

ΕΠΙ ΤΩΝ ΝΙΤΡΟΠΡΩΣΣΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ  
ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΝΩΝ ΑΜΙΝΩΝ  
ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΞΑΜΕΘΥΛΕΝΟΤΕΤΡΑΜΙΝΗΣ

Υ Π Ο

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ Β. ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΗ

ΕΠΙ ΤΩΝ ΝΙΤΡΟΠΡΩΣΣΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΝΩΝ ΑΜΙΝΩΝ  
ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΞΑΜΕΘΥΛΕΤΕΤΡΑΜΙΝΗΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αἱ νιτροζοσιδηρικυανοῦχοι ἢ νιτροπρωσσικαὶ ἐνώσεις ἀνεκαλύφθησαν ὑπὸ τοῦ Playfair τῷ 1850.<sup>1</sup>

Τὸ νιτροπρωσσικὸν δὲξ ὅσῃ προέρχονται παρασκευάζεται δι' ἀποσυνθέσεως τοῦ ἀντιστοίχου δι' ἀργύρου ἄλατος τῇ ἐπιδράσει ὑδροχλωρικοῦ δέξεος ἢ ἐκ τοῦ διὰ βαρῦου ἄλατος τῇ ἐπιδράσει θειικοῦ δέξεος.

Τὸ λαμβανόμενον διάλυμα εἶναι λίαν ἀσταθὲς καὶ εἰς συνήθη ἀκόμη θερμοκρασίαν καὶ ἐκλύει ὑδροκυάνιον ἰδίως ἐν τῷ κενῷ. Ἐν τούτοις ὁ Playfair κατόρθωσε νὰ λάβῃ πρισματικούς κρυστάλλους τοῦ ἐλευθέρου δέξεος λίαν ὁμοῦς ὑγροσκοπικούς. Τὰ ἄλατα σχηματίζονται γενικῶς δι' ἐπιδράσεως τοῦ δξειδίου τοῦ ἄζωτου ἐπὶ τῶν σιδηρι καὶ σιδηροκυανιοῦχων ἐνώσεων ἢ ἐπὶ μίγματος ἄλατός τινος δισθενοῦς σιδήρου καὶ κυανιοῦχου ἀλκαλίου.

Δυνάμεθα ἐπίσης νὰ τὰ λάβωμεν διὰ διπλῆς ἀντικαταστάσεως μεταξὺ τοῦ κυανιοῦχου ὑδροαργύρου καὶ νιτροθειοῦχου ἄλατός τινος.

Ὁ Roussin<sup>2</sup> ὑπέδειξε μέθοδον ἀνάλογον πρὸς τὴν ὑπ' αὐτοῦ χρησιμοποιηθεῖσαν διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν γνωστῶν ὡς «ἀλάτων Roussin».

Κατὰ ταύτην εἰς μίγμα νιτρώδους καλίου καὶ δισθενοῦς χλωριούχου σιδήρου προσθέτομεν κυανιοῦχον κάλιον.

Ἐν συνεχείᾳ θὰ ἴδωμεν ὅτι ὁ Roussin παρεσκεύασε σειρὰν τοιούτων ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι ἀκόμη καὶ σήμερον ἔχουν ἀτελῶς ἐξερευνηθῆ.

Αἱ νιτροζοσιδηρικυανιοῦχοι ἐνώσεις ἀλκαλίων καὶ ἀλκαλικῶν γαιῶν εἶναι αἱ μόναι διαλυταί, ἔχουν δὲ χρῶμα βαθέως ἐρυθρόν. Τὰ δὲ διαλύματα τῶν εἶναι σταθερὰ ἀκόμη καὶ ἐὰν ἐπιδράσῃ χλόριον.

Τὰ καυστικά ἀλκάλια τ' ἀποσυνθέτουν ἐν βρασμῷ πρὸς δξειδίου τοῦ τριθενοῦς σιδήρου, ἄζωτον, σιδηροκυανοῦχα, καὶ νιτρώδη ἄλατα. Ἡ χαρακτηριστικὴ ἀντίδρασις τῶν εἶναι ὁ πορφυροῦς χρωματισμὸς τὸν ὁποῖον

δίδουν μετὰ ἰόντος θείου δηλαδή μετὰ τὰ θειοῦχα ἄλατα ἀλλ' οὐχὶ καὶ μετὰ τὸ ὑδροθειον τὸ ὁποῖον ἐλάχιστα δίσταται.

