

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΕΩΣ ΑΝΘΡΑΚΟΣ.

ΑΝΑΚΑΛΥΨΙΣ ΤΟΥ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΟΣ

ΥΠΟ Α. Χ. ΒΟΥΡΝΑΖΟΥ

Ἐν τῇ προδρομῳ ἡμῶν ἐργασίᾳ¹ εἴχομεν ἐρευνήσει τὸ φαινόμενον τῆς ἐξ ὑδροξυανθρακούχων περιπλόκων ἀποβολῆς τοῦ ἀνθρακος δι' ἠλεκτρολύσεως καὶ ἀποθέσεως τούτου ἐπὶ τῆς ἐκ σύρματος πλατίνης καθόδου. Ὡς ὑδροξυανθρακοῦχα περίπλοκα ἐθεωρήσαμεν τὰ προελθόντα ἐξ ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως ραβδίων ἀνθρακος, τῶν ὡς ἠλεκτροδίων ἐφαρμοζομένων, καὶ δὴ τῶν ἐκ πετρελαϊκοῦ ἐξανθρακώματος κατεσκευασμένων. Ὡς ἠλεκτρολυτικὸν ὑγρὸν ἐχρησιμοποιήθη πυκνὸν σχετικῶς διάλυμα καυστικοῦ νάτρου ἢ κάλλιον θειικοῦ ὀξέος, ἐν τῷ ὁποίῳ τὰ εἰρημένα ὑδροξυανθρακοῦχα εἰσὶ μερικῶς διαλυτά.

Ἡ ἐφεξῆς διερεύνησις τοῦ ζητήματος ἀφεώρα εἰς τὴν ἐξακριβώσιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἠλεκτρολύσεως. Παρουσιάζετο ἄραγε ἀπλὴ περίπτωσις ἠλεκτρολυτικῆς ἀποσχέσεως τοῦ ἐν διαλύσει ὑδροξυανθρακούχου ἢ ἠλεκτρολυτικῆ τούτου ἀναγωγῇ ἐν τῇ καθόδῳ ἢ ἐπετελοῦντο ἀμφοτέραι αἱ πράξεις αὗται;

Ἐσκέφθημεν ὅτι τὸ ἐρώτημα τοῦτο ἤθελεν ἀσφαλέστερον διευκρινισθῇ διὰ τῆς ἐπεκτάσεως τῆς ἐρεῦνης ἐπὶ ὠρισμένων τινῶν ὁργανικῶν οὐσιῶν ὑδροξυανθρακούχων μὲν καὶ τούτων ἄλλ' οὐχὶ ἐπιδεκτικῶν ἠλεκτρολύσεως, τῆς ὑπὸ τὰς συνήθεις συνθήκας τῶν ἐν ἀποσχέσει διαλυμάτων νοουμένης. Ὅθεν ἐστρέψαμεν τὰς προσπάθειάς ἡμῶν πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην, ἣτις ἀπήτησε μακρὰς μὲν καὶ πολυαριθμούς δοκιμὰς, μεγάλως δὲ δυσχεραينوμένας ὑπὸ τῶν πολεμικῶν συνθηκῶν τῆς ἐποχῆς καὶ τῆς ἐκ τούτων προκληθείσης ἐλλείψεως πλείστων τῶν ἀπαιτουμένων χημικῶν προϊόντων καὶ λοιπῶν πειραματικῶν μέσων.

Κατὰ τὰς διεξαχθείσας ἐρεῦνας ἐξηκριβώθη ἐν πρώτοις ἡ σπουδαία σημασία, ἣν ἔχουσι τὰ ὡς ἠλεκτρολυτικὰ ὑγρά ἐφαρμοζόμενα σώματα, ἅτινα ἀδιαφόρως πρὸς τὸν χημικὸν αὐτῶν χαρακτῆρα δὲν πρέπει νὰ φέρωσι, διαρκούσης τῆς ἠλεκτρολύσεως, πρὸς ἀντιδράσεις δευτερευούσας, δι' ὧν ἤθελε παρεμποδισθῇ ἢ ἀλλοιωθῇ τὸ κυρίως ἐπιδιωκόμενον ἀποτέλεσμα. Ὡς τοιαῦτα ὑγρά ἐδοκιμάσθησαν καὶ διάφορα διαλύματα ἀνοργάνων

¹ Πρακτικὰ τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 16 (1941), σ. 80.

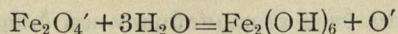
καὶ ἠλεκτρικῶς εὐαγώγων ἀλάτων, δι' ὧν παρήγετο ἐν τῇ καθόδῳ ἀθρόα ἔκλυσις ὑδρογόνου. Ἐὰν κατ' ἀκολουθίαν ὁ ἐκ τῶν ὀξυγονικῶν ἐνώσεων τοῦ ἀνθρακος ἀποχωρισμὸς τούτου ὀφείλετο εἰς καθοδικὴν ἀναγωγὴν αὐτῶν διὰ τοῦ ἀρτιγενοῦς ὑδρογόνου, θὰ ἤρουν πρὸς τοῦτο τὰ ἐν λόγῳ ἀλατοῦχα διαλύματα λ.χ. τὰ ἐν κεκορεσμένῃ καταστάσει δοκιμασθέντα τοιαῦτα δι' NH_4HSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 . Τὰ σώματα ταῦτα ἐλήφθησαν ἐν χημικῶς καθαρᾷ μορφῇ, πρωτίστως δὲ ἀπηλλαγμένα σιδήρου καὶ κυρίως ἀρσενικοῦ, ὅπερ καὶ κατ' ἔχνη εὐρισκόμενον ἀποβάλλεται πρῶτον ἐπὶ τῆς καθόδου. Διὰ τῶν τοιούτων ὅμως διαλυμάτων οὐδὲν ἐπετεύχθη ἀπόθεμα ἀνθρακος ἐπὶ τῆς καθόδου παρὰ τὴν ἐπὶ ὥρας συνεχισθεῖσαν ἠλεκτρόλυσιν καὶ τὴν δοκιμὴν διαφόρων εἰδῶν τεχνητοῦ ἢ καὶ χημικοῦ ἀνθρακος.

Ὡς ἀρμόδια ἄρα ἠλεκτρολυτικὰ ὑγρά, ἢ, ὥς λέγω, *ἐκδοχα*, ἀπεδείχθησαν ἐκεῖνα, ἅτινα, καθὼ καὶ ἰσχυρὰ ἀντιδραστήρια, ἐπενεργοῦσιν ἐπὶ τοῦ ἀνθρακούχου μορίου καὶ χημικῶς καὶ φυσικῶς, ἐπιτρέπουσι δ' ἐν ταῦτῳ τὴν ἀκώλυτον δι' αὐτῶν διάβασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἡ ἔρευνα ἀφ' ἑτέρου τῆς ἐπὶ διαφορῶν ἀνθρακούχων ἐνώσεων τοιαύτης αὐτῶν δράσεως συνετέλεσε κυρίως εἰς τὴν ἐπεξήγησιν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἀποβολῆς τοῦ ἀνθρακος.

Ὡς τοιαῦτα *ἐκδοχα*, μετὰ τὰς ὡς εἴρηται δοκιμάς, μοὶ χρησιμεύουσι καὶ σήμερον ἐκ μὲν τῶν ὀξέων τὸ πυκνὸν θεικὸν ὀξὺ ἐκ δὲ τῶν ἀλκαλίων τὸ καυστικὸν νάτρον ἀμφοτέρω δὲ εἰς ὥρισμένην πυκνότητα, δι' οὓς λόγους κατωτέρω θέλω ἐκθέσει.

Εἰς τὰ ἐκτελεσθέντα πειράματα ἐφήρμοσα κυρίως τὸ πρῶτον ἐξ αὐτῶν, ὅπερ καὶ ταχύτερον μὲν δρᾷ, ἀλλὰ κυρίως διότι δύναται νὰ ληφθῇ σχετικῶς εὐκολώτερον ἐν χημικῶς καθαρᾷ καταστάσει, ἐνῷ τοῦ δευτέρου ἢ κάθαρσις, ἰδίως ἢ ἀπὸ σιδήρου, εἶναι μακρὰ καὶ δυσχερεστάτη. Λόγῳ τοῦ ὅτι ἐκ τῆς ξένης ἀγορᾶς, ὥς ἐκ τῶν πολεμικῶν συνθηκῶν, δὲν κατέστη πλέον δυνατὴ προμήθεια τῶν λεγομένων «ἀναλυτικῶς καθαρῶν» ἀντιδραστηρίων, διετέθη μακρὸς χρόνος πρὸς προπαρασκευὴν πρῶτον τῶν ὑλῶν τούτων.

Πρέπει δὲ νὰ σημειωθῇ ὅτι καὶ αὐτὰ ἀκόμη τὰ *ἡγγυημένης ἀγνότητος* προϊόντα τῶν γερμανικῶν ἐργαστηρίων, ὑπῆρξαν ἀνεπαρκῆ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, διότι κατὰ τὴν ἡμετέραν πρακτικὴν τοιαῦτα περιέχοντα καὶ κάτω τῶν 0,0001 γραμμ. σιδήρου ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν δίδουν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν, ὅφ' ἂς αὕτη συνθήκας τελεῖται, ἀπόθεμα τούτου ἐπὶ τῆς καθόδου· πρέπει δὲ νὰ ἀποβληθῇ ἅπας ὁ σίδηρος ἀπὸ τοῦ ἐκδόχου, ὁπότε καὶ μόνον ἄρχεται ἐμφανιζόμενος ἐπὶ τῆς καθόδου ὁ ἀνθραξ τῆς ἐν αὐτῷ περιεχομένης ὀργανικῆς οὐσίας. Ἐν τῷ καυστικῷ νάτρῳ τοῦ ἐμπορίου, τῷ λεγομένῳ χημικῶς καθαρῷ ὁ σίδηρος περιέχεται ἐν μορφῇ τοῦ σιδηρικοῦ νάτρου $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ἐκ τοῦ ὁποίου κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀποβάλλεται ἐπὶ τῆς ἀνόδου ἢ ὁμᾶς Fe_2O_4 , ἥτις πάραυτα δίδωσι τὸ ὑδροξείδιον τοῦ σιδήρου:



Ἡ δὲ ἐπὶ τῆς καθόδου ἀπόθεσις τοῦ σιδήρου ὀφείλεται ἐνταῦθα, καὶ ὅφ' ἂς συν-

θήκας ἐργάζομαι, εἰς τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἀναγωγὴν τὴν διὰ τοῦ ὑπ' αὐτῆς ἐκλυομένου ἀρτιγενοῦς ὑδρογόνου διενεργουμένην. Τὸ ἐφαρμοζόμενον ρύμμα τοῦ καυστικοῦ νάτρου πυκνότητος 40-42 B^ε ἐπιδοῶ ἐπὶ τοῦ ἀποβαλλομένου ἠλεκτρολυτικοῦ σιδήρου βραδύτατα μὲν, συνεχῶς δέ. Ἐν πάσῃ ὁμῶς περιπτώσει ἡ ἀποβολὴ εἶναι ταχύτερα τῆς προσβολῆς, οὕτω δὲ ἡ μὲν ἐκ πλατίνης καθόδος εὐρεται πάντοτε κεκαλυμμένη δι' ἀποθέτου σιδήρου χωρὶς ὁμῶς νὰ καθίσταται δυνατὸς ὁ ὁλοκληρωτικὸς ἀποχωρισμὸς τούτου καὶ κατ' ἀκολουθίαν ἡ παρεπομένη ἠλεκτρολυτικὴ ἀποβολὴ τοῦ ἄνθρακος τῆς ὑπὸ ξρευναν ὀργανικῆς ἐνώσεως. Ὁ μόνος ἀσφαλὴς τρόπος πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ σιδήρου τούτου ἔγκειται εἰς τὴν ἕως τοῦ δεκαπλασίου ἀραιώσιν τοῦ ἀμιγροῦς ρύμματος, ὅτε τοῦτο δὲν ἐπιδοῶ σχεδὸν πλέον ἐπὶ τοῦ ἀποβαλλομένου σιδήρου κατὰ τὴν ἐπακολουθοῦσαν αὐτοῦ ἠλεκτρόλυσιν, ἥτις ἐπιτελεῖται κατὰ τὸν γενικὸν καὶ κατωτέρω περιγραφόμενον τρόπον. Ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας ἡ ἐνδεχομένη προσβολὴ τοῦ ἐπὶ τῆς καθόδου σιδήρου εἶναι τοσούτῳ βραδεῖα ὥστε τελικῶς ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτοῦ νὰ καταστῇ πλήρης. Τὸ προκῆψαν οὕτως ἀραιὸν διάλυμα τοῦ καυστικοῦ νάτρου ἐξατμίζεται ἐν ἡπίῳ πυρὶ μέχρι τῆς ἀρχικῆς αὐτοῦ πυκνότητος (40 B^ε) καὶ τὸ οὕτω ληφθὲν ρύμμα ἐφαρμόζεται ἐφεξῆς ὡς ἀλκαλικὸν ἔκδοχον. Ἐὰν κατὰ τὴν ἐπακολουθοῦσαν ἠλεκτρόλυσιν τῆς ὀργανικῆς οὐσίας ἀναφαίνωνται ἴχνη σιδήρου ἐπὶ τῆς καθόδου, δὲν δύνανται ταῦτα οὔτε νὰ παρεμποδίσωσιν οὔτε νὰ καλύψωσι τὸν ἀποτιθέμενον ἄνθρακα καὶ ἐὰν τὸ ἐκ πλατίνης ἠλεκτρόδιον βυθισθῇ, μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἐντὸς πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἀπαλλάσσεται οὗτος καὶ τοῦ τυχόν συναποβληθέντος σιδήρου.

