

ἐπιθεώρησιν τῶν φασματοσκοπικῶν καὶ ἀστροφυσικῶν ἐρευνῶν, συνέγραψε δὲ πλεῖστα συγγράμματα.

»Προτείνω ὅπως ἡ Ἀκαδημία ἀποστείλῃ συλλυπητήρια γράμματα τῇ Ἀκαδημίᾳ τῶν Ἐπιστημῶν τῶν Ἠνωμένων Πολιτειῶν».

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Les iodoplombacétates, nouveaux complexes mixtes*, par Alex. Ch. Vournazos.

Nous avons déjà prouvé¹ que les composés halogénés de plomb peuvent dans des circonstances définies former avec certaines molécules salines des systèmes complexes mixtes ou, comme nous les avons nommés, des composés *hétéroplexes*. Les recherches, que nous avons continuées depuis ce temps, ont été portées sur les réactions entre sels plombiques et différentes molécules organiques de caractère salin, ou en d'autres termes nous avons taché d'obtenir des hétéroplexes organométalliques, qui ne sont pas connus jusqu'à l'heure actuelle.

Les essais que nous avons exécutés dans ce but ont en effet démontré qu'il y a des sels des acides organiques monobasiques qui peuvent former des combinaisons d'addition avec les halogénures de plomb ou certains autres composés de ce métal. Nous exposerons aujourd'hui les résultats de l'action des acétates sur l'iodure de plomb.

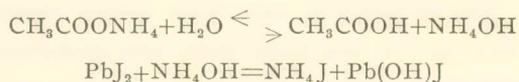
Le milieu principal dans lequel nous opérons pour obtenir les complexes en question est l'alcool méthylique; il joue un rôle essentiel dans la marche de ces réactions mais il faudra l'employer aussi pur et anhydre que possible (p. ex. 99%). L'iodure de plomb et aussi ses autres halogénures sont très peu solubles dans ce dissolvant en opposition aux acétates, aux iodoplombacétates et autres composés analogues, qui y sont plus ou moins solubles. Nous devons ajouter qu'avec les alcools supérieurs on ne peut plus observer les mêmes phénomènes. Par conséquent nous admettons que le méthanol exerce ici une action catalytique particulière. Si l'on introduit dans ce liquide une molécule d'iodure de plomb celle-ci exigera p. ex. six molécules d'acétate d'ammonium anhydre pour donner une dissolution lim-

* ΑΛΕΞ. Χ. ΒΟΥΡΝΑΖΟΥ.—Τα μολυβδιωδοξικά περίπλοκα.

¹ A. C. VOURNAZOS, Combinaisons des halogénures de plomb avec les sels organiques. *Praktika de l'Académie d'Athènes*, 11, 1936, p. 481.

pide et cela après être longuement chauffé à l'ébullition. Mais dans cette dissolution l'iodure de plomb n'est pas totalement conjugué à l'acétate et l'on constate facilement sa présence en état libre en concentrant la solution jusqu'à un certain degré. On voit alors que l'excès de l'iodure se sépare graduellement sous sa forme cristalline caractéristique. Or la combinaison entre PbJ_2 et l'acétate d'ammonium est définie lorsqu'à côté d'une molécule de sel plombique se rangent huit molécules d'acétate.

L'action de ce sel doit se faire en tout cas dans un milieu faiblement acide étant donné que même en état de solution méthylique l'acétate d'ammonium subit une dissociation légère mais capable d'entraver la marche de la réaction; avec une solution neutre on observe la formation d'un iodure basique de plomb qui peut conduire à celle de l'oxyde jaune:



Les polyacétates dérivés ainsi par une juxtaposition moléculaire directe constituent des systèmes d'ordre supérieure dans lesquels cependant les éléments plomb et iode ne font pas partie d'un reste complexe. Les réactions caractéristiques décèlent la présence de ces deux corps dans les solutions des complexes tant aqueuses que méthyliques. Nous avons du reste soumis à l'électrolyse des solutions étendues de ces polyacétates; l'opération a été faite dans une cellule à diaphragme poreux. Lorsqu'on prend une solution du produit $PbJ_2 \cdot 8CH_3COONH_4$ au centième dans de l'alcool méthylique et l'on électrolyse par un courant de 10 volts, d'une intensité de 1-1,5 ampères, on voit bientôt du plomb métallique se déposer sur le platine de la cathode; à la longue cette élimination du métal devient quantitative. Quant à l'iode on le trouve dans l'espace de l'anode en état de solution ou encore comme un dépôt brun noirâtre quant on électrolyse une solution aqueuse de la même concentration. L'acétate d'ammonium est électrolysé en même temps que l'iodure de plomb et l'on constate l'apparition de l'ammoniaque à la cathode et la présence de l'acide acétique dans la solution iodée.

