

Ἐπανερχόμενος εἰς τὸ λεύκωμά μου λέγω ὅτι τὰ ἔργα αὐτὰ μικρὸν μέρος ἀποτελοῦν τῆς ὅλης μου μελέτης, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς γενικωτέρας συνθέσεις μου ὑπαίθρου, μὲ τὰς ὁποίας καὶ ἄλλοτε εἶχον τὴν τιμὴν νὰ ἀπασχολήσω Ὑμᾶς, ἠθέλησα δὲ νὰ ἀποδώσω φευγαλέας στιγμὰς τοῦ ἑλληνικοῦ ὑπαίθρου.

Θὰ παρακαλέσω ὅθεν ὅπως ἔχουν τοῦτο ὑπ' ὄψιν ὅσοι ἐξ ὑμῶν θὰ εἶχον τὴν διάθεσιν νὰ ἀσχοληθοῦν μὲ τὸ λεύκωμά μου κατὰ τὰς ὀλίγας ἡμέρας κατὰ τὰς ὁποίας θὰ παραμείνῃ εἰς τὰ γραφεῖα τῆς Ἀκαδημίας πρὸς τοῦτο.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΥ

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ.— Περὶ κολλοειδοῦς ρηνίου καὶ τῶν καταλυτικῶν αὐτοῦ ιδιοτήτων*, ὑπὸ Κωνστ. Ζέγγελη καὶ Αἰκατερίνης Σιάθῃ.

Εἰς ἀνακοίνωσιν τοῦ ἐτέρου ἐξ ἡμῶν πρὸ διετίας¹, εἰδείξαμεν ὅτι τὸ νέον μέταλλον ρήνιον ἐν λεπτοῦ διαμερισμῷ κατέχει καταλυτικὰς ιδιότητας· λ. χ. τῇ μεσολαμβάνσει αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται ἡ ἔνωσις ὕδρογόνου καὶ ἀζώτου καὶ ἡ ἐξ αὐτῶν σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας κλπ.

Τοῦτο μᾶς ὤθησε κατὰ τὸ προηγούμενον ἔτος νὰ ἐπιχειρήσωμεν ὅπως λάβωμεν αὐτὸ ὑπὸ μορφήν κολλοειδοῦς, μὲ τὴν εὐλογον ἐλπίδα ὅτι ὑπὸ τὴν μορφήν αὐτὴν αἱ καταλυτικαὶ αὐτοῦ ιδιότητες θὰ εἶναι ἐντονώτεραι, ἴσως δὲ καὶ ὅτι θὰ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ τοῦτο δι' ὕδρογονώσεως ἐπιτυχῶς καὶ ἐν τῇ πράξει.

Μετὰ πολλὰς προσπαθείας ἐπετύχαμεν τοῦτο, χρησιμοποιήσαντες μέθοδον διὰ τῆς ὁποίας ὁ ἕτερος ἡμῶν τῷ 1920² εἶχε κατορθώσει νὰ λάβῃ τὸ πρῶτον τὸ μέταλλον ρόδιον ὑπὸ κολλοειδοῦς μορφήν. Τὴν σχετικὴν ἔρευναν ἀνεκοινώσαμεν κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος εἰς τὴν Ἀκαδημίαν³ καὶ βραδύτερον εἰς τὸ δέκατον συνέδριον τῆς Χημείας ἐν Ρώμῃ⁴.

Ἡ παροῦσα ἀνακοίνωσις ἀποτελεῖ συνέχειαν τῆς εἰρημένης καί, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἐπετύχομεν καὶ νέον τρόπον παρασκευῆς τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδοῦς μορφήν μὲ ἐντονωτέρας καταλυτικὰς ιδιότητας.

Κατὰ τὴν προηγουμένην ἀνακοίνωσιν ἐλάβομεν τὸ ρήνιον εἰς κολλοειδοῦς μορφήν διὰ διαλύσεως ἐνὸς γραμμαρίου ὑπερρηνικοῦ καλίου εἰς 10 κ. ἐκ. δις ἀποσταχθέντος ὕδατος, προσθήκης πρωταλβινικοῦ νατρίου, παρασκευασθέντος κατὰ Poal, καὶ θερ-

* CONST. ZENGHELIS ET KATHERINE STATHIS. — Sur le rhenium en état colloïdal et ses propriétés catalytiques.

¹ Oester. Zeitung 4, 1937.

² Com. Rend. de l'Acad. des Sciences, 170, 1058, 1920.

³ Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 13, 1938, σ. 448.

⁴ X Congresso internazionale di chimica, Roma, 1938, 2.

