

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist vorgeschlagen worden, zum quantitative Bestimmung des Kolophoniums in Kolophonium-Steatinsäure und Kolophonium-Japanwachs Mischungen die Bestimmung deren Refraktometerzahl in 70°. Es sind verschiedene Mischungen von bekanten Kolophonium Gehalt dargestellt und die Änderungsart der Refraktometerzahl in diesen Mischungen festgestellt. Es ist bewiesen worden dass, die folgende Empirische Beziehung zwischen der Refraktometerzahl y und den Gehalt x an Kolophonium existiert.

$$y=0,013x^{1,7}+x+14.5 \quad (1)$$

Die obige Gleichung gilt für Kolophonium-Steatinsäure Mischungen. Für Kolophonium-Japanwachs Mischungen existiert die Beziehung

$$y=0,013x^{1,7}+x+32 \quad (2)$$

Durch graphische Lösung der Gleichungen 1, 2 sind Tabellen aufgestellt welche die Werte von x berechnet nach der Formel

$$y=Ax^{1,7}+x+B$$

für die Werte von x von 0 bis 50% erhalten

Auf grund dieser Tabellen wenn man das y durch direkte Messung hat, kann man den Gehalt an Kolophonium ermitteln.

ΧΗΜΕΙΑ.—Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς δράσεως τοῦ λευκοχρόσου*, ὑπὸ τῶν κ. κ. **I. Δαλιέτου** καὶ **K. Μακροῦ**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Εἶναι γνωστὴ ἡ καταλυτικὴ δράσις ἣν ἐπιτελοῦσι τὰ μέταλλα τῆς δμάδος τοῦ λευκοχρόσου. Οὕτω διὰ τοῦ λευκοχρόσου — τοῦ ὁποίου μέρος τῆς καταλυτικῆς δράσεως εἶναι καὶ τὸ θέμα τῆς παρούσης μελέτης—ἐπιταχύνονται λίαν ἰσχυρῶς τὰ φαινόμενα τῆς καύσεως. Ἐν τῶν προχειροτέρων παραδειγμάτων εἶναι καὶ ἡ ἐπιτελούμενη ταχυτέρα καύσις ἡθμῶν ἐν χωνευτηρίοις λευκοχρόσου.

Πλὴν τῶν φαινομένων τῆς ἐπιταχύνσεως τῆς καύσεως σπουδαῖα ἐπίσης εἶναι καὶ τὰ καταλυτικὰ φαινόμενα τὰ ἐπιτελούμενα δι' ἐπαφῆς, ἅτινα ὡς γνωστὸν ἐπιταχύνουσι σημαντικῶς τὴν πορείαν ἀντιδράσεων τινων. Οὕτω π. χ. ἐκ SO_2 καὶ ἀέρος, ἐξ N καὶ ἀέρος, ἐξ ἀμμωνίας καὶ ἀέρος κατὰ τὰς δι' ἐπαφῆς ἀντιδράσεις, ἐπαυξάνεται ἡ ταχύτης τῶν δυναμένων νὰ χωρήσωσι μεταξὺ τῶν σωμάτων αὐτῶν ἀντιδράσεων

* J. DALIETOS UND K. MAKROS.—Einige Beobachtungen über die oxydierend-katalytische Wirkung des Platins.

σχηματιζομένων SO_3 , NO_2 και νιτρώδους άμμωνίου. Πρὸς ἐπιτέλεισιν τοιούτων ἀντιδράσεων χρησιμοποιεῖται λεπτόν φύλλον άμιάντου έμβραχέν διὰ διαλύματος χλωριολευκοχρυσικοῦ ὀξέος (1 - 2 %) και πυρωθέν, ὁπότε παραμένει εἰς τοὺς πόρους τοῦ άμιάντου ὁ ἐκ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ χλωριολευκοχρυσικοῦ ὀξέος σχηματισθεῖς μεταλλικὸς λευκόχρυσος. Διὰ τοῦ οὕτω προπαρασκευασθέντος φύλλου άμιάντου δύνανται νὰ ἐπιτελεσθῶσι διάφοροι ἀντιδράσεις ἐπαφῆς. Ἐπίσης και ἀπ' εὐθείας διὰ μεταλλικοῦ ἐλάσματος λευκοχρύσου δύνανται νὰ ἐπιτελεσθῶσιν ἀντιδράσεις ἐπαφῆς. Οὕτως ἐν λυχνίᾳ δι' ἀλκοόλης φερούση ἄνωθεν τῆς θρυαλίδος αὐτῆς σπειροειδὲς λεπτόν ἔλασμα λευκοχρύσου, ἢ κυλινδρικὸν μανδύαν πλέγματος λευκοχρύσου, δύνανται νὰ ἐπέλθῃ ὀξειδωσις και καθυσις τῆς ἀλκοόλης. Τοῦτο δὲ γίνεται ἀναφλεγομένης τῆς λυχνίας, ἣτις πληροῦται διὰ μίγματος ἀλκοόλης και αἰθέρος και σβεννομένης εἶτα εὐθὺς ὡς ὁ λευκόχρυσος πυρωθῆ, ὅτε παρατηροῦμεν, ὅτι οὗτος ἐξακολουθεῖ νὰ παραμένῃ ἐρυθροπυρωμένος, ἐνῶ συγχρόνως ἐπιτελεῖται ὀξειδωσις και ἀτελής καθυσις τῆς ἀλκοόλης. Ἐάν δὲ μάλιστα προσμιχθῆ ἐν τῇ λυχνίᾳ και μεθυλικῇ ἀλκοόλῃ, ἢ εὐοσμὸν τι αἰθέριον ἔλαιον, σχηματίζονται ὡς παραπροϊόντα τῆς ἐπισυμβαινούσης ἀτελοῦς καύσεως φορμαλδεῦδη και διάφορα ἄλλα πτητικὰ προϊόντα.