Les iodoplombacétates sont en général des corps cristallins; ceux qui contiennent l'acétate d'une base organique sont ordinairement beaucoup plus stables que les systèmes renfermant les acétates alcalins. Le sel d'ammonium ci-dessus donne avec l'alcool méthylique des solutions parfaitement limpides et incolores; mais si dans une telle solution on ajoute un

des acides organiques volatils tels que l'acide formique, acétique, propionique, valérianique, on remarque que le produit en dissolution est immédiatement décomposé et l'iodure de plomb se sépare sous forme d'une poudre amorphe jaune-citron. L'acide volatil ne fait ici que déplacer l'acétate pour se substituer à lui; mais comme la combinaison $PbJ_2 \cdot 8CH_3COOH$ n'est pas possible l'iodure de plomb se libère et étant insoluble dans le méthanol précipite aussitôt à l'état amorphe. Les combinaisons avec les acétates de bases organiques ne subissent aucune décomposition de ce genre.

Les iodoplombacétates alcalins en solution méthylique 5% se décomposent de la même façon par l'addition d'une petite quantité d'eau ou d'alcool ordinaire faible; on peut au contraire diluer ces solutions jusqu'à un certain degré au moyen de l'acétone ou de l'éther anhydre sans les altérer. L'emploi d'un excès de ces dissolvants amène la précipitation du produit dissous.

Les acétates d'autres métaux agissent sur l'iodure de plomb d'une manière différente; ainsi ceux de lithium, calcium, baryum, magnesium et cadmium en état de solutions méthyliques donnent avec ce sel des solutions incolores et qui présentent une grande analogie avec celles des iodoplombacétates alcalins. Mais la séparation des composés correspondants n'est pas réalisable et lorsqu'on procède à l'évaporation lente d'une telle solution on obtient un résidu qui ne constitue pas une combinaison déterminée. Quelques autres acétates enfin comme ceux de zinc d'aluminium, de cobalt, employés sous les mêmes rapports n'exercent aucune action sur l'iodure de plomb.

Les solutions des polyacétates dans l'alcool méthylique peuvent directement servir à leur analyse quantitative; c'est ainsi qu'on y dose le plomb en le précipitant par l'acide sulfurique dilué et les alcalis fixes à l'état de sulfates. L'iode est précipité par le nitrate d'argent additionné d'un peu d'acide azotique; quant à l'acide acétique on pourra le calculer par différence. Un dosage direct de ce corps peut en outre s'opérer par le procédé de Fresenius c'est-à-dire par distillation de l'essai de la matière avec l'acide phosphorique ordinaire exempt d'acide azotique et de densité 1,2 (environ 32%). L'acide acétique qui distille ainsi est accompagné d'acide iodhydrique qu'il faudra doser dans une portion aliquote du liquide distillé et en tenir compte dans le calcul final. L'analyse élémentaire appliquée dans le même but donne naturellement des résultats excellents.

Nous décrivons ci-après quelques-uns de ces nouveaux composés; les produits qui participent à leur préparation doivent être préalablement contrôlés au point de vue de pureté chimique et conservés dans un dessiccateur jusqu'au moment de l'emploi.

IODOPLOMBACÉTATE D'AMMONIUM: $\text{PbJ}_2\text{8CH}_3\text{COONH}_4$.