μάνσεως κατ' ἀρχάς εἰς 40°-50°. Μετὰ ὑψώσιν βαθμιαίαν εἰς 60° προσεθέσαμεν διάλυμα καυστικού νατρίου 3% καὶ φορμόλης 40%, μέχρι τελείας ἀναγωγῆς, ὑπεβάλαμεν ἐπὶ μακρὰς ὥρας τὸ ὄλον εἰς διαπίδυσιν καὶ συνεπυκνώσαμεν εἰς 40°.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐλάβομεν καθαρὸν διάλυμα κολλοειδοῦς ρηνίου λίαν σταθερόν, ὅπερ ἐδείκνυεν εἰς τὸ ὑπερμεγεθυντικὸν μικροσκόπιον τὴν κίνησιν τοῦ Braun καὶ ἀρνητικὴν ἠλεκτρικὴν καταφόρησιν.

Ἡ καταλυτικὴ ἰκανότης τούτου ἐδοκιμάσθη: 1^{ov} ἐπὶ τῆς ἐπιταχύνσεως δι' αὐτοῦ τῆς ἀποσυνθέσεως διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου· 2^{ov} ἐπὶ τῆς ὑδρογονώσεως τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος καὶ μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς ἠλεκτρικὸν ὀξύ· καὶ 3^{ov} ἐπὶ τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς.

Ἡ ἀπορρόφησις ὑδρογόνου ὑπὸ τοῦ οὕτω παρασκευασθέντος ρηνίου ἀνῆλθεν εἰς τὸ 400πλάσιον περίπου τοῦ ὄγκου τοῦ περιεχομένου στερεοῦ ρηνίου.

Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν μετεχειρίσθημεν διὰ τὴν λήψιν τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν ὑπῆρξεν ἀνάλογος, ὡς εἶπομεν, πρὸς τὴν μέθοδον τὴν ὁποίαν μετεχειρίσθημεν ἄλλοτε διὰ νὰ λάβωμεν, ἡμεῖς τὸ πρῶτον, τὸ ρόδιον ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν, καὶ ἥτις ἀποτελεῖ τροποποίησιν, ἰδίως ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς φορμόλης ὡς ἀναγωγικοῦ μέσου, τῆς κλασσικῆς μεθόδου τοῦ Paal, ὅστις ἐφήρμοσε τὸ πρωταλβινικὸν μέσον καὶ ἐπέτυχεν οὕτω νὰ λάβῃ τὰ πλεῖστα τῶν μετάλλων τῆς ομάδος τοῦ λευκοχρύσου, τὸν λευκόχρυσον, τὸ παλλάδιον, τὸ ἰρίδιον, τὸ ὄσμιον κλ. ὡς κολλοειδῆ. Τοῦτο κυρίως ὀφείλεται εἰς τὸ εὐανάγωγον καὶ δυσοξειδωτὸν συνεπῶς τῶν εὐγενῶν αὐτῶν μετάλλων. Τὸ ρήνιον ὅμως δὲν ἀνῆκει εἰς τὰ εὐγενῆ μέταλλα καὶ διὰ τοῦτο πιθανῶς, καίτοι ἀπὸ τῆς ἀνακαλύψεώς του κατὰ τὸ 1925 πυρετωδῶς καὶ ἐξαντλητικῶς εἰργάσθησαν πλεῖστοι χημικοὶ πρὸς παρασκευὴν καὶ ἐξακρίβωσιν τῶν διαφόρων πολυαρίθμων ἐνώσεων αὐτοῦ, μέχρι τοῦ προηγουμένου ἔτους οὐδεμία προσπάθεια ἀναφέρεται γενομένη ὅπως ἐπιτευχθῆ ἢ λῆψις αὐτοῦ ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν καὶ ἔρευναν τῶν ἰδιοτήτων ταύτης.

Τοῦτο βεβαίως συνέβη διότι τὸ ρήνιον δὲν εἶναι εὐγενὲς μέταλλον καὶ συνεπῶς ἢ ἐν ὑγρῷ μέσῳ λῆψις αὐτοῦ εἰς καθαρὰν μεταλλικὴν κατάστασιν ἦτο ὀλιγώτερον πιθανή.