Ὡς ἐκ τῶν δύο ἀνωτέρω ἀναφερθεισῶν περιπτώσεων βλέπομεν, αἱ τοιαῦται ἀντιδράσεις ἐπιτελοῦνται ἐπὶ τοσοῦτον ταχύτερον και πληρέστερον, ὅσον λεπτότερον εἶναι κατανεμημένος ὁ λευκόχρυσος και ὅσον μικροτέρα ἢ θερμότης. Διὰ τοῦτο λεπτὴ ἐπιφάνεια ἐκ λεπτῶς διαμεμοιρασμένου λευκοχρύσου ἐνδείκνυται κατὰ τὰς τοιαύτας ἀντιδράσεις περισσότερον τῶν παχέων και στιλπνῶν ἐπιφανειῶν λευκοχρύσου.

Εἰς τὰς ἀντιδράσεις ἐπαφῆς χρησιμοποιεῖται ἀκόμη και ὁ σπόγγος λευκοχρύσου ὡς και, ἰδίᾳ διὰ τὰς ἀντιδράσεις ἐν ὕδατικῇ διαλύματι, τὸ μέλαν τοῦ λευκοχρύσου, (Platinmohr), ὅπερ παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς διαλύματος 10% τετραχλωριούχου λευκοχρύσου διὰ φορμαλδεῦδης και καυστικοῦ νάτρου ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ.

Ἐπι δραστικώτερον ἐπιτελοῦνται ἀντιδράσεις τινὲς ἐπαφῆς διὰ τοῦ φαιοῦ κολλοειδοῦς λευκοχρύσου εἰς ὃν παρουσιάζεται μεγαλυτέρα ἐπιφάνεια ἐπαφῆς, ὡς ἐκ τῶν ἐν τῇ ψευδοδιαλύματι τούτῳ ἀφθόνως κατανεμημένων μεριδίων λευκοχρύσου. Εἶναι δὲ γνωστὸν ὅτι ὁ λευκόχρυσος ἀνήκει μεταξὺ τῶν στοιχείων ἐκείνων, ἅτινα ὡς ὁ χρυσοῦς και ὁ ἄργυρος εὐκόλως λαμβάνουσι τὴν κολλοειδῆ μορφήν. Τοιαῦται μάλιστα μορφᾷ κολλοειδοῦς λευκοχρύσου φέρονται και ὡς φαρμακευτικὰ σκευάσματα, ὡς εἶναι τὸ Solutio platini electrocolloidalis (Heyden). Ὁ κολλοειδῆς λευκόχρυσος δύνανται νὰ παρασκευασθῆ κατὰ διαφόρους τρόπους, οὓς ἀναφέρομεν ἐνταῦθα ἐν συντόμῃ :

Μέθοδος Lottenmoser¹.—Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην μίγνυται ἀραιὸν διάλυμα χλωριολευκοχρυσικοῦ ὀξέος μετὰ καυστικοῦ νάτρου και θερμαίνεται, μετὰ δὲ τὴν

¹ A. Lottenmoser. Chemische u. Chemisch-technische Vorträge Bd 6 S. 33, 1901.

ἀπομάκρυνσιν τῆς φλογὸς προστίθεται ἀραιὸν διάλυμα φορμαλδεϋδης. Τὸ οὕτω λαμβανόμενον σκοτεινῶς φαιὸν ὕδατόλυμα διαχωρίζεται τῶν ἠλεκτρολυτῶν διὰ διαπιδύσεως.

Κατὰ Gutbier¹ ἀνάγεται μὴ ἐξουδετερωθὲν ἀραιὸν διάλυμα χλωριολευκοχρυσικοῦ ὀξέος (1 : 2000) δι' ὕδραζίνης ἴσης πυκνότητος, παρουσία 0,5% ἀραβ. κόμμεος ἢ δεξτρίνης.

Κατὰ τὸν Paal² λαμβάνονται ὕδρολύματα μετάλλων διὰ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς, χρησιμοποιουμένου ὡς τοιοῦτου πρωταλθινικοῦ νατρίου. Οὕτω διὰ τὸν λευκόχρυσον διαλύονται 0,5 γρ. πρωταλθ. νατρίου εἰς 30πλάσιαν περίπου ποσότητα ὕδατος, εἶτα προστίθεται κατὰ τι περισσότερα ποσότης καυστικοῦ νάτρου τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς 4 γρ. χλωριολευκοχρυσικοῦ ὀξέος καὶ ἀνάγεται δι' ὕδραζίνης προστιθεμένης ἐν μικρᾷ περισσεΐᾳ. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς κατ' ἀρχὰς δι' ἀφρισμοῦ γενομένης ἀντιληπτῆς ἰσχυρᾶς ἀντιδράσεως, ἀφίεται ἐπὶ 5 ὥρας, εἶτα διαπιδύεται, διηθεΐται καὶ ἐξατμίζεται προσεκτικῶς ἐν τῷ κενῷ. Λαμβάνονται οὕτω στιλπνὰ μελανὰ λέπια, ἅτινα διαλύονται βραδέως ἐν ψυχρῷ ὕδατι, ταχέως δὲ διὰ θερμάνσεως προσθήκη σταγόνων τινῶν καυστικοῦ νάτρου.

