

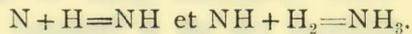
Ὁ κ. Κωνσταντῖνος Τριανταφυλλόπουλος παρουσιάζει τὸν ὑπὸ τὴν αἰγίδα τοῦ Ἀρχείου Ἱστορίας τοῦ Ἑλληνικοῦ Δικαίου καὶ τὴν ἐπιμέλειαν τοῦ κ. Πέτρου Βάλληδα ἐκδοθέντα τόμον «Μνημόσυνα Παππούλια» περιλαμβάνοντα μελέτας διαπρεπῶν ξένων Καθηγητῶν σχετικὰς μὲ τὸ ἔργον τοῦ ἀειμνήστου Δημητρίου Παππούλια.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΥ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Action des effluves sur un mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène. Production d'ammoniaque*, par C. Zenghélis et Kimon Evangélidis.

Comme suite à notre précédente étude¹ sur l'action des effluves sur le bioxyde d'azote, dans laquelle, en même temps que la formation des oxydes supérieurs, nous avons constaté la formation de l'azote actif (atomique), nous avons procédé à l'étude de l'action des décharges sur un mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène. Le but de ces expériences était la recherche qualitative et quantitative de la production d'ammoniaque, constatée déjà par nos premières expériences en l'absence même d'hydrogène, par la seule présence des vapeurs d'eau existant dans le gaz.

La production de l'ammoniaque par l'hydrogène et le bioxyde d'azote en présence de la mousse de platine a été constatée depuis 1838 par Kuhlmann² ainsi qu'en 1892 par Sabatier et Senderens³ en présence de palladium à la température de 200°. La synthèse de l'ammoniaque de ses éléments par des décharges électriques fut également observée par plusieurs chimistes (Morren 1859 Thénard, 1873 Donkin 1873) et récemment par Bernard Lewis⁴ qui distingue la réaction en deux étapes:



Cette synthèse est aussi obtenue par un de nous⁵ à des températures basses en se servant de l'azote ou de l'hydrogène extrêmement divisés ou à l'état dit naissant avec ou même sans catalysateurs.

* ΚΩΝΣΤ. ΖΕΓΓΕΛΗ ΚΑΙ ΚΙΜΩΝΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΙΔΟΥ.—Ἐπίδρασις τῶν σκευεινῶν ἐκκενώσεων ἐπὶ μίγματος μονοξειδίου τοῦ ἄζωτου καὶ ὑδρογόνου.

¹ Πρακτικά Ἀκαδ. Ἀθηνῶν, 9, 1934, σ. 266. *Com. Rendus.* 199, 1934.

² *Com. Rendus.* 17, 1107.

³ *Com. Rendus.* 114, 1497.

⁴ *Zentral-Blatt.* I. 1928.

⁵ ZENGHÉLIS, *Com. Rendus*, 162, p. 194, 1916.

Dans nos premières expériences nous avons utilisé un ozoniseur Teclu avec des pôles de platine en spirale d'une capacité de 313 cm³. Au moyen de cet appareil nous avons effectué les expériences sous volume et température constants. Pour les expériences sous volume constant et température variable nous nous sommes servis de l'ozoniseur de Müller avec, comme pôles, du mercure à une distance polaire de 3 mm.

Enfin, nos dernières expériences ont été faites, les unes sous volume et température constants par un ozoniseur d'une capacité de 454 cm³, système Siemens construit dans notre laboratoire, et les autres à pression et température constantes par un autre construit, selon nos indications, par la maison Schott (Jena), d'une capacité de 835 cm³. et un écart polaire de 10 mm¹.

Les ozoniseurs de faible capacité étaient reliés aux extrémités d'une bobine de Ruhmkorff d'une distance d'éclatement de 5 cm. avec un coupe-circuit alternatif; leur basse tension était traversée par un courant de 3 A environ sous 20 V. Les deux derniers ozoniseurs de grande capacité présentaient une distance d'éclatement de 30 cm.; leur basse tension fut traversée par un courant de 4.200 interruptions par minute et de 2 A environ sous 80 V.