Ἄν οὐχ ἤττον τὸ ρήνιον δὲν δύναται νὰ ὑπαχθῆ εἰς τὰ εὐγενῆ μέταλλα, δύναται ὅμως νὰ θεωρηθῆ ὡς ἡμιευγενές¹. Οὕτω, ὅταν δὲν εὐρίσκεται εἰς λεπτὴν κατάστασιν, διατηρεῖ τὴν λάμψιν του ἐπὶ μῆνας ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ ἀέρος. Ἀντέχει καὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, εἰς τὴν ἐπίδρασιν ὀξειδωτικῶν ἀερίων καὶ τοῦ ἀέρος καὶ δὲν προσβάλλεται ὑπὸ ὕδατος ἐστερημένου ἀέρος. Τὰ γεγονότα ταῦτα μᾶς παρεκίνησαν ν' ἀναζητήσωμεν τὴν δυνατὴν παρασκευὴν αὐτοῦ ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν καὶ αἱ πειραματικαὶ μᾶς προσπάθειαι μᾶς ἐδικαίωσαν.

Ὅσον ἀφορᾷ τὰς καταλυτικὰς ἰδιότητας τῶν τοιούτων εὐγενῶν κολλοειδῶν

¹ Ida und Walter Noddack das Rhenium, 1933, p. 33.

μετάλλων, τὰ ὅποια ἔλαβεν ὁ Paal, αἱ ἐπ' αὐτῶν ἀντιδράσεις πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς ὑδρογονώσεως αὐτῶν εἶναι δυνατὰ μόνον εἰς ἀλκαλικὸν μέσον. Ὁ Skita οὐχ ἤττον βραδύτερον, χρησιμοποιῶν ὡς προστατευτικὸν μέσον τὸ ἀραβικὸν κόμμι, κατώρθωσε νὰ λάβῃ τὰ αὐτὰ μέταλλα εἰς μορφήν κολλοειδῆ δυναμένην νὰ ἀντέχῃ καὶ ἐν ὀξίνῳ διαλύματι, ἐπέτυχε δὲ οὕτω ἐν πολλοῖς ἐντονωτέρας ὑδρογονώσεις.

Διὰ τοῦτο μὲ τὴν πρώτην ἡμῶν ἐπιτυχίαν τῆς λήψεως τοῦ ρηνίου ὡς κολλοειδοῦς, ἐζητήσαμεν νὰ λάβωμεν αὐτὸ εἰ δυνατόν ἐφαρμόζοντες τὴν μέθοδον τοῦ Skita, ἵνα ἐπιτύχωμεν κολλοειδὲς ἀντέχον εἰς ἐλαφρῶς ὀξινὸν διάλυμα καὶ πιθανῶς κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐντονωτέρας ὑδρογονώσεις.

Ὁ Skita μεταχειρίζεται ὡς προστατευτικὸν μέσον μὲν τὸ ἀραβικὸν κόμμι, ὡς ἀναγωγικὸν δὲ διάλυμα ὑδραζίνης. Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν ταύτης ἐπὶ διαλύματος ἐξαχλωριούχου καλιορηνίου, παρατηρήσαμεν ὅτι καὶ μὲ μόνην τὴν προσθήκην κόμμεως τὸ ρήνιον λαμβάνεται ἐν μέρει ὡς κολλοειδές. Τοῦτέστι τὸ κόμμι ἐνεργεῖ συγχρόνως καὶ ὡς προστατευτικὸν καὶ ὡς ἀναγωγικὸν μέσον. Τοῦτο παρατηρεῖται εἰς μερικὰ εὐγενῆ μέταλλα, λ. χ. τὸν χρυσόν, ὅπου ἡ ταννίνη ἐνεργεῖ καὶ ὡς προστατευτικὸν καὶ ὡς ἀναγωγικὸν μέσον. Προσεθέσαμεν κατόπιν διάλυμα ὑδραζίνης, κατὰ Skita, ὅπως ἐπιτύχωμεν πλήρη ἀναγωγίην. Κατ' ἀρχὰς ἐλάβομεν σκοτεινὸν κολλοειδὲς διάλυμα, ὅπερ ὅμως κατὰ τὴν διαπίδυσιν βαθμηδὸν καθίσταται ἀνοικτότερον· τὸ κολλοειδὲς λαμβάνει τὴν μορφήν αἰωρήματος καὶ διὰ θερμάνσεως καθίσταται τὸ διάλυμα ἄχρουν. Ἐδοκιμάσαμεν τότε τόσον ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι ὅσον καὶ ἐν ὀξίνῳ, διὰ περαιτέρω προσθήκης ὑδραζίνης, νὰ λάβωμεν σταθερὸν κολλοειδές, ἀλλ' ἡ προσπάθεια ἡμῶν δὲν ἐστέφθη δι' ἐπιτυχίας.

