς τὸν χρόνον τ' ἐκροῆς ἴσου ὄγκου ὕδατος ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν τηρουμένην σταθερὰν διὰ θερμοστάτου. Ἡ σχετικὴ ρευστότης ὡς γνωστὸν δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου

$$\eta = \frac{\Delta \tau}{\Delta' \tau'}$$

ἐνθα  $\Delta$  καὶ  $\Delta'$  αἱ πυκνότητες τοῦ διαλύματος καὶ τοῦ ὕδατος εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς μετρήσεως.

Προσδιορισμός τῆς σχετικῆς ρευστότητος τῶν ὑδαρῶν διαλυμάτων τοῦ ἄλατος συναρτήσῃ τῆς πυκνότητος. Πρὸς τοῦτο παρεσκευάσθησαν διάφορα διαλύματα ὀρισμένης περιεκτικότητος εἰς ἄνυδρον ἄλας καὶ προσδιορίσθη ὁ χρόνος ἐκροῆς τῶν διαλυμάτων τούτων ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν τῆς μετρήσεως 18,5° ὡς καὶ ὁ χρόνος ἐκροῆς ἴσου ὄγκου ὕδατος. Ὁ ἐπόμενος πίναξ περιέχει τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων.

ΠΙΝΑΞ I

Αῦ. ἀρ. διαλ.	Ποσὸν %	Χρόνος ἐκροῆς
1	1,2054	4'29"
2	0,8586	3'52,1"
3	0,2147	2'54,8"
4	0,1272	1'29"
5	0,0636	0 59,6"
6	0,0254	

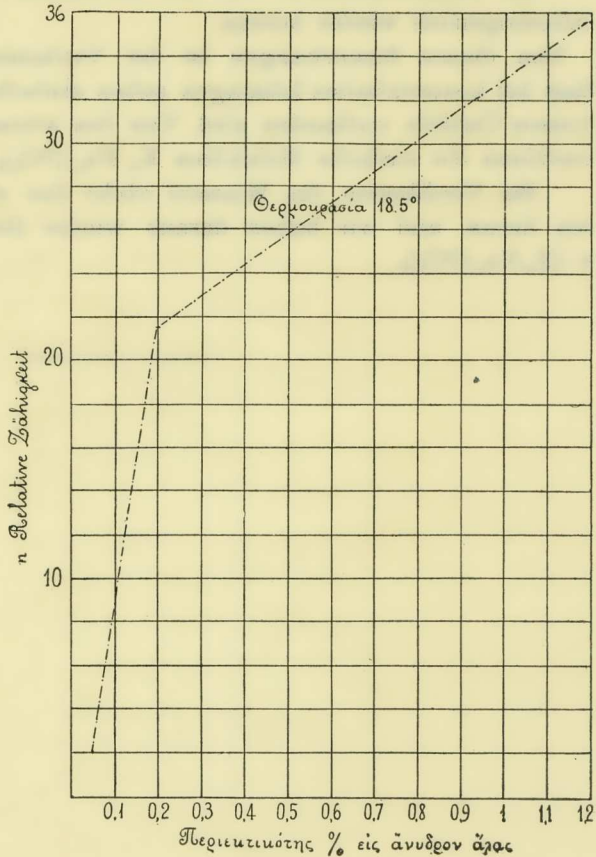
Ἐπὶ χιλιοστομετρικοῦ χάρτου ἐὰν ὡς ἄξων μὲν τῶν  $x$  ληφθῇ ἡ περιεκτικότης τοῖς % τοῦ ἄλατος, ὡς ἄξων δὲ τῶν  $y$  ἡ σχετικὴ ρευστότης λαμβάνωμεν τὴν γραμμὴν τοῦ σχ. 1, ἡ ὁποία δεικνύει ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς ἐσωτερικῆς τριβῆς τοῦ ἄλατος συναρτήσῃ τῆς πυκνότητος δὲν ἀκολουθεῖ ἕνα νόμον. Τὰ διαλύματα 1, 2, 3 δεικνύουσιν ὀπτικὴν ἀνομοιογένειαν δηλαδὴ τὸ φαινόμενον τοῦ Faraday - Tyndall. Ἡ ὀπτικὴ αὕτη ἀνομοιογένεια εἰς τὰ τρία αὐτὰ διαλύματα εἶναι διάφορος καὶ τὰ διαλύματα 4, 5, 6 εἶναι ὀπτικῶς ὁμοιογενῆ. Ἡ ἀντίδρασις πυροφωσφορικῶν ἀλάτων δι' ὀξικοῦ ψευδαργύρου ἦτο ἀρνητικὴ.