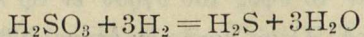
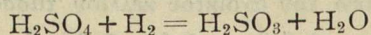
Ἐκ τῶν ἐκτεθέντων γίνεται δῆλον ὅτι ἡ δι' ἀλκαλίων ἠλεκτρόλυσιν παρουσιάζει δυσκολίας καὶ ἰδίως χρονοτριβὴν ὡς πρὸς τὴν παρασκευὴν τοῦ ἐκδόχου. Ἐν τούτοις εἰς τινὰς περιπτώσεις ἐπιβάλλεται ἡ δοκιμαστικὴ χρῆσις αὐτοῦ καὶ μόνου, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι αἱ κατ' αὐτὰς ἐφαρμοζόμεναι ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἀντιδρῶσι βιαίως μετὰ τοῦ θεικοῦ ὀξέος τοῦ ὡς ἐκδόχου χρησιμοποιουμένου. Ἀλλ' αἱ περιπτώσεις αὗται εἰσὶν ὅπως-δήποτε ὀλίγαι, εἰς δὲ τὰς πλείστας τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν, ἀπὸ τῶν ὁποίων κατέστη δυνατὴ ἡ ἀποβολὴ ἄνθρακος, ἐφηρμοσθῇ ἀποκλειστικῶς τὸ ὄξινον ἔκδοχον.

Τὸ ὅξιν λαμβάνεται δι' ἀραιώσεως τοῦ ἔχοντος λ. χ. εἰδικὸν βάρος 1,836 ἢ 65,73 B^ε μέχρι τοῦ τῶν 57,2 B^ε. Πρὸς τοῦτο 65 κ. ἐκ. τοῦ πρώτου ἀραιοῦνται δι' ὕδατος ἕως 100 κ. ἐκ., ὁπότε λαμβάνεται ὅξιν ἀνταποκρινόμενον, ὡς ἔγγιστα, πρὸς τὴν ζητουμένην πυκνότητα (εἰδ. βάρος 1,656). Πρέπει δὲ τὸ ἐν λόγῳ ὅξιν νὰ διατηρῇ, ὡς ἤδη ἐλέχθη, σταθερὰν τὴν πυκνότητα καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως· πρὸς τοῦτο δὲ ἐφαρμόζομεν δύο τρόπους ἀναλόγως πρὸς τὸ χρησιμεῦον ἀνοικτὸν ἢ κλειστὸν κέλλιον. Κατὰ τὴν πρώτην περίπτωσιν ὑπεράνω τοῦ ἀνοικτοῦ κελλίου τάσσομεν προχοῖδα πλήρη ἀποστάκτου ὕδατος καὶ σημειοῦμεν τὸ ὕψος τοῦ ὑγροῦ ἐν τῷ κελλίῳ ἐφαρμόζοντες ἔξωθεν δακτύλιον ἐκ μέλανος ἐλαστικοῦ. Ὅταν κατὰ τὴν ἐπακολουθοῦσαν ἠλεκτρόλυσιν ἡ θερμοκρασία τοῦ ἐκδόχου φθάσῃ ἀνυψουμένη ἕως τοῦ ὡς μεγίστου θεωρουμένου ὁρίου, ὅπερ ὑπὸ τὴν ἐφαρμοζομένην ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν κυμαίνεται μεταξὺ τῶν 60° καὶ 70°

ἀφίεμεν νὰ καταπίπτῃ τὸ ὕδωρ ἀπὸ τῆς προχοΐδος στάγδην τοσούτῳ βραδέως ὥστε νὰ ἀναπληροῖ τοῦτο τὸ ἰσοχρόνως κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσειν ἐξατμιζόμενον, παραμένη δὲ πάντοτε ἐν τῷ κελλίῳ ἢ στάθμῃ τοῦ ὑγροῦ εἰς τὸ ὕψος τῆς εἰρημένης ἐλαστικῆς κεραίας. Ἡ προᾶξις αὕτη ρυθμίζεται τόσον εὐχερῶς ὥστε νὰ διατηρῇται ἐφεξῆς ἀμετάβλητος ὁ ὄγκος τοῦ χρησιμοποιουμένου ἐκδόχου.

Κατὰ τὸν δευτέρον τρόπον, ἥτοι τὸν τοῦ κλειστοῦ κελλίου, ἢ σταθερότης τῆς πυκνότητος τοῦ ἐκδόχου ἐξασφαλίζεται διὰ συμπυκνώσεως τῶν ἀπὸ τούτου παραγομένων ἀτμῶν. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ κέλλιον τῆς ἠλεκτρολύσεως ἀποτελεῖται ἐξ ἑνὸς ὑαλίνου κυλινδρικοῦ δοχείου ἔχοντος χῶρον 200-500 κυβ. ἐκ. καὶ ὅπερ ἀναλόγως πρὸς τὴν ἐπιτελουμένην ἔρευναν φέρει ἢ οὐ πορῶδες διάφραγμα ἐκ μονέφθου λευκαργίλου. Εἶναι δὲ τὸ διάφραγμα τοῦτο εἴτε μονίμως προσηρμοσμένον ἐν τῷ κέντρῳ τοῦ δοχείου, χωρίζει ἄρα αὐτὸ εἰς δύο ἰσόχωρα τμήματα, εἴτε εἶναι κινητὸν τουτέστιν ἀποτελεῖται ἐξ ὁμοῦλου πορώδους καὶ ἀπαχῆς κυλινδρικοῦ δοχείου ἔχοντος τὸ ἥμισυ σχεδὸν τῆς διαμέτρου τοῦ ἑξωτερικοῦ ὑαλίνου δοχείου καὶ ἀποτελοῦντος τότε τὸν ἀνοδικὸν χῶρον ἐν τῷ κελλίῳ. Ἐπὶ τοῦ κυλινδρικοῦ δοχείου προσαρμόζεται πῶμα τῆς αὐτῆς ἑξωτερικῆς διαμέτρου, οὗτινος τὰ χεῖλη ὀλισθαίνουσιν ἐπὶ τῶν κατὰ τι στενωτέρων χειλέων τοῦ δοχείου οὕτως, ὥστε νὰ παρουσιάζεται ἐξῶθεν τελείως ὁμαλὴ ἐπιφάνεια. Ἡ στεγανότης τῆς τοιαύτης φραγῆς ἐξασφαλίζεται διὰ στενῆς προσαρμογῆς, ἐπὶ τοῦ κύκλου τῆς ἐπαφῆς, ἐλαστικῆς στεφάνης πλάτους ὥσεί 20 μετροχιλιοστών. Τὸ ὑάλινον πῶμα φέρει ἐπὶ τῆς αὐτῆς διαμέτρου, ἐν μὲν τῷ κέντρῳ στόμιον, ἐφ' οὗ προσαρμόζεται σφαιρικὸς ψυκτὴρ Soxhlet, πρὸς δὲ τὰ ἑκατέρωθεν ἄκρα δύο ἔτερα στόμια, δι' ὧν εἰσδύουσι, μεσιτεῖα ἐλαστικῶν πωμάτων, τὰ χρησιμοποιούμενα ἐκ πλατίνης ἠλεκτροδία. Οὕτω δὲ κατορθοῦται, διὰ τοῦ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως ὕδατορρύτου ψυκτῆρος, συνεχῆς συμπύκνωσις τῶν ἀπὸ τοῦ ἐκδόχου ἀτμῶν. Τὰ ἀπὸ τε τοῦ ἀνοδικοῦ καὶ καθοδικοῦ χώρου προερχόμενα αέρια διαφεύγουσι διὰ τοῦ ψυκτῆρος.

Ἐὰν ἡ ἠλεκτρολύσις ἐπιτελῇται ἐν ἀνοικτῷ κελλίῳ, ἐν ᾧ δὲν ἀναπληροῦται τὸ κατ' αὐτὴν ἐξατμιζόμενον ὕδωρ, τότε ἡ πυκνότης τοῦ ὀξίνου ἐκδόχου αὐξάνεται συνεχῶς κατ' ἀκολουθίαν δὲ καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν πολυμελῶν μορίων τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐφ' ὅσον ἄρα πλησιάζει τοῦτο πρὸς τὴν πυκνότητα τῶν 60 B^e (εἰδ. β. 1,71) ἐπὶ τοσούτῳ καὶ ἡ ἀναγωγικὴ ἐπίδρασις τοῦ ὕδρογόνου ἐπ' αὐτοῦ καθίσταται αἰσθητοτέρα καὶ ἐντὸς βραχέος ἐμφανίζονται, ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας, δευτερεύουσαι ἀντιδράσεις. Τὸ περὶ τὴν κάθοδον εὐρισκόμενον πυκνὸν H₂SO₄ διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἀπ' αὐτῆς παραγομένου ἀρτιγένοῦς ὕδρογόνου ἀνάγεται βαθμιαίως πρὸς ὑδροθειον :



Ἐκ τοῦ ὑδροθείου ἐπιδρωντος ἀναγωγικῶς ἐπὶ τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος κατὰ τὰ γνωστά, ἀποβάλλεται ἄμορφον θεῖον, ὅπερ σχηματίζει λευκὸν θόλωμα περὶ τὴν κάθοδον

καὶ ἀποχωρίζεται ἐπὶ ταύτης ὡς κιτρινόλευκον ἀπόθεμα. Ἀλλὰ καὶ ἡ πλάτινα τῆς καθόδου ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ τὴν ταυτόχρονον ἐπίδρασιν τοῦ κυκλοφοροῦντος ἠλεκτρικοῦ ρεύματος προσβάλλεται βραδέως ὑπὸ τοῦ ὕδροθειοῦ σχηματίζουσα μελανοφαίαν διθειοῦχον πλάτιναν, ἣτις μερικῶς μὲν ἐπικαλύπτει τὸ σύρμα τῆς καθόδου καὶ μερικῶς ἀποχωρίζεται ἐπιπλέουσα ἢ ἀναρριχωμένη ἐπὶ τῶν παρειῶν τοῦ ὑαλίνου κελλίου, ἀναμεμιγμένη δὲ οὕτω μετὰ τοῦ ὡς εἴρηται συναποβαλλομένου θείου.

Ἐμφανεστερον καθίσταται τὸ φαινόμενον τοῦτο δι' ἀντικαταστάσεως τῆς ἐκ πλατίνης καθόδου διὰ λεπτοῦ ἐλάσματος παλλαδίου πλάτους 8 μετροχιλιοστών. Τὸ μέταλλον τοῦτο ὑπὸ τὰς αὐτάς, ὡς ἂνωτέρω, συνθήκας προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος εὐκολώτερον τῆς πλατίνης καὶ μετὰ τοῦ ὕδροθειοῦ σχηματίζει τὸ μέλαν PdS , ὅπερ καὶ τοῦτο ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀποτίθεται ἐπὶ τῆς καθόδου, ἀφ' ἑτέρου δὲ καταπίπτει εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου τῆς ἠλεκτρολύσεως. Ἐφ' ὅσον διὰ τῶν ἀντιδράσεων τούτων θὰ ἡδύνατο νὰ συσκοτισθῇ ἡ κυρία ἔρευνα τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἀποβολῆς τοῦ ἄνθρακος, κατανοεῖται ὁ λόγος, δι' ὃν ἐπιβάλλεται ἐν τῇ περιπτώσει τοῦ ἀνοικτοῦ κελλίου ἡ αὐστηρὰ διατήρησις τῆς σταθερᾶς πυκνότητος τοῦ ἐκδόχου. Εἶναι δὲ προτιμότερον νὰ ἐργασθῇ τις δι' ἀραιότερου πως θειικοῦ ὀξέος ἢ νὰ ὑπερβῇ τὸ ὄριον τῆς ὑποδεδειγμένης τούτου πυκνότητος.

Ἡ ἐν ἀνοικτῷ κελλίῳ συμπύκνωσις τοῦ ἀλκαλικοῦ ἐκδόχου δὲν δύναται διὰ τοῦ χρόνου νὰ φέρῃ ἢ εἰς βραδεῖαν προσβολὴν τῆς ὕλης τῆς συσκευῆς καὶ νὰ προκαλέσῃ ἐπὶ ὠρισμένων τινῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν, ἀντιδράσεις σαπωνοποιήσεων ἢ ἄλλων χημικῶν ἀποσυνθέσεων. Ἀλλ' ὡς ἤδη ἐξεθέσαμεν ἐν τῇ εἰσαγωγικῇ ἡμῶν ἀνακοινώσει τὰ ἀλκαλικά ρύμματα ἐφαρμόζονται κυρίως ἐπὶ εἰδῶν τεχνητοῦ ἄνθρακος ὡς καὶ ὠρισμένων κατηγοριῶν φυσικοῦ ἄνθρακος, πισσῶν καὶ ἀσφάλτων φυσικῶν τε καὶ τεχνητῶν. Ἐκ τῶν μορφῶν τούτων ὕδροξυανθρακούχων περιπλόκων ἢ ἀποβολῇ τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ ἄνθρακος ἐπὶ τῆς καθόδου ὑπῆρξε πλήρης.