Κατὰ Wöhler³ λαμβάνεται ὁ κολλοειδῆς λευκόχρυσος, χρησιμοποιουμένου ὡς προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς ζελατίνης, δι' ἀναγωγῆς διαλύματος λευκοῦ φωσφόρου ἐν αἰθέρι ὑπὸ ἐλαφρὰν θέρμανσιν καὶ ἀνάδευσιν.

Ἐπίσης κατὰ Wöhler λαμβάνεται ἐρυθρὸς κολλοειδῆς λευκόχρυσος, ἀντιστοιχῶν πρὸς τὸν πορφυρέρυθρον χρυσὸν τοῦ Cassius, δι' ἀναγωγῆς λίαν ἀραιοῦ διαλύματος τετραχλωριούχου λευκοχρύσου διὰ διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου ἐνέχοντος καὶ τετραχλωριούχον κασσίτερον.

Ἐκ τῶν χαρακτηριστικῶν ἰδιοτήτων τοῦ κολλοειδοῦς λευκοχρύσου εἶναι καὶ ἡ ἀπορρόφησις μεγάλων ποσοτήτων ὕδρογόνου, ἕπερ ἐνεργοποιεῖται συγχρόνως· δύναται δὲ οὕτω νὰ ἐπιτελεσθοῦν διάφοροι ὕδρογονώσεις, ἀσθενέστεραι ἕμως πάντως τῶν ἀναλόγων διὰ Pd ἢ Ni τελουμένων.

Τὰς διαφόρους ἕμως ἀντιδράσεις ἐπαφῆς, αἵτινες ἐπισυμβαίνουνσι διὰ τοῦ κολλοειδοῦς λευκοχρύσου, δύναται νὰ παρεμποδίσωσιν ἢ νὰ καταστήσωσι ταύτας ἀσθενέστερας διάφοροι οὐσίαι δρῶσαι δηλητηριωδῶς ἐπὶ τοῦ ὡς καταλύτου χρησιμοποιουμένου λευκοχρύσου. Τοιαῦτα δὲ δηλητήρια εἶναι τά: CO, HCN, P, H₂S καὶ αἱ θειοῦχοι ὀργανικαὶ ἐνώσεις, ταῦτα δὲ δύναται καὶ εἰς ἐλαχίστας ἐτι ποσότητας νὰ δράσωσι δυσμενῶς ἐπὶ τῆς πορείας τῆς δι' ἐπαφῆς ἀντιδράσεως καὶ μάλιστα ὅταν αὕτη τελεῖται ἐν μετρίᾳ θερμοκρασίᾳ. Παραδέχονται δὲ ὅτι τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν κατὰ προ-

¹ A. Gutbier. Zeitsch. f. anorg. Ch. 32, 352 (1902)—G. Hofmeyer J. pr. Ch. (2), 71, 359, (1905).

² C. Paal und C. Amberger B. 37, 124, (1904)—J. pr. Ch. (2), 71 358 (1905). D.R.P. 157172.

³ L. Wöhler Coll. Zeitsch. 7, 247, 1910.

τίμησιν προσρόφησιν τῶν δηλητηριωδῶν τούτων οὐσιῶν ὑπὸ τῶν ἐπιφανειῶν ἐπαφῆς καὶ τὴν ἀπομάκρυνσιν κατὰ συνέπειαν τῶν προηγουμένως εἰς ἐπαφὴν εὐρισκομένων ἄλλων οὐσιῶν ἐκ τῆς δραστηκῆς ζώνης.

Ὁ μηχανισμὸς τῆς καταλυτικῆς ἐπιτελουμένης δράσεως, καθ' ἣν ἡ ὡς καταλύτης χρησιμοποιοῦμένη οὐσία παραμένει ἀμετάβλητος, δὲν ἔχει εἰσέτι μελετηθῆ ἐπακριβῶς.

Τὸ προσὸν τῆς δι' ἐπαφῆς καταλύσεως εἶναι κυρίως ἡ ταχέια καὶ εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν ἔκδοσις ἀντιδράσεώς τινος, ὡς αὕτη θὰ συνέβαινεν ἐν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ ἄνευ καταλύτου. Ἐπὶ πλέον δὲ καὶ ὅτι ἐν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ παρουσίᾳ τοῦ καταλύτου ἐπιταχύνεται πολὺ ἔτι περισσότερο ἢ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν τελουμένη δι' ἐπαφῆς ἀντίδρασις.

Διὰ νὰ κατανοήσωμεν τοῦτο δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν, ὅτι ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τῶν καθ' ἕκαστα μορίων, ἐπομένως ἀτόμων ἢ ἰόντων, παρουσιάζει διαφόρους τιμὰς εἰς σύστημά τι (π. χ. εἰς ἀέρια ὠρισμένης θερμοκρασίας). Τοῦτο δὲ συμβαίνει ἐπειδὴ παρουσιάζονται πολὺ μεγαλύτεραι ἢ πολὺ μικρότεραι ταχύτητες τῶν μεριδίων τῶν ἀντιστοιχοῦσάν εἰς τὴν ὠρισμένην θερμοκρασίαν. Τὸ μέγεθος τῆς κινητικῆς ἐνεργείας ὀρίζεται μόνον ἐκ τῆς μέσης τιμῆς αὐτῆς, αἱ μερικαὶ δὲ τιμαὶ ταύτης ἀποκλίνουν ἀπὸ αὐτῆς κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Maxwell (κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων). Οὕτω δὲ ἄνευ καταναλώσεως ἔργου καὶ ἄνευ μεταβολῆς τῆς ὠρισμένης θερμοκρασίας θὰ ἠδύναντο αἱ ἀποκλίσεις τῶν μεριδίων νὰ ἐπαυξηθῶσιν ἀπὸ τῆς μέσης τιμῆς, θὰ ἦτο δὲ οὕτω δυνατόν εἰς τὸ σύστημα ἀερίου τινὸς νὰ διαχωρισθῶσι τὰ ταχέως κινούμενα μόρια ἀπὸ τῶν βραδέως κινουμένων τοιούτων διὰ δικλειδος, ἥτις θὰ ἐπέτρεπε κατὰ τὴν μίαν μὲν διεύθυνσιν τὴν ἔξοδον μόνον τῶν ταχέως κινουμένων, ἐνῶ κατὰ τὴν ἄλλην μόνον τῶν βραδέως.

