

Ἡ γειτονία τέλος τῶν ὀξείων λαβῶν τῆς Α. Κρομμυονίας πρὸς τὰς μεγάλας ὑπερβασικὰς μάζας τῶν Γερανείων ὄρέων φαίνεται συνηγοροῦσα ὑπὲρ τῆς γενικωτέρας ἐκδοχῆς τοῦ Κτενᾶ<sup>1</sup> ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἀπουσίαν σχεδὸν τῶν βασικῶν τριτογενῶν καὶ τεταρτογενῶν λαβῶν ἐν Ἑλλάδι. Ὡς γνωστὸν ὁ Κτενᾶς ἀπέδωσε τοῦτο εἰς τὴν κρυστάλλωσιν τοῦ περιδοιτικικοῦ μάγματος εἰς προγενεστέραν ἐποχὴν.

## R É S U M É

Dans le présent travail l'auteur s'occupe de l'étude des roches volcaniques de la Krommyonie orientale. D'après les données de l'examen microscopique et pétrochimique, il classe les affleurements en trois groupes dont il donne les caractères lithologiques. Les roches du groupe A sont des dacites andésiniques à biotite. Celles du groupe B, des dacites andésiniques à biotite et hornblende et celles du groupe Γ, des dacites andésiniques à hornblende et biotite. Le calcul, fait suivant la méthode Niggli, a donné le magma qui a alimenté les volcans de la Krommyonie orientale dans ceux des granodioritiques. Il remarque que la composition minérale et chimique se modifie en allant de l'Est à l'Ouest. Les dacites à biotite deviennent des dacites à hornblende et biotite avec augmentation de la teneur en MgO et CaO. Les quantités de SiO<sub>2</sub> varient très peu contrairement aux autres centres de l'arc volcanique sud-Égéen. Les laves de Krommyonie ont également la plus grande acidité moyenne, non seulement parmi les laves du Golfe Saronique mais aussi parmi les plus importantes de l'arc volcanique sud-Égéen. La grande acidité de ces roches volcaniques est attribuée à la cristallisation, à une époque antérieure, des grandes masses superbasiques des Monts Géraniens auxquelles ces roches voisinent.

**ΦΥΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Verfahren zur Darstellung kolloider Schwermetallhydroxyde und Oxyde durch mechanische Peptisation\*, von A. Andrikides.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Wie vor Jahren die Arbeiten C. Paals (Berichte. Vol. 51, S. 736 u. 892) gezeigt hatten, lassen sich die in Wasser unlöslichen Hydroxyde und Oxyde von Schwermetallen, wie z. B. Quecksilberoxyd, Cuprihydroxyd, Ferrihydroxyd und Zinkhydroxyd, die in der wässrigen Lösung von Eiweisspaltungsprodukten speziell von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium suspendiert waren, durch längeres Schütteln in die Hydro-

<sup>1</sup> Μνημ. ἔργον. σ. 5.

\* Α. ΑΝΔΡΙΚΙΔΟΥ. — Μέθοδος παρασκευῆς κολλοειδῶν ὀξειδίων καὶ ὑδροξειδίων βαρέων μετάλλων διὰ μηχανικῆς πεπτώσεως.

sole der betreffenden Schwermetall-oxyde und-hydroxyde überführen. Werden die vorerwähnten Oxyde und Hydroxyde ohne Zusatz eines Schutzkolloides unter sonst gleichen Bedingungen nur mit Wasser geschüttelt, so findet keine Kolloïdisierung statt. Es handelt sich also bei diesem Vorgang um eine spezifische Wirkung der Schutzkolloïde, welche die Überführung der anorganischen Komponente begünstigen. Diese mechanische Peptisation vollzieht sich je nach der Natur der betreffenden Oxyde und Hydroxyde mit verschiedener Leichtigkeit. Hydroxyde, die in wässriger Lösung amorph in Gestalt von Gelen ausfallen, lassen sich in kürzerer Zeit peptisieren, als solche die kristallinischkörnig gefällt werden.