A l'aide d'un tube manométrique, on pouvait suivre la variation de la pression du gaz ozonisé pendant l'action des effluves.

Le bioxyde d'azote utilisé a été préparé d'après Winkler² chimiquement pur. Les gaz ont été conservés dans des gazomètres.

Influence de la pression. La diminution de la pression favorise l'action réductrice c'est-à-dire la formation de l'ammoniaque. Par contre, son augmentation favorise l'action oxydante.

Influence de la densité du champ des décharges. On observe aussi l'augmentation du rendement en ammoniaque.

Influence de la température. D'une série d'expériences faites à température variant entre 14° et 153°, il résulte que l'action réductrice atteint son maximum à la température de 100° environ.

Dans des températures plus élevées, la formation de l'ammoniaque va en diminuant. Au contraire, la production de l'eau et de l'azote libre augmentent.

¹ Ces derniers appareils sont les mêmes que ceux utilisés dans nos précédentes recherches (*Com. Rendus*, 199, 1934).

² Berichte 34, 1901.

Nous devons noter ici que dans le présent cas de la présence de l'hydrogène, cette lueur que nous avons observée dans nos expériences avec le bioxyde d'azote seul pendant les interruptions¹ dans l'obscurité, n'était pas observée. Nous avons seulement remarqué le changement de couleur de l'effluve de bleu jaunâtre au commencement en bleu, ce qui démontre la production d'azote actif (atomique).

Il est vrai que Bernard Lewis² et Herzberg³ admettent que la formation d'eau et d'ammoniaque en présence d'une quantité minime d'hydrogène ramène l'apparition de cette lueur, mais il paraît que dans notre cas l'excès de l'hydrogène se combine subitement avec l'azote et l'oxygène, et ne laisse pas le temps nécessaire pour cette apparition momentanée des éléments actifs (oct. 12).

On doit également noter que nous n'avons pas constaté la présence d'hydrazine ou d'hydroxylamine, à cause, évidemment, de leur décomposition à la température élevée de la réaction.

Nous n'avons pas non plus constaté la formation de protoxyde d'azote probablement à cause de son action sur l'ammoniaque et la production de l'eau et de l'azote.

Il résulte de nos recherches, dont nous réservons l'exposé détaillé, qu'on y peut distinguer deux phases:

1ère phase. Cette première phase est décomposante. D'abord le bioxyde d'azote se décompose en ses éléments et subitement tous les trois gaz, oxygène, azote et hydrogène prennent l'état actif. Cette décomposition a été constatée et mesurée pendant nos expériences précédentes.

2ème phase. L'action des effluves devient synthétique. Les éléments ci-dessus mentionnés devenant actifs, ils forment de l'eau, de l'acide nitrique, et de l'ammoniaque, dont la quantité varie selon les conditions des expériences entre 55-65 % du volume total des gaz ozonisés. Pendant cette seconde phase il doit se former, comme dans notre précédente observation, du peroxyde d'azote NO_3 ou N_2O_6 .

En résumé, de cette série d'expériences il résulte que les effluves même dans les cas du mélange bioxyde-hydrogène, agissent surtout d'une façon oxydante par la formation d'eau et d'acide nitrique. Cependant, il se

¹ *Com Rendus* 199, 1934.

² *Zentral Blatt* 1928, p. 1312.

³ *Idem f.* 1928, p. 2761.

forme aussi de l'ammoniaque par réduction par l'hydrogène et sa combinaison avec l'azote actif. Sa quantité est sensiblement augmentée si l'on travaille à des températures modérément élevées (vers les 100°) à champs puissants et sous pression diminuée.