Εὐνόητον εἶναι, ὅτι δύναται νὰ ἐπέλθῃ τοιαύτη δυσαναλογία τῆς θερμοκρασίας εἰς μέταλλα παρουσιάζοντα τόσον ἔκτακτον εἰδικὸν βάρος, ὡς συμβαίνει εἰς τὰ μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ λευκοχρύσου.

Ἐπειδὴ δὲ ἀντιδρᾶ πολὺ ταχύτερον σύνολον ταχέως κινουμένων ἢ θερμῶν μεριδίων ἄλλου τοιούτου ἐκ μετριῶς ἢ βραδέως κινουμένων μεριδίων, θὰ ἠδύναντο ὡς ἐκ τούτου νὰ ἐμφανισθῶσιν ἀθροίσματα μεριδίων παρουσιάζοντα ἠδυσμένην ταχύτητα ἀντιδράσεως ἐν τῇ ἐν τοῖς μεθορίοις τοῦ στρώματος ἐπιτελουμένη ἐπαφῇ. Ἡ ἐκ τῶν ἀθροισμάτων τῶν μεριδίων ἐλευθεροποιουμένη θερμότης ἀντιδράσεως ἐπιφέρει ὑψωσιν θερμοκρασίας τῶν παρακειμένων στρωμάτων, ἥτις συνεπάγεται ἐπιτάχυνσιν τῆς ἀντιδράσεως ἄνευ καταναλώσεως ἔργου ἐκ μέρους τοῦ καταλύτου· οὕτω δὲ ἐπιτελεῖται ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις.

Ἀπὸ τῶν καταλυτικῶν τούτων ἀντιδράσεων διακρίνονται αἱ διὰ μεταφορέων

ἐπιτελούμεναι ἐπιταχύνσεις ἀντιδράσεων. Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις ταύτας ὑφίσταται ὁ μεταφορεὺς ἀλλεπάλληλον ὕλικήν ἀντικατάστασιν. Τοιαῦτα παραδείγματα εἶναι ἀντιδράσεις ἐπιτελούμεναι δι' ἀλάτων βαναδίου ἢ ὀξειδίων τοῦ Ὄσμίου, ἅτινα μεταφέροντα ὀξυγόνον εἰς τὸ ὀξειδούμενον σῶμα δρῶσιν ὀξειδωτικῶς, τὰ δὲ προϊόντα ἀναγωγῆς αὐτῶν ἐπανοξειδούμενα πάλιν καθίστανται ἐκ νέου ἐνεργά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Κατὰ τὰς ὑφ' ἡμῶν ἐπανελημμένως γενομένας ἀναλύσεις λαματικῶν ὑδάτων παρετηρήθη, ὅτι κατὰ τὴν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀλκαλιῶν γενομένην κατεργασίαν δι' ἀλκοόλης τοῦ μίγματος $K_2PtCl_6 + Na_2PtCl_6$ ἐπήρχετο μικρὰ ἀναγωγὴ τοῦ ἐνὸς τῶν χλωριολευκοχρυσικῶν ἀλάτων, ἀποτέλεσμα τῆς ὁποίας ἦτο κατὰ τὴν διήθησιν νὰ παρουσιάζηται τὸ ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ παραμένον K_2PtCl_6 οὐχὶ τελείως καθαρῶς κίτρινον. Πρὸς τοῦτο, τὰ ἀλκοολικά διαλύματα τοῦ Na_2PtCl_6 ἅτινα συνελέγησαν πρὸς φύλαξιν, ὡς ἐκ τῆς πολυτιμότητος τοῦ μετάλλου, μετὰ πάροδον ἡμερῶν τινων ἀπώλεσαν τὴν κίτρινην αὐτῶν χροιάν, ἐνῶ συγχρόνως κατέπεσε λεπτότατα διαμεμερισμένον ἴζημα ἐκ λευκοχρύσου. Εἰς μικρὸν μέρος μάλιστα τοῦ ὡς ἄνω ἀλκοολικοῦ διαλύματος προσετέθη, κατὰ λάθος, ἀλκοολικὸν διάλυμα καυστικοῦ νάτρου, ὅποτε παρετηρήθη ἄμεσος ἀναγωγὴ τοῦ χλωριολευκοχρυσικοῦ ἄλατος, λαβόντος τοῦ διαλύματος μελανόφαιον ὄψιν. Τὰ ἀλκοολικά διαλύματα εἰς ἃ ἐπήλθεν ἡ ἀναγωγὴ ἀνακινούμενα καθίσταντο μελανόφαια καὶ ἀδιαφανῆ, μόλις δὲ μετὰ πάροδον πολλῶν ὡρῶν ἐπήρχετο ἡ τελεία καθίζησις τοῦ ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ αἰωρούμενου ἴζηματος ἐκ λευκοχρύσου. Ἐπίσης δὲ εἰς τὸ ἀλκοολικὸν διάλυμα εἰς ὃ δὲν προσετέθη καυστικὸν νάτρον παρουσίαζε κολλοειδῆ μᾶλλον μορφήν ὁ λευκόχρυσος, ὡς ἐκ τῆς ἀσθενῶς φαιᾶς ἀποχρώσεως ἣν εἶχε λάβει τοῦτο. Δὲν προέβημεν ὅμως εἰς πειράματα πρὸς ἐξακρίθωσιν τῆς πραγματικῆς καταστάσεως τοῦ λευκοχρύσου.