Es wurde nun vom Verfasser in gemeinschaftl. Arbeit mit C. Paal gefunden, dass es gelingt in Wasser und indifferenten Flüssigkeiten unlösliche Schwermetall-Hydroxyde und Oxyde auch in Gegenwart von hydrophilen, hochmolekularen, organischen Stoffen, wie z. B. Wollfett- und Wollfettalkoholen, oder von kolloïden quellbaren Stoffen wie z. B. Gelatine, Pektinstoffe, Pflanzenschleime und Saponine auf mechanischem Wege in den kolloïden Zustand überzuführen (Franz, Patent. N° 361286 C. Paal u. A. Andrikides). Dabei hat sich ebenfalls ergeben, dass jene Oxyde und Hydroxyde, die aus den wässrigen Lösungen der betreffenden Schwermetallsalze gelförmig gefällt werden, sich in kürzerer Zeit auf mechanischem Wege peptisieren lassen als solche, die sich feinkörnig abscheiden. Die mehr oder minder leichte Umwandlung aus dem Gel- in den Sol- Zustand ist auch bei Verwendung der vorgenannten als Schutzkolloïde dienenden, organischen Stoffe einerseits von der chemischen Natur der Oxyde und Hydroxyde, andererseits von der der Schutzstoffe abhängig.

Ich habe auf diesem Wege die Hydrosole der Platin-Metalle und zwar die Hydrosole des zweiwertigen Platins und Palladiums, des dreiwertigen Osmius mit Wollfettalkoholen und mit Hilfe einer besonders hierzu konstruirten komplizierten Apparatur unter Innehaltung konstanter, hierzu günstiger Temperatur und Vorsichtsmassregeln durch intensives Verreiben der Komponenten in den Solzustand umgewandelt. Die durch Wollfettalkohole geschützten kolloïden Hydroxyde der Platingruppe lassen sich auch durch aufeinanderfolgendes Verreiben der betreffenden Salze der Platin-Metalle und von Alkalicarbonat mit Wollfettalkoholen gewinnen, wobei sich die Umsetzung zu den betreffenden Hydroxyden im Fettalkohol selbst vollzieht.



Während nach dem ersteren Verfahren sofort die reinen Sole entstehen, enthalten die durch chemische Umsetzung gewonnenen Kolloide noch als Nebenprodukt die Natriumsalze, die ihrerseits als starke Elektrolyte auf die Organosole ausflockend wirken und daher möglichst rasch mittels Dialyse entfernt werden müssen.

Beispiel A. Kolloides Rhodiumhydroxyd  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  in einem Wollfett-Wollfettalkohol-Gemisch: Eine wässrige Lösung von 1,4 Teilen Rhodiumtrichlorid wird mit Natriumcarbonat-Lösung gefällt und der ausgewaschene, noch feuchte, gelbe Niederschlag von Rhodiumhydroxyd mit 3 Teilen Wollfett und 6,5 Teilen Wollfettalkohole bis zur Kolloidisierung des Hydroxydes verrieben. Das Produkt bildete eine bläulich-gelbe Masse die sich in allen Wollfett lösenden Flüssigkeiten mit derselben Farbe löst und eine 5% Rh entsprechende Menge des Hydroxydes enthält.

Beispiel B. Kolloides Osmiumtetrahydroxyd  $\text{Os}(\text{OH})_4$  in Wollfett: 9,7 Teile Wollfett werden mit 5 Teilen Aethylalkohol und hierauf mit 0,67 Teilen Osmiumtetroxyd  $\text{OsO}_4$  innig verrieben. Durch den im Wollfett vorhandenen Alkohol wird das Tetroxyd des Osmiums zum Tetrahydroxyd reduziert, das hierbei Kolloid im Wollfett gelöst bleibt. Das Produkt bildete eine fast schwarze, 5% Os Tetrahydroxyd-Sol enthaltende Masse, die sich in allen Wollfettlösenden Flüssigkeiten klar löst und im durchfallenden Licht bläulich schwarz erscheint.

