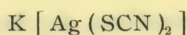


Ἐθνικῶ Μουσείῳ. Διὰ τῆς νέας συμπληρώσεως ἀφ' ἑνὸς μὲν τὰ πρότερον θεωρούμενα ὡς τεμάχια δύο διαφόρων οἰκίσκων συνεννοῦνται εἰς ἓνα καὶ μόνον οἰκίσκον, τοῦτο δὲ παράγεται νέος τύπος οἰκίας τῆς γεωμετρικῆς περιόδου μετὰ διστύλου προστάσεως καὶ δευτέρου ὀρόφου μετὰ ὑψηλῆς στέγης καὶ ἐξώστου ἐπὶ τῆς προστάσεως. Ὁ νέος οὔτος τύπος καὶ ἀπολύτως βέβαιος εἶναι καὶ μοναδικὸν παράδειγμα παρέχει ἐκ τῆς γεωμετρικῆς περιόδου.

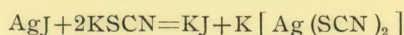
ΧΗΜΕΙΑ. — Αἱ πρῶται ἀργυριωδοροδανικαὶ ἐνώσεις, ὑπὸ **A. X. Βουργάζου**.

Αἱ ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ ἀργύρου ὡς καὶ τὰ κυανιοῦχα καὶ θειοκυανιοῦχα τοῦτου ἄλλατά εἰσιν, ὡς γνωστὸν, διαλυτὰ ἐντὸς τῶν μεγάλης πυκνότητος ὕδατικῶν διαλυμάτων τῶν θειοκυανιοῦχων ἀλκαλίων. Οὕτω δ' ὁ θειοκυανιοῦχος ἀργυρος διαλύεται ἐν ψυχρῷ ἐν διαλύματι θειοκυανιοῦχου καλίου 100%. Ἐὰν αἱ συνδρῶσαι οὐσίαι ληφθῶσιν εἰς ποσότητας ἰσομοριακὰς σχηματίζεται τὸ γνωστὸν ὁμογενὲς περίπλοκον:



ὅπερ λαμβάνεται ἐν κρυσταλλικῇ καταστάσει καὶ διαλύεται εἰς τὴν ἐλαχίστην δυνατὴν ποσότητα ἀπεσταγμένου ὕδατος, οὔτινος ἄλλως τε ἀρκεῖ μικρὰ περισσεΐα, ὅπως προκαλέσῃ τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ περιπλόκου καὶ τὸν ἐπαναχωρισμὸν ἀμόρφου θειοκυανιοῦχου ἀργύρου.

Αἱ κυρίως ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ ἀργύρου συμπεριφέρονται κατὰ τρόπον ἐντελῶς ἀνάλογον. Λάβωμεν ὡς παράδειγμα τὸν ἰωδοῦχον ἀργυρον, ὅστις διαλύεται ἐν τῷ πυκνῷ ὕδατικῷ θειοκυανιοῦχῳ καλίῳ παρέχων ἐν περίπλοκον ἅλας ὡς ἐξῆς:



Ὑπὸ δὲ τὰς συνθήκας ταύτας ἑτερογενὲς συνδυασμὸς μεταξὺ ἀργυρικῶν καὶ διαλυτῶν θειοκυανιοῦχων ἐνώσεων φαίνεται ἐκ πρώτης ὄψεως ἀδύνατος καὶ ἡ ἀντίδρασις μεθ' οἰουδήποτε τῶν ἀλογονοῦχων τοῦ ἀργύρου φέρει πάντοτε πρὸς ἐν ἀργυροθειοκυανιοῦχον μέταλλον.

Ἀντιδράσεις ἀναλόγους πρὸς τὴν εἰρημένην ἔχω ἤδη ἐρευνήσει ἐπὶ σχετικῶν ἐνώσεων τοῦ μολύβδου¹ καὶ ἔχω ἀποδείξει ὅτι τὰ θειοκυανιοῦχα σχηματίζουσι διὰ παραταγῆς μετὰ τοῦ ἰωδοῦχου μολύβδου κρυσταλλικὰς περιπλόκους μορφάς. Ἄλλ' ἡ περίπτωσις αὕτη δὲν εἶναι ἐξαιρετικὴ ὡς θέλω διαπιστώσει διὰ τῶν κατωτέρω καὶ ὁ ἰωδοῦχος ἀργυρος δύναται νὰ παράσχη μικτὰς θειοκυανιοῦχους συμβολάς, ἀρκεῖ αἱ ἀντιδράσεις νὰ τελεσθῶσιν ἐν καταλλήλῳ ὀργανικῷ μέσῳ. Κατὰ πρῶτον δὲ λόγον πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι αἱ μοριακαὶ ἐνώσεις μεταξὺ τοῦ εἰρημένου ἀργυρικοῦ ἅλατος

¹ A. C. VOURNAZOS, *Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie*, 155, σ. 241.

καὶ τῶν ροδανικῶν ἀλκαλίων εἰσὶν ἀδύνατοι παρουσία σωματῶν ἐνεχόντων ὁμάδας ὑδροξυλίου ἔστω καὶ ἐν μὴ ἰοντογόνῳ καταστάσει. Τὰ σώματα ταῦτα ἐπιδρῶσι καὶ ἐπὶ τῶν ἤδη συντεθειμένων ἰωδοροδανικῶν μετάλλων καὶ προκαλοῦσιν, ὅπως αὐτὸ τὸ ὕδωρ, τὴν ἄμεσον αὐτῶν ἀποσύνθεσιν διὰ σαφοῦς ὑδρολυτικῆς ἀντιδράσεως.

Τὸ γεγονός τοῦτο ἐπεξηγεῖ τὸν λόγον, δι' ὃν ὁ ἰωδοῦχος ἄργυρος, ὅστις, ὅπως ἀποδεικνύω, ἐνοῦται εὐχερῶς μεθ' οἰουδήποτε ὀργανικοῦ μορίου βασικοῦ χαρακτηῆρος, οὐδεμίαν σχηματίζει ἔνωσιν, μετὰ πνευμάτων, ὑδροξυοξέων, φαινολίων κ.λπ. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ ἐμμέσου σχηματισμοῦ μικτῶν ὀργανοαργυρικῶν μορίων, ἣν ἐπενόησα διὰ τὰς μετὰ βάσεων συμβολάς, ἀστοχεῖ προκειμένου περὶ οἰασθήποτε ὑδροξυενώσεως.

Τὰ ὀργανικὰ ὑγρά, ἅτινα μοὶ παρέσχον τὰ ἱκανοποιητικώτερα ἀποτελέσματα, εἰσὶν αἱ ὀξόνη καὶ δὴ ἡ διμεθυλική, καὶ ἡ μεθυλαιθυλική. Ἡ πρώτη, ἣν καὶ συνηθέστερον χρησιμοποιοῦ, πρέπει νὰ λαμβάνηται ἄνδρος καὶ ἐλευθέρα ὀξικοῦ ὀξέος καὶ ἀλδεῦδης. Ἐπὶ τούτῳ δὲ ἡ ἀγοραία ὀξόνη καθαίρεται ὡς συνήθως συντιθεμένη μετὰ διθειώδους νατρίου πρὸς κρυσταλλικὴν ἔνωσιν, ἣτις μίγνυται μετὰ πυκνοῦ διαλύματος σόδας καὶ ἀποσταῆζεται. Ἡ ἀφύδρασις τελεῖται διὰ κλασματικῆς ἀποσταῆξεως παρουσίας χλωριούχου ἀσβεστίου προσφάτως ἐκτακέντος.

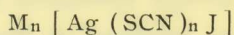
Ἡ χημικῶς καθαρὰ ὀξόνη οὐδεμίαν ἐξασκεῖ ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν χημικῶν οὐσιῶν, αἵτινες συμμετέχουσι εἰς τὰς προκειμένας συνθέσεις· ὡς δ' ἐβεβαίωσα ἤδη ἀποτελεῖ αὕτη ἐξάαιρετον διαλυτικὸν ὑγρὸν τῶν θειοκυανιούχων ἀλκαλίων οὕτως, ὥστε νὰ δύνανται κατὰ τὰ πειράματα νὰ χρησιμοποιηθῶσι πυκνὰ διαλύματα αὐτῶν. Αἱ παραγόμεναι περίπλοκοι ἐνώσεις εἰσὶν ἐξ ἄλλου πλέον ἢ ἔλαττον διαλυταὶ ἐν τῇ ὀξόνῃ, ἐνῶ αἱ ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ ἀργύρου δὲν διαλύονται ἐν αὐτῇ οὐδὲ κατ' ἴχνη.

Ἄξιοπαρατήρητον εἶναι ὅτι αἱ τελευταῖαι αὗται ἐνώσεις δὲν συμπεριφέρονται κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον πρὸς τὰ ροδανικὰ ἄλατα. Ὁ χλωριούχος, βρωμιούχος καὶ κυανιούχος ἄργυρος σχηματίζουν μετὰ τῶν ὀξονικῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων τούτων τὰς ἀντιστοίχους περιπλόκους θειοκυανιούχους ἐνώσεις, δηλαδὴ ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν πυκνῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων τῶν θειοκυανιούχων ἀλκαλίων. Ὁ ἰωδοῦχος ὅμως ἄργυρος ὡς καὶ τινὰ τῶν μετὰ ὀργανικῶν ὀξέων ἀλάτων τοῦ ἀργύρου σχηματίζουν μετὰ τῶν ροδανικῶν ἀλάτων ἐνώσεις μικτὰς διὰ παραταγῆς τῶν ἐτεροειδῶν μορίων. Πάντα δὲ τὰ σώματα ταῦτα κέκτηνται ἐν περίπλοκον ἀνίον, ὅπερ συγκροτεῖται ἐξ ἀνομοίων παραγόντων, δι' ὃ καὶ ἐκάλεσα τὰς ἐνώσεις τῆς τοιαυτῆς μορφῆς ἐτεροπλόκους.

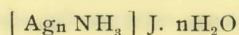
Τὸ γεγονός ὅτι ὁ ἰωδοῦχος ἄργυρος κατ' ἐξάίρεσιν δύναται νὰ ἐνωθῇ μετὰ θειοκυανιούχων μορίων πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν ἱκανότητα τῶν δευτερευουσῶν δυνάμεων τοῦ ἰωδίου. Ἀληθῶς δὲ ἡ ἰδιόμορφος δράσις τοῦ σώματος τούτου ἐμφανίζεται κατὰ τρόπον σαφῆ εἰς πλείστας περιπτώσεις τῆς περιπλόκου συνθέσεως.

Εἰς πάσας δὲ τὰς ὑδρολυτικὰς διασπάσεις τῶν ὡς εἴρηται ἑτεροπλόκων βλέπομεν τὸν ἰωδοῦχον ἄργυρον νὰ χωρίζεται ἀναλλοίωτος, ἐνῶ ἀπὸ τῶν ἄλλων ἀλογονούχων τοῦ ἀργύρου, ἅτινα διαλύονται ἐπίσης ἐν ὀξονικῷ διαλύματι τῶν θειοκυανιούχων ἀλκαλίων, ἀποβάλλεται κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν θειοκυανιούχος ἄργυρος.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν ἑτεροπλόκων αὐτῶν ἐνώσεων τοῦ ἀργύρου δὲν ἀκολουθεῖ γενικὸν κανόνα. Σειρὰ δοκιμαστικῶν ἐρευνῶν ἔφερον εἰς ἐξακριβῶσιν τοῦ συντελεστοῦ τῆς ὁμοταγῆς, ὅστις δὲν εἶναι πάντοτε ὁ αὐτός. Δυνάμεθα λ. χ. νὰ παραστήσωμεν γενικῶς τὴν ἐξ ἰωδοῦχου ἀργύρου καὶ θειοκυανιούχου τινὸς μετάλλου (M) διάταξιν ὡς ἐξῆς:

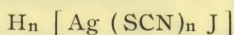


ἔνθα ὁ μέγιστος συντελεστής ὁμοταγῆς θὰ εἶναι $n+1$. Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἐν τῇ καθ' ἡμᾶς περιπτώσει εἶναι τὸ $n=6$ ἢ $n>6$. Προκειμένου δὲ περὶ ἐνώσεων ἀμμωνιακῶν, αἵτινες κατὰ τὰς ἐμὰς παρατηρήσεις δύνανται νὰ γεννηθῶσι κατὰ τρόπον ἕμμεσον ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἑτεροπλόκων, εὕρισκόμεθα πρὸ ὑδροενώσεων παρενταγῆς λ. χ.



ἔνθα ὁ συντελεστής n εἶναι ἴσος πρὸς δύο ἢ καὶ > 2 .

Αἱ δὲ ὡς ἀνωτέρω διατεταγμένοι μικταὶ θειοκυανιούχοι ἐνώσεις πρέπει νὰ νοῶνται καταγόμεναι ἀπὸ ἀντιστοιχῶν ἑτεροειδῶν πολυοξέων· οὕτω τὸ ἐξ οὗ τὸ ἄλλας τοῦ εἰρημένου μετάλλου (M) περίπλοκον ὀξὺ ἔσται:



Ἀπέδειξα διὰ τοῦ πειράματος ὅτι ὁ ἰωδοῦχος ἄργυρος διαλύεται ἐν ὀξονικῷ διαλύματι ὑδροθειοκυανικοῦ ὀξέος καὶ ἐνοῦται μετ' αὐτοῦ παρατακτῶς σχηματίζων ἑτεροειδῆ πολυοξὺ. Τὸ διάλυμα τοῦ ὑδροθειοκυανικοῦ ὀξέος ἐλήφθη διὰ διαλύσεως θειοκυανιούχου καλίου ξηροῦ ἐντὸς ἀνύδρου ὀξόνης κατ' ἀναλογίαν 20% καὶ εἶτα προσθήκης ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰδ. βάρους 1,19 κατ' ἀκριβῆ ἰσομοριακὴν ἀναλογίαν. Σχηματίζεται πάραυτα ἀδιάλυτον ἐν ὀξόνῃ χλωριοῦχον κάλιον ἐν κρυσταλλικῇ μορφῇ, ἀπὸ τοῦ ὁποίου χωρίζομεν τὸ ὀξὺ διὰ διηθήσεως. Τὸ ἐν διαλύματι ἀργυριωδοροδανικὸν ὀξὺ παρουσιάζει ἅπαντας τοὺς χαρακτῆρας τῆς περιπλόκου καταστάσεως καὶ δι' ἠλεκτρολύσεως δίδωσι τὸ ἀνιὸν $[Ag (SCN)_n J]$, ὅπερ ἅμα τῇ ἀποβολῇ του διασπᾶται πρὸς ἰωδοῦχον ἄργυρον καὶ τὴν ὁμάδα $(SCN)_n$, ἥτις δίδωσι παρευθὺς τὸ κίτρινον ψευδοθειοκυάνιον $(CN)_3 HS_3$. Τὸ ὀξονικὸν διάλυμα τοιούτων ἀργυριωδοροδανικῶν ὀξέων ὑπεβλήθη εἰς ἐξάτμισιν ἐν τῷ ὑπὲρ θεϊκῶν ὀξὺ κενῷ πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς μονώσεως αὐτοῦ ἐν ἐλευθέρᾳ καταστάσει, ἀλλ' ὡς ὑπόλειμμα τῆς ἐξατμίσεως ταύτης ἐλήφθη μῆγμα ἐξ AgJ καὶ τοῦ ἐκ τῶν προϊόντων ἀποσυνθέσεως τοῦ $HSCN$, ὑπερθειοκυανικοῦ ὀξέος $H_2C_2N_3S_3$. Τοιαῦτα ὅθεν ἀργυριωδοροδανικὰ πολυοξέα δὲν δύνανται νὰ

ληφθῶσιν ἐν στερεᾷ μορφῇ καίπερ καὶ τὰ πυκνότατα αὐτῶν ὀξονικὰ διαλύματα διατηροῦνται ἐπὶ μακρὸν ἀναλλοίωτα. Δι' ἀραιώσεως δὲ τοιούτων διαλυμάτων ἢ καὶ ἀραιώσεων δι' ὕδατος ἐπέρχεται ἀπόσχεσις τοῦ πολυζέου ὑπὸ ἀποβολὴν ἰωδοῦχου ἀργύρου.

Παρασκευὴ τῶν περιπλόκων. — Ὁ ἐν γένει σχηματισμὸς τῶν περιπλόκων τοῦ ἰωδοῦχου ἀργύρου μετὰ τῶν θειοκυανιούχων ἀλκαλίων δὲν παρουσιάζει δυσκολίας. Ὁ χρησιμοποιούμενος ἰωδοῦχος ἄργυρος λαμβάνεται πάντοτε προσφάτως διὰ καθιζήσεως, ἐκπύσεως δι' ἀραιᾶς ἀμμωνίας (5 %) καὶ εἶτα ὕδατος καὶ τέλος ἐπιμελοῦς ξηράνεως. Τὸ οὕτω προκύπτον προϊόν λειοτριβεῖται ἐπιμελῶς καὶ κατατίθεται ἐν ξηραντῆρι.

Τὰ θειοκυανιοῦχα ἀλκάλια χρησιμοποιοῦνται ὡσάυτως ἐντελῶς ξηρά. Ἐπειδὴ δὲ εἰσι κατὰ φύσιν φίλυδρα, διατηροῦνται ἐπὶ μακρότερόν πως χρόνον ὑπὸ ξήρανσιν, εἶτα λειοτριβοῦνται ἕως ἀλεύρου καὶ ἀφίενται ἐκ νέου ἐν τῷ ξηραντῆρι μακρὸν τοῦ ἀμέσου φωτός.

Αἱ πρὸς τὴν σκευασίαν τῶν ἐνώσεων συμμετέχουσαι ποσότητες τῶν ἀλάτων ζυγίζονται ὡς οἶόν τε ταχέως καὶ εἰσάγονται πάραυτα ἐν ὑαλίνῃ σφαιρᾷ μετὰ πενταπλασίας τὸ πολὺ ποσότητος προσφάτως ἀφυδρανθείσης ὀξόνης. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἀκολούθως ἐπὶ ἀτμούτρου ὑπὸ κατακόρυφον ψυκτῆρα, παρατείνεται δὲ ἡ βράσις ἕως ὅτου ληφθῆ τελείως διαυγὲς διάλυμα τοῦ σχηματισθέντος προϊόντος. Τὸ ὑγρὸν διηθεῖται, ἅμα ψυγόν, δι' ἀναλυτικοῦ ἠθμοῦ καὶ τὸ διήθημα ἀφίεται πρὸς ἐξάτμισιν ἐν ξηρῷ χώρῳ ὑπὸ θερμοκρασίαν 20 περίπου βαθμῶν ἢ ἀκόμη κατατίθεται ἐν ξηραντῆρι ὑπεράνω πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξέος.

Τὸ τοιοῦτοτρόπως προσελθὸν κρυσταλλικὸν ὑπόλειμμα ἀνακρυσταλλοῦται ἅπαξ ἀκόμη ἐξ ὀξόνης καὶ ἡ λαμβανομένη κρυσταλλικὴ ἔνωσις μεταφέρεται εἰς ἕτερον μετὰ προσφάτου θειϊκοῦ ὀξέος ξηραντῆρα, ἐνθα παραμένει μέχρι τῆς στιγμῆς τῆς ἀναλύσεως. Ἐπειδὴ αἱ ἀργυριωδοροδανικαὶ ἐνώσεις τῶν ἀλκαλίων εἰσὶν ὀλικῶς ὑδρολυταὶ διὰ περισσείας ὕδατος ὁ χωρισμὸς τοῦ ἀδιαλύτου ἰωδοῦχου ἀργύρου ἀπὸ τῶν θειοκυανιούχων κατορθοῦται οὕτω μετ' εὐχερείας τε καὶ ἀκριβείας.

Ὁ προσδιορισμὸς τῶν θειοκυανιούχων τελεῖται τότε ὀγκομετρικῶς κατὰ Volhard τῆ βοηθεία 1 - 10 κανονικοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου. Δύναται ἐπίσης νὰ γίνη καὶ ἀπ' εὐθείας ἐπὶ τῆς ξηρᾶς οὐσίας ἀζωτομετρικῶς κατὰ Dumas. Ὁ χωρισθεὶς καὶ καλῶς ἀποπλυθεὶς ἰωδοῦχος ἄργυρος ὑποβάλλεται περαιτέρω εἰς τῆξιν καὶ εἶτα τροπὴν πρὸς μεταλλικὸν ἄργυρον διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, κατὰ τὴν μέθοδον Lagutt, ἢ ἠωρημένος ἐν μικρᾷ ποσότητι ὕδατος τρέπεται ἐπιδράσει χλωρίου εἰς χλωριοῦχον ἄργυρον, ὅστις διαπονεῖται ἀκολούθως κατὰ τὴν συνήθη ἀναλυτικὴν μέθοδον.

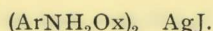
Ἰδιότητες τῶν ἐτεροπλόκων. — Ἐκ τῶν ὀξονικῶν αὐτῶν διαλυμάτων λαμβάνονται δι' ὀλικῆς ἐξάτμισεως ἀργυριωδοροδανικὰ ἄλατα ἐν μορφῇ ἄχρων διαφανῶν

κρυσταλλίων. Ἡ κρυστάλλωσις αὐτῶν ἄρχεται ταχύτερον, ὅταν εἰς τὸ ἀρχικὸν διάλυμα προστεθῆ ἡρέμα καὶ ὑπὸ ἀνατάραξιν ποσότης τις καθαροῦ βενζολίου ἕως ἐμφανίσεως ἀσθενοῦς θολώματος, ὅπερ ἐξαφανίζεται διὰ στάγδην προσθήκης ἀνύδρου ὀξόνης. Τὸ διαυγὲς μῆγμα ἀφίεται πρὸς αὐτόματον μερικὴν ἐξάτμισιν, δι' ἧς ἀποβάλλονται ἤδη μείζονες πρισματικοὶ κρυσταλλοὶ, οἵτινες χωρίζονται δι' ἀποχύσεως τοῦ ἀλμολοίπου, ἐκστραγγίζονται ἐπὶ πορώδους πλακῶς ἐκ πυριτίας ὑάλου καὶ ξηραίνονται ὑπὲρ θειϊκὸν ὀξύ.

Ἄλλὰ καὶ διὰ προσθήκης περισσείας ἀνύδρου βενζολίου ἢ καὶ ἀνωτέρων ὁμολόγων αὐτοῦ ἐντὸς πυκνῶν ὀξονικῶν διαλυμάτων τῶν ἑτεροπλόκων, λαμβάνεται κρυσταλλικὸν αὐτῶν κατακρήμνισμα ἐν καθαρωτάτῃ καταστάσει. Ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτῶν δύναται κατὰ τὸν τρόπον τοῦτον νὰ ἐπιτευχθῆ καθολικῶς. Ἐπὶ τῶν ὀξονικῶν διαλυμάτων, οἵασδήποτε πυκνότητος, οὐχὶ μόνον τὸ ὕδωρ ἀλλὰ καὶ τὸ οἰνόπνευμα, μεθυλικὸν προπυλικὸν καὶ ἀλλυλικὸν πνεῦμα, ἢ γλυκερίνη, τὸ φορμικόν, ὀξικόν, προπιονικόν καὶ ἀνώτερα ὀξέα, τὸ κοινὸν φαινόλιον καὶ ἄλλα τινὰ πολυατομικώτερα, προκαλοῦσι τὴν ἀπόσχεσιν τῶν ἑτεροπλόκων ἐνώσεων, καθ' ἣν ἀναφαίνεται πάντοτε ὁ ἰωδοῦχος ἄργυρος ἐν μορφῇ ὠχροκιτρίνου ὑποστήματος. Ὅτι τὴν ἀποσύνθεσιν ταύτην ἐνεργοῦσι κυρίως αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις αἱ περιέχουσαι μίαν ἢ πλείονας ὁμάδας ὑδροξυλίων καταδεικνύει ἀκόμη τὸ φαινόμενον ὅτι τὰ ὀξονικὰ διαλύματα τῶν ἀργυριωδοροδανικῶν ἐνώσεων παραμένουσιν ἀναλλοίωτα δι' ἐπιδράσεως ἀλδεῦδῶν λ. χ. τῆς ὀξικῆς ἀλδεῦδης, καὶ τῆς παραλδεῦδης, μεθ' ὧν μίγνυνται κατὰ πᾶσαν ἀναλογίαν πρὸς διαυγῆ ὑγρά, ἐξ ὧν δι' ἐξατμίσεως λαμβάνονται καθαραὶ αἱ ἑτερόπλοκοὶ ἐνώσεις. Ἐπίσης μετὰ τῶν λιπαρῶν ὑδρογονανθράκων, τῆς βενζίνης τῶν τερπενίων καὶ τῶν νιτρυλίων μίγνυνται πρὸς ὁμοειδῆ διαυγῆ ρευστά, ἐξ ὧν δι' ἐξατμίσεως ἀναλαμβάνονται πάλιν καθαρά τὰ ἑτερόπλοκα ἄλατα.

Διάφορος εἶναι ἡ ἐπὶ τῶν ἐνώσεων τούτων ἐπίδρασις τῶν ἀμινῶν καὶ ἐν γένει τῶν ὀργανικῶν βάσεων. Αἱ λιπαραὶ μονο-δι-καὶ τριαμίνας ἐπενεργοῦσι, προστιθέμεναι ἐντὸς τῶν ὀξικῶν διαλυμάτων, μοριακὴν ἀντικατάστασιν, ἐκτοπίζουσι τὰς ροδανικὰς ἐνώσεις καὶ συντίθενται μετὰ τοῦ ἰωδοῦχου ἀργύρου, ἐν τούτοις κατὰ διάφορον ὁμοταγῆν. Αἱ μοριακαὶ αὗται ἀμινοενώσεις οὔσαι ἐλάχιστα ἐν ὀξόνη διαλυταὶ καταπίπτουσιν ἐν μορφῇ κρυσταλλικοῦ ἄχρου ὑποστήματος. Τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἐπενόησα ἤδη ἀπὸ τοῦ 1921 καὶ ἐφήρμοσα εἰς διαφόρους περιπτώσεις ἐνώσεων ἀδιάλυτων ἐντὸς τῶν συνήθων διαλυτικῶν, καὶ ἐνώσεων εὐκόλως ὑδρολυομένων, ἔλαβα δὲ οὕτω μοριακὰς ἐνώσεις τοῦ βισμούθιου, ἀντιμονίου, ἀρσενικοῦ, μολύβδου καὶ ἀργύρου. Αἱ ἀρωματικαὶ ἀμίνας ἐξ ἄλλου προστιθέμεναι εἰς τὰ ὀξονικὰ διαλύματα τῶν ἀργυριωδοροδανικῶν, οὐδὲν παρέχουσιν ὑπόστημα ἐνώσεως ἐκ παραταγῆς καὶ δὲν δείκνυνται πάντοτε ἱκαναὶ νὰ ἐκτοπίσωσι τὰ ροδανικὰ μόρια. Τὰ μετ' ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ὀξέων ἢ

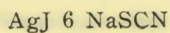
καὶ μετὰ φενολίων ἀμινικά ἄλατα τὰ ἐν ὀξόνῃ διαλυτὰ παρέχουσιν ἐν τούτοις ἑτεροπλοκα ἐκ μοριακῆς ἀντικαταστάσεως ἀνταποκρινόμενα εἰς τὸν γενικὸν τύπον :



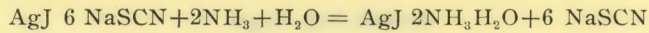
Τὰ σώματα ταῦτα κατὰ τὸ πλεῖστον δυσδιάλυτα ἐν τῇ ὀξόνῃ ἀποβάλλονται πάραυτα ἐν μορφῇ κρυσταλλικῶν βελονίδων.

Ἀμμωνιακαὶ ἐνώσεις. — Ἐνδιαφέρουσα ἐστὶν ἡ ἐπίδρασις τῆς ἀμμωνίας ἐπὶ τῶν διαλυμάτων τῶν ἀργυριωδοροδανικῶν ἀλάτων. Ἀγόμενος ἐκ τῶν ἀντιδράσεων τῶν ἀλκυλαμινῶν ἐπὶ τῶν σωμάτων τούτων ἐζήτησα νὰ ἐρευνήσω καὶ τὴν δρᾶσιν τῆς ἀμμωνίας, ἣτις διαβιβαζομένη ἐν ἀερίᾳ καὶ ἐπιμελῶς ξηρᾷ καταστάσει ἐντὸς ὀξονικῶν διαλυμάτων τῶν εἰρημένων ἀλάτων οὐδεμίαν ἀσκεῖ ἐπ' αὐτῶν ἀντίδρασιν. Ἀλλὰ καὶ ἐπὶ παρουσίᾳ ἐλαχίστης ὑγρασίας πυκνὰ διαλύματα ἀργυριωδοροδανικῶν ἀλάτων παραμένουσιν ἀναλλοίωτα ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἀερίας ἀμμωνίας ὡς ἐκ τῆς περιπλόκου μορφῆς, ὅψ' ἦν εὐρίσκονται τὰ ἀργυρίοντα. Ἡ προσθήκη καυστικῆς ἀμμωνίας 10 % ἐν μείζονι ἀναλογίᾳ ἐπιφέρει ἐν τέλει ἀποσύνθεσιν τοῦ ἐν διαλύσει ἑτεροπλόκου, καθ' ἣν ἐμφανίζεται μερικῶς καὶ τὸ καστανόχρουν ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου, ὅπερ καὶ πάλιν ἀναδιαλύεται, ἐνῶ καταπίπτει καὶ ἀδιάλυτος ἐναμμώνιος ἰωδοῦχος ἄργυρος. Ἡ ἀντίστροφος πρᾶξις, ἣτοι ἡ εἰσαγωγή τοῦ ὀξονικοῦ διαλύματος τῶν ἑτεροπλόκων ἐντὸς μεγάλῃς ποσότητος ὕδατικῆς καυστικῆς ἀμμωνίας 10 %, φέρει πρὸς ἔμμεσον σχηματισμὸν ἀμμωνιακῆς ἐνώσεως δι' ἀντικαταστάσεως τῶν ροδανικῶν μορίων διὰ μορίων ἀμμωνίας. Ἡ περίπτωσις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν τῶν ἀλκυλαμινῶν, ἐὰν ὅμως ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ ἐπὶ τῶν πλείστων τῶν μετάλλων εἰδικὴ διὰ τῆς παραγωγῆς ἰωδοξείδιων ἐπίδρασις τῆς ὕδατικῆς ἀμμωνίας, ὅ ὡς ἄνω σχηματισμὸς μεταλλαμμωνιακῶν ἐνώσεων ἀποτελεῖ ἀντίδρασιν πρωτότυπον τῶν περιπλόκων τούτων ἐνώσεων. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως πρέπει νὰ νοηθῇ ὡς ἀκολούθως : Ἐν ὀξονικὸν διάλυμα ἀργυροροδανικοῦ, ἢ ἀργυριωδοροδανικοῦ ἢ ἐτέρου ἀναλόγου ἀργυρικοῦ περιπλόκου, ἐγγεόμενον ἐντὸς ἀποστάκτου ὕδατος διασπᾶται πάραυτα ὑπὸ ἐμφάνισιν ὑποστήματος συγκειμένου ἐκ τοῦ ἐν ὕδατι ἀδιαλύτου ἄλατος λ. χ. θειοκυανίουχου, ἰωδοῦχου, βρωμιούχου ἀργύρου κ.λ.π. Ἐὰν τὸ ὀξονικὸν διάλυμα ἀντὶ νὰ εἰσαχθῇ ἐν ὕδατι ἐγχυθῇ ἐντὸς ἀμμωνίας πυκνότητος 8 - 10 %, τὸ ἀπελευθερούμενον μῆριον ἀργυρικοῦ ἄλατος, οὔτως εἰπεῖν ἐν τῷ γενᾶσθαι, παρουσιάζει τὰς ἐκ προσαρκῆς δυνάμεις αὐτοῦ ἀκμαίας, ὥστε νὰ προσλάβῃ μῆρια ἀμμωνίας καὶ σχηματίσῃ οὔτω δυσδιάλυτους ἀμμωνιακὰς ἐνώσεις καὶ δὴ ἀνύδρους.

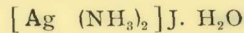
Θεωρήσωμεν ἐπὶ παραδείγματος τὸ ἀργυριωδοροδανικὸν νάτριον, ὅπερ παρασκευάζεται κατὰ τὸν κατωτέρω περιγραφόμενον τρόπον. Τὸ περίπλοκον ἔχει δομὴν ἐκ παραταγῆς :



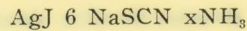
κατὰ δὲ τὴν στιγμὴν τῆς ἐν τῇ ἀμμωνίᾳ εἰσαγωγῆς αὐτοῦ δίδωσι διὰ μοριακῆς ἀντικαταστάσεως τοῦ ροδανικοῦ νατρίου :



ἦτοι τὴν ἀκόλουθον ἐκ παρενταγῆς ἔνυδρον ἔνωσιν :

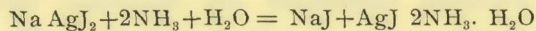


Ἐὰν τὸ διάλυμα τοῦ ὡς ἄνω ἑτεροπλόκου εἰσαχθῆ οὐχὶ ἐν ὑδατικῷ διαλύματι ἀμμωνίας ἀλλ' ἐν ὀξονικῷ, ἦτοι ἐν ἀνύδρῳ ὀξόνῃ, ἣτις ἔχει προηγουμένως κορεσθῆ ἐν θερμοκρασίᾳ 0° διὰ τελείως ξηρᾶς ἀμμωνίας, οὐδεμίᾳ συμβαίνει ἀντίδρασις μοριακῆς ἐναλλαγῆς, ἀλλ' ἡ ἀμμωνία συμπαρατάσσεται σχηματίζουσα προϊόντα ἐν ὀξόνῃ διαλυτά, ὥστε τελικῶς τὸ ὅλον ὑγρὸν νὰ παρίσταται διαυγές. Τὰ προϊόντα ταῦτά εἰσιν ἀσταθῆ ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ καὶ ἡ δι' αὐτομάτου ἐξατμίσεως μόνωσις αὐτῶν ἐν στερεῇ καταστάσει εἶναι δυσχερῆς. Ἐν πάσῃ περιπτώσει πρόκειται περὶ μικτῶν ἀμμωνιακῶν περιπλόκων :



ἐξ ὧν διὰ προσθήκης ὀλίγου ὕδατος παράγεται καὶ πάλιν ἡ ἀμμωνιακῆ ἔνωσις $\text{AgJ } 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Εἶναι ὅθεν ὁ διὰ μόνης τῆς παρουσίας ὕδατος σχηματισμὸς τῶν ἐνώσεων τούτων ἀποδεδειγμένος.

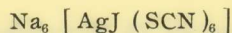
Ἡ αὐτὴ ἀμμωνιακῆ ἔνωσις παράγεται ἐξ ἀργυριωδούχου τινός ἀλκαλίου προστιθεμένου ἐν πυκνῇ ἀμμωνίᾳ. Οὕτω λ. χ. τὸ ὀξονικὸν διάλυμα ἀργυριωδούχου νατρίου Na AgJ_2 , ὅπερ παρασκευάζω δι' εἰσαγωγῆς ἰσαριθμῶν μορίων ἰωδούχου ἀργύρου καὶ ἰωδούχου νατρίου ἐν ἀνύδρῳ ὀξόνῃ καὶ θερμάνσεως τοῦ μίγματος ἕως διαυγοῦς διαλύματος, εἰσαγόμενον ἐν ἀμμωνίᾳ δίδωσι πάραυτα :



Τὰ λοιπὰ καυστικὰ ἀλκάλια ὡς καὶ τὰ ὑδροξείδια τῶν γεωδῶν ἀλκαλίων ἐνεργοῦσιν ἀποσυνθετικῶς ἐπὶ τῶν ἀργυριωδοροδανικῶν ἐνώσεων· οὕτω λ. χ. διὰ προσθήκης ὀξονικοῦ αὐτῶν διαλύματος ἐντὸς ρύματος κάλειως ἢ νάτρου 15° B^e ἐπέρχεται διάσπασις τοῦ περιπλόκου, καθ' ἣν ἀποβάλλεται ἀναλλοίωτος ἰωδοῦχος ἄργυρος.

Ἐν σχέσει πρὸς τὰς καθ' ἕκαστον λεπτομερείας τῶν μελετηθέντων μελῶν τῆς ὁμάδος τῶν ἀργυριωδοροδανικῶν ἀναφέρονται ἐν τοῖς ἐπομένοις τὰ ἀκόλουθα παραδείγματα :

ΑΡΓΥΡΙΩΔΟΡΟΔΑΝΙΚΟΝ ΝΑΤΡΙΟΝ



Πρὸς παρασκευὴν τῆς ἐνώσεως ταύτης λαμβάνονται 2.35 γραμ. ξηρᾶς κόνεως ἰωδούχου ἀργύρου καὶ εἰσάγονται ἐν ὑαλίνῃ σφαιρικῇ φιάλῃ μετὰ 30 κ. ἐκ. ἀνύδρου ὀξόνης. Εἰς τὸ μίγμα προστίθενται ἀκολούθως 4.86 γραμ. προξηρανθέντος θειοκυανιοῦχου νατρίου καὶ τὸ

σύνολον θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμούτρου ἕως λήψεως διαφανοῦς διαλύματος ἄχρου, ὅπερ ἠθεῖται καὶ ἐξατμίζεται κατὰ τὰ ἥδη προεκτεθέντα.

Τὸ ἀργυριωδοροδανικὸν νάτριον σχηματίζει ἄχρους ἐπιμήκεις πρισματικὰς βελόνας, αἵτινες διὰ τῆς ὑγρασίας ἀποσυντίθενται ὑπὸ ἐλευθέρωσιν τῶν συστατικῶν αὐτῶν μορίων. Τὸ ἅλας τοῦτο ὅπως καὶ τὰ ἐπόμενα δὲν προσβάλλονται ὑπὸ τοῦ φωτὸς ἔστω καὶ μετὰ μακρὰν ἐν αὐτῷ παραμονήν. Αἱ δὲ ἀναγωγικαὶ οὐσίαι ὡς λ. χ. ἡ ὑδροκινόνη καὶ τὸ πυρογαλόλιον, προστιθέμεναι εἰς τὰ ὀξονικὰ διαλύματα τῶν περιπλόκων οὐδεμίαν ἐπιφέρουσιν ἀλλοίωσιν τούτων. Ἡ ἀνάλυσις δίδωσι τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα :

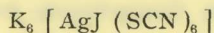
0,6870 γραμ. οὐσίας : 0,1021 γραμ. Ag.
 0,3842 γραμ. οὐσίας : 0,1247 γραμ. AgJ.
 0,5138 γραμ. οὐσίας : 0,3009 γραμ. Na₂SO₄.
 0,2839 γραμ. οὐσίας ἀπότησαν 23,55 κ. ἐκ. $\frac{\kappa}{10}$ AgNO₃ =
 48,17% SCN.

Διά : Na₆Ag J (SCN)₆

Ὑπολογισθέν : Ag 14,95. AgJ. 32,55. Na 19,12. SCN 48,31.

Εὔρεθέν : Ag 14,86. AgJ. 32,46. Na 18,98. SCN 48,17.

ΑΡΓΥΡΙΩΔΟΡΟΔΑΝΙΚΟΝ ΚΑΛΙΟΝ



Λαμβάνεται ἐκ μίγματος 5,83 γραμ. ξηροῦ καὶ λειοτριβοῦς θειοκυανίουχου καλίου, 2,35 γραμ. ἰωδοῦχου ἀργύρου καὶ 25 κ. ἐκ. ἀνύδρου ὀξόνης, καθ' ὃν τρόπον καὶ τὸ προηγούμενον.

Ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ ὀξονικοῦ διαλύματος προσμιγέντος μετ' ἀναλογίας 4% βενζολίου λαμβάνονται δι' ἐξατμίσεως βραχεῖαι κίτριναί βελόναί, αἵτινες ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐπιφαίνονται ὡς ὀξύληκτα πρίσματα τοῦ τετραγωνικοῦ συστήματος.

Ἐν κεκορεσμένῳ ὑδροϊωδίου διαλύματι τὰ ἀργυριωδοροδανικὰ ἀλκάλια διαλύονται πρὸς διαγῆς ὑγρόν. Δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (23° Βέ) ἐπὶ τῶν ὀξονικῶν αὐτῶν διαλυμάτων καταπίπτουσιν ἀδιάλυτα τὰ σχηματιζόμενα χλωριοῦχα ἀλκάλια καὶ λαμβάνεται τότε διάλυμα τοῦ περιπλόκου ὀξέος H₆ [Ag J (SCN)₆] ἠλεκτρολύτου μὲν, διὰ συμπυκνώσεως ὅμως ἀποσυντιθεμένου κατὰ τὰ ἥδη λεχθέντα :

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ ἀργυριωδοροδανικοῦ καλίου παρέσχε τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα :

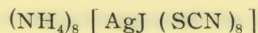
0,4012 γραμ. οὐσίας : 0,1147 γραμ. AgJ.
 0,3257 γραμ. οὐσίας : 0,2070 γραμ. K₂SO₄
 0,2006 γραμ. οὐσίας ἀπότησαν 14,7 κ. ἐκ. $\frac{\kappa}{10}$ AgNO₃.

Διά : K₆AgJ (SCN)₆

Ὑπολογισθέν : AgJ 28,70. K 28,68. SCN 42,60.

Εὔρεθέν : AgJ 28,59. K 28,53. SCN 42,55.

ΑΡΓΥΡΙΩΔΟΡΟΔΑΝΙΚΟΝ ΑΜΜΩΝΙΟΝ



Διαλύονται 2,35 γραμ. ἰωδοῦχου ἀργύρου ἐν θερμῷ ἐντὸς διαλύματος 6,08 γραμ. ξηροῦ θειοκυανίουχου ἀμμωνίου ἐν 30 κυβ. ἐκ. ἀνύδρου ὀξόνης. Τὸ ὑγρὸν διηθεῖται ἀκολούθως καὶ

εις τὸ προκύψαν διαυγὲς διήθημα προστίθεται στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάμειξιν ἐν κυβ. ἐκ. ἀνύδρου βενζολίου. Τὸ ληφθὲν διαυγὲς μίγμα φέρεται ἐντὸς κρυσταλλωτῆρος ὑπὲρ πυκνὸν θειϊκὸν ὀξύ προσφάτως εἰσαχθὲν ἐν ξηραντῆρι, ἐν ᾧ καθίσταται κενόν. Μετὰ 24-36 ὥρας, ἀναλόγως πρὸς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος, ἀποβάλλονται στιλπνὰ ἄχρσα πρίσματα, ἅτινα χωρίζονται δι' ἀποχύσεως τοῦ τυχόν ἐν περισσείᾳ παρισταμένου βενζολίου καὶ κατατίθενται πάλιν ἐν τῷ ξηραντῆρι ἕως τελείως ξηροῦ καὶ ἀναλλοιώτου τὸ βάρος προϊόντος, ὅπερ ὑποβάλλεται ἀμέσως εἰς ἀνάλυσιν. Ἐξ αὐτῆς προέκυψαν λ. χ. οἱ ἑξῆς ἀριθμοί :

Οὐσία: 4314 γραμ. παρέσχον 0,1198 γραμ. AgJ.

0,4314 γραμ. οὐσίας ἀπῆτησαν 9 κ. ἐκ' 1/1 κ. H₂SO₄.

εἰς ἃ ἀντιστοιχοῦσι 0,12609 γραμ. N.

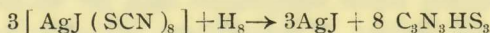
0,2157 γραμ. οὐσίας ἀπῆτησαν 20,4 κ. ἐκ. $\frac{\kappa}{10}$ AgNO₃.

Διά: (NH₄)₈ AgJ (SCN)₈

Ὑπολογισθὲν: AgJ 27,82. N 26,56. SCN 55,06.

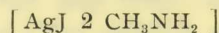
Εὔρεθὲν : AgJ 27,77. N 26,20. SCN 54,92.

Τὸ ἀργυριωδοροδανικὸν ἄμμωνιον εἶναι ἔναντι τοῦ ὕδατος ἐξ ἴσου εὐπαθὲς, ὅπως καὶ αἱ προηγούμενα ἐνώσεις. Τὸ ξηρὸν ὑδροθειον διαβιβαζόμενον ἐν ὀξονικῷ διαλύματι τούτου ἢ καὶ τινος τῶν ἐτέρων δύο ἑτεροπλόκων ἀποσυνθῆται ταῦτα ὑπὸ σχηματισμὸν θειοῦχου ἀργύρου. Χαρακτηριστικὸς εἶναι ὁ τρόπος τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διασπάσεως. Μεταχειρίζομαι ὀξονικὸν διάλυμα λ. χ. τοῦ μετ' ἄμμωνίου ἄλατος πυκνότητος 8% καὶ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα 6 ampères· ἢ ἄνοδος χωρίζεται τῆς καθόδου διὰ πορώδους φράγματος, ἀμφοτέραι δ' ἀποτελοῦνται ἐκ στιλπνοῦ ἐλάσματος πλατίνης. Ἄμα τῷ διαβιβασμῷ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἄρχεται ἐν μὲν τῇ καθόδῳ ἀποβαλλομένη ἄμμωνία ὑφ' ὁμόχρονον ἔκλυσιν ὑδρογόνου (NH₃+H) εἰς δὲ τὴν ἄνοδον χωρίζεται τὸ περιπλοκὸν ἀνιὸν [AgJ (SCN)₈]. Τὸ περὶ τὴν ἄνοδον ὑγρὸν χρώννυται ἀρχικῶς διαφανῶς κίτρινον, εἶτα δ' ἀποχωρίζεται ἄμορφος ζωηρῶς κίτρινη κόνις ἐκ δευτερογενοῦς διασπάσεως τοῦ ἀνιόντος, ἣτις ἀποτελεῖται ἐκ ψευδοθειοκυανίου :

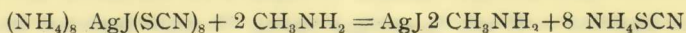


Τὸ ἔλασμα τῆς ἀνόδου καλύπτεται βαθμιθῶν δι' ὠχροκίτρινου ἀποθέματος ἐκ καθαροῦ ἰωδούχου ἀργύρου. Μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν ἐκπλύνεται τὸ ἔλασμα δι' ὕδατος καὶ ἐμβαπτίζεται ἀκολούθως ἐν διαλύματι κυανιοῦχου καλίου, ἐν ᾧ τὸ κίτρινον ἀπόθεμα διαλύεται τελείως.

ΑΡΓΥΡΙΩΔΟΥΧΟΣ ΜΕΘΥΛΑΜΙΝΗ



Ἐντὸς ὀξονικοῦ διαλύματος 10 γραμμαρίων ἀργυριωδοροδανικοῦ ἄμμωνίου προστίθενται στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνατάραξιν τρία κυβ. ἑκατοστά ὕδατικοῦ προσφάτου διαλύματος μεθυλαμίνης 30%. Τοῦ μίγματος ἢ θερμοκρασία ἀνυψοῦται, παραμένει δὲ τοῦτο ἀρχικῶς διαυγὲς καὶ ἀφίεται ἡρεμον, ὅποτε μετὰ τινα χρόνον ἀποβάλλονται ἀθρόοι ἄχροοι κρύσταλλοι, οἵτινες ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐπιφαίνονται ἐν μορφῇ μεμονωμένων βελονίδων. Τὸ κρυσταλλικὸν ὑπόστημα χωρίζεται τοῦ ὑπερκειμένου ὑγροῦ καὶ ἀνακρυσταλλοῦται ἐπανειλημμένως ἐκ θερμῆς ὀξόνης. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ σχηματισμοῦ ὀφείλεται εἰς ἀντικατάστασιν μορίων :



Ἡ ἀργυριωδοῦχος μεθυλαμίνη ἢ οὕτω παραγομένη διασπᾶται δι' ὕδατος εἰς τὰ συστατικὰ αὐτῆς μόρια. Ἐν ἀραιῷ διαλύματι εὐρισκομένη δὲν εἶναι δεκτικὴ ἰονισμοῦ.

Ἡ ἀνάλυσις παρέσχε τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα :

0,2131 γραμ. οὐσίας : 0,1683 γραμ. AgJ.

0,4812 γραμ. οὐσίας ἀπότησαν 3,2 κ. ἐκ. 1/1 κ. $H_2SO_4=0,04483$ γρ. N.

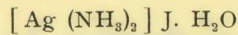
Διά : AgJ 2 CH_3NH_2 :

Ἐπολογισθέν : AgJ 79,08. N 9,43.

Εὐρεθέν : AgJ 78,97. N 9,31.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ἐλήφθησαν αἱ διὰ αἰθυλαμίνης καὶ προπυλαμίνης ἐνώσεις. Πρέπει δὲ νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι γενικὴ μετὰ τῶν διαφόρων ἀμιῶν τῆς λιπαρᾶς σειρᾶς, αἵτινες δίδουσιν εὐκόλως κρυσταλλικὰς ἐνώσεις μετὰ τοῦ ἰωδούχου ἀργύρου τοῦ ἐκ τῶν περιπλόκων τούτων ἀποχωριζομένου.

ΑΡΓΥΡΙΩΔΟΥΧΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑ



Ἄνυδροι ἀμμωνιακαὶ ἐνώσεις τοῦ ἰωδούχου ἀργύρου περιεγράφησαν αἱ μετὰ 1/2, 1, 1 1/2, 2 καὶ τριῶν μορίων NH_3 κατὰ μόριον AgJ. Αἱ ἐνώσεις αὗται παρεσκευάσθησαν δι' ἀμέσου τῆς ἀμμωνίας ἐπιδράσεως ἐπὶ τοῦ ἰωδούχου ἀργύρου καὶ εἰσιν ἐν γένει ἀσταθεῖς.

Ὁ διαβιασμός ἀερίας καὶ τελείως ξηρᾶς ἀμμωνίας ἐντὸς διαλύματος 15 - 20 % ἀργυριωδοροδανικοῦ ἀμμωνίου ἐν ἀνύδρῳ ὀξόνῃ ἀφίησι τὸ διάλυμα τοῦτο διαυγὲς καὶ ἀναλλοίωτον.

Τὸ προσφάτως ληφθὲν ὀξονικὸν διάλυμα τοῦ περιπλόκου χωρίζω εἰς δύο ἄνισα μέρη. Εἰς τὸ μείζον, τὸ ἐκ 2/3 τοῦ ὅλου ἀποτελούμενον, προσθέτω στάγην ἀπόστακτον ὕδωρ, ἕως ἐμφανίσεως ἀσθενοῦς θολώματος καὶ εἶτα τὸ ὑπόλοιπον 1/3, δι' οὗ τὸ ὑγρὸν καθίσταται καὶ πάλιν διαυγὲς, ἐν ἀνάγκῃ δὲ καὶ ἠθεῖται.

Εἰς τοιοῦτον ἔνυδρον ὀξονικὸν διάλυμα διαβιβάζεται τότε ξηρὰ NH_3 , δι' ἧς ἐπέρχεται πάραυτα ἢ δι' ἀντικαταστάσεως ἀντίδρασις καὶ ἀποβάλλονται μαργαριτοσίτλινα κρυσταλλικὰ λέπια τῆς παραχθείσης ἀμμωνιακῆς ἐνώσεως. Τὸ προϊὸν ἀθροίζεται ἐπὶ ἠθμοῦ καὶ πλύνεται ἐν τάχει δι' ἀνύδρου ὀξόνης ἕως παύσεως τῆς ἀντιδράσεως ροδανικῶν ἰόντων, εἶτα εἰσάγεται ἐν ὑαλίνῳ σωλῆνι καὶ ξηραίνεται διὰ διαβιασμοῦ ρεύματος ἀέρος τελείως ξηρανθέντος. Κατατιθέμενον ἐν ξηραντῆρι ὑπὲρ θειϊκὸν ὀξύ χάνει βαθμηδὸν τὸ κρυσταλλικὸν αὐτοῦ ὕδωρ καὶ τρέπεται ἐν τέλει εἰς λευκὴν κόκκιν, ἣτις ἀποτελεῖται ἐκ τῆς ἀνύδρου ἀμμωνιακῆς ἐνώσεως μετὰ δύο μορίων NH_3 .

Ἡ αὐτὴ ὡς ἐλέχθη ἄνυδρος ἐνωσις γεννᾶται δι' ἐκχύσεως τοῦ ὁμοίας πυκνότητος ὀξονικοῦ διαλύματος ἐντὸς πυκνῆς καυστικῆς ἀμμωνίας.

Διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῶν πρώτων σταγόνων σχηματίζεται λευκὸν ὑπόστημα μεταξοσίτλων κρυσταλλίων, ὅπερ πολλαπλασιάζεται, ἐφόσον ἢ προσθήκη καὶ ἡ ἀνατάραξις ἐξακολουθοῦσιν. Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ καὶ ἐνταῦθα καθ' ὃν τρόπον ἐξετέθη εἰς τὰς γενικὰς τῶν περιπλόκων ιδιότητας.

Ἡ ἔνυδρος ἀργυριωδοῦχος ἀμμωνία παρίσταται εἰς διαφανῆ τετράγωνα καὶ ὀκτάγωνα πέταλα. Εἶναι ἀπρόσβλητος ὑπὸ τοῦ ὕδατος, ἐν ᾧ διαλύεται ἰδίως ἐν θερμῷ ἐκ δὲ τῶν κεκο-

ρεσμένων αὐτῆς διαλυμάτων ἀποβάλλονται ἅμα τῇ ψύξει ὠραία μείζονα λέπια τοῦ τετραγωνικοῦ συστήματος.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις τοιούτων διαλυμάτων καταδεικνύει τὴν ἰοντογόνον κατάστασιν, ὅφ' ἦν εὔρηται ἐνταῦθα τὸ ἰώδιον.

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ προϊόντος παρέσχε τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα:

0,3145 γραμ. οὐσίας: 0,1180 γραμ. Ag.

1,2413 γραμ. οὐσίας: 0,0786 γραμ. H₂O.

0,5618 γραμ. οὐσίας ἀπῆτησαν 7, 8 κ. ἐκ. $\frac{1}{2}$ κ. HCl.

Διά: AgJ (NH₃)₂. H₂O:

Ἐυλογισθέν: Ag 37,60. H₂O 6,28. NH₃ 11,87.

Εὔρεθέν : Ag 37,52. H₂O 6,33. NH₃ 11,81.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΠΑΘΟΛΟΓΙΑ. — Χρησιμοποίησις ἰδιαιτέρου ἀντιγόνου πρὸς διάγνωσιν τῆς λανθανούσης ἐλονοσίας διὰ τῆς μεθόδου τῆς κροκιδώσεως*, ὑπὸ **Σ. Γ. Λιβιεράτου, Μ. Σ. Βαλλιάνου καὶ Γ. Ε. Κωνσταντακάτου.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

Λόγω διαφόρων δυσχερειῶν, ἃς παρουσιάζει ἡ διάγνωσις τῆς λανθανούσης ἐλονοσίας, οἱ διάφοροι συγγραφεῖς ἐχρησιμοποίησαν κατὰ καιροὺς πολλαπλᾶς μεθόδους διὰ τὴν ἐξακριβωσιν αὐτῆς. Οὕτω οἱ Brasch καὶ Neuschloss ἐπὶ τῷ σκοπῷ ἐμφανίσεως πλασμοδίων ἐν τῷ αἵματι συνέστησαν σκευασίας προκαλούσας τὴν αἰμορρηκτικὴν κρίσιν, (ἐνδομυϊκὰς ἐνέσεις γάλακτος, ὄρον Ἰππου κ.λ.π.), ὁ Bittorf προέτεινε τὸ Salvarsan, ὁ Reinhardt τὴν ἀκτινοβολίαν τῆς σπληνικῆς χώρας διὰ λυχνίας πυριτίου. Τελευταίως οἱ Schittenhelm καὶ Schleit προέτειναν τὰς ὑποδορίους ἐνέσεις ἐπιπεφριδίνης, διὰ τῶν ὁποίων ἠδυνήθησαν νὰ προκαλέσωσι τυπικοὺς παροξυσμοὺς ἐλονοσίας. Ἐπὶ τῷ αὐτῷ σκοπῷ ὁ Rizzi προέτεινε ἐνέσεις κιτρικοῦ σιδήρου, ὁ Pen-neto καὶ Fabiani τὴν μάλαξιν τοῦ σπληνός, ὁ Janni τὰς ἐνέσεις στρυχνίνης, ὁ Di Pael τὴν ὑδροχλωρικὴν βερβερίνην.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω μεθόδων, αἵτινες ὡς εἴπομεν ἀποσκοποῦσι τὴν ἐμφάνισιν πλασμοδίων ἐν τῇ κυκλοφορίᾳ, ἕτεροι συγγραφεῖς κατέφυγον εἰς ἄλλα διαγνωστικὰ μέσα: οὕτω ὁ Urriola ἀπέδωκε διαγνωστικὴν σημασίαν εἰς τὴν παρουσίαν αἰμολυσινῶν ἐν τοῖς οὖροις. Οἱ Michaelis, De Blase, Valerio, Mircolì ἐδοκίμασαν τὴν μέθοδον τῆς ἐκτροπῆς τοῦ συμπληρώματος μετὰ χειρισθέντες ὡς ἀντιγόνον ἦπαρ ἐλο-

* S. G. LIVIERATO, M. S. VAGLIANO und G. E. KONSTANTAKATOS. — Anwendung eines besonderen Antigens zur Diagnose der larvirten Malaria durch die Ausflockungsmethode.