Ἄμφότερα τὰ διαλύματα ἀφέθησαν ἐπὶ μακρόν· ἐγένετο ἀντιληπτὸν δὲ εἰς ἀμφοτέτερα — ἰδίᾳ δὲ περισσότερον εἰς τὸ μὴ ἐνέχον καυστικὸν νάτρον — χαρακτηριστικὴ ὁσμὴ τῆς ἀκεταλδεύδης. Ὡς ἐκ τούτου ἐπεζητήσαμεν νὰ βεβαιώσωμεν τὴν παρουσίαν αὐτῆς διὰ τῶν ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφερομένων χαρακτηριστικῶν τῆς ἀκεταλδεύδης ἀντιδράσεων. Οὕτως ἐπετελέσθησαν αἱ ἀκόλουθοι ἀντιδράσεις: 1) Ἀναγωγὴ ἀμμωνιακοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἐπῆλθε σαφεστάτη ἡ ἀναγωγὴ, ἄνευ σχηματισμοῦ ὅμως κατόπτρου. 2) Ἀντιδράσεις Schiff-Caro. Κατὰ ταύτην προσετέθη εἰς προηγουμένως ἀποχρωματισθὲν δι' ὀξίνου θειώδους νατρίου διάλυμα φουξίνης τὸ ὀξειδωθὲν διὰ τοῦ λευκοχρύσου ἀλκοολικὸν διάλυμα. Ἐπῆλθεν ἀμέσως σαφεστάτη ἡ ἀντίδρασις δι' ἐμφανίσεως τῆς ροδίνης χροιάς τῆς φουξίνης. Κατόπιν τῶν θετικῶν τούτων ἀποτελεσμάτων ἀνεζητήσαμεν ἐν τῇ

βιβλιογραφία σχετικά πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀλκοόλης ἐπὶ τῶν χλωριολευκοχρυσικῶν ἀλάτων, ὡς καὶ τὴν ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ δι' ἐπαφῆς ὀξειδῶσιν ταύτης.

Εἰς τὸ Zeitsch. f. analyt. Chemie ἀνεύρομεν, ὅτι κατὰ τὸν διαχωρισμὸν τοῦ K_2PtCl_6 ἀπὸ τοῦ Na_2PtCl_6 , χρησιμοποιουμένου ὡς διαλυτικοῦ μέσου ἀλκοόλης διαφόρων βαθμῶν, ἐπέρχεται μερικὴ ἀναγωγὴ τοῦ Na_2PtCl_6 , ἥτις εἶναι μεγαλυτέρα ἐπὶ χρησιμοποίησεως ἀλκοόλης 95° ἢ ἐπὶ τοιαύτης 85° , ὅπου ἡ ἀναγωγὴ εἶναι λίαν ἀσήμεντος ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ.

Περαιτέρω ἀνεύρομεν τὴν ὀξειδῶσιν τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης πρὸς φορμαλδεϋδην διὰ κολλοειδοῦς λευκοχρύσου¹ τὴν ὀξειδῶσιν ἀλκοόλης πρὸς ἀλδεϋδην-ὀξικὸν ὀξύ², ἐπίσης τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν τοῦ λευκοχρύσου ἐπὶ ἀλκοόλης³, τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξειδίου τοῦ λευκοχρύσου ἐπὶ μίγματος ἀλκοόλης καὶ ἀέρος⁴ καὶ τέλος περιλήψιν τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς καταλυτικῆς ὀξειδώσεως τῶν ἀλκοολῶν⁵.

Κατόπιν τούτων ἐσκέφθημεν κατ' ἀρχὰς νὰ προσδιορίσωμεν τὸ ποσὸν τῆς καθ' ὄρισμένα χρονικὰ διαστήματα σχηματιζομένης ἀλδεϋδης καὶ ἐξ αὐτῆς τὴν ταχύτητα τῆς δι' ἐπαφῆς καταλυτικῆς ὀξειδωτικῆς δράσεως τοῦ λευκοχρύσου. Ἐγκατελείψαμεν ὁμῶς ταχέως τὴν πορείαν τῆς ἐργασίας ταύτης, σκεφθέντες, ὅτι τοῦτο δὲν θὰ ἤγαγεν εἰς ἀσφαλῆ συμπεράσματα, καθ' ὅσον ἡ ὀξειδωτικὴ ἀντίδρασις δὲν σταματᾷ μέχρι τῆς ἀλδεϋδης μόνον, ἀλλὰ προχωρεῖ, ὡς ἄλλως τε καὶ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφέρεται, εἰς ὑψηλοτέραν κλίμακα.