On pèse rapidement 1,232 gr, d'acétate d'ammonium anhydre que l'on introduit dans un petit ballon de verre avec 15 c.c. d'alcool méthylique et 3-4 gouttes d'acide acétique glacial. On chauffe doucement au bain-marie pour obtenir une solution claire dans laquelle on ajoute 0,922 gr. d'iodure de plomb pulvérisé; on replace le ballon au bain-marie, on le fait munir d'un réfrigérant ascendant et on laisse le mélange bouillir jusqu'à ce que l'iodure soit complètement dissous. Le liquide clair est abandonné à un refroidissement lent; après 10 heures le produit s'est déposé sous forme d'amas nidulés et qui sont constitués de fines aiguilles soyeuses; on les lave avec un peu d'alcool méthylique froid et on les conserve dans le vide sulfurique. Étant donné que le produit est facilement attaqué par l'humidité de l'air on fera l'analyse avec les précautions d'usage; l'ammoniaque est dosée par distillation. Voici les résultats analytiques:

Calculé % : Pb 19,23.—J 23,55.—NH₄ 13,39.—CH₃COO 43,82

Trouvé % : Pb 19,12.—J 23,50.—NH₄ 12,02.—CH₃COO 44,36

Il faut ajouter que les acétates des alkylamines primaires peuvent agir sur l'iodure de plomb à la façon de l'acétate d'ammonium; ils fournissent ainsi des systèmes complexes d'une structure analogue à celle des iodo-plombacétates alcalins. Les produits aminés cristallisent bien en aiguilles incolores et sont beaucoup plus stables que ces derniers composés.

IODOPLOMBACÉTATE POTASSIQUE: $\text{PbJ}_2\text{4CH}_3\text{COOK}$.

On prépare d'abord une solution de 0,784 gr. d'acétate de potassium, soigneusement desséché, dans 10 c. c. d'alcool méthylique, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique anhydre puis 0,922 gr. d'iodure de plomb et finalement 10 c. c. d'acétone pure.

Le mélange est traité comme celui du cas précédent. La masse cristalline jaunâtre qui se sépare après le refroidissement est débarrassée par décantation de l'excès du dissolvant; on la redissout dans le mélange acé-

tone-alcool méthylique, on filtre et l'on reçoit le liquide filtré dans un cristalliseur, qui est immédiatement placé dans un dessiccateur à acide sulfurique. Le résidu cristallin que l'on obtient ainsi, par évaporation spontanée, est lavé à froid par un peu de mélange ci-dessus puis séché de nouveau et analysé.

Le produit recristallisé est constitué d'aiguilles prismatiques (fig. 1) jaunissant par l'humidité. Composition pour $\text{PbJ}_2\text{4CH}_3\text{COOK}$:

Calculé % : Pb 24,27.—J 29,75.—K 18,31.— CH_3COO 27,66

Trouvé % : Pb 24,06.—J 29,01.—K 18,18.— CH_3COO 27,25



Fig. 1.

IODOPLOMBACÉTATE SODIQUE: $\text{PbJ}_2\text{4CHCOONa}$.

Pour la préparation, de ce composé on peut employer soit l'acétate de sodium anhydre (natr. acet. fusum) soit l'acétate avec trois molécules d'eau. La séparation du produit à l'état solide exige beaucoup d'attention car celui-ci est extrêmement sensible à l'humidité. On part de préférence de l'acétate récemment fondu que l'on dissout dans de l'alcool méthylique pur et deshydraté par distillation sur de la chaux vive. Pour le reste on opère comme ci-dessus. Le composé sodique est très soluble dans l'alcool méthylique; ainsi on peut porter sa solution concentrée dans le vide sulfurique où on la laisse s'évaporer jusqu'à siccité. Le résidu obtenu est constitué de petites aiguilles blanchâtres qui à l'air humide sont facilement décomposables. Si l'on emploie l'acétate de sodium hydraté il faudra traiter le mélange par le dissolvant constitué de volumes égaux d'alcool méthylique et d'acétone dans lequel le complexe potassique se dissout parfaitement. Par refroidissement d'une telle solution, saturée à chaud, on voit s'éliminer au milieu du liquide des amas, couleur de paille, constitués de fines aiguilles brillantes. L'analyse a donné les chiffres suivants pour $\text{PbJ}_2\text{4CH}_3\text{COONa}$.