Beispiel C. Kolloides Zinkhydroxyd mit Pektin als Schutzkolloid: Die durch Fällung einer wässrigen Lösung von 4,4 Teilen kristallisiertem Zinksulfat mit der berechneten Menge reiner Natronlauge erhaltenen und ausgewaschene Zinkhydroxydfällung wird noch feucht mit 9 Teilen gepulvertem Pektin, das man mittels warmen Wassers in eine Gallerte verwandelt hat, solange verrieben, bis Kolloidisierung des Hydroxyds stattgefunden hat. Das Produkt wird entweder durch Fällung mit Alkohol, oder durch Eindunsten in Vacuo in feste Form gebracht. Das Präparat enthält die 10% Zink entsprechende Menge Zinkhydroxyd.

Analog lassen sich auch die übrigen Kolloide Metallhydroxyde der Platingruppe herstellen.

Alle Präparate lassen sich auch dadurch gewinnen, dass man die kolloiden Metallhydroxyde, im Wollfett selbst erzeugt und zwar dadurch, dass man die betreffenden Metall-Chloride in den richtigen Mengenverhältnissen und darauf das zur Umsetzung erforderliche Alkali mit dem

Fettalkohol verreibt und so die Bildung der betreffenden Hydroxyde im Fettalkohol vor sich gehen lässt, die sich hierbei kolloïd abscheiden. Da aber neben den Hydroxyden auch Elektrolyte ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) vorhanden sind, die auf die entstandene Sole ausflockend wirken, so müssen sie vor der Anwendung der Präparate durch Behandeln mit Wasser entfernt werden. Dieses Verfahren ist daher nur dann vorteilhaft, wenn die mechanische Peptisierung der Hydroxyde besonders schwierig oder unvollständig vonstatten geht. Selbstverständlich lassen sich nach den angegebenen Verfahren auch Präparate mit höherem oder niederem Prozent-Gehalt an kolloïden Platinmetallhydroxyden darstellen, als in den Beispielen angegeben ist.

Bei der Darstellung der durch Verreiben der feuchten Hydroxydniederschläge mit Wollfett entstehenden Präparate ist darauf zu achten, dass die Fällungen nicht mehr Wasser enthalten, als dem Aufnahmevermögen der angewandten Wollfett bzw. Wollfettalkohole an Wasser entspricht. Ein Eintrocknen der Hydroxyd- und Oxyd-fällungen ist jedoch zu vermeiden, weil die eingetrockneten Niederschläge sich selbst bei langandauernder mechanischer Einwirkung nur schwierig und unvollständig peptisieren lassen.

Die auf die vorstehend beschriebene Weise erhaltenen Organosole der Platin-metallhydroxyde in Wollfett oder in Gemischen von Wollfett und Wollfettalkoholen lassen sich entweder direkt, oder in nicht antikatalytisch wirkenden Stoffen gelöst, mit Vorteil zur katalytischen Hydrierung und Oxydation verwenden, da sie infolge ihrer Darstellung frei sind von den die Katalyse hemmenden Stoffen.

Einige der Präparate haben sich aber auch, in geeigneten Stoffen gelöst, als biologisch wirksam gezeigt und können bei gewissen Stoffwechselstörungen und bei manchen nervösen Beschwerden therapeutische Anwendung finden.

Ebenso können auch andere Schwermetall-oxyde und-hydroxyde auf Grund ihrer antiseptischen Eigenschaften nach ihrer auf mechanischem Wege erfolgten Peptisierung unter Zusatz der, als Schutzkolloïde wirkenden vorerwähnten organischen Stoffe, zu therapeutischen Zwecken dienen.