Πρὸς τοῦτο ἠκολούθησαμεν ἄλλην μέθοδον, δηλ. ἐμετρήσαμεν τὸ πρὸς ὀξειδῶσιν ὄρισμένης ποσότητος καθαρᾶς ἀλκοόλης ἀπαιτούμενον ποσὸν ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ εἶτα ἐπανελάβομεν τὸ αὐτὸ πείραμα ἐπὶ τῆς ὀξειδωθείσης διὰ τῆς καταλυτικῆς δράσεως τοῦ λευκοχρύσου-ἀλκοόλης. Γνωστοῦ δὲ ὄντος, ὅτι κατ' ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ἐπῆρχετο τελεία ἡ ὀξειδῶσις πρὸς CO_2 , ἠδυνάμεθα οὕτως ἐμμέσως νὰ εὐρίσκωμεν ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν κατ' ἀμφοτέρα τὰ παραλλήλως τελούμενα πειράματα καταναλισκομένων ποσοτήτων ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, τὸ ποσὸν τοῦ κατὰ τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν δαπανηθέντος πρὸς ὀξειδῶσιν τῆς ἀλκοόλης Ὄξυγόνου. Ἐπειδὴ δὲ συγχρόνως ἠθέλομεν νὰ μάθωμεν καὶ τοὺς ὅρους ὑφ' οἷς θὰ ἐτελεῖτο καλύτερον ἡ ἀναγωγὴ τοῦ χλωριολευκοχρυσικοῦ ἄλατος καὶ ἡ ὀξειδῶσις τῆς ἀλκοόλης, ἐφηγησάμεν τὴν ἀκόλουθον μέθοδον, καθ' ἣν ἄτμοι ἀλκοόλης θερμαινόμενοι ἐν σφαιρικῇ φιάλῃ

¹ C. B. 1922 II 721 Formaldehyd aus Alkohol+Pt Koll. C. 1908 I 1115 Formaldehyd aus Alkohol+Pt Koll.

² Ann. Chim. Phys. 24, (1923) 91. Oxyd. Alkohol- Essigs.

³ Ber. 23 (1890) 289 Platin wirkt katalytisch auf Alkohole.

⁴ C. 1913 I 2016 Alkohol+Luft über Platinoxyd.

⁵ C. 1903 I 438 Zusammenfass. der Ergebnisse der Katal. Oxydat. der Alkohole.

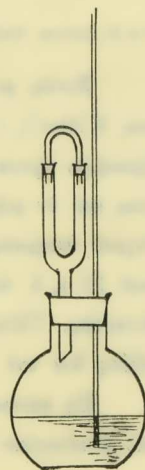
ἐκυκλοφόρουν δι' ὑξειδοῦς σωλήνος, τὰ δύο σκέλη τοῦ ὁποίου εἶχον πληρωθῆ δι' ἰνῶν ἀμιάντου διαβραχεισῶν διὰ διαλύματος χλωριολευκοχρυσικοῦ νατρίου. Διὰ τῆς μεθόδου δὲ ταύτης παρουσιάζετο μεγαλύτερα ἐπιφάνεια ἐπαφῆς τῆς ἀλκοόλης πρὸς τὸ χλωριολευκοχρυσικὸν ἄλας καὶ κατὰ συνέπειαν ἢ ἀντιδράσεις ἔβαινε ταχύτερον. Πρὸς τοῦτο παρεσκευάσθησαν κατ' ἀρχὰς τὰ χλωριολευκοχρυσικά ἄλατα τοῦ K καὶ Na, διὰ τοῦ διαλύματος τῶν ὁποίων διεβράχθησαν κεχωρισμένως δι' ἑκάστου τούτων ἴνες ἀμιάντου.

Παρασκευὴ τοῦ Na_2PtCl_6 : 0,06 γρ. περίπου H_2PtCl_6 ἐξηγμίσθησαν μέχρι ξηροῦ μετ' ἰσοδυναμίου ποσότητος NaCl. Τὸ προῖον διελύθη ἐν ὕδατι καὶ ἐν τῷ διαλύματι ἐρρίφθησαν ἴνες ἀμιάντου πρὸς ἀπορρόφησιν αὐτοῦ. Τὸ διάλυμα μετὰ τῶν ἰνῶν ἐξηγμίσθη μέχρι ξηροῦ, τὰ δὲ ξηρὰ νήματα ἐτοποθετήθησαν εἰς τὰ 2 σκέλη τοῦ ὑξειδοῦς σωλήνος τῆς ἀπεικονιζομένης συσκευῆς.

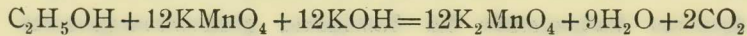
ΠΕΙΡΑΜΑ I. 100 κ. ἑ. ἀλκοόλης ἐθερμάνθησαν ἐντὸς τῆς σφαιρικής φιάλης ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ ὥραν. 5' μετὰ τὴν ἔναρξιν τοῦ βρασμοῦ ἐπῆλθε ἀπότομος ἀναγωγὴ τοῦ Na_2PtCl_6 ὅπερ εἶχον διαλύσει ἐκ τῶν ἰνῶν τοῦ ἀμιάντου καὶ συμπαρασύρει ἐντὸς τῆς φιάλης οἱ ἀτμοὶ ἀλκοόλης. Μετὰ πάροδον 20' περίπου ἐπῆλθεν ἀναγωγὴ καὶ τοῦ ὑπολοίπου Na_2PtCl_6 τοῦ ἐπὶ τῶν ἰνῶν τοῦ ἀμιάντου παραμείναντος. Εἰς τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως, εἰς ὃ ἦτο κατάδηλος ἢ ὁσμὴ ἀλδεϋδης, ἀνιχνεύθη ἢ παρουσία αὐτῆς διὰ τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων. Κατεδείχθησαν δὲ ἅπασαι θετικά.