Dans une autre série d'observations nous avons répété les mêmes expériences mais avec une plus grande proportion d'hydrogène (80.5 %). Au lieu d'une augmentation du rendement en ammoniaque nous avons observé une diminution considérable au quart du rendement avec absence de bioxyde d'azote. On doit l'attribuer en grande partie à la plus petite proportion du bioxyde mais aussi finalement à la dissociation en partie de l'ammoniaque formée et l'oxydation secondaire en eau et azote par l'oxygène ozonisé.

Nous annexons ci-dessous un tableau de cette action des effluves élaboré sur les données expérimentales.

100 parties de volume du gaz ozonisé sous :

		Pression constante Température 10 ⁰ -13 ⁰	Volume constant Température 28 ⁰ -31 ⁰
		%	%
<i>Se transforment en :</i>			
Eau	H ₂ O	55.1	38.0
Ammoniaque	NH ₃	2.9	3.5
Anhydrite azoteux	N ₂ O ₅	0.3	traces
Anhydrite azotique	N ₂ O ₅	6.3	14.7
<i>et en restent</i>			
Bioxyde d'azote	NO	3.0	0.8
Hydrogène	H ₂	32.4	43.0

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Είς προηγούμενην τῶν ἰδίων ἀνακοίνωσιν¹ ἠρευνήθη ἡ ἐπίδρασις τῶν σκοτεινῶν ἐκκενώσεων ἐπὶ τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἄζωτου (NO).

Πλήν ἄλλων εὐρέθη ὅτι κατ' αὐτὴν λαμβάνεται πρὸς στιγμὴν τὸ ἄζωτον εἰς τὴν ἀτομικὴν του κατάστασιν (ἐνεργὸν ἄζωτον), πρὸς δὲ ἐκ τῆς περιεχομένης ὑγρασίας τοῦ ἀερίου σχηματίζεται καὶ ἐλάχιστον ποσὸν ἀμμωνίας.

Ἐντεῦθεν οἱ ἀνακοινοῦντες ἤθισαν εἰς τὴν σκέψιν νὰ ἐρευνήσωσιν ἀναλόγως τὴν αὐτὴν ἐπίδρασιν προσμιγνύοντες καὶ ὕδρογόνον εἰς τὸ μονοξείδιον.

Αἱ συσκευαὶ καὶ ἡ πορεία τῶν πειραμάτων ἦσαν ἀνάλογοι πρὸς τὰς τῶν προηγούμενων πειρομάτων.

Ἐρευνήθησαν ἰδιαιτέρως ἡ ἐπίδρασις τῆς πίεσεως, τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς ἐντάσεως τῶν ἐκκενώσεων καὶ ἐκτίθενται τὰ ἀποτελέσματα γενικῶς, ἐπιφυλασσομέ-

¹ Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 9, 1934, σ. 266.

νων τῶν λεπτομερειῶν εἰς ἐκτενεστέραν δημοσίευσιν. Ἐπίσης ἠρευνήθησαν τὰ φαινόμενα ἀφ' ἐνὸς ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ἀφ' ἑτέρου ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον.

Συνολικῶς ἡ πορεία τῶν ἀντιδράσεων χωρεῖ εἰς δύο φάσεις:

Κατὰ τὴν πρώτην αἱ χημικαὶ δράσεις ἔχουσι χαρακτηριστῆρα ἀποσυνθετικόν. Τὸ ὀξειδῶδες τοῦ ἀζώτου ἀποσυντίθεται εἰς ἀζωτον ἐνεργὸν καὶ εἰς ὀξυγόνον ἐνεργὸν ἐπίσης.

Κατὰ τὴν δευτέραν αἱ χημικαὶ δράσεις εἶναι συνθετικά. Τὰ ἐνεργὰ καθιστάμενα στοιχεῖα ἐνοῦνται ζωηρῶς καὶ σχηματίζουσιν ὕδωρ, νιτρικὸν ὀξύ καὶ ἀμμωνίαν. Ἐπίσης σχηματίζονται καὶ ἀνώτατα ὀξειδία τοῦ ἀζώτου (NO_3 ἢ N_2O_6).