Τότε ἀντὶ ὑδραζίνης ἐχρησιμοποίησαμεν τὸ αὐτὸ ἀναγωγικὸν μέσον, ὅπερ εἶχομεν χρησιμοποιήσει ἐπιτυχῶς διὰ τὴν λήψιν τοῦ ροδίου ὡς κολλοειδοῦς, κατὰ τὴν ὑφ' ἡμῶν γενομένην τροποποίησιν τῆς μεθόδου τοῦ Paal, ἥτοι φορμόλην ἀντὶ ὑδραζίνης. Οὐχ ἤττον μὲ μόνην τὴν φορμόλην εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν δὲν ἐπετεύχθη ἡ ἀναγωγίη. Αὕτη κατωρθώθη μόνον διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἀμφοτέρων.

Πρὸς λήψιν τοῦ ρηνίου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ ἀραβικοῦ κόμμεως ὡς προστατευτικοῦ ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς:

Διαλύομεν ἐν γραμμάριον ἐξαχλωριούχου καλιορηνίου (K_2ReCl_6) εἰς 10 κ. ἐκ. δις ἀποσταχθέντος ὕδατος, ἀναμειγνύομεν καλῶς μὲ 100 κ. ἐκ. διαλύματος ἀραβικοῦ κόμμεως, προσθέτομεν 60 κ. ἐκ. διαλύματος ὑδραζίνης 1% καὶ θερμαίνομεν ἐπὶ ἀτμολούτρου εἰς 45°-50°. Μετὰ τοῦτο προσθέτομεν 3 κ. ἐκ. φορμόλης (35%) καὶ θερμαίνομεν περαιτέρω ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. Τὸ χρῶμα τότε τοῦ κολλοειδοῦς ἐπανερχεται εἰς τὸ ἀρχικὸν μελάνον. Μετὰ πλήρη ἔκπλυσιν τοῦ διαλύματος ἐπὶ διαπιδυτήρος συμπυκνοῦμεν αὐτὸ θερμαίνοντες εἰς 45°-50° μέχρι 100 κ. ἐκ.

Τὸ οὕτω ληφθὲν κολλοειδὲς διατηρεῖται ἐπὶ μῆνας σταθερόν, δεικνύει εἰς τὸ ὑπερμεγεθυντικὸν μικροσκόπιον τὴν χαρακτηριστικὴν κίνησιν τοῦ Braun καὶ ἀρνητικὴν καταφόρησιν.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΡΗΝΙΟΥ

1. Καταλυτικὴ ἀποσύνθεσις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου.

Πρὸς τοῦτο ἐλήφθησαν: α) διάλυμα 1 γρ. ὑπεροξειδίου εἰς 22 λίτρα ὕδατος· β) διάλυμα $\frac{N}{50}$ καυστικοῦ νάτρου· γ) διάλυμα $\frac{N}{100}$ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου· καὶ δ) διαφόρου πυκνότητος διαλύματα κολλοειδοῦς ρηνίου. Καθ' ἐκάστην μέτρησιν ἐλαμβάνοντο ἀνὰ 10 κ. ἐκ. ὑπεροξειδίου καυστικοῦ νάτρου καὶ κολλοειδοῦς διαλύματος καὶ ἐκ τοῦ μείγματος τούτου 5 κ. ἐκ. ἐκάστοτε εἰς τὰ ὅποια προσετίθεντο 3 κ. ἐκ. θειικοῦ ὀξέος 30% καὶ ὠγκομετροῦντο διὰ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

Ἀποτελέσματα.

1^{ον} Πείραμα. Θερμοκρασία 23^ο,5, περιεκτικότης εἰς Re=0,0206 γρ.

| | | | | | | |
|----------------------------------|---|------|----|------|-----|-----|
| Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά | : | 0' | 5' | 15' | 45' | 60' |
| Ἀναλυθέντα κ. ἐκ. ὑπερμαγγανικοῦ | : | 14.8 | 14 | 12.6 | 9.2 | 8.4 |

2^{ον} Πείραμα. Θερμοκρασία 23^ο, Re=0,0532 γρ.

| | | | | | | |
|------------------------|---|----|----|------|-----|-----|
| Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά | : | 0' | 5' | 15' | 45' | 60' |
| κ. ἐκ. ὑπερμαγγανικοῦ | : | 14 | 13 | 11.2 | 7.6 | 6.4 |

3^{ον} Πείραμα. Θερμοκρασία 23^ο, Re=0,2066 γρ.

| | | | | | | |
|------------------------|---|------|------|-----|------|------|
| Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά | : | 0' | 33' | 60' | 120' | 340' |
| κ. ἐκ. ὑπερμαγγανικοῦ | : | 15.6 | 11.4 | 9.2 | 4.1 | 0.8 |

4^{ον} Πείραμα. Θερμοκρασία 23^ο, Re=0,2060 γρ.

| | | | | | | |
|------------------------|---|------|------|-----|------|------|
| Χρόνος εἰς πρῶτα λεπτά | : | 0' | 30' | 60' | 120' | 320' |
| κ. ἐκ. ὑπερμαγγανικοῦ | : | 15.6 | 11.5 | 9.2 | 4.— | 0.8 |

Ἐξετελέσθη καὶ πείραμα ὅμοιον ἄνευ προσθήκης τοῦ καταλύτου: παρατηρήθη ἐπιτάχυνσις ὅλως ἀμελητέα.