ΠΕΙΡΑΜΑ II. Ἀναλόγως πρὸς τὴν παρασκευὴν τοῦ Na_2PtCl_6 παρασκευάσαμεν τὸ K_2PtCl_6 , ἠκολουθήσαμεν δὲ περαιτέρω τὴν πορείαν τοῦ πρώτου πειράματος. Κατὰ τὸ πείραμα τοῦτο δὲν ἐπῆλθεν ἢ ἀναμενομένη ἀναγωγὴ τοῦ K_2PtCl_6 · μόνον μετὰ παρατεταμένην ζέσιν καὶ κυκλοφορίαν τῶν ἀτμῶν παρουσιάσθη εἰς ἐλάχιστα σημεῖα καταφανῆς μικρὰ ἀναγωγὴ τοῦ ἐπὶ τῶν ἰνῶν K_2PtCl_6 . Ταῦτο δὲ εἶναι εὐνόητον, καθ' ὅσον, ὡς γνωστόν, τὸ K_2PtCl_6 ὡς λίαν δυσδιάλυτον καὶ ἐν θερμῇ ἀκόμη ἀλκοόλῃ δὲν παρουσιάζει μεγάλην ἐπιφάνειαν, ὥστε νὰ δύνανται νὰ ἐμφανισθῶσιν ἀνάλογα πρὸς τὰ διὰ τὸ Na_2PtCl_6 φαινόμενα. Ἡ μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως ἐν τῇ φιάλῃ ζέσεως παραμείνασα ἀλκοόλη δὲν παρέσχε τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τῆς ἀλδεϋδης· ἴσως δὲ νὰ εἶχεν ἐπέλθῃ ἢ ὀξειδωσις τῆς ἀλκοόλης εἰς ἴχνη μόνον.

ΜΕΤΡΗΣΙΣ ΤΗΣ ΕΠΕΛΘΟΥΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΣΙΝ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ.
Πρὸς τοῦτο ἐβασίσθημεν εἰς τὸν ὑπὸ τοῦ Röse προσδιορισμὸν δι' ὀξειδώσεως ἀλκοόλης, ὡς ἐτροποποιήθη οὗτος τῷ 1913 ὑπὸ τοῦ Barendrecht. Κατὰ τὸν τελευταῖον τοῦτον



τελείται ὁ προσδιορισμὸς ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι συμφώνως τῇ ἀκολουθῇ ἐξισώσει:



Τὴν μέθοδον ταύτην τοῦ Barendrecht ἐχρησιμοποίησαμεν ἐπιφέροντες μερικὰς παραλαγὰς.

Ἀναγκαιοῦντα διαλύματα:

- 1) Διάλυμα 39 γρ. KMnO_4 εἰς 4 λίτρα ὕδατος.
- 2) » 80 » $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ » 4 » »
- 3) » 150 » NaOH » 1 λίτρον »
- 4) Μίγμα 2 ὄγκων H_2SO_4 (εἰδ. β. 1,84) καὶ 5 ὄγκων ὕδατος
- 5) Διάλυμα 3,182 γρ. καθαρῷ KMnO_4 εἰς 1 λίτρον ὕδατος.

1 κ.έ. τούτου ἰσοῦται πρὸς 1 κ.έ. $\frac{1}{10}$ κ. δ. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$: δύναται ἐπομένως ν'ἀποδώσῃ 8 χστγρ. ὀξυγόνου.

Ἐντὸς φιάλης Jena χωρητικότητος 300 κ. έ. προσετέθησαν 25 κ. έ. διάλυμα-τος KMnO_4 (1) 10 κ. έ. διαλύματος NaOH (3) καὶ τὸ μίγμα ἐδράσθη. Κατὰ τὸν βρασμὸν προσετέθησαν διὰ σιφωνίου 2 κ. έ. τοῦ ἀραιωθέντος ἀλκοολικοῦ ὑγροῦ ἀμέσως καὶ ἐν μιᾷ δόσει. Μετὰ ἀπόροδον λεπτοῦ ἀπὸ τῆς προσθήκης τοῦ ἀλκοολικοῦ ὑγροῦ ἀπεμακρύνθη ἡ φλῶξ καὶ προσετέθησαν 25 κ. έ. τοῦ διαλύματος $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (2) καὶ 10 κ. έ. τοῦ διαλύματος H_2SO_4 (4), ὅτε δι' ἀναταράξεως ἀπεχρώσθη τὸ ὑγρὸν ἐντελῶς. Τέλος ἐπανογκομετρήθη μέχρι ροδίνης χροιαῖς ἢ περίσσεια τοῦ ὀξυαλικοῦ ὀξέος διὰ τοῦ $\frac{1}{10}$ κ. δ. KMnO_4 (5).

Εἰς πάντα τὰ ἐκτελεσθέντα πειράματα ἐγένετο ἀραίωσις τοῦ ὀξειδουμένου ὑγροῦ εἰς ἀναλογίαν 0,2 %.