Τοῦ ὕδρογόνου τὸ πλεῖστον μέρος ἐνοῦται μετ' ὀξυγόνου πρὸς ὕδωρ, τὸ ὑπόλοιπον πρὸς ἀμμωνίαν, ἡ ποσότης τῆς ὁποίας φθάνει ἐν μέγιστον εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 100^0 περίπου.

Εἰς ἄλλην σειρὰν πειραμάτων ἐλήφθη τὸ ὕδρογόνον εἰς μεγάλην περίσσειαν, ἀλλ' ἀντὶ αὐξήσεως τῆς ἀποδόσεως εἰς ἀμμωνίαν παρετηρήθη τουναντίον σημαντικὴ ἐλάττωσις εἰς τὸ τέταρτον περίπου.

Τοῦτο ἀποδοτέον βέβαια εἰς τὴν παρουσίαν ὀλιγωτέρου ἀζώτου ἀλλ' ἐπίσης καὶ εἰς τὴν διάσπασιν τῆς συντιθεμένης ἀμμωνίας καὶ ὀξειδῶσιν αὐτῆς πρὸς ὕδωρ καὶ ἀζωτον.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΠΡΟΣΕΔΡΟΥ ΜΕΛΟΥΣ

ΟΦΘΑΛΜΟΛΟΓΙΑ. — Περὶ τοῦ συγγενοῦς βουφθάμου*, ὑπὸ Γεωργίου Φ.

Κοσμετάτου.

Βούφθαλμος ἢ ὑδρόφθαλμος καλεῖται ἡ ἔνεκα συγγενῶν ἀνωμαλιῶν αὐξήσις τοῦ ἐνδοφθαλμίου τόνου καὶ κατ' ἀκολουθίαν ἡ ὑπέρμετρος μεγέθυνσις τοῦ βολβοῦ.

Ὁ βούφθαλμος, ἂν καὶ ἀνάγεται εἰς τὰς γλαυκωματικὰς παθήσεις, αἵτινες ἀπαντῶσιν οὐ μόνον εἰς τοὺς ἐνηλίκους, ἀλλὰ καὶ εἰς τὰ παιδιά, δὲν ὁμοιάζει ἀπολύτως πρὸς ταύτας, διότι τὸ μὲν παιδικὸν γλαύκωμα, ἀναφαινόμενον μετὰ τὴν γέννησιν, δὲν συνοδεύεται ὑπὸ διατάσεως τῶν χιτώνων τοῦ ὀφθαλμοῦ οὐδ' ἐμφανίζει αὐξήσιν τοῦ βάρους τοῦ προσθίου θαλάμου, ἐνῶ ὁ βούφθαλμος ὡν πάθησις συγγενῆς, ἀρχομένη ἤδη κατὰ τὴν ἐνδομήτριον ζωὴν, ἐξακολουθεῖ καὶ μετὰ τὴν γέννησιν, διατηρουμένης τῆς ὑπερμέτρος αὐξήσεως τοῦ βολβοῦ τοῦ ὀφθαλμοῦ.

Περὶ τῆς αἰτιολογίας καὶ παθογενείας τοῦ σπανίου τούτου νοσήματος τοῦ ὀφθαλμοῦ πλεῖστα ἔχουσι γραφῆ μέχρι τῆς σήμερον, ἐπειδὴ ὅμως αἱ γινῶμαι τῶν διαφόρων ἐρευνητῶν στηρίζονται κυρίως ἐπὶ τῶν παθολογανατομικῶν εὐρημάτων εἶναι διηρημένα, δικαιολογεῖται πᾶσα νέα μικροσκοπικὴ ἔρευνα ἐπὶ τοιούτων ὀφθαλμῶν, τείνουσα πρὸς μείζονα διαλεύκανσιν τοῦ ζητήματος τούτου.

Τα παρατηρηθέντα μέχρι τοῦδε μικροσκοπικὰ εὐρήματα, ἐφ' ὧν στηρίζεται

* G. F. COSMETATOS. — Sur la Buphtalmie congénitale.