

»Εἰς τὸ τέλος τοῦ τελευταίου τούτου κεφαλαίου μετὰ συγκινήσεως καὶ ὀδύνης διεξέρχεται ὁ ἀναγνώστης τοὺς ἀγῶνας τῆς ὑπὸ τοῦ σεβασμιωτάτου συγγραφέως ποιμαιομένης ἐκκλησίας Τραπεζοῦντος κατὰ τὴν ἐποχὴν τοῦ παγκοσμίου πολέμου καὶ τὰς ὑπερανθρώπους προσπαθείας τὰς ὁποίας κατέβαλεν αὕτη ὑπὲρ τοῦ ποιμνίου, ὡς καὶ τοῦ ἀρμενικοῦ καὶ τοῦ τουρκικοῦ ἔτι πληθυσμοῦ, κατὰ τὴν ἐποχὴν τῆς ρωσσοκρατίας. Ἐννοεῖται ὅτι ἡ ἐθνικὴ καὶ ἀνθρωπιστικὴ αὕτη δρᾶσις ὀφείλεται κυρίως εἰς αὐτὸν τὸν ποιμενάρχη καὶ συγγραφέα, ὅστις ἐξ ἄκρας μετριοφροσύνης ἀποσιωπᾷ τοῦτο. Ἡ ἱστορικὴ ἀφήγησις περατοῦται μὲ τὰς συγκινητικὰς καὶ χαρακτηριστικὰς λέξεις, εἰς τὰς ὁποίας περιλαμβάνεται ὀλόκληρον τὸ συντελεσθὲν δρᾶμα: «*Καὶ ἐσβέσθη ἡ ἐκκλησία Τραπεζοῦντος*»· καὶ ἐπακολουθοῦν οἱ λόγοι τοῦ προφήτου: «*καὶ κληρονομία ἡμῶν μετεστράφη ἀλλοτρίοις, οἱ οἴκοι ἡμῶν ξένοις . . .*».

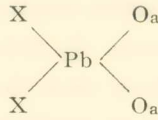
»Τὸ ἔργον, εἰς τὸ ὁποῖον ἐπισυνάπτονται πίνακες, ὡς καὶ εἰκόνες τῶν ἐν Τραπεζοῦντι ἰδίως μνημείων τῆς χριστιανικῆς τέχνης, καὶ γεωγραφικοὶ καὶ τοπογραφικοὶ χάρται, γεγραμμένον ἐπὶ τῇ βᾶσει τῶν πηγῶν, ὧν γίνεται ἀρίστη χρῆσις, μετ' ἐμβριθείας καὶ ἀντικειμενικότητος, ἀποτελεῖ πολυτιμοτάτην συμβολὴν εἰς τὴν χριστιανικὴν γραμματολογία καὶ ὄντως τιμᾷ τὸν σεβασμιώτατον συγγραφέα του, ὅστις τόσον σπουδαῖον μέρος διεδραμάτισε κατὰ τὴν τελευταίαν περίοδον τῆς ἱστορίας τοῦ Πόντου, ἀναδειχθεὶς οὐ μόνον ὁ ὑπέροχος ἱεράρχης ἀλλὰ καὶ ὁ ἀνεκτίμητος ἅμα ἐθνάρχης τῆς περιφερείας του. Διὰ τοῦτο θεωρῶ ἐπιβεβλημένον νὰ σταλῇ συγχαρητήριον τῆς Ἀκαδημίας πρὸς τὸν γεγραδὸν ἱεράρχην, ὅστις διὰ τῆς ἐθνικῆς του ταύτης ἐργασίας, προσέφερεν εἰς τὴν δύστηνον ἐκκλησίαν τῆς Τραπεζοῦντος τὴν ὑστάτην ὑπηρεσίαν του, συγγράψας τὴν ἱστορίαν της».

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ.—Ἐνώσεις ἀλογονούχων τοῦ μολύβδου μετὰ ἀλάτων ὀργανικῶν*. Ἀνακοίνωσις προεισαγωγικὴ ὑπὸ **A. X. Βουρναζου.**