2. Ἀπορρόφησις ὕδρογόνου.

Τὸ κολλοειδὲς διάλυμα συνεδέετο πρὸς συσκευὴν φέρουσαν χωριστικὸν χωνίον καὶ ἠνωμένην ἀφ' ἑνὸς μὲ ἀεριοφυλάκιον πλήρες ὕδρογόνου καὶ ἀφ' ἑτέρου μὲ προχοῖδα Winkler. Μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ ἀέρος ἐμετρεῖτο ἐκάστοτε ὁ ἀπορροφηθεὶς ὄγκος ὕδρογόνου ἐπὶ τῆς προχοῖδος. Ἐλήφθησαν 10 κ. ἐκ. περιέχοντα 0,0206 γρ. ρηνίου. Τὸ περιέχον τὸ διάλυμα δοχεῖον ἀνεταράσσετο συνεχῶς δι' ἡλεκτρικοῦ κινητήρος. Ἡ ἀπορρόφησις διήρκεσεν 24 ὥρας. Ὁ ἀπορροφηθεὶς ὄγκος ὕδρογόνου, ἀνηγγόμενος εἰς 0^ο καὶ 700 χστμ., ἦτο 0,98 κ. ἐκ. Ἀφαιρουμένων ἐκ τούτων τῶν ποσῶν ὕδρογόνου τῶν ἀπαιτούμενων διὰ τὴν ἔνωσιν μετὰ τοῦ εἰς τὰ 10 κ. ἐκ. ὕδατος περιεχομένου ὀξυγόνου ὡς

καὶ τοῦ διαλελυμένου εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα ὑδρογόνου, ἤτοι περίπου 2,7%, τουτέστιν 0,27 κ. ἐκ., ἀπομένει ὄγκος ἀπορροφηθέντος ὑδρογόνου 0,71 κ. ἐκ. ἀντιστοιχῶν εἰς τὸ 700πλάσιον ὡς ἔγγιστα τοῦ χρησιμοποιηθέντος μεταλλικοῦ ρηνίου.

3. Σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας.

Τὸ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιηθὲν ὑδρογόνον ἐλήφθη ἐκ χημικῶς καθαροῦ ψευδαργύρου καὶ θεικοῦ ὀξέος καὶ ἐπιμελῶς ἐπλύνητο διὰ διαλυμάτων ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ καυστικοῦ κάλιου. Τὸ ἀζωτον ἐλήφθη ἐξ ὀβίδος ἀζώτου, ἐπλύνητο ἐπίσης δι' ὑδροθεικοῦ νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) καὶ διεβιβάζετο εἴτα διὰ χαλκοῦ εἰς θερμοκρασίαν $300^\circ - 350^\circ$. Μεῖγμα ἀμφοτέρων κατ' ἀναλογίαν 3 : 1 ὄγκων διεφυλάσσετο ἐντὸς ἀεριοφυλακίου, ἐξ οὗ ἐκάστοτε ἐλαμβάνετο πρὸς πειραματισμόν, μετὰ πρόσθετον πλύσιν διὰ ὑδροθεικοῦ νατρίου, καὶ κατόπιν διεβιβάζετο διὰ σωλῆνος περιέχοντος 10 κ. ἐκ. κολλοειδοῦς ρηνίου περιεκτικότητος εἰς ρήνιον 0,0165 γρ. Τὸ δοχεῖον ἦτο ἐμβαπτισμένον εἰς θερμὸν ὕδωρ 85° . Διωχετεύθησαν τρία λίτρα τοῦ ἀερίου μείγματος ἐν ὄλῳ ἐντὸς διαστήματος δύο ὥρων. Μετὰ τὸ πέρασ τοῦ πειράματος προσδιωρίζετο ἡ ποσότης τῆς παραχθείσης ἀμμωνίας κατόπιν προσθήκης καυστικοῦ νάτρου δι' ἀποστάξεως καὶ λήψεως αὐτῆς ἐντὸς θεικοῦ ὀξέος $\frac{N}{100}$.