Τέλος ἐπὶ τῶν δοκιμασθέντων ἀλατούχων ἐκδόχων ἡ προϊοῦσα συμπύκνωσις χωρὶς νὰ φέρῃ εἰς περίπτωσιν ἠλεκτρολυτικῆς ἀναγωγῆς τῆς ὕδροξυανθρακούχου ὀργανικῆς ἐνώσεως παρουσίασε τὰ ἀκόλουθα: Τὸ ἐφαρμοσθὲν ὄξινον ἄλας ἀπετελέσθη ἐκ τοῦ συστήματος $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ἥτοι πρὸς παρασκευὴν τοῦ ἐκδόχου εἰσάγονται 14 μ. β. μονοῦδροϊκοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐντὸς 100 μ. ὕδατος καὶ ἀκολούθως 20 μ. β. ξηροῦ καὶ χημικῶς καθαροῦ Na_2SO_4 . Εἰς τὸ καλῶς ἀναδευσθὲν μίγμα προστίθενται 2 γραμμ. ὕδροξυανθρακούχου τινὸς ὀργανικῆς ὕλης (λ.χ. ὀξαλικοῦ ὀξέος) καὶ τὸ ὅλον ὑποβάλλεται ἀμέσως εἰς ἠλεκτρόλυσιν ἐν ἀνοικτῷ κελλίῳ μετ' ἠλεκτροδίων πλατίνης, διεξάγεται δὲ ἄνευ ἀναπληρώσεως τοῦ ἐξατμιζομένου ὕδατος διὰ ρεύματος τάσεως 90-95 volts καὶ 2,5-3 ampères. Τὸ ὑγρὸν συμπυκνοῦται οὕτω σὺν τῷ χρόνῳ, κρύσταλλοι NaHSO_4 ἄρχονται ἀποβαλλόμενοι ἐκ τοῦ ἐγκόρου διαλύματος καὶ μετὰ πάροdon διώρου ἀθροίζεται ἐπὶ τοῦ πυθμένου τοῦ κελλίου στιβὰς λευκῆς κρυσταλλικῆς μάζης. Παρὰ τὴν συνεχιζομένην ἠλεκτρόλυσιν

οὐδὲν ἐν τούτοις ἀπόθεμα ἐμφανίζεται ἐπὶ τῆς καθόδου, ἥτοι ἡ παρεστῶσα ὀργανικὴ ἔνωσις οὐδεμίαν ὑφίσταται ἕως ἀνθρακος ἀναγωγὴν, καὶ τέλος, ὅταν τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ ὕδατος ἐκδιωχθῇ, συντελεῖται μὲν βραδυτέρα ἢ ἠλεκτρόλυσις τοῦ NaHSO_4 τὸ δὲ ἐν τῇ καθόδῳ ἀποβαλλόμενον νάτριον, μὴ ὑποκείμενον εἰς ἐπίδρασιν ὕδατος, λαμβάνεται ἐν μορφῇ μικρῶν σφαιρίων, ἅτινα ἀναμεμιγμένα μετὰ τῶν καταπιπτόντων κρυστάλλων παρασύρονται πρὸς τὴν ἐν τῷ πυθμένι ἠθροισμένην κρυσταλλικὴν μάζαν. Ἀναδιάλυσις τῆς μάζης ταύτης δι' ὕδατος πρέπει ὥς ἐκ τούτου νὰ τελεσθῇ μετὰ πολλῆς προσοχῆς καθότι παρακολουθεῖται αὕτη ὑπὸ πλείονων μικρῶν ἐκρήξεων καὶ ἀνατιναγμῶν. Ἡ δοκιμασία καὶ δι' ἐτέρων τινῶν ἀλατούχων ἐκδόχων ὥς καὶ ἐτέρων ὑδροξυανθρακούχων ὀργανικῶν οὐσιῶν ἀπέδειξεν ἐν συμπεράσματι δύο τινά: πρῶτον ὅτι τὰ διαλύματα ταῦτα δὲν δύνανται, ὅσονδήποτε πυκνά καὶ ἂν ᾖσι, νὰ ἐπιδράσωσι κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἐπὶ τοῦ ὀργανικοῦ μορίου ὑπὸ τὰς συνθήκας, ὑφ' ἃς αὕτη τελεῖται· δεύτερον ὅτι αἱ ὑπὸ τοιαύτην ἠλεκτρόλυσιν ὑποβαλλόμεναι ὀργανικαὶ ἐνώσεις οὐδεμίαν ὑφίστανται καθοδικὴν ἀναγωγὴν ἕως ἀνθρακος.

Ἀλλὰ καὶ ἡ διὰ τοῦ θεικοῦ ὀξέος εἰδ. βάρους 1,656 ἀνάλογος ἠλεκτρόλυσις παρουσίᾳ τῶν ὥς εἴρηται ὀργανικῶν οὐσιῶν δὲν φέρει πρὸς ἀναγωγὴν αὐτῶν ἕως ἀνθρακος. Πολλαὶ δοκιμαίαι γινόμεναι διὰ διαφόρων ὑδροξυανθρακούχων ἐνώσεων ἀπέδειξαν μὲν τὸ δυνατόν τῆς μερικῆς αὐτῶν ἀναγωγῆς, φαινόμενον ἄλλως τε γνωστόν, οὐδεμίαν ὅμως περίπτωσιν ἀποβολῆς ἠλεκτρολυτοῦ ἀνθρακος. Τὸ γεγονός τοῦτο μοὶ ἐγέννησε τὴν σκέψιν μήπως πρὸς ἀποβολὴν τοῦ ἀνθρακος ἐκ τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν θὰ ἔπρεπε νὰ ἔχη προηγουμένως προσλάβει κατὰστασιν ἠλεκτρολυτοῦ· ποία δὲ καὶ πῶς ἀποκτᾶται ἡ κατάστασις αὕτη; Ἐκ τῶν προγενεστέρων ἐπὶ φυσικῶν καὶ τεχνητῶν εἰδῶν τοῦ ἀνθρακος ἐρευνῶν μου προέκυψεν ὅτι ὁ εἰς τὰ ὥς ὑδροξυανθρακοῦχα περίπλοκα θεωρούμενα τοιαῦτα σώματα ἀνθραξ ἢ τούτου ἐξόχως πλούσια συστήματα μετ' ἐλαχίστων ἀναλογιῶν ὑδρογόνου καὶ ὀξυγόνου, δύνανται νὰ διαλυθῶσιν ἐντὸς ἀλκαλικῶν ρυμμάτων ἢ θεικοῦ ὀξέος μεγάλης πυκνότητος. Εἰς τὰ διαλύματα ταῦτα ὁ ἀνθραξ εὐρίσκεται προφανῶς ἐν τοιαύτῃ καταστάσει ὥστε θὰ ἔπρεπε νὰ ᾖ δυνατὴ ἢ δι' ἠλεκτρολύσεως ἀποβολὴ αὐτοῦ ἐπὶ τῆς καθόδου.

Ἐφ' ὅσον τὸ κύριον θέμα τῶν προκειμένων ἐρευνῶν ἀπετέλεσεν ὁ ἐξ ὀργανικῶν οὐσιῶν ἀποχωρισμὸς τοῦ ἀνθρακος κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ καθωρισμένου αὐτῶν ἐκδόχου, θὰ ὀφείλε πρὸ παντὸς νὰ προσλάβῃ οὗτος τὴν ὥς ἀνωτέρω ἐλέχθη κατὰστασιν καὶ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην ἐστράφησαν αἱ ἡμέτεραι προσπάθειαι. Οὕτω δ' ἀντὶ τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ θεικοῦ ὀξέος εἰδ. β. 1,656, ὥς ἀμέσου ἐκδόχου τῶν δοκιμαζομένων ὀργανικῶν οὐσιῶν, ὅπερ ὑπὸ τοιαύτην πυκνότητᾳ δὲν δρᾷ ἐπ' αὐτῶν ἀποσυνθετικῶς, ἐχρησιμοποίησα ἀπ' εὐθείας τὸ πυκνὸν θεικὸν ὀξὺ τῶν 66 B^e καὶ μόνον μετὰ τὴν ἐπίδρασιν τούτου ἐπὶ τῆς ὑπὸ δοκιμὴν ὀργανικῆς οὐσίας προέβην εἰς ἀραίωσιν τοῦ μίγματος ἕως 57 B^e καὶ ἀκόλουθον αὐτοῦ ἠλεκτρόλυσιν.

Τὸ θεικὸν ὀξὺ τῶν 66 B^e ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν κατὰ τρόπον διάφο-

ρον, ἐξαερώμενον δὲ ἐκ τῆς χημικῆς αὐτῶν συγκροτήσεως. Τινὲς ἐξ αὐτῶν παραμένουσιν ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας ἀπρόσβλητοι ἔστω καὶ μετὰ παρατεταμένην ἐπίδρασιν ἄλλαι ἀντιδρῶσι μετ' αὐτοῦ σχηματίζουσαι ὠρισμένας κατηγορίας ἐνώσεων ἢ προϊόντα ἀφυδράνσεως, συμπυκνώσεως κλπ., ἄλλαι ἀποσυντίθενται καὶ ἕως ἀνθρακος κατόπιν ὅπως-δήποτε μακρᾶς ἐπιδράσεως τοῦ ὀξέος ἢ ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ μίγματος διὰ ταχείας θερμάνσεως καὶ τέλος ἄλλαι ἀποσυντίθενται ὡσαύτως ἕως ἀνθρακος ἤδη ἀπὸ τῆς συνήθους θερμοκρασίας καὶ δὴ ὁλοκληρωτικῶς διὰ παρατεταμένης ἐπιδράσεως. Τὰ κατὰ τὰς δύο τελευταίας περιπτώσεις, τῆς ἕως ἀνθρακος ἀποσυνθέσεως, λαμβανόμενα προϊόντα, ἅτινα ἐμφαίνουσι τὴν αὐτὴν πυκνότητα ἐκδόχου, ὑπεβλήθησαν εἰς ἠλεκτρόλυσιν ἐν ἀνοικτῷ κελλίῳ καὶ ὑπὸ ἀνανέωσιν τοῦ ἐξατμιζομένου ὕδατος Αἱ ἠλεκτρολύσεις αὗται διεξήχθησαν ὑπὸ τὰς αὐτὰς δι' ἅπαντα πανομοιότυπους πειραματικὰς συνθήκας, ἐν τούτοις ἐνῶ εἷς τινὰ ἐξ αὐτῶν ἢ ἀποβολὴ τοῦ ἀνθρακος ἐπὶ τῆς καθόδου ὑπῆρξεν οὐ μόνον ταχεῖα ἀλλὰ καὶ πλήρης, εἰς ἕτερά τινὰ οὐδεμία παρετηρήθη τοιαύτη ἀποβολὴ ἔστω καὶ διὰ παρατάσεως τῆς ἠλεκτρολύσεως μέχρι τοῦ διπλασίου καὶ πλεόν τοῦ κατὰ τὴν προηγουμένην περίπτωσιν διατεθέντος χρόνου.

Ἐκ τῶν τελευταίων τούτων ἐνώσεων ἡρευνήθησαν πολυάριθμοι καὶ δὴ ἀνήκουσαι εἰς διαφόρους κατηγορίας τῆς τε λιπαρᾶς καὶ ἀρωματικῆς σειρᾶς, ὡς λ.χ. αἱ ἀνὰ χεῖρας ἡμῶν εὐρεθεῖσαι: στεατικὸν ὀξύ, ἐλαϊκὸν ὀξύ, γλυκολικὸν πνεῦμα, ἀσπαραγγίνη, οὐρία, ἠλεκτρικὸν ὀξύ, κινναμωμικὸν ὀξύ, ὕδροκινόνη, καφουρά, ναφθαλίνη, ἀνθρακένιον, φαινανθρένιον κλπ. Αὗται δι' ἐπιδράσεωςθεικοῦ ὀξέος εἰδ. β. 1,84, ἐν ψυχρῷ, οὐδόλας ἢ ὀλίγον ἀλλοιοῦνται, ἢ δὲ ἀποσύνθεις αὐτῶν ἕως ἀνθρακος γεννᾶται μόνον κατόπιν προσεκτικῆς θερμάνσεως τοῦ μίγματος μέχρι βρασμοῦ, δηλαδή ἕως περίπου τῆς θερμοκρασίας τῶν 338°, καθ' ἣν μέρος μὲν τοῦ ἀνθρακος ἀποβάλλεται, ἕτερον δὲ παραμένει ἐν διαλύσει ἐντὸς τοῦ ὀξέος, ὅπερ ἐμφαίνει τότε ἔντονον μελανόφαιον χροῶμα. Τὸ διάλυμα τοῦτο, μετὰ τὴν ψύξιν, ἐχωρίσθη τοῦ ἀποβληθέντος ἀνθρακος καὶ τὸ προκύψαν διαυγὲς ὑγρὸν ἡραιώθη δι' ὕδατος ἕως εἰδ. β. 1,656 καὶ ὑπεβλήθη εἰς ἠλεκτρόλυσιν ἐντὸς ἀνοικτοῦ κελλίου καὶ ὑπὸ ἀνανέωσιν τοῦ ἐξατμιζομένου ὕδατος, ἐφηρομόσθη δὲ ρεῦμα 3,5-5 ampères ὑπὸ τάσιν 10-20 volts. Ἐνῶ δὲ ἡ πράξις αὕτη τῆς ἠλεκτρολύσεως παρετάθη ἐπὶ 4-5 ὥρας οὐδὲν ἀνθρακος ἀπεβλήθη ἐπὶ τῆς πλατίνης τῆς καθόδου, ἐξ οὗ συνάγεται ὅτι ἡ κατάστασις ὑπὸ τὴν ὁποίαν ὑπάρχει ὁ ἀνθραξ εἰς τὰ ἐν λόγῳ διαλύματα εἶναι τοιαύτη ὥστε νὰ μὴ ἦ οὗτος ἀγωγὸς τοῦ ἠλεκτρισμοῦ, ἥτοι θὰ πρόκειται ἀναμφισβητήτως περὶ τῆς λεγομένης ἀμόρφου καταστάσεως, ἥτις, ὡς γνωστόν, δὲν ἐπιτρέπει ἀγωγὴν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Πρὸς ἄμεσον δὲ διαπίστωσιν τοῦ φαινομένου ἐξετέλεσα καὶ τὸ ἀκόλουθον συγκριτικὸν πείραμα: ἐντὸς 100 κυβ. ἐκατοστῶν τοῦ ὡς ἐκδόχου ἐφαρμοζομένουθεικοῦ ὀξέος εἰδ. βάρους 1,656 (ἐνέχοντος 73, 5 ὡς ἔγγιστα H_2SO_4), εἰσέγαγον ἐν γραμ. χημικῶς καθαρᾶς αἰθάλης (Lampengruss) καὶ μετὰ ζωηρὰν ἀνατάραξιν ὑπέβαλα τὸ μῖγμα εἰς ἠλεκτρόλυσιν συντελεσθεῖσαν ὑπὸ τὰς ὡς ἀνωτέρω τηρηθείσας, συνθήκας. Ἀλλὰ καὶ νῦν καὶ μετὰ πάροδον ὥρῶν οὐδὲν ἀπετέθη ἐπὶ τῆς καθοδικῆς πλατίνης.