Calculé % : Pb 26,26.—J 32,16.—Na 11,65.— CH_3COO 29,91

Trouvé % : Pb 26,20.—J 31,82.—Na 11,08.— CH_3COO 30,88

IODOPLOMBACÉTATE DE MERCURE: $\text{PbJ}_2\text{4Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

La préparation de ce complexe se fait à froid; on pèse 1,2744 gram. d'acétate mercurique récemment préparé, on le porte dans un mortier en agate, on ajoute 10 cc. d'alcool méthylique et l'on triture afin de faciliter

la dissolution. Le liquide clair est additionné de 10 c. c. d'acétone anhydre puis de 0,461 gr. d'iodure de plomb qui se dissout à l'aide d'une nouvelle trituration. La solution obtenue est rapidement filtrée et le filtratum incolore soumis à une lente évaporation au dessiccateur à acide sulfurique; le residu de celle-ci se compose de petits cristaux blancs qui sous le microscope ont l'aspect d'aiguilles groupées en étoiles nettement limitées (fig. 2). Exposés pendant un certain temps à l'air humide les cristaux commencent à jaunir en se décomposant lente-



Fig. 2.

ment; par l'action de l'eau la décomposition est instantanée.

Composition pour $\text{PbJ}_2\text{4Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:

Calculé %: Pb 13,81.— J 16,92.— Hg 53,51.— CH_3COO 15,74

Trouvé %: Pb 13,28.— J 16,45.— Hg 53,08.— CH_3COO 17,17

Comme nous avons dit plus haut l'iodure de plomb se combine aisément avec les acétates de plusieurs bases organiques et notamment ceux des bases pyridiques et végétales. Les proportions moléculaires sont ici différentes de celles des combinaisons métalliques et dans la plupart des cas l'iodure s'unit à deux molécules d'acétate. Les produits qui en dérivent ainsi sont solubles dans l'eau sans aucune altération mais peu ou pas solubles dans l'alcool méthylique. C'est pourquoi nous avons utilisé pour les obtenir les solutions aqueuses des bases acétiques par lesquelles l'iodure de plomb est facilement attaqué. Dans ces conditions le nombre prévu de ces combinaisons peut être assez grand; en voici quelques exemples:

IODOPLOMBACÉTATE DE PYRIDINE: $\text{PbJ}_2\text{2C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3\text{COOH}$.

On sature deux parties de pyridine (à point d'ébullition 115°) avec un excès d'acide acétique, on ajoute 100 p. d'eau distillée et une partie d'iodure de plomb en poudre fine et l'on agite bien. On chauffe le mélange au bain-marie en le remuant souvent et jusqu'à ce que la solution obtenue soit limpide et incolore, puis on filtre et l'on évapore au $\frac{1}{5}$ du volume primitif. Le produit se sépare par refroidissement sous forme d'aiguilles prismatiques jaunâtres, qui après un long séjour dans le dessiccateur deviennent franchement jaunes. Les cristaux sont facilement solubles dans l'eau chaude

mais quant on prolonge le chauffage (au bain-marie) de la solution obtenue on constate que le produit se décompose lentement par perte d'acétate de pyridine, qui se volatilise facilement; l'iodure de plomb se sépare ainsi à l'état cristallin. L'iodoplombacétate de pyridine se prépare aussi par précipitation et à la manière de la combinaison quinolique correspondante.

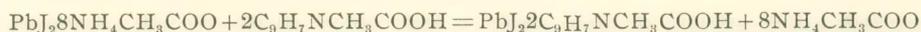
Composition pour $PbJ_2 \cdot 2C_5H_5NCH_3COOH$:

Calculé % : 28,03.—J 34,33.—N 3,79

Trouvé % : 27,92.—J 34,02.—N 3,45

IODOPLOMBACÉTATE DE QUINOLINE: $PbJ_2 \cdot 2C_9H_7NCH_3COOH$.

On obtient ce composé par l'action directe de l'acétate de quinoline, en solution aqueuse, sur l'iodure de plomb en opérant comme il a été dit plus haut pour la combinaison pyridique. On arrive au même résultat par une réaction de déplacement moléculaire que j'ai appliquée pour la préparation de plusieurs combinaisons analogues. D'après mes observations l'acétate de quinoline et en général un sel soluble d'une base organique peut se substituer à l'acétate alcalin d'un iodoplombacétate correspondant. Dans le cas qui nous occupe nous pouvons opérer comme ainsi: Nous préparons d'abord une solution saturée d'iodoplombacétate d'ammonium dans l'alcool méthylique, puis nous la versons dans une solution aqueuse d'acétate de quinoline, nous remuons bien le mélange clair et nous filtrons. La liqueur filtrée est reçue dans un cristalliseur et laissée au repos à la température de 25°. Après 24 heures le sel quinolique est isolé sous forme de cristaux prismatiques jaunes transparents, appartenant au système monoclinique, peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool. La réaction peut être représentée par la formule suivante:



En recristallisant le produit de l'eau chaude on obtient des aiguilles jaunes, dont l'analyse a donné les chiffres suivants:

Calculé % : Pb 24,69.—J 30,24.—N 3,34

Trouvé % : Pb 24,27.—J 30,30.—N 3,11

Pour le déplacement susmentionné j'emploie encore un procédé de



Fig. 3.

précipitation que l'on peut appliquer aussi d'une façon générale. Je prépare d'abord une solution méthylique saturée d'un iodoplombacétate alcalin, dans laquelle j'introduis une quantité correspondante d'une base organique p. ex. de quinoline fraîchement distillée. Le liquide clair est ensuite additionné d'acide acétique concentré que l'on ajoute goutte par goutte jusqu'à ce que le précipité cesse de se former. Dans le cas de quinoline on obtient ainsi des filaments longs et soyeux (fig. 3) de couleur jaune d'œuf, solubles dans l'eau chaude. En les recristallisant de ce milieu on les obtient sous forme identique à celle de la méthode précédente.

IODOPLOMBACÉTATE DE CODEINE: $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$.

Le PbJ_2 se combine avec la plupart des sels des alcaloïdes avec l'acide acétique; la préparation de ces composés se fait soit directement au moyen de l'acétate d'alcaloïde, en solution aqueuse, soit indirectement par le procédé de précipitation. Nous décrirons à titre d'exemple les combinaisons correspondantes de codeine et de strychnine.

On pèse 0,634 gr. de codeine anhydre, cristallisée de l'éther, on la porte dans un mortier en porcelaine, on ajoute un peu d'eau et un léger excès d'acide acétique. Dans la solution obtenue sont introduits 0,461 gr. d'iodure

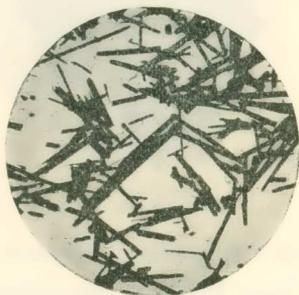


Fig. 4.

de plomb, que l'on triture bien, puis on dilue le mélange par un grand excès d'eau, on transpose dans un cristalliseur et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution; on filtre à chaud et on évapore le liquide filtré au tiers de son volume. Les cristaux de la combinaison formée apparaissent durant l'évaporation et s'éliminent abondamment par refroidissement; on les recueille sur un filtre, on les lave à l'eau froide et on les dessèche.

L'iodoplombacétate de codeine cristallise en aiguilles prismatiques jaunâtres (fig. 4) avec deux molécules d'eau qu'il rend totalement quant on le dessèche dans le vide sulfurique. Le produit anhydre possède la constitution suivante:

Pour $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$:

Trouvé % : Pb 17,32. — J 21,02. — CH_3COOH 10,0

Calculé % : Pb 17,57. — J 21,52. — CH_3COOH 10,18

SEL DE STRYCHNINE: $\text{PbJ}_2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Ce corps peut être préparé par la voie directe comme le sel de codeine, mais on l'obtient en jolis cristaux par la méthode de précipitation. On part ainsi de la solution méthylique d'un iodoplombacétate alcalin que l'on place dans un flacon fond plat et dans laquelle on ajoute une solution aqueuse d'acétate de strychnine en quantité équimoléculaire; on bouche le flacon, on le renverse doucement, afin que le contenu soit bien mélangé puis on le laisse au repos. Dans quelques instants on voit que le produit formé se précipite sous forme d'amas cristallins ayant la couleur et l'éclat de topaze. Le complexe lavé et séché correspond à la constitution suivante.

Calculé % : Pb 16,58.— J 20,31.— CH_3COOH 9,60

Trouvé % : Pb 16,15.— J 19,82.— CH_3COOH 9,24

Je dois enfin ajouter que les hétéroplexes de l'iodure de plomb avec les acétates d'alcaloïdes représentent les systèmes les plus stables de la catégorie entière des nouveaux composés.

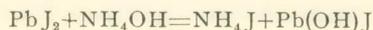
ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Διά σειράς πειραματικῶν ἐρευνῶν ἐξηκριβώσαμεν ὅτι πολλὰ ὀργανικά ἄλατα μονοβασικῶν ὀξέων δύνανται νά σχηματίσωσιν ἐνώσεις προσθήκης μετὰ τῶν ἀλογονούχων τοῦ μολύβδου ἢ ἐτέρων τινῶν ἀλάτων αὐτοῦ. Ἡ παροῦσα ἀνακοίνωσις περιλαμβάνει τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐπιδράσεως ὀξικῶν ἀλάτων ἐπὶ ἰωδοῦχου μολύβδου.

Τὸ ὑγρὸν ἐν τῷ ὁποίῳ αἱ ἀντιδράσεις αὗται ἐπιτελοῦνται εἶναι τὸ ἄνυδρον μεθυλικὸν πνεῦμα ἢ ἴσογκον μίγμα τούτου καὶ ὀξόνης. Ὁ PbJ_2 ἐνοῦται ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας λ. χ. μετὰ τοῦ ὀξικοῦ ἀμμωνίου, ἐν ἀναλογίᾳ 1 : 8 μόρια τούτου καὶ δὴ ἐν περιβάλλοντι ἐλαφρῶς ὀξίνῳ διότι ἄλλως εἶναι δυνατὴ ἢ ἀμφίστροφος ἀντίδρασις :



δι' ἧς προκαλεῖται σχηματισμὸς ὀξυϊωδοῦχου μολύβδου :



Αἱ μολυβδιωδοξικαὶ εἰσὶν ἐνώσεις ἀνωτέρας τάξεως, ἐν αἷς τὰ στοιχεῖα Pb καὶ J δὲν ἀποτελοῦσι μέρος περιπλόκου τινος ἀνιόντος· ὡς ἐκ τούτου τὰ διαλύματα αὐτῶν παρουσιάζουσι τὰς εἰδικὰς τῶν σωμάτων τούτων ἀντιδράσεις καὶ ἡ ἠλεκτρόλυσις φέρει εἰς ποσωτικὴν αὐτῶν ἀποβολήν.

Αἱ ἐνώσεις αὗται εἰσὶ γενικῶς κρυσταλλικαὶ (εἰκ. 1-4) αἱ δὲ ἐνέχουσαι ὀξικὴν τινα βᾶσιν εἰσὶν εὐσταθέστεραι τῶν μολυβδιωδοξικῶν ἀλκαλίων, ὧν τὰ μεθυλικά διαλύματα ἀποσυντίθενται διὰ τε προσθήκης ὕδατος ὡς καὶ διὰ μικρᾶς περισεύας πτητικοῦ τινος ὀξέος τῆς σειράς τοῦ φορμικοῦ, ὅπερ ἐκτοπίζει μὲν τὸ ὀξικὸν ἄλλας παρὰ-

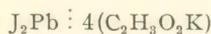
γει δὲ περίπλοκον ὄξυ λ. χ. τοῦ τύπου $8C_nH_{2n}O_2 \cdot PbJ_2$, τὸ ὁποῖον διασπᾶται πάραυτα παρέχον ἄμορφον PbJ_2 .

Τὰ ὄξικὰ ἄλατα ἐτέρων τινῶν μετάλλων καὶ δὴ τοῦ λιθίου, ἀσβεστίου, βαρίου, μαγνησίου καὶ καδμίου παρέχουσι μετὰ τοῦ PbJ_2 μεθυλικὰ διαλύματα ἀνάλογα πρὸς τὰ τῶν μολυβδιωδοξικῶν ἀλκαλίων, ἀλλ' ἐξ ὧν δι' ἐξατμίσεως τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ λαμβάνονται ὑπολείμματα κρυσταλλικὰ οὐχὶ σταθερᾶς συστάσεως.

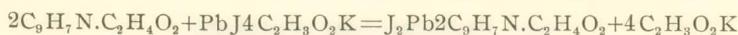
Ἡ ἀνάλυσις τῶν πολυοξικῶν τούτων ἐνώσεων γίνεταί εὐχερῶς διὰ τῶν μεθυλικῶν ἢ ὕδατικῶν αὐτῶν διαλυμάτων. Εἰδικῶς δὲ πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ ὄξικου ὄξεος ἐφαρμόζεται ἡ μέθοδος τῆς ἀποστάξεως ἢ τῆς καύσεως. Ἐπὶ προσδιορισμοῦ τῶν λοιπῶν συστατικῶν δύναται τοῦτο νὰ ὑπολογισθῇ καὶ ἐκ τῆς διαφορᾶς. Ἐκ τῶν εἰς τὰς ἐνώσεις συμμετεχουσῶν ὀργανικῶν βάσεων προσδιορίζεται τὸ ἄζωτον διὰ τῆς μεθόδου Kjeldahl.

Ἐκ τῶν μετ' ὄξικῶν μετάλλων ἐνώσεων παρεσκευάσθησαν αἱ τοῦ ἀμμωνίου, καλίου, νατρίου καὶ ὕδραργύρου. Πολυάριθμοι ἀφ' ἐτέρου εἰσὶν αἱ διὰ τῶν ὄξικῶν ἀλάτων τῶν ὀργανικῶν βάσεων προκύπτουσαι ἐνώσεις ἥτοι τῶν ὄξικῶν ἀλκυλαμινῶν, ἀρυλαμινῶν πυριδικῶν καὶ κινολικῶν βάσεων καὶ ἀλκαλοειδῶν. Πολλὰ τῶν ἀλάτων τούτων ἐν μορφῇ ὕδατικῶν διαλυμάτων ἐπιδρῶσιν ἐν θερμῷ ἀμέσως ἐπὶ τῶν ἐνώσεων τοῦ μολύβδου, ἕτερα ὅμως οὐχί. Διὰ τὰ τελευταῖα ταῦτα, ἀλλὰ καὶ γενικῶς διὰ πάντα τὰ ὡς ἄνω ὀργανικὰ ἄλατα ἐπενόησα μίαν γενικὴν ἀντίδρασιν ἐνώσεως, ἥτις ἐφαρμόζεται οὐχὶ μόνον ἐπὶ ἀλάτων τοῦ μολύβδου ἀλλὰ καὶ ἀλάτων διαφόρων ἐτέρων μετάλλων.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην, ἐκ διαλύματος μεταλλικοῦ τινος περιπλόκου, ἔστω τοῦ μολυβδιωδοξικοῦ καλίου, εἶναι ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας δυνατὴ ἡ ἀντικατάστασις τῶν προσδέτων μορίων τοῦ ὄξικου μετάλλου διὰ μορίων ὄξικῆς βάσεως, ἐφ' ὅσον αὕτη ἱκανοποιεῖ πληρέστερον τὰς δευτερευούσας δυνάμεις τοῦ μολύβδου. Οὕτως ἐν τῷ τύπῳ:



ἡ ὄξικὴ βᾶσις ἐκδιώκουσα τὰ $4C_2H_3O_2K$ καταλαμβάνει τὴν θέσιν αὐτῶν καὶ δι' ὀλιγωτέρων ἀκόμη μορίων, ἀρκεῖ νὰ ἱκανοποιῇ οὕτω τὰς δευτερευούσας δυνάμεις τοῦ Pb. Ἐὰν λάβωμεν ὡς παράδειγμα τὴν ὄξικὴν κινολίνην, αὐτῆς δύο μόρια ἐκτοπίζουσι τὰ 4 τοῦ ὄξικου ἀλκαλίου:



Πρακτικῶς ἡ μέθοδος τελεῖται κατὰ δύο τρόπους:

1^{ον} Δι' ἐξατμίσεως. Σκευάζεται πυκνὸν διάλυμα μολυβδιωδοξικοῦ ἀλκαλίου ἐν μεθυλικῷ πνεύματι καὶ εἰσάγεται ἐντὸς ὕδατικοῦ διαλύματος ὄξικῆς βάσεως ἀντιστοίχου πυκνότητος. Δι' αὐτομάτου ἐξατμίσεως τοῦ πτητικοῦ διαλυτικοῦ ἀποβάλλονται οἱ κρυσταλλοὶ τῆς ἄζωτουχοῦ ἐνώσεως.

2^{ον} Διὰ καθιζήσεως. Πρὸς τοῦτο εἰς ὅμιον πρὸς τὸ ὡς ἀνωτέρω μεθυλικὸν διάλυμα προστίθεται ἀναλογικῶς ἡ ἐλευθέρα ἄζωτουχος βᾶσις, ἥτις κατὰ κανόνα διαλύεται εὐχερῶς. Ἐντὸς τοῦ προκύψαντος διακυοῦς μίγματος εἰσάγεται ἀκολούθως τὸ

ὄξυ (ὄξικόν ἢ ἄλλο) κατὰ σταγόνας ἢ λεπτόν νᾶμα, ἕως οὗ παύσει καταπίπτουσα ἢ σχηματισθεῖσα ἔνωσις, ἥτις ἀποβάλλεται συνήθως ἐν κρυσταλλικῇ μορφῇ.

Ἐκ τῶν ἐνώσεων τούτων περιγράφονται παραδειγματικῶς αἱ τῆς πυριδίνης, κινολίνης, κωδεΐνης καὶ στρυχνίνης. Τὴν δὲ ἐν τῇ ἐφαρμογῇ εὐρεῖαν ἔκτασιν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης δύναταί τις νὰ φαντασθῇ ἔχων ὑπ' ὄψιν τὰς θεωρητικὰς ἀρχάς, ἐφ' ὧν ἐρεῖδεται αὕτη.

ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑ. — L'aurore boréale du 25-26 Janvier 1938*, par C. Maltézos.

Le soir du 25 jusqu'aux premières heures du 26 Janvier passé a eu lieu une aurore boréale d'une intensité exceptionnelle, observée en plusieurs contrées de l'Europe jusqu'à la Méditerranée et encore jusqu'à l'Afrique du Nord, ainsi qu'en Amérique du Nord.

En Grèce, elle a été signalée de beaucoup d'endroits, de la Thrace jusqu'à l'île de Candie.

Plus loin sont publiés un mémoire détaillé, rédigé, pour être communiqué à l'Académie par M^r le capitaine *G. Horsch*, Directeur Général de l'Observatoire R. d'Athènes et du Service Météorologique du Ministère de l'Air, contenant les observations de ce phénomène faites par les dits services, puis des extraits relatifs de lettres adressées à M. M. *St. Plakidis*, professeur à l'Université d'Athènes et *D. Kotsakis*, aide-astronome.

Suivant *E. W. Barlow*¹ «une aurore aussi belle n'avait pas apparu au Sud de l'Angleterre, comme nous y a été dit, depuis cinquante ans»; et suivant *Lewis J. Boss*² l'aurore de cette année doit être considérée comme une des plus grandioses des temps modernes. Enfin *J. E. Clark*³, considère que cette aurore a excédée celle du 25 Novembre (?) 1870.

Chez nous l'aurore boréale est rare et celle du Janvier dernier n'a pas été aperçue, au moins, à ce que je sais, de quelqu'un à Athènes, à cause, probablement, de sa manifestation peu prononcée au dessus des montagnes couvrant le nord du bassin de l'Attique, et pour les habitants de la ville même ou ceux des faubourgs du Sud, en plus à cause des reflets des lumières de la ville. Il n'y a qu'un avocat qui m'a dit que, se trouvant le

* Κ. ΜΑΛΤΕΖΟΥ. — Τὸ βόρειον σέλας τῆς 25 πρὸς τὴν 26 Ἰανουαρίου 1938.

¹ E. W. BARLOW, *The Meteorological Magazine*, N° 865, Febr. 1938.

² LEWIS J. BOSS, *Popular Astronomy*, 46, 2, 1938.

³ J. E. CLARK, *The Journal of the British Astronomical Association*, March, 1938, p. 207.