Κατὰ τὸ πρῶτον πείραμα ἡ παραχθεῖσα ἀμμωνία ἐξουδετέρωσε 0,8 κ. ἐκ. $\frac{N}{100}$ θεικοῦ ὀξέος, κατὰ τὸ δεῦτερον 6,9 κ. ἐκ. Εἰς τρίτον ἀνάλογον πείραμα ἐλήφθησαν 0,0253 γρ. ρηνίου. Παρήχθησαν 7.2 κ. ἐκ. $\frac{N}{100}$. Ὁμοιον πείραμα μὲ προσθήκην ἐντὸς τοῦ καταλύτου 4 κ. ἐκ. θεικοῦ ὀξέος $\frac{N}{2}$ ἔδωκε 10.6 κ. ἐκ.

Τέλος ἐδοκιμάσθη καὶ ἡ παραγωγὴ ἀμμωνίας δι' ἀζώτου ἐν τῷ γενεῶσθαι, παραγομένου ἐκ διαλύματος 2,64 γρ. χλωριούχου ἀμμωνίου μετὰ 3,44 γρ. νιτρώδους νατρίου ἐντὸς 20 κ. ἐκ. ὕδατος θερμοινομένου εἰς 85° , τῇ προσθήκῃ κολλοειδοῦς ρηνίου περιέχοντος 0,0253 μεταλλικοῦ ρηνίου, ὅτε ἡ παραγωγὴ ἀνῆλθεν εἰς 232,6 κ. ἐκ. $\frac{N}{100}$.

Τυφλὸν πείραμα ἄνευ καταλύτου ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἔδωκε 45,3 κ. ἐκ. $\frac{N}{100}$ διαλύματος ἀμμωνίας.

4. Μηλεϊνικὸν ὀξύ.

Διάλυμα 0,3 γρ. εἰς 10 κ. ἐκ. ὕδατος ἐξουδετερώθη δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου, προσετέθησαν 10 κ. ἐκ. διαλύματος περιέχοντα 0,206 γρ. ρηνίου καὶ διωχετεύθη ὑδρογόνον εἰς θερμοκρασίαν 28° καὶ πίεσιν 758.5 χστμ. Ἡ ἀπορρόφησις συνετελέσθη εἰς 210'. Ἀπερροφήθησαν 61,6 κ. ἐκ., ἤτοι 56 εἰς 0° καὶ 760 χστμ. Θεωρητικῶς ἀπητοῦντο 57,3 κ. ἐκ. πρὸς προσθήκην δύο ἀτόμων ὑδρογόνου εἰς τὸ μόριον τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος.

Ταχύτης ἀντιδράσεως.

| | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| Χρόνος εις πρώτα λεπτά : | 0' | 15' | 30' | 60' | 90' | 120' | 150' | 180' | 210' | 240' |
| ἀπορροφηθέντα κ. έκ. Η : | 0 | 15 | 25 | 40 | 45 | 50.5 | 55 | 57.5 | 61.6 | 61.6 |

Πρὸς ἀπομόνωσιν τοῦ σχηματισθέντος ἠλεκτρικοῦ ὀξέος καθιζάνεται τὸ κολλοειδὲς ρήνιον διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ, ἐξατμίζεται ἡμέρα ἐπὶ ἀτμολούτρου τὸ διήθημα, παραλαμβάνεται τὸ σχηματισθὲν ἠλεκτρικὸν ὀξὺ δι' αἰθέρος καὶ θερμαίνεται μέχρι ξηροῦ.

Τὸ ἀπομείναν κρυσταλλικὸν σῶμα ἐδείκνυε τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὀξέος 182° (ἀντὶ τοῦ θεωρητικοῦ 182°.8).

5. *Κιναμμομικὸν ὀξύ.*

Διάλυμα 0,3 γρ. κιναμμομικοῦ ὀξέος εἰς ὀλίγον ὕδωρ ἐξουδετερώθη δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου καὶ ἀνεμείχθησαν 10 κ. έκ. κολλοειδοῦς διαλύματος ρηνίου περιέχοντα 0,0206 γρ. Re ὑπὸ θερμοκρασίαν 26°,5 καὶ πίεσιν 753.7. Ἡ ἀπορρόφησης συνετελέσθη πλήρως εἰς διάστημα 5 ὥρων. Ἀπερροφήθησαν 42.4 κ. έκ. ἐν ὄλῳ, εἰς 0° καὶ 760, ἀντὶ τῶν ἀπαιτουμένων 48,3 πρὸς πλήρη ὑδρογόνωσιν πρὸς ὑδροκιναμμομικὸν ὀξύ.

Ταχύτης ἀντιδράσεως.