Τὰ πράγματα καθίστανται ἐν τούτοις διάφορα εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς χρησιμοποίησεως ἐτέρων τινῶν πολυαρίθμων δὲ ὀργανικῶν ἐνώσεων, τῶν ὁποίων ἡ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἡλεκτρόλυσις φέρει εἰς ἀπόθεσιν τοῦ ἄνθρακος ἐπὶ τῆς καθόδου, ἐξ οὗ καταδεικνύεται ὅτι ὁ ἄνθραξ οὗτος εὐρίσκεται ἐν διαφορετικῇ ἢ ὁ προηγούμενος καταστάσει, ἐν ἄλλοις λόγοις ὅτι εἶναι ἐν προκειμένῳ κομιστῆς ἡλεκτρικοῦ τινος φορτίου.

Τὸ θεμελιῶδες πείραμα ἐγένετο διὰ πλειότερων εἰδῶν τῶν σακχάρων κατὰ τὸν αὐτὸν δὲ πάντοτε, ὡς πρὸς τὴν ἀρχήν, τρόπον· ἀναφέρω δὲ ἐνταῦθα παραδειγματικῶς τὰ τῆς ἡλεκτρολύσεως τοῦ κρυσταλλικοῦ *δισακχάρου* (*sucres candis*). Ἐκ τοῦ προϊόντος τούτου, καλῶς ἐκ τῶν προτέρων λειοτριβέντος καὶ ξηρανθέντος, ζυγίζονται γραμμάρια δύο, ἅτινα εἰσάγονται ἐν ὑαλίνῳ φιαλιδίῳ μετ' ἐσμυρισμένου πώματος καὶ χωρήσεως 150 κυβ. ἐκ. Ἐν αὐτῷ προστίθενται ἀκολουθῶς 65 κυβ. ἐκ. θεικοῦ ὀξέος εἰδ. β. 1.84, τὸ προελθὸν μίγμα ἀναταράσσεται ἐπιμελῶς καὶ ἀφίεται ἡρεμον ἐπὶ 24 ὥρας ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ. Διὰ τῆς τοιαύτης κατεργασίας τὸ σάκχαρον ἐξανθρακούμενον διαλύεται ἐντὸς τοῦ πυκνοῦ ὀξέος καὶ παρέχει φαιόμελα ἄλλ' ἐντελῶς διαυγὲς ὑγρόν, ἐν τέλει δὲ ἀραιοῦται μινγνύμενον μετὰ 35 κ. ἐκ. ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Τὸ διάλυμα τοῦτο τοῦ ἄνθρακος ὑπεβλήθη παρενθὺς εἰς ἡλεκτρόλυσιν ἐν κελλίῳ ἀνοικτῷ καὶ διὰ ρεύματος τῆς αὐτῆς ἰσχύος, ὡς καὶ πρότερον, ἥτοι τάσεως 15 volts καὶ ἐντάσεως 3,5 - 5 amp. ἐφαρμοζομένων καὶ ἐνταῦθα ἡλεκτροδίων ἐκ πλατίνης. Διὰ τῆς βαθμηδὸν ἐπερχομένης ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς ἀθρόας ἐκλύσεως τῶν αερίων τῆς ἡλεκτρολύσεως, σχηματίζεται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ πυκνὸς φαιόχρους ἀφρὸς ἀποτελῶν συνήθη ιδιότητα τῶν ὑπ' ἀνατάραξιν κολλοειδῶν διαλυμάτων. Ὁ ἀφρὸς οὗτος ἀφαιρεῖται διὰ μικροῦ ὑαλίνου κοχλιαρίου ἕως οὗ παύσῃται ἀναιρόμενος. Τῆς ἡλεκτρολύσεως προϊόντος, τὸ μὲν καθοδικὸν ἡλεκτρόδιον καλύπτεται διὰ τοῦ ἐπ' αὐτοῦ ἀποτιθεμένου ἄνθρακος, ἡ δὲ διέλευσις τοῦ ρεύματος διὰ τοῦ ἀνθρακούχου διαλύματος προκαλεῖ τὴν βαθμιαίαν ἀποβολὴν τοῦ ἐν διαλύσει ἄνθρακος ἐν μορφῇ μελανῶν κροκίδων, αἵτινες ἅμα τῇ ἀναστολῇ τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος κατέρχονται πρὸς τὸν πυθμένα, ἐνῷ τὸ ὑπερκείμενον ὑγρόν, ὅπερ πρὸ τῆς ἡλεκτρολύσεως ἐνεφανίζετο φαιόμελαν καὶ διαυγὲς ἐπιφαίνεται νῦν ἄχρουν καὶ παρουσιάζει τὴν αὐτὴν διαύγειαν, ἣν καὶ τὸ καθαρὸν ὕδωρ.

Ἀλλὰ τοιοῦτο φαινόμενον τῆς διὰ τῆς διαβάσεως τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος ἀποβολῆς τοῦ ἐν διαλύσει σώματος καὶ ὁδείας αὐτοῦ πρὸς τὸ ἕτερον τῶν ἡλεκτροδίων, ἀναλόγως ταῖς περιπτώσεσιν, ἀποτελεῖ σπουδαίαν ιδιότητα τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων, τὴν ὁποίαν ἐκάλεσαν *καταφόρησιν*. Ἐν δὲ τῇ προκειμένῃ περιπτώσει ἡ προσφορὰ τῆς ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας πρὸς τὸ ἀνθρακούχον διάλυμα προκαλεῖ ἐν πρώτοις συμπύκνωσιν τῶν κολλοειδῶν τμηματίων, δι' ἧς σχηματίζονται αἱ νιφάδες, ὅθεν καὶ ἡ ὅλη προᾶξις διακρίνεται ὑπὸ τὸν ὄρον *νιφάδωσις* (*Ausflockung*).

Ἐὰν ἡ οὕτω διεξαγομένη ἡλεκτρόλυσις ἐξακολουθήσῃ ἐπιτελουμένη παρατηρεῖται συνεχῆς τῶν νιφάδων τούτων ἐλάττωσις, ἐνῷ τὸ ὑπὲρ αὐτὰς ὑγρὸν παραμένει, ὡς ἀνωτέρω ἐλέγχθη, ἄχρουν καὶ διαυγὲς, ἐν τέλει δὲ αἱ νιφάδες αὗται ἐξαφανίζονται κατόπιν

τῆς ἐντελοῦς μεταφορᾶς τοῦ κολλοειδοῦς ἀνθρακος ἐπὶ τῆς καθόδου, τῆς ὁποίας τὸ ἀπό-
θεμα ἀποδεικνύεται συνεχῶς αὐξανόμενον δι' ἄλληπαλλήλων παρεμβалλομένων ζυγίσεων
αὐτῆς μετὰ προηγουμένην ἐπιμελῇ πλύσιν δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ δι' οἶνοπνεύμα-
τος, τελικῶς δὲ ξήρανσιν αὐτῆς ἐν τῷ κενῷ ὑπὲρ θεικὸν ὀξύ.

Ἀνάλογος πρὸς τὴν τοῦ σακχάρου εἶναι καὶ ἡ ἠλεκτρόλυσις τοῦ ἀμύλου οἵασδῆ-
ποτε προελεύσεως. Μετεχειρίσθην ἄγνὸν σιτάμυλον, τοῦ ὁποίου ἐλήφθη ἓν γραμμαρίον
λεπτῆς καὶ ἐντελῶς ξηρᾶς κόνεως, ἣτις ἀνemieχθῇ καλῶς ἐντὸς ὑαλίνου ἰγδίου μετὰ
65 κυβ. ἐκ. H_2SO_4 εἰδ. β. 1,84. Τὸ ἰγδίον μετὰ τοῦ ὑέρου φέρονται ἐντὸς ξηραντήρος
ἐν ᾧ ἀφίενται ἐπὶ 30-48 ὥρας, μεθ' ἧς λαμβάνεται μέλαν τὸ χρῶμα καὶ ὁμοειδὲς ὑγρόν,
ὅπερ ἀραιωθὲν δι' ἀποστάκτου ὕδατος ἕως 100 κ. ἐκ. ἐπιφαίνεται ὡς διαυγὲς καὶ βαθέως
φαιόχρουν. Τὸ ὑγρὸν τοῦτο διηθήθη καὶ ὑπεβλήθη εἰς ἠλεκτρόλυσιν ἐν ἀνοικτῷ κελλίῳ
καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἐπακριβῶς συνθήκας ὡς καὶ τὸ σάκχαρον. Τὰ ἐπακόλουθα φαινόμενα
ὑπῆρξαν ἀπολύτως ὅμοια ὡς καὶ πρότερον, ἥτοι νιφάδωσις, ἠλεκτροφόρησις καὶ ἐπανθρά-
κωσις τῆς καθόδου, ἣτις καὶ παρίσταται πλήρης μετὰ πάροδον 1-2 ὥρῶν, ἐνῶ τὸ
ἐπ' αὐτῆς ἀπόθεμα ἐμφανίζει ὥσει μὲν γραφικὴν ἄποψιν, ἀλλ' ὅμως διὰ τοῦ μεταλλο-
γραφικοῦ μικροσκοπίου ἐρευνώμενον ἐπ' αὐτῆς ταύτης τῆς καθόδου, προσαρμολομένης
ἐπὶ τοῦ δίσκου τοῦ μικροσκοπίου τούτου, καταδεικνύει τὴν ἰδιότυπον ὑφὴν τοῦ ἀμόρφου
ἀνθρακος. Εἶναι δ' ἐξ ἄλλου τοῦτο εὐκαυστον, καθ' ἣν περιπτώσιν φέρομεν αὐτὸ ἐπὶ τῆς
φλογὸς τοῦ συνήθους διὰ φωταερίου καυστήρος, ἐφ' οὗ ἀναφαίνεται μετὰ τὴν καθῆσιν
γυμνῇ καὶ στίλβουσα ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἐκ πλατίνης σύρματος τῆς καθόδου.

Παρομοίας ἠλεκτρολυτικὰς μεταφορᾶς τοῦ ἀνθρακος πρὸς τὴν κάθοδον ἐπέτυχον
τέλος δι' ἀπάντων τῶν παρ' ἐμοῦ δοκιμασθέντων ὕδατανθράκων ἥτοι τοῦ σταφυλοσακ-
χάρου, τοῦ καρποσακχάρου, τοῦ μαννοσακχάρου, τοῦ βυνοσακχάρου, τοῦ γαλακτοσακ-
χάρου, τῆς κυτταρίνης (βάμβακος ἢ διηθητικοῦ χάρτου), τῆς δεξτρίνης, τοῦ ἀραβοκόμμεως
καὶ κατ' ἀκολουθίαν τῶν πεντωδῶν ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) ἐν γένει.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων ὁρμώμενος ἐσκέφθην νὰ ἐρευνήσω περαιτέρω καὶ
τὰ πολυδύναμα πνεύματα πολλὰ τῶν ὁποίων ἀποτελοῦσιν, ὡς γνωστὸν, γενετείρας οὐσίας
σακχάρων, διὰ τῆς ἐπ' αὐτῶν ἐπιδράσεως ἡρέμου ὀξειδώσεως. Οὕτω δ' ὡς γνωρίζομεν
ἐκ τῆς γλυκερίνης παράγεται τὸ γλυκερῶδες (Glycerose), ἐκ τοῦ ἐρυθρίτου τὸ ἐρυθρῶδες,
ἐκ τοῦ ἀραβίτου τὸ ἀραβινῶδες, ἐκ τοῦ μαννίτου τὸ μαννῶδες κ.ο.κ. Ἡ γλυκερίνη ἦν
πρώτην ἐδοκίμασα ὑποβάλλεται εἰς τὴν ἀκόλουθον ἐπεξεργασίαν: ζυγίζονται πέντε γραμ-
μάρια τοῦ φαρμακευτικοῦ προϊόντος, εἰδικοῦ βάρους 1,26, ἅτινα προσμύγνυνται μετὰ
65 κυβ. ἐκ. θεικοῦ ὀξέος 66 B° καὶ τὸ μῖγμα εἰσαγόμενον ἐντὸς εὐρυχώρου καὶ διὰ
βύσματος ὑαλοβάμβακος πωματιζομένου δοκιμαστικοῦ σωλήνος φέρεται ἐντὸς βράζοντος
ὕδατος, ἐν ᾧ παραμένει ἕως οὗ καταστῇ βαθέως φαιόχρουν. Εἶτα ἀφίεται ἐν τῷ ἁέρι
ἥρπμον ἐπὶ 24-30 ὥρας, μεθ' ἧς παρίσταται μελανόχρουν καὶ δύσρευστον, ἀραιοῦται
διὰ προσθήκης 40 κυβ. ἐκ. ὕδατος καὶ διηθεῖται, ἐν ἀνάγκῃ δὲ, διὰ λεπτοῦνου ὑαλοβάμ-
βακος. Τὸ προελθὸν φαιόμελαν διαυγὲς διάλυμα ὑποβάλλεται εἰς ἄμεσον ἠλεκτρόλυσιν