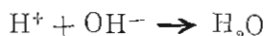
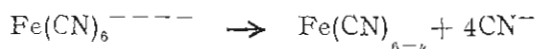
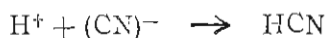
Ὁ Schwarzkopf<sup>9</sup> τῇ ἐπιδράσει ἐπὶ σιδηροκυανιούχου καλίου νιτρώδους νατρίου ἐν ὑδατικῷ διαλύματι, παρεσκεύασε νιτροπρωσσικὴν ἔνωσιν σχηματιζομένου συγχρόνως ἐκτὸς τοῦ HCN καὶ OH.

Ἡ ἀντίδρασις εὐρίσκειται σχεδὸν ἐν καταστάσει ἰσορροπίας μετὰ σχηματισμὸν μικρᾶς ποσότητος νιτροπρωσσικοῦ ἄλατος.

Ἡ ἰσορροπία καταστρέφεται δι' ἀπομακρύνσεως ἢ δεσμεύσεως τοῦ σχηματιζομένου ὑδροκυανίου καὶ ὑδροξυλιόντων, μεταβαλλομένης οὕτω ὁλοκλήρου τῆς ποσότητος τοῦ σιδηροκυανιούχου ἄλατος πρὸς νιτροπρωσσικόν.

Τὸ τοιοῦτον ἐπιτυγχάνεται τῇ προσθήκῃ MgSO<sup>4</sup> ἢ HgO ἢ καὶ κατ' ἄλλον τρόπον.

Ὁ Schwarzkopf μελετῶν τὴν ὡς ἄνω μεταβολὴν τῶν σιδηροκυανιούχων ἁλάτων πρὸς νιτροπρωσσικά παρατηρεῖ ὅτι αἱ ἐπικρατοῦσαι ἀντιδράσεις ἐν τινι διαλύματι σιδηροκυανιούχου καλίου ἐκφραζόμεναι εἰς ἰόντα παρίστανται ὡς κάτωθι



Παραδέχεται δὲ ὅτι τὸ σιδηροκυανιούχον σύμπλοκον ἐν ὑδατικῷ διαλύματι ὑφίσταται μερικὴν ἀποσύνθεσιν.



Ἵνα ἐξηγηθῇ ἡ παρουσία ἰόντων σιδήρου εἰς ἐλάχιστας ποσότητας ἐν ὑδατικῷ διαλύματι σιδηροκυανιούχου ἄλατος, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν ἄνωτέρω ἐκδοχὴν τῆς διαστάσεως τοῦ Fe(CN)<sub>6</sub> πρὸς Fe(CN)<sub>5</sub> καὶ CN, δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν βαθμιαίαν διάσπασιν τοῦ συμπλέγματος Fe(CN)<sub>6</sub> ἕως ὅτου φθάσωμεν εἰς τὸν Fe<sup>++</sup>.

Ἄλλὰ τὸ τοιοῦτον θὰ εἶχε ὡς ἀποτέλεσμα τὸ δυνατόν τῆς ἀντικαταστάσεως τῶν ομάδων CN δι' ἄλλων ομάδων ἢ ριζῶν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δὲν κατορθώθη. Συνεπῶς δεόν νὰ παραδεχθῶμεν τὴν ἄμεσον ἀποσύνθεσιν εἰς Fe<sup>++</sup> καὶ 5CN, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον συμφωνεῖ μετὰ τὰς γενομένας ἐρεῦνας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΠΡΩΤΟΝ

### Θ Ε Ω Ρ Η Τ Ι Κ Ο Ν Μ Ε Ρ Ο Σ

#### ΑΛΑΤΑ ROUSSIN. ΝΙΤΡΟΠΡΟΣΩΠΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

Εἶναι ἤδη γνωστὰ δύο κατηγορίαι ἐνώσεων σιδήρου περιεχουσῶν τὴν ὁμάδα NO δυναμένην ν' αντικατασταθῇ ὑπὸ ἄλλων ὁμάδων ἢ μορίων. Ἐκάστη τῶν κατηγοριῶν τούτων ὑποδιαιρεῖται εἰς ἄλλας ὑπομάδας.