Αἱ ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ διδυναμου μολύβδου σχηματίζουσι γενικῶς περίπλοκα συστήματα μετ' ἀνοργάνων ἀλάτων τοῦ αὐτοῦ ἢ διαφόρου ἀνιόντος ἢ ἀκόμη καὶ μετ' ἀνοργάνων ὀξέων τοῦ αὐτοῦ ἀνιόντος. Ὅμάδες ἀντίστοιχοι μετ' ὀργανικῶν ἀλάτων δὲν ὑπάρχουσιν, εἰς αὐτῶν δὲ τὴν δημιουργίαν ἀπέβλεψαν αἱ ἡμέτεροι ἔρευναι. Εἰς πλείστας τῶν τοιούτων περιπτώσεων τὸ κεντρικὸν ἄτομον τοῦ μολύβδου παρίσταται τότε τετραδύναμον, οὕτω δ' ἀκριβῶς ἔναντι τῶν δύο ἀτόμων τοῦ ἀλατογόνου στοιχείου διατάσσονται ἕτερα δύο ὀργανικὰ μόρια (O_a):

* A. C. VOURNAZOS.—Verbindungen der Bleihalogenide mit organischen Salzen.



Ὁ δεσμός οὗτος εἶναι ἀσταθέστερος μὲν προκειμένου περὶ ὀργανικῶν ἀλάτων τῶν μονοβασικῶν ὀξέων ἰσχυρὸς δὲ προκειμένου περὶ ἀλάτων τῶν αὐτῶν ὀξέων μετὰ τῶν ἀζωτούχων βάσεων. Ἡ ἀστάθεια ἐν τῇ πρώτῃ περιπτώσει ἔγκειται κυρίως εἰς τὴν ὑδρολυτικὴν διάσπασιν, εἰς ἣν εὐκόλως ὑπόκεινται αἱ ἐνώσεις τῆς τοιαύτης κατηγορίας. Αἱ δεύτεραι ἐνώσεις ὄχι μόνον δὲν ὑδρολύονται, ἀλλὰ δύνανται νὰ ληφθῶσιν ἀμέσως ἐξ ὑδατικῶν διαλυμάτων τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων, ἐφ' ὅσον ταῦτα εἰσὶ διαλυτὰ ἐν ὕδατι.

Οἰαδιῆποτε καὶ ἂν ὄσιν αἱ ἐνώσεις αὗται γεννῶνται δι' ἀντιδράσεων προσθήκης, αἵτινες ὑποβοηθοῦνται διὰ καταλυτικῆς συνεργείας, ἡ ὁποία ἐνταῦθα ἀσκεῖται ὑπ' αὐτοῦ τούτου τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ. Ἐνεκα τοῦ λόγου τούτου τὸ ὑγρὸν αὐτὸ δὲν δύναται νὰ ᾖ οἰονδήποτε ἔστω καὶ ἂν καλῶς διαλύει ἐν ἑκ τῶν ἀντιδρώντων μορίων. Ὡς κύριον διαλυτικὸν λαμβάνεται ἐνταῦθα τὸ ὡς ἔνεστι ἀνυδρον μεθυλικὸν πνεῦμα, ἐν τῷ ὁποίῳ διαλύεται μέγας ἀριθμὸς ὀργανικῶν ἀλάτων. Τινὰ τῶν διαλυμάτων τούτων ἐπιδρῶσιν ἀμέσως ἐπὶ τῶν ἀλογονούχων τοῦ μολύβδου, ταχέως δ' ἐν θερμῷ. Ἐνίστε ἀπαιτεῖται ἀριθμὸς ὀργανικῶν μορίων μείζων τοῦ θεωρητικῶς ὑπολογισθέντος πρὸς πλήρη διάλυσιν ἐνὸς μορίου τοῦ μολυβδόχου ἄλατος. Φαίνονται οὕτω παραγόμεναι πολυμοριακαὶ ἐνώσεις τῶν ἀλογονούχων τοῦ μολύβδου, ὅποτε ὁ ἀριθμὸς ὁμοταγῆς τοῦ μετάλλου τούτου δείκνυται ὑπέρτερος τοῦ συνήθους, ἀλλ' αἱ ἐνώσεις αὗται, πιθανὰ ἐν καταστάσει διαλύματος, διασπῶνται κατὰ τὴν συμπύκνωσιν τούτου καὶ ἀποβάλλεται ἐν τέλει τὸ σύστημα ἐκεῖνο, ὅπερ ὑπὸ τὰς συνήθεις συνθήκας παρουσιάζει τὴν μεγαλειτέραν εὐστάθειαν.