καθ' ἣν χρησιμοποιεῖται καὶ πάλιν τὸ ἀνοικτὸν κέλλιον καὶ αἱ αὐταὶ ὡς ἄνω λοιπαὶ πειραματικαὶ συνθῆκαι. Παρατηρεῖται δὲ καὶ ἐνταῦθα ὁ κατ' ἀρχὴν ἔντονος σχηματισμὸς ἀφροῦ, ὃν ἀπομακρύνομεν διὰ τοῦ υαλίνου ἀπαφριστήρος. Τῆς ἡλεκτρολύσεως κανονικῶς ἐφεξῆς προοῦσης ἐπισυμβαίνει καὶ ἐνταῦθα ἡ ἀπὸ τοῦ διαλυτοῦ υγροῦ ἀποβολὴ ἀνθρακος, ἐν μορφῇ νιφάδων, καὶ σὺν αὐτῇ ἐπανθράκωσις τῆς πλατινικῆς καθόδου. Πρέπει νὰ σημειωθῇ ἐνταῦθα ὅτι τὰ καθ' ὁμοίαν πρακτικὴν ἀποληφθέντα ἀνθρακοῦχα διαλυτὰ διαλύματα τῶν ἐν σελίδι 7 μνημονευθεισῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν δὲν παρουσιάζουσι φαινόμενον νιφάδωσης, διὰ τῆς ἐπ' αὐτῶν ἐπιδράσεως τοῦ ἡλεκτρικοῦ ρεύματος, ὅπως δὲν παρουσιάζουσι τὸ φαινόμενον τῆς καταφορήσεως καὶ κατ' ἀκολουθίαν τῆς ἐπὶ τῆς καθόδου ἀποθέσεως τοῦ ἀνθρακος.

ΤΙΣ Ο ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣ ΑΝΘΡΑΞ

Μέχρι τῆς ἐπιτελέσεως τῶν προκειμένων ἐρευνῶν δὲν εἶχε κατορθωθῇ ἡ ἐν υγροῖς κολλοειδῆς διασπορὰ τοῦ ἀνθρακος καὶ ὁ ἐκ τούτων ἀποχωρισμὸς αὐτοῦ ὡς κολλοειδοῦς πηγματος. Οἱ κατὰ καιροὺς ἐρευνῆται τοῦ θέματος ἐπεδόθησαν εἰς τὴν μελέτην τῆς ἐν ἀερίῳ ἐκδόχῳ διασπορᾶς τμηματίων ἀνθρακος ἥτοι τῶν συστημάτων ἐκείνων, ἅτινα κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰ υδρολύματα (hydrosols) ἐκλήθησαν ἀερολύματα ἢ ἀεροκολλοειδῆ (aerosols) καὶ ἅτινα προέρχονται εἴτε ἀπὸ μηχανικῶν αἰτίων (ἀλέσεως, ἐκρήξεως, ἐκνεφώσεως) εἴτε ἀπὸ φυσικῶν μεταβολῶν (ἐξατμίσεως, ἐξαχνίσεως) εἴτε ἐκ χημικῶν φαινομένων (διασπάσεως, ἀτελοῦς καύσεως, ἀποσχέσεως). Συμφώνως πρὸς τὰς ἀρχὰς ταύτας θεωροῦμεν σήμερον ὡς ἀερολύματα τὰ νέφη, τοὺς κονιορτοὺς, καὶ τοὺς καπνοὺς, ἐν τοῖς ὁποίοις εἰδικῶς εὐρίσκεται ὁ ἀνθραξ, κυρίως ἐκ τοῦ λόγου ἀτελοῦς καύσεως, καταμεμερισμένος ἐν μορφῇ λεπτοτάτης αἰθάλης, ὡς ἐκ τούτου δὲ παρουσιάζων ιδιότητάς τινας κολλοειδῶν πηγμάτων, κυρίως δὲ τὴν τῆς ἐπιρροφήσεως (adsorption). Ὁ ἀνθραξ οὗτος δὲν εὐρίσκεται ἐν τῷ ἀερολύματι ὅπως ἀκριβῶς τὰ τμημάτια ἐν τινὶ υδρολύματι ἀλλ' ὡς αἰώρημα ἀποτελούμενον ἐκ τμηματίων διαφόρου μεγέθους λ.χ. ἀπὸ διαμέτρου 1 μικροῦ καὶ κάτω. Ἐνεκα τῆς ἀσθενοῦς ἐσωτερικῆς τριβῆς τοῦ ἀερίου ἐκδόχου, ἡ στιβάδευσις (sedimentation) τῶν ἐν αἰωρήσει τμηματίων συντελεῖται μετὰ σχετικῶς μεγάλης ταχύτητος καὶ δύναται νὰ παρατηρηθῇ καὶ μετρηθῇ διὰ τοῦ ὑπερμικροσκοπίου. Ἐν πάσῃ δὲ περιπτώσει ἐξαριτᾶται αὕτη ἐκ τοῦ βάρους, τῆς πυκνότητος καὶ τῆς δομῆς τῶν τμηματίων ὡς καὶ τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων τοῦ ἐκδόχου, ὅπερ ἐν τῇ περιπτώσει τῶν καπνῶν συνίσταται ἐκ μίγματος ἀέρος, αἷωτου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Τὸ μέγεθος τῶν τμηματίων τῶν ἀερολυμάτων ἐξαριτᾶται ἐξ ἄλλου ἐκ τοῦ τρόπου, καθ' ὃν ταῦτα προῆλθον ἥτοι κυρίως ἐκ δύο εὐδιακρίτων μεθόδων. Κατὰ τὴν πρώτην τούτων προκαλεῖται συμπύκνωσις ἀερίων ἢ ἀτμωδῶν οὐσιῶν, ἐπὶ τούτῳ δὲ θερμαίνεται λ.χ. ρευστὴ τις οὐσία, ἣτις θὰ σχηματίσῃ τὸ ἀερόλυμα, ὑπὲρ τὸ σημεῖον τοῦ βρασμοῦ καὶ ἀκολούθως ψύχεται φερομένη ἐντὸς μεγάλου ὄγκου ἀέρος Ἐπίσης ὅταν ἡ ἀρχικῶς ἐν ἀερίῳ καταστάσει εὐρισκομένη οὐσία, διασπωμένη διὰ τινος χημικῆς ἀντιδράσεως παράσχη στερεὸν προϊόν αἰωρούμενον ἐν τῷ

ἀέρι ὡς π.χ. παρατηρεῖται κατὰ τὴν ἐν τῷ ἀέρι φωτοχημικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ σιδηρο-
πεντανθρακυλίου ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), καθ' ἣν παράγεται ἀερόλυμα ὀξειδίου τοῦ σιδήρου (Jander
u. Winkel Kolloid-Zeitschr. 63,5. 1933).

Ἡ ἑτέρα μέθοδος εἶναι ἡ διὰ μηχανικοῦ καταμερισμοῦ στερεᾶς τινος ὕλης
ἢ δι' ἐκνεφώσεως (vaporisation) ρευστῆς οὐσίας παραγωγή τοῦ ἀερόλυματος, ὁπότε
ὅμως τὰ λαμβανόμενα τμημάτια δὲν ἔχουσι συνήθως διάμετρον μικροτέραν τοῦ 1 μικροῦ.

Εἰδικωτέρα ἔρευνα ἐγένετο ἐξ ἄλλου ἀπὸ κρυσταλλομετρικῆς ἀπόψεως, διὰ τῶν
ἀκτίνων Röntgen, ἐπὶ διαφόρων εἰδῶν ἀνθρακος¹, δι' αὐτῆς δὲ κατεδείχθη ὅτι μορφαι
ὡς ἡ αἰθάλη, ὁ δραστήριος ἀνθραξ, τὸ ἑξανθράκωμα καὶ ὁ καμινάνθραξ εἰσὶ σώματα
λεπτοκρυσταλλικά, ἀποτελούμενα κατὰ τὸ πλεῖστον ἐκ κρυσταλλίων παρεμφερῶν πρὸς τὰ
τοῦ γραφίτου, τῶν μικροτέρων τῶν ὁποίων αἱ διαστάσεις ὑπολογίζονται ἴσαι πρὸς 20
μόνον μονάδας Angström. Ἡ ἱκανότης ἐπιρροφήσεως τῶν λεπτοκρυσταλλικῶν τούτων
μορφῶν εἶναι μεγάλη μὲν προκειμένου περὶ τοῦ δραστηρίου ἀνθρακος, οὗτινος τὰ κρυσ-
τάλλια εἰσὶ χαλαρῶς συνηρμοσμένα, μικρὰ δὲ προκειμένου περὶ τῶν ἐκ διαφόρων προε-
λεύσεων εἰδῶν τῆς αἰθάλης καὶ ἐλαχίστη εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν συμπαγῶν μορφῶν
οἷαι τὸ ἑξανθράκωμα καὶ ὁ καμινάνθραξ.

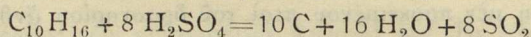
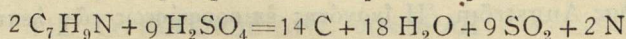
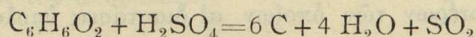
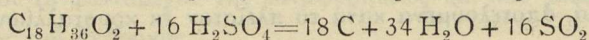
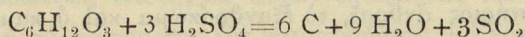
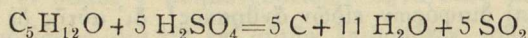
Ἡ ἐκ διαφόρων προελεύσεων ληφθεῖσα αἰθάλη (ἥτοι ἐξ ὀξυλενίου, ἐκ φυσικῶν
αερίων καὶ ἐκ ρητινωδῶν) ἠρευνήθη τέλος ὑπὸ τοῦ U. Hofmann διὰ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ
μικροσκοπίου, ἐλήφθησαν δὲ μικροφωτογραφίαι ἀνταποκρινόμεναι εἰς μεγένθυσιν 1:30000.
Ὁ ἐρευνητὴς οὗτος ἠδυνήθη νὰ καθορίσῃ διὰ τῆς μεθόδου ταύτης τὴν ὕψην καὶ τὰς
διαστάσεις τῶν τμηματίων τῆς αἰθάλης, ἃς ἀναλόγως τῆς προελεύσεως ὑπολογίζει μεταξὺ
15 καὶ 250 nm.

Ἀποχωρισμὸς τοῦ ἀνθρακος ἐξ ὠρισμένων αὐτοῦ ἐνώσεων ὑπὸ τὴν ἀληθῆ τούτου
κολλοειδῇ κατάστασιν ἐν μορφῇ λύματος, κατωρθώθη τὸ πρῶτον ὑφ' ἡμῶν κατὰ τὴν
μελέτην τῆς ἠλεκτρολυτικῆς τούτου διαγωγῆς. Ὡς ἐκ τῶν ὡς ἀνωτέρω ἐκτεθεισῶν πειρα-
ματικῶν ἐρευνῶν προέκυψεν, ὁ ἐκ τῶν διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ χημικῆς αὐτῶν
ἀφυδράνσεως ἀποβαλλόμενος ἀνθραξ λαμβάνεται ὑπὸ δύο διαφόρους καταστάσεις ἥτοι
ἐκ τινων μὲν ἐξ αὐτῶν ὑπὸ τὴν μικροκρυσταλλικὴν, ἣτις ἐπιφαίνεται, οὕτως εἰπεῖν, ὡς
πρὸς τὴν ἠλεκτροφόρησιν ἀδρανής, ἐξ ἄλλων δὲ ὑπὸ τὴν κολλοειδῇ καὶ ἠλεκτρικῶς ἐνεργ-
γὸν μορφήν. Ὅθεν ἐκ τοῦ γεγονότος τούτου προεβλήθη ἀμέσως τὸ ἐρώτημα πότε καὶ
διατὶ λαμβάνεται ὅτε μὲν ἡ μία καὶ ἄλλοτε ἡ ἑτέρα τοῦ ἀνθρακος μορφή.

Ἐπὶ τῶν περιπτώσεων ἐκείνων, καθ' ἃς τὸ πυκνὸν θεικὸν ὀξὺ ἥτοι τὸ περιλήμ-
ματος 95,6% δυσκόλως, καὶ ὡς ἐπὶ τὸ πολὺ κατόπιν παρατεταμένου βρασμοῦ μετὰ τῶν
ὑπὸ ἔρευναν ὀργανικῶν οὐσιῶν, προκαλεῖ τὴν ἕως ἀνθρακος ἀποσύνθεσιν αὐτῶν,
ὁ οὕτως ἀποβαλλόμενος ἀνθραξ παρουσιάζεται ὑπὸ τὴν μικροκρυσταλλικὴν αὐτοῦ μορ-
φήν, τὸ δὲ διὰ τοῦ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος ἀποληφθὲν σκοτεινόχρουν ὑγρόν, ἐκ μερικῆς

¹ DEBYE u. SCHERRER, *Physikal. Ztschr.* 18,291.