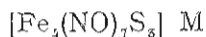
#### ΑΛΑΤΑ ROUSSIN

Τὰ σύμπλοκα αὐτά, τὰ ὁποῖα καὶ σήμερον ἀκόμη ἔχουν ἀτελῶς ἐξερευνηθῆ ἀνεκαλύφθησαν τῷ 1858 ὑπὸ τοῦ Roussin ὁ ὁποῖος τὰ ἐκάλεσε νιτροθειοῦχα ἄλατα τοῦ σιδήρου. Γενικῶς σήμερον εἶναι γνωστὰ ὑπὸ τὸ ὄνομα νιτροζοθειοῦχα, λόγῳ τῆς παρουσίας τῆς ὁμάδος NO εἰς τοὺς διαφόρους τύπους διὰ τῶν ὁποίων ἐχαρακτηρίσθησαν.

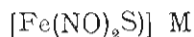
Ἦτο γνωστὸν ὅτι ὁ σίδηρος εὐρίσκετο εἰς τὸν πυρῆνα τοῦ συμπλόκου μὴ παρουσιάζων τὰς ιδιότητας τοῦ ἰόντος σιδήρου, ἀλλ' ἠγνοεῖτο ἐπὶ μακρὸν ἢ σύστασις των λόγῳ τῶν ἀναλυτικῶν δυσκολιῶν καὶ ἰδίως λόγῳ τοῦ γεγονότος ὅτι μία ἐλαφρὰ τροποποίησις εἰς τὴν ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότητα τῶν ἀντιδρώντων διαλυμάτων ἔδιδε προϊόντα διάφορα.

Δύο σειραὶ σαφῶς καθωρισμέναι ὑφίστανται.

1) Τὰ μελανὰ ἄλατα ἢ σιδηρο-επτανιτροζυλθειοῦχα



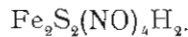
2) Τὰ ἔρυθρὰ ἄλατα ἢ σιδηρο-δινιτροζυλθειοῦχα



Μεταβαίνομεν ἀπὸ τὰ πρῶτα εἰς τὰ δεύτερα τῇ ἐπιδράσει καυστικῶν ἀλκαλίων. Ἡ ἀντίστροφος ἀντίδρασις πραγματοποιεῖται τῇ ἐπιδράσει ἀνθρακικοῦ δέξου, ἀραιῶν δέξων καὶ δισθενοῦς χλωριούχου σιδήρου.

## ΑΛΑΤΑ ΜΕΛΑΝΑ

**Ἀρχικὸν πείραμα Roussin.** Προσθέτομεν κατὰ σταγόνας καὶ ἀναταράσσοντες συνεχῶς ἐντὸς διαλύματος θειικοῦ σιδήρου τρισθενοῦς ὑδατικὸν διάλυμα θειοῦχου ἄμμωνίου καὶ νιτρώδους καλίου. Σχηματίζεται ὀγκῶδες μέλαν ἕζημα ἐπαναδιαλυόμενον ἐν βρασμῷ. Τὸ ὑγρὸν ἀπηλλαγμένον θείου, δίδει διὰ ψύξεως μέλανα κρυστάλλους καὶ εἶτα ἀποχρωματίζεται. Μεθ' ἀλάτων δισθενοῦς σιδήρου ἢ ἀντίδρασις εἶναι ἡ αὐτή, ἀλλὰ δὲν παρατηρεῖται ἀποβολὴ θείου. Ὁ Roussin ἔδωσε εἰς τὸ σύμπλοκον τὸν τύπον

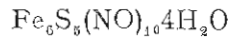


Αἱ σχηματιζόμεναι βελόναι εἶναι ὀρθορομβικαί.

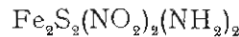
Ὁ Porczynsky<sup>6</sup> καὶ εἶτα ὁ Rosemberg<sup>6</sup> ἐπανάλαβον τὰ πειράματα προσθέτοντες ὄξινον θειοῦχον νάτριον ἐντὸς κεκορεσμένου διαλύματος θειικοῦ σιδήρου δισθενοῦς, ἔχοντος ἀπορροφήσει ὀξειδίου ἄζωτου Ὁ πρῶτος ἐκ τῶν ὡς ἄνω ἐρευνητῶν ἔλαβε κρυστάλλους μονοκλινεῖς τοῦ τύπου.