Τὸ ἀντιστρεπτόν τῆς γραμμῆς 1. Ἠρευνήθη κατὰ πόσον ἡ γραμμὴ τοῦ σχ. 1 εἶναι ἀντιστρεπτή, τοῦτέστι ἐὰν λαμβάνωμεν τὴν ἰδίαν γραμμὴν ἀφαιροῦντες τὸ ὕδωρ ἐξ ἀραιότερων διαλυμάτων καὶ μετροῦντες τὴν ρευστότητα τῶν οὕτω λαμβανομένων πυκνοτέρων διαλυμάτων. Ἡ ἀφυδάτωσις ἐγένετο ὑπὸ καινὸν εἰς ξηραντήρα διὰ θειικοῦ ὀξέος. Ἐκ τῶν μετρήσεων ἐπιστοποιήθη τὸ ἀντιστρεπτόν τῆς γραμμῆς. Τὰ

ούτω ληφθέντα πυκνότερα διαλύματα ἐδείκνυσαν ὀπτικήν ἀνομοιογένειαν, ἐν ᾧ τὰ ἀραιότερα ἦσαν ὀπτικῶς ὁμοιογενῆ μὴ παρουσιάζοντα τὸ φαινόμενον τοῦ Faraday-Tyndall.

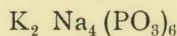
Ἐκ τοῦ κατὰ τοιοῦτον τρόπον μεταβολῆς τῆς σχετικῆς ρευστότητος ἢ ἐκ τῆς πυκνότητος τοῦ ἄλατος καὶ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ γραμμὴ 1 εἶναι ἀντιστρεπτή δύναται τις ὡς λίαν πιθανὸν νὰ συναγάγῃ ὅτι εἰς τὰ διαλύματα 1, 2, 3, δὲν ὑπάρχουν ἀπλᾶ μόρια τοῦ μεταφωσφορικοῦ ἄλατος  $K_2Na_4(PO_3)_6$ , ἀλλὰ ὑψηλοπολυμερῆ τοῦ τύπου  $V [K_2Na_4(PO_3)_6]$ , τοῦ ἐνὸς μορίου συνδεομένου μετὰ τοῦ ἐπομένου κατ'εὐθείαν ἄλυσιν, ἥτις διασπᾶται κατὰ τὴν ἀραίωσιν. Ἀντιθέτως ἀφαιροῦντες τὸ ὕδωρ τὸ ἐν μόριον πλησιάζει τὸ ἄλλον ἀνασχηματιζομένης τῆς ἀλύσεως.

Ἡ ὀπτικὴ ἀνομοιογένεια εἰς τὰ διαλύματα 1, 2, 3, εἶναι διάφορος, ἐντονωτέρα δὲ παρουσιάζεται εἰς τὸ διάλυμα εἰς ὃ τὸ μέγεθος τοῦ μορίου εὐρίσκεται εἰς σχέσιν πρὸς τὸ μῆκος κύματος τοῦ φωτός.



#### ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser studierte das von Tammann dargestellte Doppelsalz:



Das Salz ist eine plastische harzähnliche Masse, die in langen Fäden gezogen werden kann, enthält stets Wasser, das nicht chemisch gebunden ist. Quillt im Wasser und gibt Lösungen heraus die sehr visköse sind und eine optische Inhomogenität zeigen. Eine 3% wässrige Lösung ist so zähe wie Glycerin. Die Zähigkeit der Lösungen ändert

sich diskontinuierlich. Die Linie der Abhängigkeit der Zähigkeit von der Konzentration ist reversibel.

Die konzentrierten Lösungen zeigen eine optische Inhomogenität, dagegen zeigen die Verdünnungen eine optische Homogenität.

Bei Wasserentziehen von den verdünnten Lösungen tritt die optische Inhomogenität wieder heraus.

Von diesen Bemerkungen ist der Verfasser zu dem Schluss gelangt dass bei konzentrierten Lösungen neben einfachen Molekülen noch hochpolymere Gebilde vorhanden sind. Von den letzteren erhält man bei Wasserverdünnen die einfachen Moleküle  $K_2Na_4(PO_3)_6$ .

Bei Verdünnen des Wassers rückt das eine Molekül zu den anderen heran, und wir haben daraus wieder die Hochpolymeren Gebilde.  $v(K_2Na_4(PO_3)_6)$ .