διαλύσεως τοῦ ἄνθρακος ἐν αὐτῷ, ἀραιούμενον κατὰ τὰ εἰρημένα καὶ ἠλεκτρολύμενον οὐδὲν ἐμφανίζει ἐπὶ τῶν πόλων ἀπόθεμα. Χαρακτηριστικός ἐξ ἄλλου εἶναι ὁ κατὰ πᾶσαν τοιαύτην ἀποσύνθεσιν ἄμεσος σχηματισμὸς τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου, ὁ προερχόμενος ἐξ ἀναγωγῆς τοῦ ὀξέος, ἣτις δύναται νὰ νοηθῇ συντελουμένη κατὰ τὰς ὡς κατωτέρω παρατιθεμένας ἐξισώσεις, ἐπὶ ὑποτιθεμένης πλήρους ἀποσυνθέσεως ἀντιστοίχων ὀργανικῶν οὐσιῶν οἷαι λ.χ. τὸ ἀμυλικὸν πνεῦμα, ἡ παραλδεϋδη, τὸ στεατικὸν ὀξύ, ἡ ρεζορκίνη, ἡ π. τολουϊδίνη, τὸ πινένιον κλπ. :



Ὁ ἐκ τῶν τοιούτων ἀποσυνθέσεων λαμβανόμενος ἄνθραξ ἐκπλυθεὶς ἐπιμελῶς καὶ ξηρανθεὶς εἶτα ἔως 110° δὲν δύναται νὰ ἀποχρωματίσῃ τὸ ὕδατικὸν διάλυμα τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου πυκνότητος 0,15% καὶ διὰ μακροῦς ἀναταράξεως ἐλάχιστα μεταβάλλει τὸν τόνον τοῦ διαλύματος τούτου, ὡς ἀποδεικνύει καὶ ὁ διὰ τοῦ χρωματομέτρου ἐπὶ τούτῳ ἀσκούμενος μετὰ τὴν ἀνατάραξιν ἔλεγχος τοῦ κυανοῦ διαλύματος. Ἀπέναντι τῶν τοιούτων ὀργανικῶν οὐσιῶν ὑπάρχουσιν ἄλλαι, ἐφ' ὧν τὸ πυκνὸν θεικὸν ὀξύ ἐπιδρᾷ, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, ἀπὸ τῆς συνήθους θερμοκρασίας. Ὁ ἐκ τῆς ἐπιδράσεως ταύτης ἀποβαλλόμενος ἄνθραξ εἶναι πραγματικῶς ἄμορφος καὶ ὅταν τὸ ὀξύ εὐρίσκεται ἐν σχετικῇ τινι περισσεΐᾳ, διαλύεται οὗτος τελείως ἐν ἐκείνῳ καὶ ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου ἀποβάλλεται ἐπὶ τῆς καθόδου, ὑπὸ τὰς προεκταθείσας συνθήκας καὶ δυνάμει τῆς σπουδαιοτέρας ιδιότητος τῶν ἀληθινῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων, ἥτοι τῆς ἠλεκτροφορήσεως. Ὁ ἄνθραξ οὗτος ἐξ ἄλλου εἶτε εὐρισκόμενος, ὅπως κατὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἐν μορφῇ τῶν διὰ πηκτώσεως ἀποβληθειῶν κροκίδων εἶτε ἐν καταστάσει κολλοειδῶν τμηματίων ἥτοι λύματος (sol) ἀσκεῖ ἰσχυρὰν ἀποχρωστικὴν δρᾶσιν ἐπὶ τῶν ἐγχρώμων διαλυμάτων. Οὕτω ποσότης 0,5 γραμμ. τοῦ κολλοειδοῦς τούτου ἄνθρακος ἀναταραχθεῖσα μετὰ 100 κ. ἐκ. ὕδατος τοῦ διαλύματος κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου 0,15% προῦκάλεσε τὴν πλήρη τούτου ἀπόχρωσιν· ὅθεν συνάγεται ὅτι ἡ ἐπιρροφοῦσα ἐπιφάνεια τοῦ ἄνθρακος εὐρίσκεται πρακτικῶς κεκαλυμμένη διὰ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου. Σημειωθῆτω ἐνταῦθα ὅτι 0,001 γραμμ. τοῦ ἐπιρροφουμένου κυανοῦ ἀντιστοιχεῖ πρὸς ἐν τετρ. μέτρον ἐπιρροφούσης ἐπιφανείας. Τοιοῦτοι ὑπολογισμοὶ τῆς ἐπιρροφητικῆς δράσεως τοῦ ἄνθρακος ἐγένοντο παλαιότερον διὰ διαλυμάτων φενολίου,¹ τῶν ὁποίων καθορίζετο ποσοτικῶς ἡ ὑπὸ τούτου ἀναληφθεῖσα ποσότης, διὰ μετρήσεως τοῦ ὑπολειφθέντος ἐν τῷ διαλύματι φενολίου.

Οὗτος λοιπὸν εἶναι ὁ πραγματικὸς κολλοειδὴς ἄνθραξ ὁ προκύψας κατὰ τὴν ἐπί-

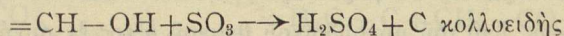
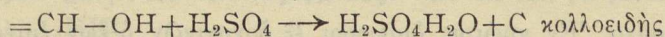
¹ HOFMANN und WILM, *Zeitchr. Elektrochemie*, **42**, 504. (1936).

δρασιν τοῦ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν παρ' ἐμοῦ μεταξὺ πλείστων ἄλλων δοκιμασθει-
σῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν, ὅπως τὸ καλαμοσάκχαρον, τὸ ἄμυλον, ἡ κυτταρίνη καὶ οἱ λοιποὶ
προαναφερθέντες ὑδατάνθρακες καὶ ἀκολουθῶς τινὰ ἐκ τῶν πολυδυνάμων πνευμάτων,
περὶ ὧν ἐγένετο ἀνωτέρω λόγος.

Ἡ ἐκ τοῦ σύνεγγυς παρακολούθησις καὶ προσεκτικὴ διερεῦνησις τῶν κατὰ τοὺς
δύο διαφόρους τρόπους συμπεριφερομένων ὀργανικῶν ἐνώσεων ἤγαγεν ἐμὲ εἰς τὴν ἀπο-
κάλυψιν τοῦ χημισμοῦ, εἰς ὃν ὀφείλεται ἡ παραγωγὴ ἐκ τῶν διαφόρων ὀργανικῶν
οὐσιῶν, ὅτε μὲν τοῦ κρυσταλλικοῦ ἀνθρακος, ὅτε δὲ τοῦ κολλοειδοῦς τοιούτου. Δέχομαι
τουτέστιν ὅτι εἰς πάσας τὰς περιπτώσεις, καθ' ἃς παράγεται ἡ κολλοειδὴς κατάστασις τοῦ
ἀνθρακος, διὰ τῶν ὡς ἄνω ἐνώσεων, πρόκειται περὶ μορίων, ἐν οἷς τοῦλάχιστον ἅπαξ
εὐρίσκεται ἡ χαρακτηριστικὴ τῶν δευτερογενῶν πνευμάτων ρίζα $=\text{CH}-\text{OH}$. Ἐν ἄλλοις
λόγοις ὅτι πρόκειται περὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἐν ταῖς ὁποίαις τὰ συστατικὰ τοῦ μορίου

τοῦ ὕδατος εἰσὶν ἀμέσως συνδεδεμένα μετὰ τοῦ αὐτοῦ ἀτόμου ἀνθρακος: $=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Ἡ ἀφυδραντικὴ ἐπίδρασις τοῦ H_2SO_4 ἢ τοῦ SO_3 (καπνίζοντος ἐλαίου 25%)
ἀσκεῖται οὕτως ἀμέσως ἐπὶ τῆς ὁμάδος ταύτης, ὃ δὲ κατ' αὐτὴν ἀποβαλλόμενος ἀνθραξ
ἐν κολλοειδῇ μορφῇ διαλύεται ἐντὸς τοῦ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος:



Διὰ τοῦ γεγονότος τούτου ἐξηγεῖται περαιτέρω ἡ ιδιότης ἐνίων τῶν πολυδυνάμων
πνευμάτων, τοῦ νὰ παρέχουσι κολλοειδῇ ἀνθρακα, καὶ περὶ ὧν ἐγένετο ἤδη λόγος, ἥτοι
τῆς γλυκερίνης, τοῦ ἐρυθρίτου, τοῦ ἀραβίτου, τοῦ μαννίτου, τοῦ σορβίτου, τοῦ περσεΐτου
κλπ. ἐν οἷς ἅπασιν εὐρίσκονται μία ἢ πλείονες ὁμάδες $=\text{CH}-\text{OH}$. Ἐν τοιαύτῃ δὲ
περιπτώσει καὶ τὰ προϊόντα τῆς μερικῆς αὐτῶν ὀξειδώσεως, ἥτοι τὰ ὀξυοξέα, ἐφ' ὅσον
περιέχουσι τὴν κολλοειδογόνον ὁμάδα θὰ ὀφείλωσι νὰ συμπεριφέρονται ὅπως ἐκεῖνα.
Τῷ ὄντι δέ, ἐνῶ ἐκ τοῦ γλυκολικοῦ ὀξέος μὴ περιέχοντος τὴν ὁμάδα $=\text{CH}-\text{OH}$ δὲν
παράγεται κολλοειδὴς ἀνθραξ, ἐκ τῶν ἀμέσως ἐπομένων τῆς σειρᾶς ὀξέων, τουτέστι τοῦ
γαλακτικοῦ (2 προπανολικοῦ) τοῦ β ὀξυβουτυρικοῦ, τοῦ α καὶ γ ὀξυβαλεριανικοῦ κλπ.
λαμβάνεται οὗτος, καθ' ὃν τρόπον καὶ ἐκ τῶν προμνησθέντων ὑδατανθράκων.

Πρὸς πληρεστέραν τοῦ φαινομένου ἐπιβεβαίωσιν ἐδοκίμασα κατὰ σειρὰν διαφο-
ρους καὶ διαφόρων κατηγοριῶν ἐνώσεις καὶ διεπίστωσα πάντοτε τὴν αὐτὴν ἀγωγὴν ἥτοι
τὴν ἀποβολὴν τοῦ κολλοειδοῦς ἀνθρακος ἐκ μόνον τῶν ἐνώσεων ἐκείνων, αἵτινες περιέ-
χουσι τὴν ὡς εἴρηται ὁμάδα. Οὕτως ἐδοκιμάσθη ἡ ἀλδὸλη $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$,
ἡ γλυκεριναλδεϋδῇ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHO}$, τὸ ἐρυθριτικὸν ὀξὺ $\text{CH}_2-\text{OH}-$
 $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ καὶ γενικῶς τὰ πνευματοξέα καὶ ἀλδεϋδοξέα τὰ ἐνέχοντα
τὴν ἐν λόγῳ ὁμάδα· εἴτα τὸ ταρτρονικὸν ὀξὺ ἥτοι τὸ $\text{CH}-\text{OH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, τὸ μηλικὸν ὀξὺ
 $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$, τὸ τρυγικὸν ὀξὺ $\text{CO}_2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$,

τὸ ἀμυγδαλικὸν δὲ $C_6H_5-CHOH-CO_2H$, ἡ μεθυλοφενυλοκαρβινόλη $C_6H_5-CHOH-CH_3$ ὡς καὶ ἕτερα ἀρωματικά δευτερογενῆ πνεύματα καὶ ἀρωματικά πνευματοξέα ἀνάλογα πρὸς τὸ ἀμυγδαλικὸν δὲ.

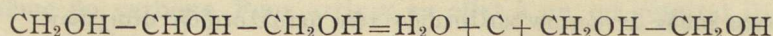
Ὅθεν διατυπῶ τὸ συμπέρασμα ὅτι: εἰς τὰς περιπτώσεις, καθ' ἃς ἡ ἐκ τοῦ αὐτοῦ ατόμου ἄνθρακος ἀπόσπασις ἐνὸς μορίου ὕδατος παρέχει ἀμέσως ἐλεύθερον ἄνθρακα, οὗτος ἀποβάλλεται ὑπὸ τὴν κολλοειδῆ κατάστασιν. Ἐνῶ προκειμένου περὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἐξ ὧν ἡ ἀποβολὴ τοῦ ἄνθρακος τελεῖται διὰ προϋουσῶν διαδοχικῶν ἀντιδράσεων ἀφυδράνσεως ἢ καύσεως τοῦ ὑδρογόνου, καὶ διὰ τῶν ὁποίων παράγονται διάφορα ἐνδιάμεσα προϊόντα ἕως οὗ ἀπολήξωσιν αὗται εἰς τὴν τελικὴν φάσιν ἥτοι τὴν τῆς ἀποβολῆς τοῦ ἐν τῇ ἐνώσει ἄνθρακος, τότε ὁ οὕτω γεννώμενος ἄνθραξ εἶναι μορφῆς κρυσταλλικῆς καὶ δὲν παρουσιάζει τὴν ἰδιότητα τῆς ἡλεκτροφορήσεως.

