

ταφή «ἐν τῷ τεμένει τῆς Ἀθηνᾶς» (Ἄπολλοδ.), ἐνθα ἐκτίσθη ἔπειτα τὸ Ἐρέχθειον. Οἱ Εὐριπίδης δέχεται, ὅτι δὲ θάνατος τοῦ Ἐριχθονίου εἰχε παραχθῇ ὑπὸ τοῦ Ποσειδῶνος, ἐν φόβῳ τοῦ Γγῆνος (μυθ. 46) λέγει ὅτι δὲ Ζεὺς παρακληθεὶς ὑπὸ τοῦ Ποσειδῶνος ἐκεραύνωσε τὸν Ἐρεχθέα. Υπὸ τὴν βορείαν πρόστασιν τοῦ Ἐρεχθείου καθορᾶται ἐν τῷ βράχῳ τριπλοῦ σῆμα ἢ σχίσμα, διπερ δὲ Παυσανίας ἀποδίδει εἰς τὸν Ποσειδῶνα πλήξαντα τῇ τριαίνῃ τὸν βράχον πρὸς ἀνάδοσιν τῆς «θαλάσσης». Υπὲρ τὸ σῆμα τοῦτο ἡ ὁροφὴ εἶναι ἀνοικτή, τοῦτο δὲ εἶναι μαρτυρία τοῦ οἰκοδομήματος, ὅτι δὲ ἀρχιτέκτων καὶ οἱ ἐντολεῖς αὐτοῦ ἐπίστευον, ὅτι τὸ σῆμα εἰχε προέλθει ἐκ κεραύνου, διότι μόνον διποὺς ἦσαν ἐνηλύσια ἐγίνετο μὲν περίφραξις, ἀλλ' οὐχὶ καὶ κάλυψις, ἵνα συγκοινωνήσῃ δὲ οὐρανὸς πρὸς τὴν δεκτήσαν τὸν κεραύνιον ἢ Καταιβάτην Δία γῆν (προβλ. Ἐφ. Ἀρχ. 1909, σ. 115 ἑξ.). Ἐδῶ ἐκεραύνώθη δὲ Ἐρεχθεύς.

ΧΗΜΕΙΑ.—Αἱ πρῶται ψευδαργυρικαὶ ἀζιδενώσεις ὑπὸ κ. A. X. Βουρνάζου.

Κατὰ τὴν διερεύνησιν τῶν διαφόρων περιπτώσεων συστημάτων τῆς παρ' ἐμοῦ συγκροτηθείσης σειρᾶς περιπλόκων ἀζιδῶν ἐπιφαίνονται ἐξαιρετικαὶ ἰδιότητες τῶν μελῶν αὐτῆς ὡς καὶ συμβολαὶ σπανίων αὐτῶν μορφῶν. Ἀπέδειξα ἡδη ὅτι αἱ ἀσθενέστερον ὑδρολυταὶ ἐνώσεις μετάλλων τῆς δευτέρας καὶ πέμπτης διμάδος δύνανται νὰ σχηματίσωσιν ἀμέσως συμμίκτους ἀλλὰ καὶ πολυμίκτους ἀζιδενώσεις ἀνωτέρας τάξεως.

Ἐν τῷ γενικῷ τύπῳ ἐνώσεως διδυνάμου τινος μετάλλου (M):



εὑρηται ἡ διμάξ [N₃MX₂] ἐν λοντογόνῳ δεσμῷ. Θεωρήσωμεν λ. χ. τὰ τῆς ἡλεκτρολύσεως μιᾶς τῶν συμμίκτων ἀζιδῶν τοῦ ψευδαργύρου ἔστω δὲ τῆς Na [Zn J₂N₃]. Τοῦ χρυσταλλικοῦ τούτου προϊόντος σκευάζεται ἐν ψυχρῷ ἄνυδρον δευτερικὸν διάλυμα 2,5%, διπερ διηθεῖται διὰ προξηρανθέντος ἀναλυτικοῦ ἡθμοῦ. Τὸ διαυγὲς ὑγρὸν φέρεται ἐντὸς ἡλεκτρολυτικοῦ κελλίου μετὰ πορώδους φράγματος ἐκ λευκαργίλου· ἀμφότερα τὰ ἡλεκτρόδια ἀποτελοῦνται ἐξ ἐλάσματος πλατίνης. Ἡ ἡλεκτρόλυσις βαίνει ἡρέμα ὑπὸ ἔντασιν 7-8 ampères· ἐν τῷ ἐλάσματι τῆς ἀνόδου ἀποβάλλεται τὸ περίπλοκον ἀνιόν [Zn J₂N₃], διπερ διασπᾶται πάραυτα ὑπὸ ἔκλυσιν ἀζώτου. Οἱ ούτως ἐλευθερούμενος ιωδοῦχος ψευδάργυρος διαλύεται ἐν τῇ δέξινῃ καὶ λύεται καὶ οὗτος δευτερογενῶς. Περὶ τὴν ἄνοδον σχηματίζεται βαθμιαίως τότε ἐρυθροφαία διαυγής στιβάς ἐκ τοῦ ἀποδιχλομένου ιωδίου. Θὰ περιγραφῶσιν ἐν τοῖς ἐφεξῆς αἱ τυπικαὶ ἀζιδενώσεις ἀλάτων τοῦ ψευδαργύρου.

Τὰ χημικοῦ ὅδατος ἐλεύθερα ἀλατα τοῦ μετάλλου τούτου ἀρτίως προξηραθέντα παρέχουσι δι' ἀνύδρου δξόνης διαλύματα ἀναλλοίωτα καὶ τελείως οὐδέτερα ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ δι' ὅδατος σκευαζόμενα, ζτινα λόγῳ μερικῆς ὑδρολύσεως τῶν ψευδαργυρικῶν ἀλάτων εἰσὶ σαφῶς ὅξινα. Κατ' ἀκολουθίαν δὲ τὰ δξονικὰ διαλύματα ἐνέχοντα τὰς εἰρημένας ἑνώσεις χημικῶς ἀμεταβλήτους εἰς οὐδεμίαν δύνανται νὰ φέρωσι δευτερεύουσαν ἀντίδρασιν κατὰ τὴν ἐπ' αὐτῶν ἐπίδρασιν ἀνύδρων μεταλλαζίδων. Ἡ διὰ νατρίου ἀζίδη, ήτις ὡς διεπιστώθη ἐστὶν ἀδιάλυτος ἐν τῇ ἀνύδρῳ δξόνῃ προσλαμβάνεται ὑπὸ τοῦ ὡς ἀνω ψευδαργυρικοῦ διαλύματος ἔως ὥρισμένου τινός δρίου, ἀνεξαρτήτου δὲ τελείως τῆς μάζης τοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου, ητις ἀλλωστε δύνανται νὰ παραμείνῃ ἢ αὐτὴ καὶ ἐπὶ διπλασίου ἢ καὶ τριπλασίου ἀριθμοῦ μορίων τῶν ἐν αὐτῷ πρὸς ἀντίδρασιν εἰσαγομένων οὖσιν.

Ἡ τοιαύτη πρόσληψις τῶν ἀλκαλιαζίδῶν ἀρχεται μὲν ἀπὸ τῆς συνήθους θερμοκρασίας βραδέως, ἐπιταχύνεται δημος διὰ τῆς ἐπὶ τινα χρόνον ἀναταράξεως τοῦ μίγματος ἐν ἀναταρακτικῇ τινι μηχανῇ. Ἐλλ' ἔτι ταχύτερον περατοῦται ἢ ἀντίδρασις διὰ θερμάνσεως τοῦ μίγματος μέχρι τοῦ σημείου τοῦ βρασμοῦ. Εἰσὶ δὲ ἐξ ἀλλου αἱ ἀντίδράσεις τῆς ἑνώσεως τῶν ἐρευνηθέντων ἀλάτων τοῦ ψευδαργύρου, κυρίως τῶν μεθ' ἀλογόνων, σαφῶς ἔχωθερμικαί, ἐξ οὐ καὶ ἢ ἀπὸ ταπεινῶν θερμοκρασιῶν ἔναρξις τῆς γενέσεως αὐτῶν.

Τὰ συμμετέχοντα τῶν ἀντίδρασεων ἀλατα τοῦ ψευδαργύρου, τῶν δποίων τὰ πλεῖστά εἰσι κατὰ φύσιν φίλυδρα, πρέπει νὰ ὑποδληθῶσιν ἀρχικῶς εἰς ἐπιμελῆ ἔηρανσιν ἔως ἔντελος ἀφυδράνσεως. Προσφάτως σκευασθέντα καὶ χημικῶς καθαρὰ ἀλογονοῦχα τοῦ ψευδαργύρου διατηροῦνται ἐπὶ τούτῳ ἐν τῷ ὑπὲρ θεῖκὸν δξὺ κενῷ, μέχρι οὐ οὐδεμίαν πλέον ἐμφαίνουσιν ἀπώλειαν βάρους. Ἡ στάθμισις τοῦ πρὸς πειραματισμὸν χρησιμεύοντος λήμματος ἐπιτελεῖται ὡς τάχιον: τὸ σχετικὸν ἀλας εἰσάγεται κατὰ προτίμησιν ἐντὸς ἔηρας προζυγισθείσης ὑαλίνης σφαίρας μετὰ φελλίνου πώματος καὶ χώρου 150 - 200 κ. ἐκ., ητις δύναται νὰ ἀναρτηθῇ ἐν τῷ ζυγῷ. Ἐν αὐτῇ θέλει συντελεσθῇ ἢ ἐπακολουθοῦσα ἐργασία καὶ ἐπομένως θὰ ἀποφευχθῇ πᾶσα μεταφορὰ τοῦ ὑδρορρόφου ἀλατος ἀπὸ δοσείου εἰς ἀλλο.

Ἡ ἀλκαλικὴ ἀζίδη λαμβάνεται ἐν μορφῇ λεπτῆς κόνεως, ἐπίσης καλῶς προξηρανθείσης, καὶ ἐν ἀναλογίᾳ ισομοριακῇ πρὸς τὸ ἀντίστοιχον ἀλας τοῦ ψευδαργύρου εἰσάγεται δὲ ἀμέσως ἐν τῇ ρηθείσῃ ὑαλίνῃ σφαίρᾳ, ἐν ἣ προστίθεται σύναμα τριπλασία τοῦ συνόλου βάρους τοῦ μίγματος ποσότης ἀνύδρου δξόνης. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐφεξῆς ἐπὶ ἀτμολούτρου ὑπὸ κάθετον ψυκτῆρα ἔως βρασμοῦ, δστις παρατείνεται μέχρι πλήρους ἔξαφανίσεως τῆς ἀζίδης, ητοι ἐπὶ ημίσειαν ἢ τὸ πολὺ μίαν ώραν. Ἡ τυχὸν λαμβανομένη περισσεία ἀλκαλιαζίδης παραμένει ἀδιάλυτος ἐν τῇ ἀνύδρῳ δξόνῃ. Ἐὰν δὲ πάλιν εἰσαχθῇ περισσεία τοῦ ψευδαργυρικοῦ ἀλατος,

λ. χ. ξηναντι ἐνδὸς μορίου νατριαζίδης 1,5 μόριον χλωριούχου ψευδαργύρου, προκύπτει μετά τὴν πλήρη ἔξατμισιν τῆς δέξοντος διαφανὲς κολλοειδὲς πῆγμα, διερ οὐδὲ διαπονούμενον δίδωσι λευκὸν ὑπόστημα τοῦ διμοριακοῦ ἑτερογενοῦς περιπλόκου.

Ἐν ταῖς περιπτώσεις τῶν μετὰ χλωριούχου, φθοριούχου καὶ κυανιούχου φευδαργύρου μικτῶν ἀξιδενώσεων, ἐπειδὴ αὗται διαλύονται δυσκόλως ἐν τῇ δέσμῃ, διαν δὲν παρίσταται περισσεία τῆς φευδαργυρικῆς ἑνώσεως, μετεχειρίσθη ὡς διαλυτικὸν τὸ μεθυλικὸν πνεῦμα, οὕτινος ή δρᾶσις κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν περιπλόκων τούτων ἀπεδείχθη σπουδαιοτάτη. Ἐν αὐτῷ δὲ διαλύεται ή νατριαζεῖδη κατ' ἀναλογίαν 2%, καὶ αἱ μετὰ τῶν ἀλάτων τοῦ φευδαργύρου παραγόμεναι ἑνώσεις αὗτῆς συγκρυσταλλοῦνται ἐνίστε μεθ' ἐνὸς ή πλειόνων μορίων τοῦ πνεύματος πρὸς συστήματα ἀσταθῆ, ἀτινα διαλύονται εὐχόλως εἰτα ἐν δέσμῃ ή μεθυλικῷ πνεύματι καὶ ἀπὸ τῶν διοίων δι^ο ἵσχυροῦ κενοῦ ή ἀνωτέρας πως θερμοκρασίας ἀποσπῶνται ἐν τέλει καθολικῶς τὰ πνευματικὰ μόρια. Τὸ πολὺ τοῦ διαλυτικοῦ τούτου σώματος χωρίζεται ἀπὸ τῶν δι^ο αὐτοῦ σχηματισθεισῶν μικτῶν ἀξιδῶν δι^ο ἡρέμου ἀποστάξεως. Τὸ ὑπολειψθὲν πυκνὸν διάλυμα μεταφέρεται ἐν ὑαλίνῳ κρυσταλλωτήρι καὶ κατατίθεται ὑπὸ κενὸν ἐν ἔγραντῆρι διὰ θεῖκοῦ δέσμου 66 Bé, ἐνθα διφείλει νὰ παραμείνῃ ἔως ἀναλοιώτου βάρους. Ἡ ἐν τέλει προελθοῦσα κρυσταλλικὴ οὐσία, ἐν ἀνάγκη ἀνακρυσταλλουμένη, ὑποβάλλεται εἰς χημικὴν ἀνάλυσιν διὰ ταχέων πάντοτε χειρισμῶν, καθ' ὅσον καὶ αἱ σχηματισθεῖσαι φευδαργυρικαὶ ἀξιδενώσεις εἰσίν αἰσθητῶς φίλυδροι.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

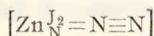
Αἱ ἀλογονοῦχοι ἔνώσεις τοῦ ψευδαργύρου ὡς καὶ τὰ μετά τινων δργανικῶν δξέων ἀλατα αὐτοῦ σχηματίζουσιν ισοταγεῖς κατὰ τὸ πλεῖστον ἔνώσεις μετὰ τῶν ἀλκαλιαζόμενων. Τὰ μέλη τῆς σειρᾶς ταύτης παρίστανται γενικῶς ἐν μορφῇ λευκῶν ἢ ἄχρων κρυσταλλικῶν σωμάτων διαλυτῶν ἐν δξόνῃ μεθυλικῷ καὶ ἀμυλικῷ πνεύματι βενζολίῳ καὶ δμολόγοις, ἀδιαλύτων δὲ ἐν αιθέρι.

Οὕτω δ' ἐκ τῶν πυκνῶν αὐτῶν διαλυμάτων καταπίπουσι διὰ περισσείας αἰθέρος ὡς λευκὰ νεφελώδη ὑποστήματα. Τὸ δὲ ωρὸν ἀσκεῖ ἐπ' αὐτῶν ὑδρολυτικὴν ἀποσύνθεσιν. Ἐκ τῶν πυκνῶν δέξονται αὐτῶν διαλυμάτων ἀποβάλλεται κατὰ ταῦτα ἄμικ τῇ προσθήκῃ δόλίγους ὕδατος ἐν πρώτοις ἡ λευκὴ καὶ ἐλαφρὰ βασικὴ ἀξέσθη τοῦ ψευδαργύρου, διὰ πλείστονος δὲ ὕδατος ἡ καὶ ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας ἡ ὑδρόλυσις φθάνει ἔως ἀποδοιλῆς ὑδροκειδίου τοῦ ψευδαργύρου.

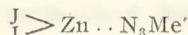
³Ἐν Ἑηρῷ κρυσταλλικῇ καταστάσει εὑρισκόμενα τὰ μικτὰ περίπλοκα προσλαμ-
βάνουσι διὰ μιᾶς σταγόνος ὑδατικοῦ διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου 1 : 100,
βαθέως ἐρυθροκιτρίνηγ χρῶσιν ἔξαφανιζομένην σὺν τῷ χρόνῳ. Όμοίας πυκνότητος

διάλυμα θειϊκοῦ χαλκοῦ δίδωσι χρῶσιν βαθύφατον. Καὶ ἐν τελείως ἀνύδρῳ καταστάσει εὑρισκόμενα ἀποσυντίθενται ὑπὸ τοῦ πυρὸς ἡρέμα, ἰδίως δὲ αἱ μετ' ὁργανικῶν ἀλάτων τοῦ φευδαργύρου ἐνώσεις. Ἐὰν δημας ἐπιδράσῃ ἐπ' αὐτῶν τὸ ἔκρηκτικὸν κῦμα ἐναύσματός τινος, ἔκρήγγυνται ὑπὸ ἀποβολῆς ἀζώτου καὶ σχηματισμὸν δξειδίου φευδαργύρου.

Τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλιαζίδῶν εὑρίσκονται ἐν ταῖς μικταῖς ἐνώσεσι ἐν καταστάσει ιοντογόνῳ κατ' ἀκολουθίαν δὲ πρὸς δομὴν τῆς περιπλόκου ρίζης:

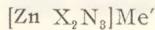


τῆς μετ' ίωδούχου φευδαργύρου σχηματιζομένης ἐνώσεως, συνέρχονται τὰ ἔτερογενῆ ἀνιόντα τῶν συνδρώντων μορίων ὑπὸ ἐποψιν χημικῆς δομῆς δύναται ὅθεν δ τύπος τοιαύτης μορφῆς ἐνώσεων νὰ νοηθῇ κατὰ παραταγὴν (Anlagerungsformel) ὡς ἔξης:



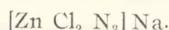
ἐν σχέσει πάντοτε πρὸς τὰς μικτὰς ἀζίδας μονοδυνάμων μετάλλων (Me').

Ἡ δὲ καθ' ὁμοταγὴ τύπον παράστασις τῶν περιπλόκων τούτων ἔσται ἢ ἀκόλουθος:



Πρὸς διάλυσιν τῶν λαμβανομένων προϊόντων τρέπεται ὅ τε φευδάργυρος καὶ τὸ νάτριον ἢ κάλιον εἰς ἐνώσεις χλωριούχους, διὸ ἐπιδράσεως ὑδροχλωρικοῦ δξέος ἐπὶ τοῦ ἀντιστοίχου ξηροῦ παρασκευάσματος καὶ ἔξατμίσεως τοῦ προελθόντος διαλύματος ἔως ξηροῦ. Ὁ χλωριούχος φευδάργυρος μεταβάλλεται ἀκολούθως εἰς θειούχον, τῇ ἐπιδράσει θειούχου ἀμμωνίου, καὶ ἐν τέλει εἰς δξειδίον κατὰ τὴν μέθοδον Volhard. Τὸ ἀπὸ τοῦ θειούχου φευδαργύρου διήθημα, ἐλεύθερον μονίμων ἀλκαλίων, χρησιμεύει πρὸς προδιορισμὸν τοῦ νατρίου ἐν μορφῇ χλωριούχου ἢ θειϊκοῦ ἀλατος. Τὸ ἀζωτὸν προσδιορίζεται ἀπ' εὐθείας διὰ κατεργασίας ίδιου λήμματος κατὰ τὴν μέθοδον Kjeldahl.

ΧΛΩΡΙΟΨΕΥΔΑΡΓΥΡΙΚΗ ΝΑΤΡΙΑΖΙΔΗ

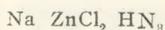


Λαμβάνεται δι' εἰσαγωγῆς 3,27 γραμ. τελείως ἀνύδρου χλωριούχου φευδαργύρου καὶ 1,56 ξηρᾶς νατριαζίδης ἐν θαλίνῃ στραίρᾳ, ἐν ἣ προστίθενται πάραυτα 20 κ. ἑκ. ὡς ἔνεστι ἀνύδρου μεθυλικοῦ πνεύματος. Ἡ ἀντίδρασις ἀρχεται ἡδη ἐν ψυχρῷ καὶ τὸ μίγμα αὐτοθερμαίνεται· ἡ κατεργασία τούτου συμπληροῦται διὰ θερμάνσεως ἐπὶ ἀτμολούτρου, παρατείνεται δὲ μέχρι σχηματισμοῦ ἄχρου διαυγοῦς ήροῦ. Τὸ ούτωσί προελθὸν διάλυμα τοῦ περιπλόκου διηθεῖται καὶ φέρεται ἐν τῷ

όπερ πυκνὸν θειϊκὸν δέξιον κενῷ, ἔνθα παραμένει ἐπὶ 24·48 ὥρας, μεθ' ᾧ τὸ προϊὸν λαμβάνεται ἐντελῶς ξηρὸν καὶ ἀναλύεται πάραυτα κατὰ τὰ ἀνωτέρω. Ἡ ἀνάλυσις παρέσχε τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα:

Οὐσίας: 0,5320 γρ.: ZnO 0,2148 γρ. NaCl 0,1539 γρ.

• 0,4724 γρ.: ἀπήτησαν 7 κ. ἐκ. 1/1 × H₂SO₄, ἦτοι 0,098 N

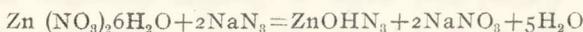


Υπολογισθὲν: Zn 32,47. Na 11,42 N 20,87

Εὑρεθὲν : Zn 32,43. Na 11,39 N 20,74

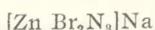
Ἡ χλωροφευδαργυρικὴ νατριαζίδη γίνεται λευκὴν κρυσταλλικὴν μᾶζαν ἀδιάλυτον ἐν αἰθέρι. Είναι οὐσία διαρρέουσα ἐν τῷ ἀέρι καὶ ὑδρολύεται σύν τῷ χρόνῳ παρέχουσα τὴν ἀντίστοιχον βασικὴν φευδαργυραζίδην.

Τὸ φαινόμενον τῆς ὑδρολύσεως τῆς κανονικῆς φευδαργυραζίδης Zn (N₃)₂ ἀσκεῖται, ὡς ἀπέδειξα, καὶ δι' αὐτοῦ τοῦ μοριακοῦ ὅδατος ἐνίων τῶν ἀλάτων τοῦ φευδαργύρου. Οὕτω δ' ἐπὶ παραδείγματος δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἐνύδρου ἀλατος Zn Cl₂H₂O καὶ ἀκόμη ἐντονώτερον τοῦ Zn (NO₃)₂H₂O ἐπὶ ἀλκαλιαζίδῶν, ἀμφοτέρων τῶν συνδρώντων εὑρισκομένων ἐν διαλύματι ἐν ἀνύδρῳ μεθυλικῷ πνεύματι, ἐπιτελεῖται ἡ ὑδρόλυσις ὡς ἑξῆς:



"Ομως ἐπὶ τοῦ ἐν μεθυλικῷ πνεύματι διαλύματος τοῦ περιπλόκου Na Zn Cl₂N₃, οὐδεμίᾳ πλέον παρατηρεῖται ὑδρολυτικὴ δρᾶσις ἀπὸ μέρους τῶν ὑδροαλάτων τοῦ φευδαργύρου. Ἡδυνήθην δ' οὕτω ἐν διαλύματι περιέχοντι τέσσαρα μόρια χλωροφευδαργυρικῆς νατριαζίδης νὰ ἐνώσω πρὸς αὐτὴν κατὰ παραταγὴν ἐν μόριον Zn (NO₃)₂H₂O, πειρώμενος κατὰ τὴν ἐμὴν γενικὴν μέθοδον συγθέσεως, καὶ νὰ λάδω οὕτω ἀχρουν διαυγὲς ὑγρόν. Ἐξ αὐτοῦ δι' ἑξατμίσεως ἀπεδόθη τριπλῆ κρυσταλλικὴ ἔνωσις μικτοῦ τύπου ἐκ τῶν περιεργοτέρων τῆς περιπλόκου σειρᾶς, ἀναπαρισταμένη δὲ διὰ τοῦ ἐπομένου καταταγοῦς: [4 Zn Cl₂N₃Zn(NO₃)₆] Na₄H₂O, ἐν ᾧ καὶ πάλιν τὸ νάτριον εὑρίσκεται ἐν ἰοντογόνῳ θέσει. ᩩ ἔνωσις αὗτη εὑρέθη ἔχουσα περίλημμα φευδαργύρου 28,03% (θεωρητικὸν 28,49%).

ΒΡΩΜΙΟΨΕΥΔΑΡΓΥΡΙΚΗ ΝΑΤΡΙΑΖΙΔΗ



Γεννᾶται δι' ἐπιδράσεως 4,5 γρ. ξηροῦ βρωμιούχου φευδαργύρου ἐπὶ 1,3 γρ. νατριαζίδης, εἰσαγομένων ἀμφοτέρων ἐντὸς 20 κ. ἐκ. ἀνύδρου δεξόνης. Τὸ μίγμα βράζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου, ἔως οὐ προκύψῃ διαυγὲς ἀχρουν διάλυμα, διπερ ἡθεῖται καὶ φέρεται πρὸς ἑξατμίσιν ἐν τῷ ὅπερ θειϊκὸν δέξιον κενῷ. Τὸ λαμβανόμενον προϊὸν

ἐν τελείως ξηρᾷ καταστάσει ἀποτελεῖ λευκὴν κρυσταλλικὴν μᾶζαν, ἥτις ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐπιφαίνεται ἐν μορφῇ ἀθροίσματος δμοειδῶν σφαιρίων. Ἡ ἀνάλυσις παρέσχε τοὺς ἀκολούθους ἀριθμούς.

0,3184 γρ. οὐσίας : 0,0872 γρ. ZnO, 0,0606 γρ. NaCl

0,4048 γρ. οὐσίας ἀπήγησαν 4,05 κ. ἐκ. 1/1 u H₂SO₄, ἥτοι 0,0567 γρ. N.

Na Zn Br₂N₃

Υπολογισθὲν : Zn 22,52 Na 7,92 N 14,47

Εὑρεθὲν : Zn 21,99 Na 7,49 N 14,00

Ἡ βρωμιοφευδαργυρικὴ νατριαζίδη ἀποσυντίθεται βραδέως δι' ὅδατος, καθ' ὅν τρόπον καὶ ἡ προηγουμένη Θερμαινομένη δὲ ἐν δοκιμαστικῷ σωλῆνι διασπᾶται μὲν ταχέως, ἀλλ' ἀνευ φαινομένου ἔχρηξεως, ὑπὸ σχηματισμὸν τεφρᾶς ἄχνης τοῦ φευδαργύρου καὶ ἔκλυσιν ἀξώτου. Μετὰ τοῦ νιτρικοῦ καὶ θειϊκοῦ φευδαργύρου σχηματίζει τριπλᾶς ἐνώσεις ισοταγεῖς πρὸς τὰς τῆς χλωριοφευδαργυρικῆς.

ΙΩΔΟΦΕΥΔΑΡΓΥΡΙΚΗ ΝΑΤΡΙΑΖΙΔΗ

[ZnJ₂N₃]Na

Καθ' ἔκατὴν ἡ ἀζίδη αὕτη ἐνέχει τὸ δμοταγῶς τριβύναμον κεντρικὸν ἀτομον φευδαργύρου. Λαμβάνεται ἐξ 6,4 γραμ. προσφάτως σκευασθέντος ξηροῦ ιωδούχου φευδαργύρου καὶ 1,35 γραμ. νατριαζίδης ἐν τριπλασίᾳ τὸ βάρος ποσότητης δξόνης, καὶ διὰ βρασμοῦ τοῦ μίγματος ἔως σχηματισμοῦ διαυγοῦς ὑγροῦ. Τὸ παραχθὲν διάλυμα ἥθεται καὶ ἔξατμίζεται κατὰ τὸν ἥδη μνημονευθέντα τρόπον.

Ἡ οὕτω προελθοῦσα μικτὴ ἀζίδη ἀποτελεῖ σωρεύματα ἀχρόων κρυσταλλικῶν βελονῶν, αἵτινες διὰ παρατεταμένης ἔκθέσεως ἐν ὑγρῷ περιβάλλοντι διαφθείρονται. Ἡ δὲ ἀνάλυσις αὐτῶν παρέσχε τὰ ἔξης ἀποτελέσματα :

0,3814 γρ. οὐσίας : 0,0798 γρ. ZnO. 0,0549 γρ. NaCl.

0,4735 γρ. οὐσίας ἀπήγησαν 3,55 κ. ἐκ. 1/1 u H₂SO₄, ἥτοι 0,0497 γρ. N.

Na Zn I₂N₃

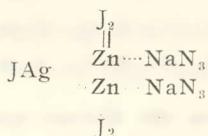
Υπολογισθὲν : Zn 17,01. Na 5,98. N 10,93

Εὑρεθὲν : Zn 16,81. Na 5,62. N 10,49

Ως ἐκ τῆς περιπλόκου μορφῆς, ἐν ἥ εὑρίσκεται ἡ δμάς N₃ δὲν ὑφίστανται αἱ μεταξὺ αὐτῆς καὶ τῶν ιόντων ἀργύρου καὶ μολύbdου χαρακτηριστικαὶ τοῦ ὑδραζωτικοῦ δξέος ἀντιδράσεις. Οὕτω δὲ τὰ διαλύματα τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου ἢ τὰ τοῦ δξικοῦ μολύbdου ἐν ἀνύδρῳ μεθυλικῷ πνεύματι, προστιθέμενα στάγδην ἐν δξονικῷ διαλύματι τοῦ περιπλόκου, οὐδὲν δίδωσιν ὑπόστημα ἀζίδης τοῦ ἀργύρου ἢ τοῦ

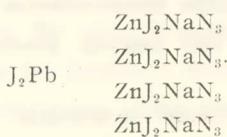
μολύνδου. Τούναντίον μάλιστα αἱ ἐνώσεις τῶν μετάλλων τούτων φαίνονται σχημα-
τίζουσαι μετὰ τῆς ἵωδοψευδαργυρικῆς ἀλκαλιαζίδης παραταγῇ συστήματα προ-
τύπου περιπλοχῆς.

Συνέθεσα οὕτω τὸν Ἰωδοῦχον ἀργυρὸν πρὸς τὸ περίπλοκον τοῦτο ἐν δῖονικῷ εὐρισκόμενον διαιλύματι. Ἡ ἀναλυτικὴ καὶ λοιπὴ ἔρευνα κατέδειξεν ὅτι πρὸς τὸν διπλοῦν τύπον τῆς μικτῆς ἀζίδης παρατάσσεται ἐν μόριον τοῦ Ἰωδούχου ἀργύρου. Λαμβάνεται δὲ οὗτος πρόσφατος, ἐν ξηρᾷ καταστάσει καὶ μορφῇ λεπτοτάτης κόνεως, εἰς βάρος ἑκατοστοῦ μοριογράμματος (2,35 γρ.) καὶ εἰσάγεται ἐν διαιλύματι 7,68 γρ. Ἰωδοψευδαργυρικῆς νατριαζίδης ἐν 25 κυδ. ἐκ. ἀνύδρου δεξόνης. Τὸ μίγμα βράζεται ὑπὸ συμπύκνωσιν τῶν ἀτμῶν ἔως ἐντελοῦς ἐξαφανίσεως τοῦ Ἰωδούχου ἀργύρου, εἴτα ἥθεται καὶ κατατίθεται ἐν τῷ κενῷ πρὸς ἐξάτμισιν. Τὸ περίπλοκον ἐπιφαίνεται ἐν μορφῇ ἄχρων κρυσταλλικῶν βελονῶν κατὰ σταχυομόρφους δέσμας συντεταγμένων. Ὑπὸ τοῦ ὄντος ἀποσυντίθεται ὑπὸ ἀποβολὴν κιτρίνου Ἰωδούχου ἀργύρου. Ἡ ἀνάλυσις ἀπέδωσε 10,38% Ag (ὑπολογισθὲν 10,75%) καὶ 12,83% Zn (ἀντὶ ὑπολογ. 13,03). Ἐν τῷ τύπῳ τοῦ περιπλόκου πρέπει νὰ νοηθῇ ὁ ἀργυρὸς ἡνωμένος ἐκ προσαλκῆς πρὸς δύο μόρια ἀζίδης καὶ ἀποτελῶν τὸ κεντρικὸν ἀτομὸν τοῦ συστήματος:



ἐν τῷ ὅποιώ τὸ ἀλκαλικὸν μέταλλον ἔχει ιοντογόνους πάντοτε ιδιότητας.

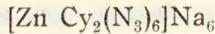
*Ετερον πρότυπον συνέθεσα δι' ἵωδούχου μολύbdou, ὅστις ως δ ἀργυρος ἐνοῦται πρὸς τὴν περίπλοκον ἀξίδην καὶ κατὰ πειραματικὸν τρόπον ὅμοιον πρὸς τὸν μνημονευθέντα. Πρὸς τὸν ὁμιταγῶς ἔξαδύναμον μόλυbdon τάσσεται τετράκις ἡ ἀξίδη, ὥστε ἡ προκύπτουσα ἔνωσις νὰ παρίσταται διὰ τοῦ σχήματος.



Τὰ ἐν δέξοντικῷ διαλύματι εύρισκόμενά τέσσαρα μόρια ἵωδοψευδαργυρικῆς νατριαζίδης προσλαμβάνουσι τῷ ὄντι ἐν θερμῷ ἐν μόριον ἵωδούχου μολύbdου καὶ τὸ παραχθὲν ἀνοικτῶς κίτρινον διαυγὲς διάλυμα δίδωσι διὰ βραδείας ἔξατμίσεως ἐν τῷ κενῷ κιτρίνας χρυσταλλικᾶς βελόνας, αἵτινες μικροσκοπικῶς παρουσιάζουσι πολυαριθμούς συμβολάς. Τὸ προϊὸν ἐδείχθη ἐνέχον 10,08% Pb (ὑπολογισθὲν 10,37) καὶ 12,73% Zn (ὑπολογισθὲν 13,08).

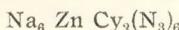
‘Η ύγρασία ἀποσυνθέτει τὸ προϊὸν ἐν τάχει ὑπ’ ἀποβολὴν ἐλευθέρου ἵωδούχου μολύβδου.

ΚΥΑΝΟΨΕΥΔΑΡΓΥΡΙΚΗ ΝΑΤΡΙΑΖΙΔΗ



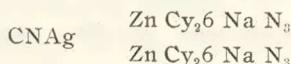
Ο κυανιούχος ψευδάργυρος είναι ἀδιάλυτος ἐν τῷ μεθυλικῷ πνεύματι, μετὰ τῆς νατριαζίδης διμωσ σχηματίζει περίπλοκον εύκόλως ἐν τῷ ύγρῳ τούτῳ διαλυόμενον. Λαμβάνονται δ’ ἐπὶ τούτῳ ἔναντι ἐνδὸς μορίου τοῦ κυανιούχου ἀλατος ἐξ μόρια ἀζίδης ἢ κατὰ βάρη 2,35 γραμ. τοῦ πρώτου καὶ 7,8 γραμ. ταύτης, μετὰ τριπλασίας πειρότητος μεθυλικοῦ πνεύματος. Δι’ ἡρέμου ἔξατμίσεως τοῦ διαυγοῦς διαλύματος προέρχεται λευκὴ κρυσταλλική μᾶζα, ἣτις ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον δείκνυται ἀποτελουμένη ἐξ ἀστεροειδῶν συναγμάτων διακαλαζίομένων μέχρι τριχοειδοῦς πλέγματος. Ή ἀνάλυσις τοῦ παρασκευάσματος ἀπέδωσε τοὺς ἔξτις ἀριθμούς:

0,4052 γρ. οὐσίας : 0,0632 γρ. ZnO. 0,2768 γραμ. NaCl.
0,3209 γρ. οὐσίας ἀπήτησαν 12,55 κ. ἐκ. 1/1 × H₂SO₄
(Κατὰ Kjeldhal-Milbauer) ἦτοι 0,1757 γρ. N



Υπολογισθέν: Zn 12,87. Na 27,19. N 55,20
Εὑρεθέν : Zn 12,53. Na 26,91. N 54,75

Τὰ ἐκ μεθυλικοῦ πνεύματος διαλύματα τῶν ἀλάτων τοῦ ἀργύρου οὐδὲν παρέχουσιν ὑπόστημα μετὰ τοῦ διαλύματος τοῦ περιπλόκου τούτου. Ο δὲ κυανιούχος ἀργυρος παραλαμβάνεται ἐν θερμῷ ὑπὸ τοῦ ἐν μεθυλικῷ πνεύματι διαλελυμένου περιπλόκου καὶ σχηματίζει τὸ μικτὸν κρυσταλλικὸν πολυκυανιούχον:



Αἱ μικταὶ αὕται κυανιούχοι πολυαζίδαι ἀποσυντίθενται ἀμέσως δι’ ἐπιδράσεως τοῦ ὕδατος, διὸ δὲ τοῦ πυρὸς βιαίως ὑπὸ μερικὴν ἀποβολὴν τῶν μετάλων ἐν ἐλευθέρῳ καταστάσει.

ΦΟΡΜΙΚΟΨΕΥΔΑΡΓΥΡΙΚΗ ΝΑΤΡΙΑΖΙΔΗ



Τὰ μετὰ διαφόρων ὁργανικῶν δέξεων ἀλατα τοῦ ψευδαργύρου, ἀτινα δύνανται νὰ ἀρυδρανθῶσιν εὐχερῶς καὶ τελείως πρὸς οὐδέτερα ἀλατα, σχηματίζουσιν ἐπίσης καλῶς παραταγὴ συστήματα μετὰ τῶν μεταλλαζίδων. Οὕτως ἐπὶ παραδείγματος δι’ ἐπιδράσεως 2,6 γρ. νατριαζίδης ἐπὶ 6,2 γρ. ἀνύδρου φορμικοῦ ψευδαργύρου διαλελυμένου ἐν μεθυλικῷ πνεύματι, λαμβάνεται διάλυμα τοῦ περιπλόκου, διερ

ξέατμιζόμενον μέχρι ξηρού ἐν τῷ κενῷ δίδωσι λευκήν κρυσταλλικήν μᾶξαν, ητις ἀναλυομένη παρέχει τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα:

0,3183 γρ. ούσιας: 0,1156 γρ. ZnO. 0,0820 γρ. NaCl

0,5027 γρ. ούσιας ἀπήτησαν 6,65 κ. ἑκ. 1/1 κ. H₂SO₄ ητοι 0,0935 γρ. N

Na Zn (H COO)₂ N₃

Υπολογισθέν: Zn 29,65. Na 10,48. N 19,06

Ενρεθέν : Zn 29,17. Na 10,15. N 18,52

Τὸ πό τῶν ὑδροαλάτων τοῦ ψευδαργύρου δὲν ἀποσυντίθεται ή ἀξίδη αὕτη, ἀλλὰ προσλαμβάνει μόρια τούτων σχηματίζουσα περιπλοκωτέρους τύπους ἀναλόγους πρὸς τοὺς τῆς χλωριούχου ἐνώσεως.

ΟΞΙΚΟΨΕΥΔΑΡΓΥΡΙΚΗ ΝΑΤΡΙΑΖΙΑΗ

[Zn (CH₃COO)₂N₃] Na

Γεννᾶται δπως καὶ η προηγουμένη ἀπὸ ἀνύδρου δξικοῦ ψευδαργύρου καὶ μεσιτείᾳ μεθυλικοῦ πνεύματος. Λαμβάνονται δ' ἐπὶ τούτῳ 7,34 γρ. τοῦ δξικοῦ ἀλατος καὶ 2,6 γραμ. νατριαζίδης.

Τὸ προϊόν τῆς ξέατμίσεως εἶναι λευκὴ κρυσταλλικὴ μᾶξα δι' ὅδατος ἀμέσως ἀποσυντίθεμένη. Ή ἀνάλυσις τῆς τελείως ξηρανθείσης ἐνώσεως δίδωσι τοὺς ἐπομένους ἀριθμούς:

0,4286 γρ. ούσιας: 0,1393 γραμ. ZnO. 0,0968 γραμ. NaCl

0,5282 γρ. ούσιας ἀπήτησαν 6,14 κ. ἑκ. 1/1 κ. H₂SO₄

ητοι ἐνέχουσι 0,0859 γραμ. N

Na Zn (CH₃ COO)₂ N₃

Υπολογισθέν: Zn 26,31. Na 9,25. N 16,91

Ενρεθέν : Zn 26,11. Na 8,90. N 16,27

Καὶ η ἀξίδη αὕτη δὲν εἶναι ἔκρηκτική, πυρουμένη δὲ μακρὰν τοῦ ἀέρος ἀποσυντίθεται ἀκαριαίως ὥπ' ἀποβολὴν ἀνθρακος καὶ ἀζώτου.

Τὰ ἐκτεθέντα παραδείγματα ταῦτα παρέχουσιν εἰκόνα τῆς μοριακῆς ὑφῆς τῶν ψευδαργυρικῶν ἀξιδενώσεων. Ἐκτὸς δὲ τοῦ ψευδαργύρου καὶ ἔτερα μέταλλα συμπεριφέρονται κατ' ἀνάλογον τρόπον, δπως λ. χ. τὸ μαγνήσιον, βηρύλλιον, κάδμιον, βανάδιον, νικέλιον καὶ κοβάλτιον. Πάντων δὲ τούτων αἱ σύμμικτοι ἀξιδενώσεις φαίνονται ἔχουσαι τὴν αὐτὴν τάσιν πρὸς σχηματισμὸν πολυμελῶν περιπλόκων πρωτοτύπου συστάσεως καὶ ἰδιαιτέρου ἐνδιαφέροντος, δσον ἀφορᾷ εἰς τὴν καθόλου ἔρευναν τῆς δομῆς τῶν μοριακῶν ἐνώσεων.