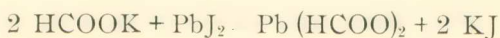
Διὰ τὰς περιπτώσεις ἐκείνας, καθ' ἃς ὁ διπλάσιος ἀριθμὸς μορίων ὀργανικοῦ τινος ἄλατος διαλελυμένου ἐν μεθυλικῷ πνεύματι δὲν δύναται νὰ συντεθῆ ἀπ' εὐθείας μεθ' ἐνὸς μορίου ἀλογονούχου μολύβδου, ὅπως θὰ προέβλεπεν ἡ θεωρία, ἐδοκιμάσθησαν διάφοροι πειραματικαὶ μέθοδοι ἄνευ σαφοῦς ἀποτελέσματος. Ἐν τούτοις ἡ προσαρμογὴ αὕτη κατωρθώθη διὰ τῆς χρησιμοποίησεως μικτοῦ διαλυτικοῦ, τὸ ὁποῖον ἐφηρμόσαμεν εἰδικῶς ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ κατόπιν μακρᾶς σειρᾶς δοκιμῶν διὰ διαφόρων δυαδικῶν μιγμάτων. Τὸ μικτὸν ὑγρὸν ἀπετελέσθη οὕτως ἐξ ἴσων ὀγκῶν μεθυλικῷ πνεύματος καὶ ὀξόνης, ἐπιδρᾶ δὲ κατ' ἴδιον τρόπον ἐπὶ τῶν ἀλογονούχων τοῦ μολύβδου. Τὰ σώματα ταῦτα εἰσὶ καθ' ἑαυτὰ ἐλάχιστον ἢ οὐδόλως διαλυτὰ εἰς ἕκαστον τῶν ἐν λόγῳ διαλυτικῶν ὑγρῶν μεμονωμένως λαμβανόμενον, ἐν τῷ μίγματι ὅμως ἀμφοτέρων καὶ παρουσίᾳ ἐνὸς τῶν ὀργανικῶν ἀλάτων ἢ προσθετικῇ ἀντίδρασις

ἐπιτελείται μέχρι πέρατος. Ἐκ τῶν διαλυτικῶν τούτων ὑγρῶν οὐδὲν συμμετέχει ὡς συστατικὸν τῶν σχηματιζομένων περιπλόκων μορίων καὶ ἡ δρᾶσις αὐτῶν εἶναι, ὡς ἐλέχθη, σαφῶς καταλυτικὴ ὁ δὲ μηχανισμὸς ταύτης δύναται νὰ ἐξηγηθῆ κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον. Ἐκ τῶν ἀλογονούχων ἐνώσεων τῶν μετάλλων διάφοροι σχηματίζουσι μετὰ τῆς ὀξόνης ἐνώσεις ἀντιστοίχους πρὸς τὰς ὑδροενώσεις πολλῶν ἐκ τῶν ἀνοργάνων ἀλάτων, ἐν αἷς ἐν ἡ πλείονα μόρια τοῦ λεγομένου κρυσταλλικοῦ ὕδατος συμμετέχουσι τῆς δομῆς τοῦ περιπλόκου. Αἱ νέαι αὗται ἐνώσεις αἰ περιέχουσαι μόρια τοῦ ὡς διαλυτικοῦ αὐτῶν χρησιμεύσαντος σώματος κέκτηνται διαφόρους ιδιότητας, κυρίως φυσικὰς, ἀπὸ τὰς ἀλογονούχους ἐνώσεις, ἐξ ὧν παρήχθησαν. Πολλὰ δὲ ἐκ τῶν ὑδροενώσεων τούτων καὶ σχεδὸν πᾶσαι αἰ ὀξοενώσεις ἀποτελοῦσι συστήματα λίαν ἀσταθῆ.

Ἐν τῇ προκειμένῃ περιπτώσει ὁ ἀλογονούχος μόλυβδος, ὢν ἀδιάλυτος ἢ ἐλάχιστα διαλυτὸς ἐν τῇ ὀξόνη, προσλαμβάνει ἐν τούτοις μόρια ταύτης ἀπ' εὐθείας καὶ σχηματίζει νέαν παρεμπίπτουσαν ἔνωσιν μικρᾶς μὲν εὐσταθείας, ἀλλὰ διαλυτοτέραν ἐν τῷ μεθυλικῷ πνεύματι, ἐν τῷ ὁποίῳ τὸ καθαρὸν ἀλογονούχον τοῦ μολύβδου, ἐξ οὗ προέκυψεν αὕτη, εἶναι σχετικῶς δυσδιάλυτον. Ἐφεξῆς ἡ ἐκτόπισις τῶν μορίων τῆς ὀξόνης ὑπὸ τῶν τοῦ συμπαραισταμένου ὀργανικοῦ ἄλατος εἶναι εὐχερής, καὶ οὕτω διὰ προοδευτικῆς ἀντιδράσεως σχηματίζεται ἢ μεταξὺ τούτου καὶ τοῦ μολυβδούχου ἄλατος νέα ἔνωσις, ἥτις κατὰ φύσιν εἶναι πλέον ἢ ἔλαττον διαλυτὴ εἰς τὸ ἐφαρμοζόμενον διαλυτικὸν μίγμα, ἀπὸ τοῦ ὁποίου εὐκόλως δύναται νὰ ληφθῆ ἐν καταστάσει κρυσταλλικῆ.