Συμφώνως ὅμως πρὸς τὸν κανόνα, ὃν διετύπωσα ἀνωτέρω ἀπόσπασις μορίου ὕδατος ἐκ τοῦ αὐτοῦ ατόμου ἄνθρακος ὑπὸ ταυτόχρονον ἀποβολὴν τούτου ὡς κολλοειδοῦς, θὰ πρέπει νὰ προέρχεται οὐ μόνον ἐκ τῆς ὁμάδος $=CH-OH$ ἀλλὰ καὶ ἐκ τῆς ὁμάδος $-O-CH_2-$ καθότι καὶ ἐν αὐτῇ τὰ στοιχεῖα τοῦ ὕδατος εὐρίσκονται ἀμέσως συνδεδεμένα μετὰ τοῦ ατόμου τοῦ ἄνθρακος. Τῆς σκέψεώς μου ταύτης ἡ ἐπαλήθευσις ἐγένετο διὰ διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἐν αἷς συναντᾶται ἡ ἐν λόγῳ ὁμὰς καὶ αἰτινες πᾶσαι, ὑπὸ τὰς αὐτὰς ὡς καὶ ἐπὶ τῶν προαναφερθεῖσων συνθήκας, παρέσχον ἡλεκτροφοροῦμενον ἄνθρακα. Ἐν πρώτοις διάφοροι ἐξ ὀργανικῶν ὀξέων ἐστέρες, οἵτινες καὶ αὐτοὶ προσβάλλονται ἀμέσως ὑπὸ τοῦ μονοϋδρικοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ, οἷος ὁ ὀξικός αἰθυλεστέρις $CH_3-COO-CH_2-CH_3$. οὗτος ὑποβληθεὶς εἰς ἡλεκτρολύσιν μετὰ τινος ὥρας ἀπὸ τῆς μετὰ τοῦ πυκνοῦ H_2SO_4 ἀναμίξεως καὶ ἀκολούθου κατ' ὄγκον ἀραιώσεως διὰ 35% ὕδατος, παρέσχεν ἐπὶ τῆς καθόδου ἀπόθεμα ἡλεκτροφορηθέντος κολλοειδοῦς ἄνθρακος. Ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας ὁ ὀξικός μεθυλεστέρις $CH_3COO-CH_3$, καθὼ μὴ περιέχων τὴν εἰρημένην ὁμάδα, οὐδὲν δίδωσι ἡλεκτρολυτικὸν ἀπόθεμα. Ἐτεροὶ αἰθυλεστέρες ὡς οἱ τοῦ βουτυρικοῦ, ὀξαλικοῦ, μηλονικοῦ, ὀξέος κ.ἄ. περιέχοντες τὴν ὁμάδα $-O-CH_2-$ παρουσιάζουσι τὸ αὐτὸ φαινόμενον τῆς ἀποβολῆς καθοδικοῦ ἄνθρακος.

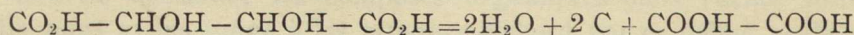
Ἐφ' ὅσον ἡ ὁμὰς αὕτη συναντᾶται καὶ εἰς τινὰς τῶν ἐστέρων τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος θέλει καὶ ἐξ αὐτῶν ἀποβληθῇ διὰ τῆς ἡλεκτρολύσεως ὁ κολλοειδὴς ἄνθραξ. Ἐδοκιμάσαμεν οὕτω τὸν ἀνθρακικὸν αἰθυλεστέρα $CO(OC_2H_5)_2$, ὅστις καὶ οὗτος προσβάλλεται ἀπὸ τῆς συνήθους θερμοκρασίας ὑπὸ τοῦ πυκνοῦ H_2SO_4 ἕως κολλοειδοῦς ἄνθρακος, ἐνῶ ὁ ἀνάλογος μεθυλικὸς ἐστέρις ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας δὲν παρέχει ἡλεκτροφοροῦμενον ἄνθρακα. Περαιτέρω δὲ καὶ μικτὰ παράγωγα τοῦ εἰρημένου ὀξέος ὅπως τὸ ὀξαιμιθάνιον καὶ ἡ οὐρεθάνη συμπεριφέρονται καθ' ὃν τρόπον καὶ οἱ προμνησθέντες αἰθυλικοὶ ἐστέρες.

Τὸ ὅτι μόνον ἐκ τῶν ὡς ἀνωτέρω δύο ἀνθρακούχων ὁμᾶδων ἀποβάλλεται ὁ ἄνθραξ ἐν κολλοειδεῖ καταστάσει διὰ τῆς χημικῆς αὐτῶν ἀφυδράνσεως ἀποδίδω εἰς

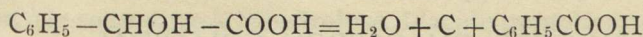
τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως ταύτης, καθ' ἣν σὺν τῇ ἀποβολῇ τοῦ ὕδατος ἀπομονοῦται πάραυτα καὶ ὁ ἀνθραξ, ἐνῶ τὰ ὑπόλοιπα τῆς ἀνθρακούχου ἐνώσεως ἀνασυνδέονται ἀρχικῶς, πρὸς νέαν τινὰ ἀπλουστέραν, οὕτω λ. χ. ἐκ τῆς γλυκερίνης πρὸς γλυκολικὸν πνεῦμα:



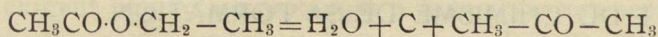
ἐκ τοῦ τρυγικοῦ δξέος πρὸς δξαλικὸν δξύ:



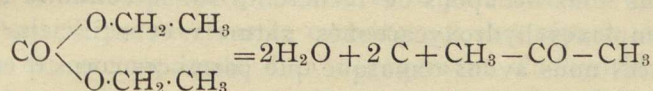
ἐκ τοῦ ἀμυγδαλικοῦ δξέος πρὸς βενζοϊκὸν δξύ:



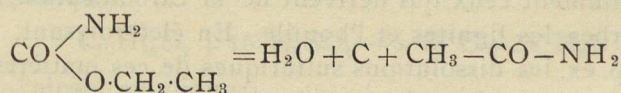
ἐκ τοῦ δξικοῦ αἰθυλεστέρος πρὸς δξόνην:



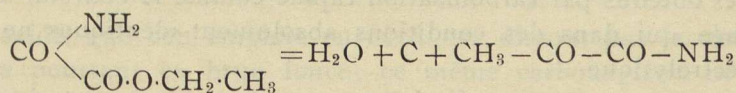
ἐκ τοῦ ἀνθρακικοῦ αἰθυλεστέρος ὁμοίως:



ἐκ τῆς αἰθυλουρεθάνης πρὸς ἀκεταμίδην:



ἐκ τοῦ δξαμειθανίου πρὸς προπανοναμίδην:



Ἡ ἀπλουστέρα τέλος περίπτωσις ἀποβολῆς τοῦ κολλοειδοῦς ἀνθρακος εἶναι ἡ ἐκ τῆς φορμαλδεϋδης, ἥτις σύγκειται ἐκ μόνον τῶν στοιχείων τῆς δευτέρας ταύτης ὁμάδος, ἥτοι φέρει τὰ στοιχεῖα τοῦ ὕδατος ἀμέσως προσηρμοσμένα ἐπὶ τοῦ μοναδικοῦ αὐτῆς

ἀτόμου ἀνθρακος $(\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix})$. Πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς δι' αὐτῆς δοκιμῆς μετεχειρίσθη

τὴν κρυσταλλικὴν πολυμερῆ ἔνωσησιν $(\text{CH}_2\text{O})_3$ ἥτοι τὸ ἄλλως καλούμενον τριοξυμεθυλένιον, οὗτινος δύο γραμμάρια εἰσάγονται ἐν τῷ κλειομένῳ κελλίῳ καὶ μίγνυνται μετὰ 65 κυβ. ἐκ. θειϊκοῦ δξέος εἰδ. β. 1,84. Τὸ μῖγμα τοῦτο ἀραιοῦται μετὰ 12 ὥρας διὰ 35 κ. ἐκ. ὕδατος καὶ ὑποβάλλεται, ὑπὸ τὰς μνημονευθείσας ἥδη συνθήκας, εἰς ἄμεσον ἤλεκτρολύσιν ὑπὸ συμπύκνωσιν δὲ τῶν παραγομένων ἐξ αὐτοῦ ἀτμῶν. Μετὰ δῖωρον, ὡς ἔγγιστα, ἤλεκτρολύσιν, ἡ πλατινικὴ κάθοδος ἔχει ἐπικαλυφθῆ δι' ἀνθρακος, τότε δέ, διακοπτομένου τοῦ πειράματος, ἐξάγεται αὕτη τοῦ κελλίου, πλύνεται, ξηραίνεται, πυροῦται ἕως τελείας καύσεως τοῦ ἀνθρακίνου ἀποθέματος καὶ ἐπαναφέρεται ἐν τῷ κελλίῳ πρὸς νέαν ἐπανθράκωσιν. Ἡ αὕτη πρᾶξις δύναται νὰ ἐπαναληφθῇ μέχρι καὶ πλήρους ἀποβολῆς τοῦ κολλοειδοῦς ἀνθρακος.

Οὕτως ἐργασθέντες ἡδυνήθημεν νὰ παρουσιάσωμεν, διὰ πρώτην ἥδη φοράν, τὸν ἀνθρακα ὑπὸ τὴν πραγματικὴν κολλοειδῆ αὐτοῦ κατάστασιν ὡς τε λύματος καὶ ὡς πῆ-

γματος καὶ νὰ ἀποκαλύψωμεν τὰς τόσον ἰδιοτύπους καὶ ἐνδιαφερούσας περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας δύναται νὰ ἐπισυμβῇ ἡ παρουσίασις αὕτη. Πιστεύομεν δὲ ἐπίσης ὅτι αἱ γενόμεναι ἐπὶ τοῦ ἀνθρακος παρατηρήσεις θέλουσι χρησιμεύσει ὡς ἀφετηρία πρὸς ἀναζήτησιν καὶ ἄλλων μέχρι τοῦδε ἀγνώστων κολλοειδῶν τῶν μεταλλοειδῶν στοιχείων.

RÉSUMÉ

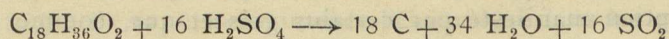
DÉCOUVERTE DU CARBON COLLOÏDAL ET DU CHIMISME DE SA FORMATION

Dépuis 1941 nous nous occupons de recherches sur la conduite électrolytique de certains complexes hydroxycarbonés naturels et artificiels. Dans le cours de nos expériences nous avons remarqué que parmi ces corps il en est qui sont, tant soit peu, solubles dans l'acide sulfurique concentré ou dans une lessive caustique, et notamment ceux qui dérivent de la carbonisation naturelle lente c'est-à-dire les tourbes, les lignites et l'houille. En électrolysant, sous des conditions déterminées, p. ex. les dissolutions sulfuriques de ces matières on voit que du carbone pur se sépare sur la cathode. A côté de ces premiers complexes il y en a d'autres obtenus par carbonisation rapide comme le charbon de bois et le noir de fumée, qui dans des conditions absolument identiques ne donnent aucun dépôt électrolytique.

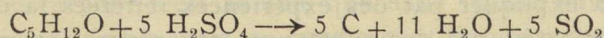
Nous nous sommes mis de suite à l'examen du mécanisme qui produit la séparation électrolytique du carbone dans le premier de ces deux cas; s'agissait-il d'une solution hydroxycarbonée en état de dissociation électrolytique en règle ou bien d'une réduction cathodique du produit en dissolution? Pour élucider la question nous avons pensé à étendre nos recherches sur des composés définis du carbone avec l'hydrogène et l'oxygène, non directement électrolytes. Comme dissolvants de ces corps nous avons employé de solutions concentrées soit salines soit alcalines ou acides, et que nous appelons « excipients électrolytes »; telles sont par exemple les solutions à 30% de sulfate acide de sodium, de potassium ou d'ammonium, puis la lessive de soude à 40° Bé et surtout l'acide sulfurique à 57°, 2 Bé (p. s. 1, 656). Tous ces produits doivent être chimiquement purs et notamment exempts de moindre traces d'arsenic et de fer. L'acide sulfurique que nous avons le plus souvent employé peut-être parfaitement purifié; il doit en outre conserver sa concentration primitive pendant toute la durée de l'électrolyse. Si l'on emploie des cellules électrolytiques ouvertes on y fera tomber goutte à goutte l'eau qui s'évapore durant l'électrolyse, et dans le cas des cellules closes on y adaptera un réfrigérant à reflux. Les cellules peuvent aussi être munies d'un diaphragme intérieur poreux qui sépare l'espace anodique de celui de la cathode. Si l'acide sulfurique se laisse concentrer au delà de sa densité initiale il finit par se réduire à la cathode en hydrogène sulfuré, qui donne lieu à des réactions secondaires.

L'acide sulfurique de p.s. 1,656 dissout plusieurs de ces composés hydroxycarbonés, mais l'électrolyse directe de telles solutions, qui a souvent donné des produits d'une réduction cathodique partielle, n'a jamais abouti jusqu'à l'élimination même du carbone. Pour arriver en effet à un tel résultat il faudrait que ce carbone soit d'abord devenu électrolyte; mais comment peut-on y parvenir?

Au lieu de dissoudre les composés organiques dans l'acide sulfurique à 57°, 2 B^e nous avons songé à les attaquer d'abord par ce même acide monohydraté (ou à 66° B^e) à diluer ensuite le liquide respectif jusqu'à 57°, 2 B^e, et finalement à le soumettre à l'électrolyse. L'acide monohydraté décompose jusqu'au carbone la plupart des substances organiques, mais pas de la même façon; il y en a qui exigent une action prolongée à la température ordinaire, ou plus courte si l'on chauffe; parfois même il faut pousser jusqu'à l'ébullition du mélange. D'autres se décomposent plus vite et le plus souvent dès la température ordinaire. Dans le premier cas le carbone qui s'en sépare est microcristallin et la réaction est accompagnée d'un dégagement d'anhydride sulfureux; si on la suppose complète on peut la représenter par le schéma suivant p. ex. pour l'acide stéarique:



ou pour l'alcool amylique:



L'acide, que l'on emploie en excès, ne dissout pas le carbone délibéré, il se colore pourtant en brun foncé; ce même carbone isolé ne possède aucun pouvoir décolorant. On dilue le mélange acide en y ajoutant de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il atteigne le poids spéc. de 1,656, et on l'électrolyse. L'opération est effectuée dans la cellule ouverte avec un courant de 3,5 ampères et de 15 volts aux électrodes, qui sont de fils de platine de 1 m.m. de diamètre. L'électrolyse s'est prolongée longtemps (4-5 heures) et sous un renouvellement de l'eau lentement évaporée mais nous n'avons obtenu aucun dépôt de carbone sur la cathode. Les produits ainsi électrolysés ont été préparés en attaquant 2 grammes de la combinaison hydroxycarbonée par 100 c.c. d'acide sulfurique concentré et en chauffant le mélange jusqu'à carbonisation totale; après refroidissement on dilue comme il vient d'être dit. Les corps essayés ainsi sont:

Les acides, stéarique; oléique, succinique, oxalique, citrique, benzoïque, cinnamique, phtalique; les alcools amylique et glycolique; l'asparagine, l'urée, la résorcine, la p. toluidine, la naphthaline, l'anthracène, le phenanthrène, le pinène et le camphre.