Ein Verfahren zur Darstellung von kolloïden Schwermetall-hydroxyden und -oxyden, darin bestehend:

I. Dass man die aus wässrigen Lösungen ihrer Salze gefällten Hydro-

xyde und Oxyde in noch feuchtem Zustand mit, als Schutzkolloïde wirkenden hochmolekularen, kolloïden Stoffen, wie z. B. Wollfett und Wollfettalkohole, oder mit anderen kolloïden Stoffen, wie Gelatine, Pektine, Pflanzenschleime, Saponine, die man mit Wasser zur Quellung gebracht hat, bis zum Eintritt des kolloïden Zustandes verreibt.

II. Dass man die Schwermetallsalze und die zu ihrer Umsetzung in die Hydroxyde oder Oxyde erforderlichen Alkalien mit den vorgenannten, als Schutzkolloïde dienenden organischen Stoffen verreibt und so die Entstehung des anorganischen Kolloïdes in den Schutzkolloïden vor sich gehen lässt, worauf man die bei der Umsetzung entstandenen Elektrolyte in bekannter Weise, z. B. Dialyse, beseitigt.

#### ΠΕΡΙ ΔΗΨΙΣ

Ἡ ἀνακοίνωσις ἀφορᾷ εἰς τὴν παρασκευὴν κολλοειδῶν ὑδροξειδίων καὶ ὀξειδίων τῶν βαρέων μετάλλων.

I. Τὰ ἐκ τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων αὐτῶν ληφθέντα ὑδροξείδια ἢ ὀξείδια συνανατρίβονται ἔτι ὑφυγρα μετὰ κολλοειδῶν οὐσιῶν μεγάλου μορίου, αἵτινες ἐνεργοῦσιν ὡς προστατευτικὰ κολλοειδῆ. Τοιαῦται οὐσίαι ἐχρησιμοποιήθησαν ἢ λαυολίνη καὶ πνεύματα αὐτῆς, ἢ ζωϊκὴ καὶ φυτικὴ πηκτὴ καὶ αἰ σαπωνῖναι. Αἱ τελευταῖαι αὗται τρεῖς οὐσίαι ὑποβάλλονται προηγουμένως εἰς διόγκωσιν μέχρι κολλοειδοῦς συστάσεως.

II. Τὰ ἅλατα τῶν βαρέων μετάλλων καὶ τὰ ἀλκάλια, ἅτινα ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν εἰρημένων ὑδροξειδίων καὶ ὀξειδίων ὑποβάλλονται ἀπ' εὐθείας εἰς συνανατριβὴν μετὰ τῶν ἐν λόγῳ ὀργανικῶν οὐσιῶν ὅποτε ἐπέρχεται ὁ σχηματισμὸς τῶν ἀνοργάνων κολλοειδῶν. Ταυτοχρόνως παράγονται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἠλεκτρολυτὰ σώματα, τὰ ὅποια ἀποχωρίζονται κατὰ τοὺς γνωστοὺς τρόπους λ. χ. διὰ διαπιδύσεως.

Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν παρεσκευάσθησαν κολλοειδῆ ὑδροξείδια τῶν μετάλλων τῆς ὁμάδος πλατίνης, ροδίου, παλλαδίου καὶ ὀσμίου, περαιτέρω δὲ τὸ κολλοειδὲς ὑδροξείδιον τοῦ ψευδαργύρου κ. ἄ.

Τὰ ἐν λόγῳ κολλοειδῆ ὑδροξείδια τῶν μετάλλων τῆς ὁμάδος τῆς πλατίνης δίδωσι μετὰ ὀργανικῶν διαλυτικῶν, ἅτινα δὲν δρῶσιν ἀντικαταλυτικῶς, ὀργανολύματα, τὰ ὅποια δύνανται νὰ ἐφαρμοσθῶσιν ἐπιτυχῶς πρὸς καταλυτικὴν ὑδρογόνωσιν καὶ ὀξειδῶσιν.

Τινὰ ἐκ τῶν κολλοειδῶν αὐτῶν σωμάτων διαλυόμενα ἐντὸς καταλλήλων ὑγρῶν δύνανται ὡσάυτως νὰ χρησιμοποιηθῶσιν ἐν τῇ θεραπευτικῇ.