Διὰ τῆς ἐκδοχῆς ταύτης ἐξηγεῖται τὸ γεγονός ὅτι ἕτερα ἀνώτερα πνεύματα λ.χ. τὸ αἰθυλικόν, προπυλικόν καὶ ἀμυλικόν, δὲν συμπεριφέρονται ὡς τὸ μεθυλικόν, μολονότι πολλὰ ὀργανικὰ ἄλατα διαλύονται καὶ ἐν αὐτοῖς ἰδίως ἐν θερμῷ. Διότι καὶ αἰ παρουσίᾳ ὀξόνης σχηματιζόμεναι ἐνώσεις τῶν ἀλάτων τοῦ μολύβδου εἰσὶν ἀδιάλυτοι εἰς τὰ ἐν λόγῳ πνεύματα. Διὰ τὰς ὀλιγωτέρας δὲ περιπτώσεις, καθ' ἃς ἀμφοτέρα τὰ ἀντιδρώντα σώματα εἰσὶ διαλυτά πῶς ἐν τῇ ὀξόνη, ἢ μεταξὺ τούτων ἀντίδρασις ἐπιτελεῖται ἀπ' εὐθείας ἄνευ ἐτέρας καταλυτικῆς παρεμβάσεως.

Ἄπλοῦν ὕδατικὸν διάλυμα ἐνὸς τῶν εἰρημένων ὀργανικῶν ἀλάτων δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν ἀλογονούχων τοῦ μολύβδου ὅταν τὰ συνερχόμενα σώματα λαμβάνονται κατ' ἰσοδυνάμους ἀναλογίας. Ἐὰν ληφθῆ οὕτω διάλυμα τοῦ φορμικοῦ ἄλατος τοῦ νατρίου ἢ καλίου καὶ ἔναντι αὐτοῦ ὁ ἰωδοῦχος μόλυβδος, τοῦ ὁποίου εἶναι σημαντικὴ ἢ ἀντιδραστικὴ τάσις, οὐδεμία δύναται νὰ προκύψῃ μικτὴ ἔνωσις ἢ ἐναλλαγὴ καθότι ἡ ἀντίδρασις:

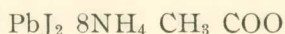


εἶναι ἀδύνατος ἐφ' ὅσον ἡ ἐκ δεξιῶν πρὸς ἀριστερὰ εἶναι κατὰ φύσιν ἀπεριόριστος. Ἐὰν

ὅμως τὸ ἄνυδρον καλιοῦχον ἄλας διαλυθῆ ἐν τῷ μίγματι μεθυλικῷ πνεύματος—ὀξόνης τὰ πράγματα μεταβάλλονται. Τὸ διάλυμα τοῦτο ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ἰωδοῦχου μολύβδου βραδέως μὲν ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ ταχύτατα δὲ ἐν τῇ τοῦ βρασμοῦ αὐτοῦ, ἐν ἣ λαμβάνεται διαχυγῆς κίτρινόχρουν διάλυμα, ἐν τῷ ὁποίῳ τὰ συνιστῶντα εὐρίσκονται ἐν καταστάσει ἰονισμοῦ. Ἀπὸ κεκορεσμένου ἐν θερμῷ τοιοῦτου διαλύματος ἀποχωρίζονται διὰ ψύξεως πυκναὶ ὁμάδες μεταξοστίλπων βελονίων, ὧν ἡ σύστασις ἀνταποκρίνεται πρὸς τὸν τύπον $PbJ_2 \cdot 4HCOOK$.

Ἐὰν ἀντὶ τοῦ δυαδικῷ μίγματος ληφθῆ ὡς ἀντιδραστικὸν ὑγρὸν μόνον τὸ μεθυλικὸν πνεῦμα λ. χ. ἐπὶ τῆς περιπτώσεως ἐπιδράσεως ὀξικοῦ καλίου, ἐπὶ ἰωδοῦχου μολύβδου, παρατηρεῖται μεταβολὴ ἐν τῇ πορείᾳ τῆς ἀντιδράσεως. Ἴνα οὕτω συνδεθῆ τὸ μολυβδοῦχον πρὸς τὸ ὀργανικὸν ἄλας δὲν ἐξαρκούσι πλέον 2 ἢ 4 μόρια τοῦ τελευταίου πρὸς ἐν τοῦ πρώτου, ἀλλ' ἀπαιτεῖται περισσεῖα τοῦ ὀξικοῦ καλίου, ἥτις ἐνταῦθα ἀνταποκρίνεται πρὸς ἀριθμὸν 6-8 τούτου μορίων. Καὶ διὰ μὲν τῶν 6 μορίων κατορθοῦται ἐν θερμῷ ἢ πλήρη διαλύσις τοῦ ἰωδοῦχου μολύβδου, δι' αὐτομάτου ὅμως ἐξατμίσεως τοῦ προελθόντος διαλύματος λαμβάνεται ὑπόλειμμα, τὸ ὁποῖον περιέχει μέρος τοῦ μολυβδοῦχου ἄλατος ἐν ἐλευθέρᾳ καταστάσει. Διὰ δὲ τῶν 8 μορίων ὀξικοῦ καλίου δεσμεύεται τὸ σύνολον τοῦ ἰωδοῦχου μολύβδου πρὸς πολυοξικὴν ἔνωσιν, ἥτις ὑφίσταται μόνον ἐν μορφῇ μεθυλικῷ διαλύματος. Τοῦτο δὲ διότι ἐκ τοῦ ἐν θερμῷ κεκορεσμένου διαλύματος τῆς πολυενώσεως ἀποβάλλονται μετὰ τὴν ψύξιν λευκοὶ στίλβοντες κρύσταλλοι, ἐν οἷς τὰ συνιστῶντα φαίνονται συντεθειμένα μόριον πρὸς μόριον καὶ ἐκ τῶν ὁποίων ἀποβάλλεται ἐν τῷ συνόλῳ ὁ ἰωδοῦχος μολύβδος διὰ μόνης τῆς ἐπ' αὐτῶν ἐπιδράσεως τοῦ ὕδατος.

Τινὲς ἐξ ἄλλου τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τοῦ ἀμμωνίου συντιθέμεναι κατὰ τὴν αὐτὴν ἀναλογίαν τῶν 8 μορίων ἔναντι ἐνὸς ἰωδοῦχου μολύβδου δίδωσι διάλυμα, ἐξ οὗ ἐν θερμῷ κορεσθέντος ἀποβάλλονται μετὰ ψύξιν κρυσταλλικαὶ βελόνας ἀνταποκρινόμεναι, λ. χ. κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξικοῦ ἀμμωνίου, εἰς τὸν τύπον :



Ἐὰν ἐρευνήσωμεν τὸν τύπον τοῦτον συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τῆς ὁμοταγῆς βλέπομεν τὸ ἄτομον τοῦ μολύβδου ὑπερκεκορεσμένον προσδέτων. Ἡ περίπτωσις ὅμως αὕτη δύναται νὰ θεωρηθῆ ἀνάλογος πρὸς τὴν τῶν πολυυδρικών ἐνώσεων, ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι πρὸς τὸ κεντρικὸν ἄτομον τοῦ μολύβδου εἶναι ἠνωμένον ἀμέσως τὸ ἥμισυ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων τοῦ ὀργανικοῦ ἄλατος ἐντὸς τοῦ περιπλόκου τὸ δὲ ἕτερον ἥμισυ κεῖται ἐκτὸς αὐτοῦ :



Κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν διερεύνησιν τοῦ ἄλατος ἀποβάλλεται ἐκ τοῦ ἐν μεθυ-

λικῶ πνεύματι διαλύματος αὐτοῦ ἐπὶ μὲν τῆς καθόδου ὁ μόλυβδος περὶ δὲ τὸν ἀνοδικὸν χώρον τὸ ἰώδιον, ὅπερ διαλύεται συγχρόνως ἐν τῷ διαλυτικῷ ὑγρῷ. Φαίνεται κατ' ἀκολουθίαν τελικῶς διενεργουμένη ἠλεκτρόλυσις τοῦ ἰωδοῦχου μολύβδου, ἥτις ὅμως δύναται ἐνταῦθα νὰ θεωρηθῆ ὡς δευτερογενής. Διότι ἐκ τοῦ περιπλόκου ἀνιόντος $[PbJ_2 \cdot 4CH_3 \cdot COO]$ διασπωμένου πάραυτα ἐν τῇ ἀνόδῳ ἐλευθεροῦται βαθμιαίως ὁ PbJ_2 , ὅστις εἰσέρχεται οὕτως ἐν ἀραιῷ διαλύματι εἰς κατάστασιν ἰονισμοῦ. Ἐκτὸς τοῦ μολύβδου ἀποβάλλεται ἐξ ἄλλου ἐν τῇ καθόδῳ καὶ ἀμμωνία.