Dans le second cas, les composés organiques, que nous avons signalés comme facilement décomposables, se conduisent différemment; attaqués par l'acide sulfurique monohydraté ils fournissent des solutions d'un brun noirâtre, plus ou moins claires; elles sont d'abord diluées au même degré que les précédentes et ensuite soumises à l'électrolyse dans des conditions absolument identiques. Cette fois-ci nous avons constaté que le carbone se déposait sur la cathode ce qui prouve qu'il se trouve dans un état physique différent, par

rapport au carbone des substances de la catégorie susmentionnée, ou autrement qu'il est porteur d'une certaine charge électrique.

Cette seconde classe comprend en premier lieu le groupe des sucres ainsi que les autres hydrates de carbone, amidons, dextrines, cellulose, gomme arabique, et les pentoses en général; et comme plusieurs des alcools polyvalents sont des substances génératrices des sucres nous en avons examiné aussi la glycérine, l'érythrite, l'arabite, la mannite et la perséïte; on connaît en effet que ces corps donnent, par une oxydation modérée, les sucres correspondants: glycérose, érythrose, arabinose, mannose, mannoheptose. De tous ces corps nous avons pu obtenir du carbone électrolytique en appliquant le procédé que nous venons de décrire.

Le passage du courant électrique à travers les solutions sulfuriques claires de ces substances produit en outre le phénomène bien connu de la coagulation par laquelle le carbone en dissolution se précipite sous la forme de flocons noirs. Mais telles sont les propriétés essentielles des solutions colloïdales, c'est à dire l'acheminement électrique des particules colloïdes ou cataphorèse, le floconnement des sols provoqué par l'action de l'énergie électrique et encore le pouvoir d'adsorption manifesté par certains gels et que, comme nous l'avons prouvé, possèdent aussi à un haut degré les flocons du carbone colloïdal.

En cherchant à expliquer par des expériences réitérées la différence qui existe entre ces deux catégories des substances organiques, au point de vue électrolytique, nous sommes arrivés à découvrir le chimisme en vertu duquel les unes, en se décomposant, donnent du carbone cristallin et les autres du carbone colloïdal. Or nous avons constaté que toutes les fois que le carbone apparaisse sous la forme colloïdale il s'agit de molécules organiques contenant au moins une fois le groupe distinctif des alcools secondaires =CH-OH dans lequel les constituants de l'eau sont attachés au même atome de carbone. L'acide sulfurique monohydraté exerce son action, avant tout, sur ce groupe hydroxycarboné, le déshydrate d'une manière violente, et de ce fait-il met en liberté le carbone sous la forme colloïdale; celui-ci se dissout aussitôt dans l'excès de l'acide sulfurique.

On conçoit ainsi pourquoi les hydrates de carbone et les alcools polyvalents sont en état de fournir, dans les conditions précitées, du carbone colloïdal que l'on peut isoler par l'électrophorèse. Mais s'il en ainsi les produits de l'oxydation partielle de ces alcools, c'est à dire les oxyacides, qui eux aussi renferment le groupe colloïdogène, doivent se conduire de la même façon. En effet tandis que de l'acide glycolique qui ne contient pas ce groupe on n'obtient que du carbone ordinaire, les oxyacides supérieurs de la série qui le contiennent donnent du carbone colloïdal se déposant par l'électrolyse sur le platine de la cathode. Ces derniers composés sont l'acide lactique de fermentation, l'acide β oxybutyrique, les acides α et γ oxyvalérieniques et les acides oxycaproniques. Le même résultat est obtenu avec quelques autres composés dans lesquels se trouve ledit groupe tels que l'aldol, l'aldéhyde glycérique, l'acide érythrique et en outre les acides alcools bibasiques et les acides aldéhydes qui sont porteurs de

ce radical; parmi ces derniers nous mentionnons ceux que nous avons essayé c.à.d. l'acide tartronique, l'acide malique, l'acide tartrique et l'acide glycuronique. Enfin certains produits de la série aromatique, de fonction analogue, comme le phénylméthylcarbinol, l'acide phenylglycolique ou mandélique et en général les alcools secondaires et les acides alcools de cette même série.

Nous avons dit que l'énergie électrique provoque la coagulation du carbone en solution sulfurique et que ce coagulum est doué d'un pouvoir décolorant caractéristique. On peut séparer le gel précipité en décantant l'acide surnageant, on le lave bien à l'eau et on le sèche à l'étuve; en agitant ensuite 0,5 gram. de la poudre obtenue avec 100 c.c. d'une solution de bleu de méthylène à 0,15 % on la voit se décolorer totalement. Il faut remarquer que 0,001 gram. de colorant retenu par le carbone adsorbant correspond à un mètre carré de surface absorbante.

Le gel de carbone est d'autre part complètement insoluble dans l'eau; si on le met en fine suspension dans ce milieu, légèrement acidulé, et l'on fait passer un courant électrique de la puissance plus haut indiquée on ne voit aucun transport de matière vers les poles; mais si on le réintroduit dans de l'acide sulfurique à 57°, 2 B^e et on recommence l'électrolyse dans les mêmes conditions on verra le carbone réapparaître sur la cathode; ceci prouve encors une fois que le gel de carbone n'est soluble que dans l'acide sulfurique concentré, en quantité vraiment faible mais en tout cas suffisante pour former une solution colloïdal susceptible d'électrophorèse. C'est la raison pour laquelle cet acide nous a servi dans nos recherches comme l'excipient le plus approprié.

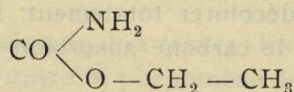
Nous avons formulé ci-dessus une règle général en disant que le carbone colloïdal se forme par l'arrachement d'une molécule d'eau dont les constituants sont unis avec le même atome de carbone dans certaines combinaisons organiques. Mais pour que cette règle soit infaillible il faudrait qu'un autre radical qui, pour ainsi dire, est isomère au premier, se comporte de la même manière; ce radical est le $-O-CH_2$ qui comme on le voit porte aussi les éléments de l'eau unis avec le même atome de carbone.

Or en traitant les substances organiques, renfermant ce groupe, de la façon déjà indiquée—déshydratation, dilution, électrolyse—on aperçoit la formation des flocons et le dépôt de carbone sur la cathode.

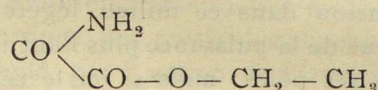
Le cas le plus démonstratif est ici celui de l'aldéyde formique qui porte les éléments constitutifs de l'eau fixés sur son unique atome de carbone H_2CO . Pour l'essai je me suis servi du composé polymère connu sous le nom de trioxyméthylène; deux grammes de ce produit sont attaqués par 65 c.c. d'acide sulfurique de p.s. 1,84. Après 24 heures on étend le liquide en y ajoutant 35 c.c. d'eau, on filtre sur du coton de verre et l'on électrolyse dans une cellule close. Deux heures environ d'électrolyse suffisent pour que le platine de la cathode se soit recouvert de carbone; si alors on renverse le sens du courant électrique on voit que le carbone se transporte aussi d'un pole à l'autre.

Nous avons ensuite essayé les éthers de différents acides organiques répondant à la formule générale $R-CO-O-CH_2R$ et qui sont décomposé par

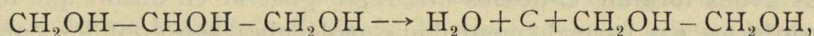
l'acide sulfurique monohydraté à la température ordinaire et après une action plus ou moins longue. Ainsi l'éther acétique, traité comme l'aldéhyde formique, donne du carbone cathodique tandis que l'acétate de méthyle dépourvu de radical colloïdogène ne fournit aucun dépôt. D'autres éthers éthyliques qui sont subordonnés à la règle générale sont ceux des acides butyrique, oxalique, malonique, benzoïque, phénique etc. Nous avons obtenu le même résultat avec les éthers analogues de l'acide carbonique; ainsi le carbonate d'éthyle qui renferme deux groupes colloïdogènes: $\text{CO}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$, donne aisement du carbone colloïdal; de même certaines éthers mixtes de cet acide comme l'uréthane éthylique;



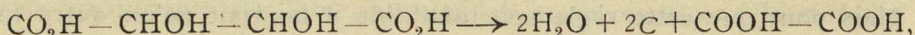
et l'oxaméthane ou éther éthylique de l'acide oxamique



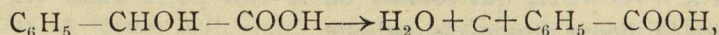
Le fait que le carbone colloïdal provient seulement de ces deux groupes nous l'avons attribué à la vitesse de la réaction de déshydratation. Par l'action de celle-ci l'atome de carbone à liaison simple sort immédiatement de la combinaison pendant que les restes peuvent, au moins temporairement, se recombinaison pour former des produits plus simples. Ainsi de la glycérine, après élimination d'eau et de carbone colloïdal C, prendra naissance le glycol éthylénique:



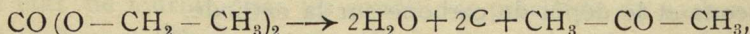
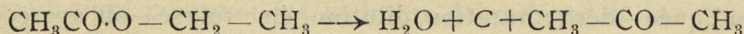
de l'acide tartrique l'acide oxalique:



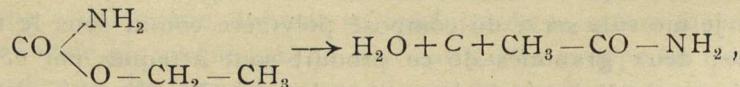
de l'acide mandélique l'acide benzoïque:



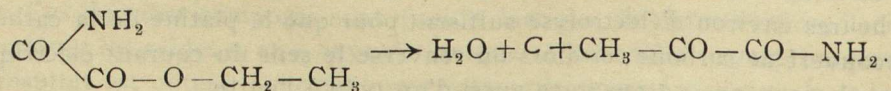
de l'acétate et du carbonate d'éthyle l'acétone:



de l'uréthane éthylique l'acétamide:



de l'oxaméthane le propanonamide:



Comme nous venons de le dire ces réactions ne sont point définitives étant donné que les produits qui en résultent subissent à leur tour l'action con-

tinue de l'acide sulfurique concentré et par conséquent ils sont soumis à des transformations ultérieures. Néanmoins le carbone qui provient de l'attaque initiale brusque reste pendant tout ce processus dans l'état colloïdal inaltérable.

Il nous reste à mentionner encore le cas dans lequel à la place de l'acide sulfurique entre, comme excipient électrolyte, une solution de soude caustique à 40° B^e (35 % de NaOH pur). L'alcali doit être exempt de fer qui autrement se dépose le premier sur la cathode. Pour s'assurer de la pureté de la lessive on la soumet d'abord seule à l'électrolyse que l'on effectue sous les conditions prescrites et sous lesquelles les dernières traces de fer, que l'analyse chimique ne peut pas déceler, se séparent sur la cathode. Par ce procédé on finit par débarrasser totalement la lessive de la présence de ce métal.

Dans la solution alcaline d'une telle concentration et sous la température d'environ 60°, qu'elle acquiert pendant l'électrolyse, le carbone colloïdal se dissout facilement; on n'a qu'à introduire dans la lessive une petite proportion des flocons lavés à la manière ci-dessus exposée. On peut encore préparer une sorte de carbone colloïdal en déshydratant doucement par le feu un des composés du groupe des sucres; le caramel ainsi obtenu est dissous dans la lessive caustique et la solution alcaline, après une filtration sur du coton de verre, est soumise à l'électrolyse réglementée. Dans le deux cas on verra le carbone se déposer sur la cathode, aussi ne doit-on pas omettre de remplacer l'eau évaporée pendant l'opération. Les solutions alcalines ont l'avantage d'une conductibilité supérieure et ne sont pas susceptibles de réduction cathodique mais l'élimination du fer de la soude caustique par la voie électrolytique exige un travail long et patient. Elle est pourtant la seule méthode que nous pouvons employer pour recouvrir de carbone électrolytique un objet en fer qui dans cette circonstance formera la cathode du système.

Quant il s'agit non plus du carbone colloïdal prêt mais de diverses combinaisons organiques définies l'électrolyse de celles-ci en présence de l'alcali caustique change d'aspect. Les conditions sous lesquelles nous avons travaillé nous ont permis d'isoler encore le carbone sur la cathode et cette fois non par cataphorèse mais par la réduction cathodique proprement dite des composés essayés. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce phénomène inconnu et tellement important.

Διόρθωσις: 'Ο τίτλος ἀπὸ τῆς σελ. 3-7 νὰ ἀναγῶσθῃ :

ΠΕΡΙ ΤΟΥ ΔΙ' ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΟΣ