

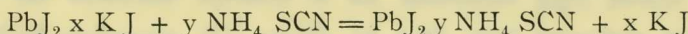
## ΣΥΝΘΕΣΙΣ ΕΤΕΡΟΕΙΔΩΝ ΠΕΡΙΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΟΥ

ΥΠΟ Α. Χ. ΒΟΥΡΝΑΖΟΥ

## Α'. ΙΩΔΟΘΕΙΟΚΥΑΝΙΟΥΧΑ

Ἐκ τῶν κυανιούχων περιπλόκων τοῦ μολύβδου ἐγένοντο μέχρι τοῦδε γνωσταὶ μόνον ὁμοειδεῖς, μετὰ θειοκυανιούχων ἀνιόντων, ἐνώσεις, ἀνάλογοι τὴν σύστασιν πρὸς τὰς κλασικὰς πολυκυανιούχους περιπλόκους. Ἐφαντάσθην δυνατὸν τὸν σχηματισμὸν ἑτερογενῶν κυανιούχων τοῦ μολύβδου μετ' ἀλογονούχων τούτου ἐνώσεων, καίπερ τὰ ἐν ὕδατι ἰόντα  $CN^-$  καὶ  $SCN^-$  οὐδόλως ἐπιδρῶσι ἐπὶ τῶν δυσχερῶς ἀφεταιριοιωτῶν μορίων τοῦ χλωριούχου, βρωμιούχου καὶ ἰωδούχου μολύβδου, πρὸς τὰ ὁποῖα ἐπομένως θὰ ἔπρεπε νὰ ἐπαναχθῇ οἰονδήποτε θεωρητικὸν μικτὸν σύστημα τῶν εἰρημένων εἰδῶν, διὰ τῆς ἐπ' αὐτοῦ ἐπιδράσεως τοῦ ὕδατος. Ἀλλ' ἡ χημεία τῶν περιπλόκων δὲν ἐπηρεάζεται ἀπὸ προγνώσεις, ἔχει δὲ παρουσιάσει τόσα ἀλλόκοτα ἐν τῇ συνθέσει, ὥστε νὰ μὴ ὑπάρξῃ δισταγμὸς ὅταν θὰ εὑρεθῇ ἡ κατάλληλος ἐρευνητικὴ ὁδός.

Πρὸς σύνθεσιν ἑτερογενῶν ἐζήτησα νὰ ἀναχωρήσω πρῶτον ἀπὸ ὁμογενῶν περιπλόκων τοῦ μολύβδου, ἐκ τῶν ἀλογονούχων τοῦ ὁποίου ἐξέλεξα ὡς σαφέστερον τὸν ἰωδοῦχον μολύβδον. Ἐπεδίωξα κατὰ πρῶτον τὸν σχηματισμὸν γνωστοῦ μολυβδιωδούχου τινὸς ἀλκαλίου ἐτέρωθι που διαλυτοῦ ἢ ἐν ὕδατι. Ἐπὶ τοιούτου δὲ τινος διαλύματος ἐσκέφθην νὰ ἐπιδράσω δι' ἀντιστοίχου διαλύματος θειοκυανιούχου ἀμμωνίου, ἐφαρμόζων οὕτως ἀντίδρασιν ἐναλλαγῆς μορίων ἐνώσεων κατὰ τὸ σχῆμα:



Τὴν ἀντίδρασιν ταύτην ἐφῆρμοςα διὰ πρῶτην φοράν καὶ κατὰ τρόπον γενικὸν πρὸς σύνθεσιν περιπλόκων ἀντίμονίου, ἀρσενικοῦ, βισμούθιου καὶ κασσιτέρου· λεπτομερείας δ' αὐτῆς ἀνεκοίνωσα ἤδη ἀπὸ τοῦ Μαΐου τοῦ 1923 πρὸς τὴν ἐν Παρισίοις Ἀκαδημίαν τῶν ἐπιστημῶν.

Ἐπρόκειτο οὕτως ἀρχικῶς περὶ παρασκευῆς ἐνὸς μολυβδιωδούχου καλίου, ἀλλὰ τίνας; Ἡ εἰδικὴ ἐπιστημονικὴ βιβλιογραφία ἀναφέρει περὶ τὰ ὀκτὼ σώματα διαφόρου συστάσεως καὶ τρόπου συνθέσεως, τῶν πλείστων τῶν ὁποίων ἀμφισβητεῖται αὕτη αὕτη ἡ χημικὴ ὑπόστασις. Ἡθέλησα ὅθεν νὰ παρασκευάσω τὴν πρὸς τοὺς ἀληθεῖς χαρακτῆρας τῶν περιπλόκων ἀνταποκρινομένην ἔνωσιν καὶ ἐπὶ τούτῳ ἐφῆρμοςα τὴν παρ' ἐμοῦ ἐπινοηθεῖσαν μέθοδον δι' ὁξόνης, καθ' ἣν ἀναχωρῶν ἀμέσως ἐκ τῶν συστατικῶν μορίων  $PbJ_2$  καὶ  $KJ$ , ἔλαβον ἀπ' εὐθείας τὴν μόνην πραγματικὴν ἔνωσιν, ἣτις ἀνταποκρίνεται πρὸς τὸ ὑπὸ τοῦ Ditte ἐν Παρισίοις (C. r. 93 64) περιγραφέν ἄλας, καὶ ἣς ὁ τύπος εἶναι:  $K_2 [PbJ_4] \cdot 2H_2O$ . Ἡ ἔνωσις αὕτη κρυσταλλοῦται

εἰς λευκάς καθ' ὁμάδας ἀποτιθεμένους βελόνας, αἵτινες δι' ἀποβολῆς ὕδατος ἢ καὶ πλησμονῆς ὕδατος ἀποσυντίθενται πρὸς τὰ συνιστῶντα μόρια.

Εἶναι ἀληθές ὅτι ὁμογενῇ ἐν ὀξόνῃ συστήματα λαμβάνονται ἤδη ἀπὸ ἀναλογίας ἐνὸς μορίου  $\text{PbJ}_2$  πρὸς ἐν  $\text{KJ}$  ἢ καὶ πρὸς περισσότερα τῶν δύο, ἀλλὰ πρόκειται εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας μόνον περὶ μιγμάτων ἐστερημένων τῶν ἰδιαζόντων γνωρισμάτων τοῦ περιπλόκου.

Ἡ ἔνωσης  $\text{K}_2 [\text{PbJ}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ἐν διαλύματι ὀξονικῷ οὐδὲν παρέχει ἐκ μοριακῆς ἐναλλαγῆς προῖδν δι' ἐπιδράσεως ἀντιστοίχων μορίων ἀνοργάνων θειοκυανιούχων ἀλάτων. Ἐνῷ τοῦναντίον μετ' ὀργανικῶν θειοκυανικῶν βάσεων ἐπισυμβαίνεισι χαρακτηριστικαὶ ἀντιδράσεις ἐναλλαγῆς. Ἐκ τοῦ γεγονότος τούτου ἤχθη ἐν εἰς τὸ συμπέρασμα νὰ θεωρήσω τὰ πιθανὰ θειοκυανιούχα τοῦ  $\text{PbJ}_2$  ἐξ ἴσου τοῦλάχιστον διαλυτὰ πρὸς τὰ μολυβδιωδούχα. Ἐδοκίμασα τότε τὴν ἐξ ἐλευθέρων μορίων σύνθεσιν διὰ τῆς ὀξονικῆς πάντοτε μεθόδου. Τὰς πειραματικὰς λεπτομερείας τῆς μεθόδου ταύτης, τῆς ὁποίας τὴν σημασίαν ἐν τῇ συνθέσει τῶν περιπλόκων ἐνώσεων κρίνω περὶ τὸν νὰ τονίσω, ἐξέθεσα ἤδη ἐν τῇ 2<sup>ῃ</sup> καὶ 3<sup>ῃ</sup> τεύχει τοῦ τόμου 150 τοῦ ἐν Λειψίᾳ ἐκδιδόμενου περιοδικοῦ τῆς Ἀνοργάνου καὶ γενικῆς Χημείας.

Τὸ σῶμα ὅπερ προκύπτει ἐξ ἐπιδράσεως τοῦ θειοκυανιούχου καλίου ἢ νατρίου ἐπὶ τοῦ  $\text{PbJ}_2$  εἶναι πολὺ διαλυτὸν ἐν ὀξόνῃ, ἐνῷ τοῦναντίον ὁ  $\text{PbJ}_2$ , καθ' ἑαυτόν, εἶναι σχεδὸν ἀδιάλυτος ἐν αὐτῇ. Αἱ ἐπὶ τοῦ γεννωμένου προϊόντος τελεσθεῖσαι ἀναλυτικαὶ ἔρευναι ἀπέδειξαν ὅτι πρὸς παρὰσκευὴν τοῦ περιπλόκου πρέπει νὰ ληφθῶσι τέσσαρα μοριογράμματα  $\text{KSCN}$  ἔναντι ἐνὸς  $\text{PbJ}_2$ . Ἀμφότεραι αἱ οὐσίαι αὗται λαμβάνονται ἐν τελείῳ ξηρᾷ καταστάσει καὶ ἐν ποσότητι ἑκατοστοῦ τῶν ὡς εἴρηται ἀναλογικῶν καὶ εἰσάγονται ἐντὸς 50 κ. ἐκ. ὀξόνῃς οὐχὶ προσφάτως ἀφυδρανθείσης. Τὸ μίγμα εὐρυσκόμενον ἐν μικρολαίμῳ σφαιρικῇ φιάλῃ μετ' ὀρθίου ψυκτῆρος θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ἕως βρασμοῦ ἐπὶ μίαν ὥραν. Τὸ προελθὸν ὑποκίτρινον διάλυμα ἀποστάζεται πρὸς ἀποχωρισμὸν τῆς περισσεύας τῆς ὀξόνῃς, τὸ δὲ ὑπόλειμμα μίγνυται ἕω; διαυγοῦς ὑγροῦ μετὰ νέας ποσότητος ὀξόνῃς. Τὸ ὑγρὸν τοῦτο ἀφίεται εἰς αὐτόματον ἐξάτμισιν, ἐξ ἧς προέρχονται ἄχροι κρύσταλλοι, οἵτινες ἀνακρυσταλλοῦνται ἐξ ὀξόνῃς, ξηραίνονται ἐν τινὶ διὰ θεϊκοῦ ὀξέος ξηραντήρι καὶ μετὰ 5-6 ὥρας ἀναλύονται. Ἡ συστατικὴ ἀνάλυσις τοῦ σώματος διεπίστωσε τὸν τύπον:



Οὐσίας 0,3518 γρ.: 0,0142 γρ.  $\text{H}_2\text{O}$ . 0,1194 γρ.  $\text{PbSO}_4$ .

Οὐσίας 0,4114 γρ.: 0,1610 γρ.  $\text{K}_2 \text{SO}_4$ .

$\text{K}_4 \text{PbJ}_2 (\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ὑπολογισθέν:  $\text{H}_2\text{O}$  4,06. Pb 23,36. K 17,64.

Εὐρεθέν:  $\text{H}_2\text{O}$  4,058. Pb 23,18. K 17,57.



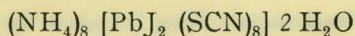
Τὸ περίπλοκον παρίσταται ἐν μορφῇ ἡθροισμένων ἀχρόων κρυσταλλικῶν βελονῶν, αἵτινες δι' ἡπίας ξηράνσεως ἐν 110° αποσυντίθενται δι' ἀπωλείας τοῦ χημικοῦ αὐτῶν ὕδατος. Ἀλλὰ καὶ περισσεία ὕδατος χρώννυσι τὸ σῶμα ζωηρῶς κίτρινον δι' ἀποσυνθέσεως, καθ' ἣν ἀποβάλλεται αὐτούσιος ἰωδοῦχος μόλυδδος.

Ξηρὸν ὑδρόθειον χρώννυσι τὸ ὀξονικὸν διάλυμα τοῦ περιπλόκου καστανέρυθρον, περαιτέρω δὲ καταθυθίζει ἀπὸ τούτου κεραμόχρουν ὑπόστημα ἐκ θειοῖωδοῦχου μολύδδου.

0,45 γραμ. τοῦ περιπλόκου διελύθησαν ἐν 70 κυβ. ἐκ. ἀνύδρου ὀξόνης, καὶ τὸ διάλυμα ὑπεβλήθη ἐν ψυχρῷ εἰς ἡλεκτρόλυσιν διὰ ρεύματος τάσεως 8 Volts καὶ ἰσαριθμῶν Ampères.

Τὸ περίπλοκον ἀνιὼν  $[PbJ_2 (SCN)_4]'$  ἀποσυντιθέμενον ἐπὶ τῆς ἐκ πλατίνης ἀνόδου ἀποθέτει κίτρινον  $PbJ_2$  ἐνῷ τὸ  $(SCN)_4$  καθ' ὑστερογενῇ ἀντίδρασιν δίδωσι πάραυτα  $S(CN)_2 + S$ . Ἐπὶ δὲ τῆς καθόδου ἀποβάλλεται τὸ κάλιον καὶ ἐκ δευτερευούσης φάσεως καὶ μόλυδδος.

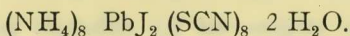
Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἡδυνήθηεν νὰ παρασκευάσω τὸ μολυβδιωδοθειοκυανιοῦχον ἀμμώνιον. Τὸ θειοκυανιοῦχον ἀμμώνιον εἶναι εὐδιάλυτον ἐν ὀξόνη, ἄνευ οὐδεμιᾶς ἀλλοιώσεως. Ἐν τούτου μοριόγραμμα διὰ προσθήκης ἕως  $\frac{1}{3}$  μοριογράμματος  $PbJ_2$  παρέχει διαυγὲς κίτρινον ὀξονικὸν διάλυμα ἀλλ' οὐδεμίαν ἀντίστοιχον ἔνωσησιν. Τὸ πραγματικὸν περίπλοκον συντίθεται δι' ἐνὸς μοριογρ.  $PbJ_2$  καὶ 8 μοριογρ.  $NH_4 SCN$ . Τοιοῦτοτρόπως δὲ σκευαζόμενον, κατὰ τὰ ἀνωτέρω, τὸ ὀξονικὸν τῆς ἐνώσεως διαυγὲς διάλυμα, ἡθεῖται καὶ προσμίγνυται μετ' ἀνύδρου βενζολίου, στάγδην προστιθεμένου ἕως ἐμφανίσεως θολώματος ἐξαφανιζομένου δι' ἀναμίξεως. Τὸ μίγμα ἀφίεται ἐν ξηρῷ χώρῳ πρὸς βραδεῖαν ἐξάτμισιν. Μετὰ 12 ὥρας ἔχουσιν ἤδη ἀποβληθῇ στίλβουσαι λευκαὶ βελόναι κατὰ δέσμας, αἵτινες ἐκστραγγίζονται, ἀνακρυσταλλοῦνται ἐξ ὀξόνης καὶ ξηραίνονται ἐπὶ 6 ὥρας ἐν τῷ ὑπὲρ θεϊκῶν ὀξὺ κενῷ. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ προϊόντος ἄγει εἰς τὸν τύπον:



ἐν ᾧ ἐμφαίνεται ὁ δυνατὸς τρόπος ἰονισμοῦ τοῦ περιπλόκου.

Οὐσίας 0,3842 γρ.: 0,0123 γρ.  $H_2O$  0,1031 γρ.  $PbSO_4$ .

Οὐσίας 0,4628 γρ. ἀπῆλθσαν 6,59 κ. ἐκ.  $\frac{1}{1} H_2SO_4 = 0,09233$  γρ. N.  
(κατὰ Jodlbauer).



Υπολογισθέν:  $H_2O$  3,25. Pb 18,71. N 20,25.

Εὐρεθέν:  $H_2O$  3,20. Pb 18,32. N 19,94.

Ἀντίστοιχον πρὸς τὸ διὰ καλίου περίπλοκον εἶναι τὸ μολυβδιωδοθειοκυανιοῦχον νάτριον, ὅπερ λαμβάνεται κατὰ τὸν αὐτὸν ὅπως καὶ ἐκεῖνο τρόπον μεσιτεία θειο-

κυανιούχου νατρίου. Τὸ ἄλλας τοῦτο κατὰ φύσιν λίαν ὑγροσκοπικὸν ἀφίεται πρῶτον ἐπὶ 24 ὥρας ἐν τῇ μετὰ θεϊκῷ ὀξέος ξηραντῇρι, εἶτα λειοτριβεῖται ἐν τάχει καὶ ἐπανακλείεται ἐν τῇ ξηραντῇρι ἕως τῆς στιγμῆς τῆς ζυγίσεως. Λαμβάνονται δὲ 1,63 μ. β. τούτου ἔναντι 2,3 μ. β. ξηρᾶς κόνεως ἰωδούχου μολύβδου καὶ εἰσάγονται ἐντὸς 30 μ. καθαρᾶς ἀλλ' οὐχὶ προσφάτως ἀφυδρανθείσης ὀξόνης. Τὸ μίγμα βράζεται ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου ἐπὶ μίαν ὥραν. Οἱ κρύσταλλοι τῆς παραχθείσης ἐνώσεως ἀναφαίνονται ἤδη ἐν θερμῷ καὶ πληθύνονται διὰ ψύξεως καὶ ἐξατμίσεως. Ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐπιφαίνονται ὡς ὀξυτενεῖς κιτρινόχροι βελόνοι καὶ ἐν τῇ ἀέρι διαρρέουσι καὶ ἀποσυντίθενται πρὸς τὰ συστατικὰ αὐτῶν μόρια. Ἐκ τοῦ ἐν ὀξόνη διαυγοῦς αὐτοῦ διαλύματος κατατίπτει τὸ περίπλοκον ἐν μορφῇ λευκοκιτρίνης κρυσταλλικῆς κόνεως διὰ προσθήκης ἀνύδρου ἀμυλικοῦ πνεύματος. Ἡ κόνις αὕτη ἀθροιζομένη ἐπὶ ἡθμοῦ πλύνεται ταχέως διὰ μικρῶν ποσοτήτων ἀνύδρου ὀξόνης, ξηραίνεται ἐν τῇ ὑπὲρ θεϊκῶν ὀξὺ κενῷ καὶ ἀναλύεται:

Οὐσίαις 0,3561 γρ.: 0,0148 γρ.  $\text{H}_2\text{O}$ . 0,1298 γρ.  $\text{PbSO}_4$ .

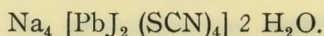
Οὐσίαις 0,2806 γρ.: 0,0952 γρ.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$\text{Na}_4\text{PbJ}_2(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ὑπολογισθέν:  $\text{H}_2\text{O}$  4,38. Pb 25,21. Na 11,21.

Εὐρεθέν:  $\text{H}_2\text{O}$  4,15. Pb 24,90. Na 10,99.

Πρὸς δὲ τοὺς ἀριθμοὺς τούτους ἀνταποκρίνεται ὁ ἐπόμενος τύπος, ἰσοταγῆς πρὸς τὸν τῆς καλιούχου ἐνώσεως:



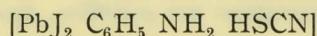
Αἱ μετὰ χλωρίου, βρωμίου, φθορίου καὶ κυανίου δυαδικαὶ ἐνώσεις τοῦ μολύβδου εἰσι καθ' ἑαυτὰς οὐδόλως ἢ ἐλάχιστα διαλυταὶ ἐν ὀξόνη καὶ αἱ μετ' ἀνοργάνων θειοκυανιούχων δυνατὰ αὐτῶν ἐνώσεις φαίνονται κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ἐξ ἴσου δυσδιάλυτοι. Αἱ δὲ τελεσθεῖσαι ἔρουναι δὲν ἔδειξαν σαφῆ τούτων τάσιν πρὸς σχηματισμὸν ἀναλόγων περιπλόκων δι' ἀμέσου τῶν συστατικῶν μορίων ὁμοταγῆς.

Τοῦναντίον δ' αἱ μετὰ θειοκυανικοῦ ὀξέος ἡνωμένοι ὀργανικαὶ βάσεις δίδωσιν ὑπὸ ἀναλόγους συνθήκας προϊόντα προσθήκης σχετικῶς εὐδιάλυτα. Τυπικαὶ τινες ἐνώσεις τῆς κατηγορίας ταύτης ἐλήφθησαν ἤδη δι' ἰωδούχου μολύβδου καὶ τῆς ὡς ἐλέχθη ἀντιδράσεως ἐναλλαγῆς μορίων ἐνώσεων. Ὡς ἀφετήριον ὕλην λαμβάνω ἐνταῦθα τὸ μολυβδιωδοῦχον δινάτριον εἶτε καὶ πλουσιώτερα  $\text{PbJ}_2$  συστήματα. Πρὸς τοῦτο εἰσάγονται ἐν σφαιρικῇ φιάλῃ 3 μ. β. ἰωδούχου νατρίου καὶ 1,5 ἰωδούχου μολύβδου, ἀμφότερα μετὰ προηγουμένην ξήρανσιν' προσμίγνυνται μετὰ 30 κ. ἐκ. καθαρᾶς καὶ ἀνύδρου ὀξόνης καὶ θερμαίνονται ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου ὑπὸ τὸν κατακρύφον ψυκτῆρα τοῦ Allihn μέχρι πλήρους ἐξαφανίσεως τοῦ ἰωδούχου μολύβδου. Τὸ προκύψαν βαθέως κίτρινον ὑγρὸν διηθεῖται πάραυτα, τὸ διήθημα ἐπαναφέρεται ἐν τῇ σφαιρικῇ φιάλῃ,



ἐν ἣ εἰσάγεται ὁμοίως 1 μ. β. ξηρᾶς ὑδροθειοκυανικῆς ἀνιλίνης. Τὸ μίγμα βράζεται ἀκολούθως ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου, ὑπὸ συμπύκνωσιν τῶν ἀτμῶν, ἐπὶ ὥραν. Τὸ σχηματισθὲν μετὰ τῆς ἀμίνης ἑτεροειδὲς περίπλοκον παρουσίᾳ τοῦ ἰωδούχου νατρίου παραμένει ἐν τῇ ὀξόνῃ διαλυτόν. Πρὸς χωρισμὸν δ' αὐτοῦ μετεχειρίσθην δύο τρόπους. Πρῶτον τὸν διὰ προσθήκης βενζολίου ἕως καταθυθίσεως ἀμόρφου λευκοκιτρίνου ὑποστήματος, ὅπερ ἀθροίζεται ἐπὶ ἡθμοῦ καὶ πλύνεται καλῶς δι' ὀξόνης. Κατὰ δὲ τὴν δευτέραν μέθοδον τὸ σῶμα λαμβάνεται ἐν μορφῇ κιτρινοχρόων συμπεφυκότων πρισμάτων, ἅτινα ἀποβάλλονται βαμμηδὸν διὰ παρατεταμένου βρασμοῦ (4—5 ὥρων) τοῦ διαλύματος, πάντοτε ἐπὶ ἀτμολούτρου θερμαινομένου.

Ἡ συστατικὴ διερεῦνσις τοῦ γεννηθέντος σώματος ἄγει πρὸς τὸν τύπον:



Ἡ ἀνάλυσις ἀπέδωκε τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα:

Οὐσίας 0,2284 γρ.: 0,0818 γρ. PbO

Οὐσίας 1,8684 γρ.: 5,46 κ. ἐ.  $\frac{1}{1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 0,0765 γρ. N.

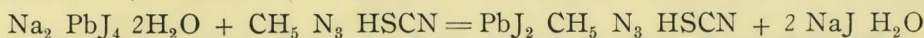
PbJ<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> NHSCN.

Υπολογισθέν: Pb 33,77. N. 4,56

Εὔρεθέν: Pb 33,23. N. 4,09

Ἡ οὕτως προελθοῦσα μολυβδιωδο-θειοκυανικὴ ἀνιλίνη ἀποτελεῖ σῶμα εὐσταθέστερον, ἀδιάλυτον ἐν ὕδατι καὶ βραδέως διὰ μακρᾶς τούτου ἐπιδράσεως διασπώμενον πρὸς τὰ συνιστῶντα αὐτὸ μόρια. Δὲν εἶναι ἀφεταιριοιωτὸν ἐν τῇ ὀξόνῃ, ἐν ἣ ἄλλως τε καὶ ὀλίγον διαλύεται.

Ἐτέρᾳ τις ἔνωσις ἡ μολυβδιωδο-θειοκυανικὴ γουανιδίνη, σχηματίζεται κατὰ τὴν ἐπὶ μολυβδιωδούχου νατρίου ἐπίδρασιν ἴσου ἀριθμοῦ μορίων θειοκυανικῆς γουανιδίνης ἢ ἀντιστοίχου ὀξονικοῦ διαλύματος ἰσαριθμῶν μορίων γουανιδίνης καὶ θειοκυανικοῦ ὀξέος. Τὸ ὅλον ὀξονικὸν μίγμα βράζεται, ὥς καὶ ἐπὶ τῆς προηγουμένης περιπτώσεως, ἕως ἀποβολῆς τοῦ κατὰ τὴν ἐπομένην ἀντίδρασιν σχηματιζομένου περιπλόκου:



Ἡ ἔνωσις αὕτη ἐπιφαίνεται ἐν μορφῇ κιτρίνων ἐκστίλπνων κρυσταλλικῶν βελονῶν, ἐν τῇ ὀξόνῃ μετρίως διαλυτῶν καὶ διὰ τοῦ ὕδατος ἢ οἶνοπνεύματος βραδέως ἀποσυντιθεμένων ὑπ' ἀποβολὴν ἰωδούχου μολύβδου. Ἡ ἀνάλυσις αὐτῶν παρέσχε τοὺς ἀκολούθους ἀριθμούς:

Οὐσίας 0,3112 γρ.: 0,1182 γρ. PbO

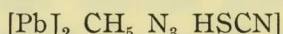
Οὐσίας 1,2440 γρ.: 7,99 κ. ἐ.  $\frac{1}{1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. N 0,11194

PbJ<sub>2</sub> CH<sub>5</sub> N<sub>3</sub> HSCN.

Υπολογισθέν: Pb 35,75. N. 9,67

Εὔρεθέν: Pb 35,24. N. 8,99

Ἡ μολυβδιωδοθειοκυανική γουανιδίνη, ὡς καὶ ἡ προηγουμένη ἔνωσις, δὲν εἶναι δεκτικὴ ἰονισμοῦ παρίστησι δὲ ὡς καὶ ἐκείνη τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ὁμοταγῆς (Koordinationszahl) ἴσον 3 :



ἀνόμοιον τοῦτέστι πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν μετὰ θειοκυανιούχων ἀλκαλίων ἐνώσεων, ἐξ ὧν τὸ μετ' ἀμμωνίου περίπλοκον παρουσιάζει τὴν σπανίαν περίπτωσιν ἀριθμοῦ ὁμοταγῆς 10.

Ἐνώσεις μετὰ θειοκυανικῶν ἀμινῶν παρέχουσι περαιτέρω καὶ αἱ ἄλλαι, πλὴν τῆς ἰωδούχου, ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ μολύβδου, διὰ τῆς ὡς εἴρηται ἀντιδράσεως ἐναλλαγῆς μορίων, ἧς ἄλλως τε ἡ γενικὴ ἐφαρμογὴ ἐκτείνεται ἐφ' ὅλων τῶν μεθ' ἀλάτων τῶν ἀμινῶν περιπλόκων τοῦ μολύβδου, ἄγουσα οὕτω πρὸς κατάρτισιν μιᾶς νέας συστηματικῆς τάξεως ἐνώσεων, τῶν μολυβδαμινῶν, τῶν ὁποίων τυπικὰς περιπτώσεις ἀποτελοῦσιν αἱ ὡς ἄνω περιγραφεῖσαι μοριακαὶ ἐνώσεις.

Ἡ παροῦσα ἐργασία ἀνεκοινώθη βραδύτερον καὶ πρὸς τὸ ἐν Φραγκοῦρτη «Ἰνστιτούτον τῆς Φυσικοχημείας» (Rich Lorenz) πρὸς ἐνημερότητα τῆς διεθνoῦς βιβλιογραφίας.

## Ο ΗΡΟΔΟΤΟΣ ΚΑΙ Η ΦΟΡΟΛΟΓΙΚΗ ΟΡΓΑΝΩΣΙΣ ΤΟΥ ΠΕΡΣΙΚΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ<sup>1</sup>

ὑΠΟ Α. Μ. ΑΝΔΡΕΑΔΟΥ

Τὸ περσικὸν κράτος ὑπῆρξε τὸ μεγαλύτερον τῶν κρατῶν τῆς ἀρχαιότητος ὁ πληθυσμὸς τοῦ ὑπολογίζεται εἰς ἄνω τῶν πεντήκοντα ἑκατομμυρίων ψυχῶν ἢ δ' ὀργάνωσις τοῦ ἀνταπεκρίνετο ὅπωςδῆποτε πρὸς τὰς νεωτέρας ἀντιλήψεις, διότι αἱ κατακτήσεις τοῦ Μεγάλου Βασιλέως ἀπέδλεπον εἰς ἐγκαθίδρυσιν μονίμου καταστάσεως

<sup>1</sup> Ἐπὶ τοῦ θέματος βλ. κυρίως τὰς Ἱστορίας τῶν Περσῶν καὶ τῶν ἀρχαίων λαῶν τῆς Ἀνατολῆς. Ἐκ τῶν πρώτων: JUSTI, Geschichte des alten Persiens (Βερολίνον, 1879)· JUSTIN VON PRÄSEK, Geschichte der Meder und Persen (2 τόμοι, Gotha 1906-1910) βλ. τόμ. Β' κεφ. 8ον § 29: Die Reichseinteilung und Verwaltung des Dareios σελ. 44-59· CH. HUART, La Perse antique (Παρ. 1925)· διὰ τὴν Περσίαν κατὰ τοὺς χρόνους τοῦ Ἀλεξάνδρου: J. G. DROYSSEN Geschichte d. Hellenismus (β' ἐκδ. Γόθα 1877· μετάφρασις ὑπὸ Ι. Πανταζίδου ὑπὸ τίτλῳ «Ἱστορία τοῦ Μακεδ. Ἑλληνισμοῦ» ἐν Βιβλιοθήκῃ Μαρασλῇ Ἀθ. 1897 κ.ἐξ). Περὶ τῆς δημοσίας οἰκονομίας τῶν Περσῶν ἔγραψε καὶ ὁ JEAN LOUIS REYNIER (De l'économie publique et rurale des Perses, Γενεύη 1818)· ἀλλὰ τὸ ἔργον τοῦτο ὡς καὶ δύο ἄλλα τοῦ αὐτοῦ συγγραφέως, De l'économie publique et rurale des Arabes et des Juifs (Γενεύη, 1820) καὶ De l'économie publique et rurale des Grecs, (Γενεύη, 1825) ἀνήκουσιν εἰς τὸ παρελθόν.—Ἐκ τῶν δευτέρων: πρὸ παντὸς G. MASPERO,