Τὰ ὕδατικά διαλύματα διαφόρων ὀργανικῶν ἀλάτων τῶν μετάλλων, λαμβανομένων ἐν μεγάλῳ ἀριθμῷ μορίων, δύνανται ὡσάυτως νὰ διαλύσῃ τὰς ἀλογονούχους ἐνώσεις τοῦ μολύβδου. Ἐν τῇ περιπτώσει ὅμως ταύτῃ πρόκειται περὶ φαινομένου ἀπλῆς διαλύσεως ἄνευ διαμέσου σχηματισμοῦ πολυμοριακῶν ἐνώσεων. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν λ. χ. ὁ χλωριοῦχος ἢ ὁ πρὸς αὐτὸν ἀνάλογος θειοκυανιοῦχος μόλυβδος εἰσαγόμενος ἐντὸς πυκνοῦ διαλύματος ὀξικοῦ τινὸς ἀλκαλίου διαλύεται τελείως διὰ μακρᾶς πῶς θερμάνσεως ἐπὶ ἀτμολούτρου. Διὰ συμπυκνώσεως τοῦ διαλύματος τούτου ἀποχωρίζονται ἐν τούτοις κρύσταλλοι ἐκ μόνου τοῦ χλωριούχου ἢ θειοκυανιοῦχου ἄλατος. Οὕτε δὲ καὶ ἡ ἐν διαλύσει ὑπαρξίς περιπλόκου τινος πολυενώσεως εἶναι παραδεκτὴ, ἐφ' ὅσον ἐπὶ ποσωτικοῦ πειράματος ἢ ἠλεκτρικῆ ἀγωγιμότης τοῦ διαλύματος ἀποτελεῖται ἐκ τοῦ μέσου ὅρου τῶν ἀγωγιμοτήτων τῶν ἰσοπύκνων διαλυμάτων τῶν δύο ἀλάτων. Τὴν τοιαύτην ἐπίδρασιν ἀσκοῦσι κυρίως τὰ ἄλατα τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων μετὰ ὀξέων τῆς τε λιπαρᾶς καὶ ἀρωματικῆς σειρᾶς.

Ἀντίθετος ἐξ ἄλλου εἶναι ἡ ἐπίδρασις τῶν ἀλάτων τῶν ὀργανικῶν βάσεων, περὶ ὧν ἐγένετο καὶ ἀνωτέρω μεία. Τὰ ἐν ὕδατι διαλύματα τῶν σωμάτων τούτων ἐπιδρῶσιν ἰδίως ἐν θερμῷ ἐπὶ τῶν ἀλογονούχων τοῦ μολύβδου καὶ σχηματίζουσι μετ' αὐτῶν ἐνώσεις κρυσταλλικάς, τὰς πλείστας δυσδιαλύτους ἐν τῷ ψυχρῷ ὕδατι. Ὡς ἐκ τούτου ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτῶν ἐν καθαρᾷ καταστάσει κατορθοῦται εὐκόλως. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ὑπάγονται τὰ ὀργανικὰ ἄλατα τινῶν τῶν λιπαρῶν καὶ ἀρωματικῶν ἀμινοβάσεων, κυρίως δὲ τὰ μεθ' οἰουδήποτε ὀργανικοῦ ὀξέος ὕδατοδιαλυτὰ ἄλατα τῶν πυριδινικῶν καὶ κινολικῶν βάσεων ὡς καὶ τὰ τῶν ἀλκαλοειδῶν. Προκειμένου περὶ ἀλάτων τινῶν σχετικῶς δυσδιαλύτων ἐν ὕδατι ἢ ἀλλοιουμένων διὰ τῆς μακρᾶς θερμάνσεως, ἐφηρμόσαμεν ἀντὶ τῆς ἀπ' εὐθείας ἐπιδράσεως αὐτῶν ἐπὶ τῶν ἀλάτων τοῦ μολύβδου ἰδίαν μέθοδον βραδείας καθιζήσεως, δι' ἧς αἱ μικταὶ ἐνώσεις λαμβάνονται καὶ πάλιν ἐν κρυσταλλικῇ μορφῇ. Ἡ μέθοδος αὕτη βασίζεται ἐπὶ ἀντιδράσεως μοριακῆς ἐκτοπίσεως, καθ' ἣν ὑπὸ ὠρισμένης πειραματικᾶς συνθήκας ἐκτοπίζονται ἐξ ἄλατος ἀλογονούχου μολύβδου μετ' ὀργανικῶν ἀλκαλίων τὰ μόρια τῶν τελευταίων τούτων ὑπὸ μορίων τῶν ἀλάτων τῶν ὀργανικῶν βάσεων, ἅτινα καταλαμβάνουσι τὴν θέσιν ἐκείνων. Αἱ λεπτομέρειαι τῆς μεθόδου ταύτης ἐκτεθήσονται βραδύτερον.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ.—Ἐκ τῶν μέχρις ὥρας ἐπιτελεσθεισῶν πειραματικῶν ἐρευνῶν καὶ συμφώνως πρὸς τὰς ὡς ἄνω ἐκτεθείσας γενικὰς ἀρχὰς δυνάμεθα νὰ συναγάγωμεν τὰ ἀκόλουθα:

Αἱ ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ μολύβδου καὶ τινες πρὸς αὐτὰς ἀνάλογοι δύνανται νὰ σχηματίσωσιν ἐνώσεις ἀνωτέρας τάξεως μετὰ διαφόρων ὀργανικῶν ἀλάτων καὶ ὑπὸ τύπον ὁμοταγῆς κανονικόν, ἄκορον ἢ ὑπέρκορον. Ἐν τῇ τοιαύτῃ συνθέσει τὸ ὑγρὸν, ἐν ᾧ συντελεῖται ἡ ἀντιδρασις ἀσκεῖ κυριώδη δρᾶσιν τόσον ὡς πρὸς τὸ δυνατὸν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν περιπλόκων συστημάτων ὅσον καὶ πρὸς τὴν μορφήν τῆς μοριακῆς δομῆς. Τὸ ὑγρὸν αὐτὸ ἐπενεργεῖ τῷ ὄντι οὐχὶ μόνον διαλυτικῶς ἀλλὰ συχνάκις καὶ καταλυτικῶς.

Ἐφηρμόσθη ἐπὶ τούτοις πρωτίστως μὲν τὸ ἀνυδρον μεθυλικὸν πνεῦμα, εἰς ἐτέρας περιπτώσεις μίγμα. ἐξ ἴσων ὄγκων μεθυλικοῦ πνεύματος καὶ ὀξόνης καὶ τέλος εἰς ἄλλας μόνον τὸ ὕδωρ.

Αἱ παραγόμεναι ἐνώσεις λαμβάνονται ἀμέσως δι' ἀντιδράσεως προσθήκης, ἥτοι διὰ παραταγῆς. Εἰς περιπτώσεις, καθ' ἃς ἡ διὰ προσθήκης ἀντιδρασις εἶναι δυσχερὴς ἢ ἀδύνατος, εὔρομεν τρόπον ἐμμέσου παρασκευῆς δι' ἐκτοπίσεως προσδέτων μορίων ἀπὸ τινος περιπλόκου, δι' ἐτέρων μορίων, δι' ὧν παράγεται εὐσταθέστερον σύστημα.

Τὰ πρὸς τὸν ἀλογονοῦχον μολύβδον συνενούμενα ὀργανικὰ μόρια εἰσὶν εἴτε ἅλατα τῶν ἀлкаλικῶν μετάλλων μετὰ ὀξέων τῆς λιπαρᾶς σειρᾶς εἴτε ἅλατα ἀμινοβάσεων, πυριδινικῶν καὶ κινολικῶν βάσεων καὶ ἀлкаλοειδῶν μετ' ὀργανικῶν ὀξέων τῆς λιπαρᾶς ἢ ἀρωματικῆς σειρᾶς. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐνουμένων μορίων τῶν ἀλάτων τούτων πρὸς ἓν μόριον μολυβδούχου ἅλατος εἶναι 1, 2, 4 καὶ 8.

Εἷς τινες τῶν τοιούτων ἐνώσεων ὁ ἀριθμὸς τῶν προσδέτων ὑπερβαίνει αἰσθητῶς τὸν κανονικόν· ἐὰν ζητήσωμεν τότε νὰ ἐρμηγεύσωμεν τὴν σύνταξιν αὐτῶν συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τῆς ὁμοταγῆς δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν περιπτώσιν ἀνάλογον πρὸς τὴν τῶν πολυυδρικῶν ἐνώσεων καὶ νὰ κατατάξωμεν τινὰ μὲν τῶν ἀλατούχων μορίων ἐντὸς τοῦ περιπλόκου καὶ τὰ ὑπόλοιπα ἐκτὸς αὐτοῦ ἥτοι ἐν τῇ δευτέρᾳ σφαιρᾷ τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου τοῦ μολύβδου.

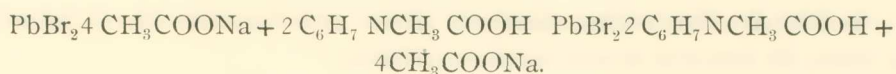
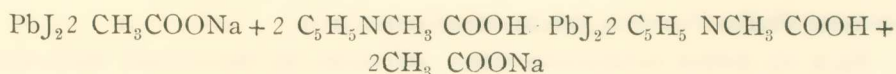
ZUSAMMENFASSUNG

Verbindungen der Bleihalogenide mit organischen Salzen: Nach den Untersuchungen des Verfassers können die Bleihalogenide und -cyanide Verbindungen höherer Ordnung mit verschiedenen organischen Salzen bilden, welche koordinativ normal, ungesättigt oder übersättigt sind.

Das Liquidum in dem diese Vereinigung stattfindet spielt häufig eine wichtige Rolle; es wirkt nicht einfach lösend sondern auch katalytisch. Davon hängt also die Möglichkeit der Vereinigung der Komponenten und die molekulare Bauart des Komplexes ab.

Das Mittel das wir überhaupt benutzen ist der wasserfreie Methylalkohol. In manchen Fällen haben wir eine Mischung von gleichen Teilen Methylalkohol und Aceton angewandt, und in anderen das reine Wasser. Die Bildungsreaktion ist eine additive, wodurch man Anlagerungssysteme erhält; das gilt besonders für Verbindungen der Bleihalogenide mit gewissen organischen Metallsalzen.

Es gibt Fälle wo die direkte Komplexbildung entweder schwierig oder unmöglich erscheint. Doch haben wir selbst dann eine indirekte Arbeitsweise gefunden, die die Erhaltung einer grossen Zahl von Verbindungen ermöglicht hat; es handelt sich um eine Ersetzungsmethode bei der manche Liganden eines Komplexes durch andere ersetzt werden können, soweit das zu bildende System sich als stabiler aufweist. So z. B. verlaufen die Ersetzungen:



Die Reaktion dieser Art kann als allgemein betrachtet werden und zwar nicht nur für die Bleisalze, sondern auch für die vieler anderer Metalle.

Die organischen Salzmoleküle die sich im vorliegenden Falle zu einem Bleihalogenid verbinden sind entweder Salze der Alkalimetalle mit Säuren der fetten Reihe oder solche von Amino-, Pyridin-, Chinolinbasen und Alkaloiden mit Säuren der fetten oder der aromatischen Reihe.

Die Zahl der mit einem Bleihalogenidmolekül sich bindenden Salzmoleküle ist nach Beschaffenheit der Umstände gleich 1, 2, 4 und 8; im letzten Falle aber ist die Ligandenzahl höher als die normale. Wenn man also die Zusammensetzung solcher Verbindungen nach der Koordinationslehre zu erklären versucht, so kann man, wie bei Polyhydraten, annehmen, dass sich einige der Salzmoleküle innerhalb des Komplexes und andere ausserhalb desselben befinden. Die elektrolytischen Erscheinungen stehen dieser Annahme nicht entgegen.

ΧΗΜΕΙΑ.— Περὶ συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν αὐτῆς διὰ τῆς καταλυτικῆς ἐπιδράσεως ρηνίου μεταλλικοῦ*, ὑπὸ Κωνστ. Δ. Ζέγγελη καὶ Ἐλευθ. Κ. Στάθη.

Περὶ τῶν καταλυτικῶν ιδιοτήτων τοῦ πρὸ δεκαετίας μόλις ἀνακαλυφθέντος ὑπὸ τῶν Walter Noddack καὶ Ida Tacke νέου στοιχείου ρηνίου ἐλάχιστα ἐγένοντο μέχρι τοῦδε ἔρευναί.

* C. ZENGHELIS und E. STATHIS.—Über die Ammoniaksynthese durch die katalytische Wirkung von metallischem Rhenium.