Ἀποτελέσματα

I. Ἐπὶ καθαρᾷ ἀλκοόλης

Πείραμα	κ. έ. ἀλκοόλης	κ. έ. $\frac{1}{10}$ κ. έ. KMnO_4	ἀντιστοιχοῦντα γρ. 0.
α	2	3.7	0,0296
β	2	3.6	0,0288

II. Ἐπὶ ὀξειδωθείσης ἀλκοόλης

Πείραμα	κ. έ. ὀξειδωθείσης ἀλκοόλης	κ. έ. $\frac{1}{10}$ κ. δ. KMnO_4	ἀντιστοιχοῦντα γρ. 0.
α	2	3.35	0,0268
β	2	3.4	0,0272

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ. Ἐκ τῶν παρατιθεμένων πινάκων καταφαίνεται τὸ μέγεθος τῆς ἐπιταχύνσεως τῆς δι' ἐπαφῆς τελουμένης μεταξὺ λευκοχρόσου καὶ ἀλκοόλης καταλυτικῆς ὀξειδωτικῆς ἀντιδράσεως· κατ' αὐτὴν ἀντιστοιχεῖ ποσότης 0,0022 γρ. ὀξυγόνου, προκύπτουσα ἐκ τῆς διαφορᾶς μεταξὺ τῶν δαπανηθέντων κ. έ. KMnO_4 διὰ τὴν τελείαν ὀξείδωσιν τοῦ διαλύματος καθαρᾷ ἀλκοόλης καὶ τοῦ διαλύματος τῆς ὀξει-

δωθείσης αλκοόλης. Το ποσόν τουτο του οξυγόνου αντιστοιχεί πρὸς τὸ οξυγόνον τὸ χρησιμοποιηθὲν κατὰ τὴν δι' ἐπαφῆς καταλυτικὴν ἀντίδρασιν τοῦ ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ λευκοχρύσου, καθ' ἣν ἐγένετο οξειδῶσις τῆς καθαρᾶς αλκοόλης πρὸς διαφόρους οξειδωτικὰς βαθμίδας, ἐξικνουμένας—ὡς καὶ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφέρεται καὶ ἐκ τῶν πειραμάτων μας ἀντελήφθημεν ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς ὁσμῆς τοῦ οξεικοῦ ἐστέρος—μέχρις οξεικοῦ οξέος. Ἐπὶ πλέον, ὡς ἐκ τῶν ἄνω πειραμάτων κατεδείχθη, τὸ K_2PtCl_6 παρουσιάζει μεγίστην σταθερότητα ἔναντι τῶν θερμῶν ἀτμῶν αλκοόλης, μὴ ἀναγόμενον εἰ μὴ κατ' ἐλάχιστον μόνον καὶ κατὰ τὴν ἐπ' ἀρκετὰς ὥρας ἐπίδρασιν τούτων. Τοῦτο προέρχεται ὡς ἐκ τῆς μικρᾶς μόνον ἐπιφανείας ἣν παρουσιάζει τὸ K_2PtCl_6 λόγῳ τῆς ἀδιαλυτότητος αὐτοῦ ἔναντι τῆς αλκοόλης. Τὰ πειράματα ἡμῶν ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου, ὅσον ἀφορᾷ τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, τὴν συμπεριφορὰν ἄλλων χλωριολευκοχρυσικῶν ἀλάτων καὶ τὰς συνθήκας ὑφ' ἃς θὰ ἦσαν εὐνοϊκώτερα νὰ καταστήσωμεν γνωστὰ ἅμα τῷ πέρατι τούτων.

ZUSAMMENFASSUNG

Allgemein bekannt ist die wichtige Rolle die die Katalysatoren- und besonders die aus den Edelmetallen hergestellten- auf die Geschwindigkeit der Reaktionen spielen. Die katalytische Wirkung des Platins, unter Anwendung allen den möglichen katalytisch wirkenden Zuständen des Platins, wurde seit vielen Jahren eingehend studiert. Aus den verschiedenen Zuständen des Platins wird am besten die Katalyse durch feinverteiltes, oder kolloidales Platin bewirkt.

Vorliegende Arbeit bezweckt die katalytisch-oxydierende Wirkung des feinverteilten Platins,—erhalten durch Reduktion des Na_2PtCl_6 mittels Alkohol— zu studieren, durch die Beobachtung angeregt, dass bei der Alkalienbestimmung in Mineralwässern ein kleiner Teil des mittels Alkohol verarbeiteten Gemisches aus Natrium- und Kalium- platinchlorid durch den für die Trennung angewandten Alkohol, reduziert wurde; ausserdem wurde beobachtet dass die alkohol. Lösung des Na_2PtCl_6 nach mehrtägigem Stehen vollständige Reduktion des in Lösung gegangenen Salzes zu grauschwarzem schwebenden Platin, aufwies; und endlich dass man in der alkohol. Lösung nach etlichen Monaten deutlich den charakteristischen Geruch des Aldehydes nachweisen konnte. Tatsächlich wurde durch die bekannten Reaktionen die Gegenwart des Aldehydes bestätigt. Von diesem Standpunkte ausgehend wurde wie folgt weiter gearbeitet:

Alkoholdämpfe wurden durch die Schenkel eines U rohres die vorher mit in die Lösung des Na salzes der Platinchloridchlorwasserstoffsäure getränkten Asbestfasern, nach deren vorheriger Trocknung gefüllt, durchgeleitet. 5' nach Beginn des Siedens des Alkohols (der in einem Rund-

kolben auf dem Wasserbade erhitzt wurde), wurde totale Reduktion des auf den Fasern zurückgebliebenen, sowie des durch Lösung mit in den Kolben gerissenen Na_2PtCl_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 Na_2PtCl_6 das Kaliumsalz verwandt. Trotz mehrstündigem Erhitzen 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 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. $\frac{1}{10}$ 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 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.