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----|-----|-----|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Χρόνος εις πρώτα λεπτά : | 0' | 15' | 30' | 60' | 90' | 120' | 150' | 180' | 210' | 240' | 270' | 300' | 330' |
| 'Απορρ. Η εἰς κ. έκ. : | 0 | 5 | 10 | 19.5 | 21 | 26 | 31.5 | 35.5 | 37 | 42.5 | 45 | 47.6 | 47.6 |

Πρὸς ἀπομόνωσιν τοῦ παραχθέντος ὑδροκιναμμομικοῦ ὀξέος καθιζάνεται ὁ καταλύτης διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἐκπλύνεται ἐπὶ ἡθμοῦ δι' αἰθέρος.

Κατ' ἀρχὰς ἐδοκιμάσθη ὁ τυχὸν σχηματισμὸς συγχρόνως καὶ κιναμμομικῆς ἀλδεϋδης. Πρὸς τοῦτο ἀνεταράχθη τὸ διήθημα μετὰ προσθέτου αἰθέρος. Τὸ ἀποτέλεσμα ὑπῆρξεν ἀρνητικόν. Εἶτα προσετέθη διάλυμα ἀνθρακικοῦ ὀξέος καὶ μετὰ ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν πρὸς πρόσληψιν τοῦ παραχθέντος ὑδροκιναμμομικοῦ ὀξέος, ὠξινίσθη δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἐπλύθη δι' αἰθέρος. Οἱ ἀπομειναντες μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ αἰθέρος κρυσταλλοὶ ἐδείξαν σημεῖον ζέσεως 49°.9. Τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὑδροκιναμμομικοῦ ὀξέος εἶναι 48°.7. Ἡ ἐπὶ πλεόν μικρὰ διαφορὰ αὕτη ὅσον καὶ ἡ ἐπὶ ἕλαττον τῆς ἀποδόσεως ὀφείλεται προφανῶς καὶ εἰς τὴν συμπαραγωγὴν μικρῶν ποσῶν ἐτέρων προϊόντων ὑδρογονώσεως.

6. *Ὑδρογόνωσις τοῦ ἀζωτοβενζυλίου.*

1 γρ. ἀζωτοβενζυλίου διελύθη εἰς 30 κ. έκ. ἀπολύτου οἰνοπνεύματος, προσετέθησαν 5 κ. έκ. κολλοειδοῦς διαλύματος περιέχοντα 0,083 κ. έ. μεταλλικοῦ ρηνίου καὶ ἐνηργήθη ἡ ὑδρογόνωσις ὡς ἀνωτέρω. Διάρκεια τῆς ὑδρογονώσεως 24 ὥραι. Ἀποτέλεσμα ἀρνητικόν.

Ὅσον ἤδη ἀφορᾷ τὸ πρῶτον ληφθὲν ἀσταθὲς προῖον δι' ἀναγωγῆς μὲ μόνον

ύδραζίνην, τοῦτο δεικνύει μὲν τὴν κίνησιν τοῦ Braun, ἀλλ' οὐδεμίαν καταλυτικὴν αἰσθητὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, οὔτε ὑδρογόνωσιν τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος. Πρόκειται ἴσως περὶ κατωτέρου τινὸς ὑποξειδίου τοῦ ρήνιου, ὅπερ λαμβάνεται μερικῶς ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν.

Τὸ ζήτημα εἰς τὸ ληφθὲν κολλοειδὲς εἶναι καθαρὸν μέταλλον δὲν εἶναι εὐκόλως κατορθωτὸν νὰ ἀποδειχθῆ μετ' ἀπόλυτον βεβαιότητα. Οὐχ ἤττον ὁ χαρακτήρ τοῦ ρήνιου ὡς μετάλλου ἡμιευγενοῦς καὶ ἡ εὐκολία μεθ' ἧς ἀνάγεται, ὡς καὶ παρεμφερεῖς τελείως ἰδιότητες πρὸς τὰ ἀναλόγως λαμβανόμενα κολλοειδῆ μέταλλα τῆς λευκοχρυσικῆς ὁμάδος, πρὸς τὰ ὁποῖα συμφωνεῖ καὶ τὸ μέγα αὐτοῦ εἰδικὸν βάρος (21), συμφωνοῦν πρὸς τὴν παραδοχὴν ὅτι τοῦτο περιέχεται ὡς κολλοειδὲς μέταλλον.

Παραβάλλοντες ἤδη τὸ διὰ τοῦ ἀραβικοῦ κόμμεως, ὑδραζίνης καὶ φορμόλης ληφθὲν κολλοειδὲς ρήνιον (N° II) πρὸς τὸ κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος ὑφ' ἡμῶν ἐπίσης ληφθὲν διὰ πρωταλβινικοῦ ὀξέος καὶ φορμόλης (N° I), παρατηροῦμεν ὅτι τὸ νέον παρασκευάσμα (N° II) ἐνεργεῖ ἐντονώτερον. Ἀπορροφεῖ περισσότερον ὑδρογόνον, ἐπιταχύνει περισσότερον τὴν διάσπασιν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου καὶ ὑδρογονώνει ἐντονώτερον.

Οὕτω ἡ πλήρης ὑδρογόνωσις τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος ὑπὸ ἀκριβῶς τὰς αὐτὰς συνθήκας συντελεῖται δι' αὐτοῦ εἰς 210 πρῶτα λεπτά, ἐνῶ διὰ τοῦ πρώτου (I) ἀπητήθησαν πρὸς τοῦτο 30 ὥραι. Ἐπίσης καὶ κατὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς ἐνεργεῖ ἐντονώτερον.

Ἐν συμπεράσματι, τὸ ρήνιον, τὸ ὁποῖον δεικνύει ἰδιότητος εἰς πολλὰ σημεῖα ἀναλόγους πρὸς τὰ μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου, μεταξὺ τούτων λαμβάνει τὴν κολλοειδῆ μορφήν κατὰ τὰς μεθόδους τὰς ὁποίας περιεγράψαμεν, ἀναλόγους πρὸς τὰς μεθόδους μετὰ τὰς ὁποίας ἐλήφθησαν ὑπὸ τοῦ Paal καὶ Skita πολλὰ μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν, ἀπορροφεῖ ὡς αὐτὰ μεγάλας ποσότητας ὑδρογόνου καὶ ἐνεργεῖ ἰσχυρῶς καταλυτικῶς ἐπὶ τῶν ὑδρογονώσεων. Ἐκ τῶν δύο μεθόδων, δι' ὧν ἐλάβομεν τὸ ρήνιον ὡς κολλοειδὲς, τὸ διὰ τῆς δευτέρας παραγόμενον, δηλαδὴ διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ ἀραβικοῦ κόμμεως ὡς προστατευτικοῦ καὶ μείγματος ὑδραζίνης καὶ φορμόλης ὡς ἀναγωγικοῦ, ἐνεργεῖ ἐντονώτερον, ἐρχόμενον ὡς πρὸς τὰς ἰδιότητας ταύτας ἀμέσως μετὰ τὰ ὑπὸ τῶν Paal καὶ Skita παρασκευασθέντα κολλοειδῆ λευκοχρυσον καὶ κολλοειδὲς παλλάδιον καὶ ὑπερτεροῦν ὡς πρὸς ταύτας τῶν ἐτέρων κολλοειδῶν τῆς ὁμάδος ἱριδίου, ὀσμίου κλ. Ὀφείλομεν εἰς ταῦτα νὰ σημειώσωμεν ὅτι ὅλων τῶν κολλοειδῶν μετάλλων τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου ὡς πρὸς τὰς καταλυτικὰς καὶ ὑδρογονωτικὰς ἰδιότητας ἐντονώτερον ἐνεργεῖ τὸ ὑπὸ τοῦ ἐτέρου ἐξ ἡμῶν ἄλλοτε¹ παρασκευασθὲν κολλοειδὲς ρόδιον.

¹ *Com. Rend. de l'Acad. des Sciences*, 170, 1058, 1920.

R É S U M É

Dans une communication faite il y a deux ans, l'un de nous¹ a montré que ce nouveau métal finement pulvérisé possède des propriétés catalytiques. On en obtient ainsi, p. ex., la synthèse de l'ammoniaque par ses éléments à 85°.

L'année dernière nous avons réussi à obtenir le rhenium à l'état colloïdal en réduisant le perrenate de potassium par le formol et en ajoutant du protalbinat de soude, en solution alcaline².

Nous avons cherché cette année à obtenir le même produit en travaillant d'après le procédé Skita, c'est-à-dire la gomme arabique et l'hydrasine. La réaction ayant donné un colloïde très instable, nous avons ajouté du formol avec lequel l'un de nous avait déjà réussi de donner pour la première fois la forme colloïdale en rhodium³. Ainsi nous avons obtenu le rhénium aussi en état colloïdal très stable même dans un milieu acide. Ce dernier présente des propriétés catalytiques beaucoup plus intenses. Il absorbe 700 fois son volume d'hydrogène, il forme par hydrogénation de l'acide maléique, l'acide succinique, et de l'acide cinammique, l'acide hydrocinammique etc.

¹ Oester. Zeitung 4, 1937.

² Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 13, σ. 448, 1938.

³ Com. Rendus de l'Acad. des Sciences, 170, p. 1058, 1920.