ἐν ᾧ ὁ Rosemberg ἀπεμόνωσε κρυσταλλικὰς βελόνας τρικλινεῖς εἰς τὰς ὁποίας κατόπιν ἀναλύσεως ἀποδίδεται ὁ τύπος:

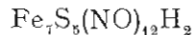


Ἐξ ἀντιθέτου ὁ Denel<sup>7</sup> ἀποδίδει τὸν τύπον:



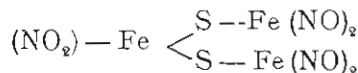
εἰς τὸ μέλαν ἕζημα τὸ σχηματισθὲν τῇ ἐπιδράσει τοῦ ὀξίνου θειοῦχου ἄμμωνίου ἐπὶ τῶν διαλυμάτων τοῦ νιτρώδους καλίου καὶ δισθενοῦς θειικοῦ σιδήρου

Κατὰ τὴν αὐτὴν ἐποχὴν ὁ Pawel<sup>8</sup> ἀνεκοίνωσε τὴν ὑπαρξιν ἐνώσεως τοῦ τύπου.



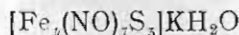
ὑπὸ τὴν μορφήν μονοκλινῶν βελονῶν. Οἱ κρύσταλλοι οἷτοι ἔχουν ὄψιν ἰωδίου. Εἶναι ἀμετάβλητοι εἰς τὸν ἀέρα ἐὰν προέρχονται ἐξ ἀλκαλικοῦ διαλύματος. Διαλύονται εἰς τὴν αἰθυλικὴν μεθυλικὴν καὶ ἀμυλικὴν ἀλκοόλην, εἰς τὸ κρυσταλλικὸν ὀξεικὸν δέξυ, εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς τὸν θειοῦχον ἀνθρακα καὶ χλωροφόρμιον.

Ἀργότερον οἱ Marquis καὶ Marie<sup>9</sup> ἔλαβον προῖον περιέχον τὴν νιτρο— καὶ νιτροζο—δμάδα τοῦ τύπου

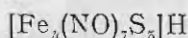


διάφορον τοῦ ὑπὸ τοῦ Pawel ληφθέντος ἄλατος λόγω τῆς ἀσταθείας του καὶ τῆς διαλυτότητός του εἰς τὸ χλωροφόρμιον.

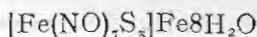
Κατόπιν τῶν ἐρευνῶν τοῦ Marchlewski καὶ Sachs<sup>10</sup> τὸ ζήτημα παρουσιάζεται διαφορετικά. Οὕτως διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἄλατος τοῦ Roussin ἐχρησιμοποίησαν τὴν μέθοδον τοῦ Pawel καὶ ὑπὸ εἰδικᾶς συνθήκας προφυλάξεως καὶ δι' ἐπανειλημμένων ἀνακαθάρσεων, ἀπεμόνωσαν τὸ διὰ καλίου ἄλας.



τοῦ σιδηροεπτανιτροξυλυδροθειοῦχου ὀξέος τὸ ὁποῖον εἶναι ἐξ ἴσου γνωστόν.



Ὁ Pawel ἐπαναλαβὼν τὰ πειράματά του ἀπεμόνωσε τὰ ἄλατα τοῦ νατρίου ἄμμωνίου καισίου ρουβιδίου ἀσβεστίου βαρίου καὶ μαγνησίου. Τὸ ἄλας τοῦ σιδήρου



ἐπανευρέθη.

Ἐν συνεχείᾳ οἱ Bellucci καὶ Cechetti<sup>11</sup> παρεσκεύασαν ἄλατα τῆς ὑδροζίνης, φαινυλυδραζίνης, ὑδροξυλαμίνης, ἀνιλίνης, πυριδίνης, τετραμεθυλαμμωνίου τετρααιθυλαμμωνίου καὶ ὀρθοφαινυλενοδιαμίνης.

Ἡ ἀγωγιμότης ἀπέδειξεν ὅτι τὸ διὰ νατρίου ἄλας εἶναι παράγωγον μονοσθενοῦς ὀξέος. Οἱ Bellucci καὶ Carnevalli<sup>12</sup> εὔρον διὰ τῆς κρυσκοπικῆς μεθόδου ἐντὸς νιτροβενζολίου τύπον ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὸν διπλάσιον τοῦ διὰ καλίου ἄλατος τὸ ὁποῖον μᾶς ὀδηγεῖ εἰς τὴν ὑπόθεσιν τοῦ τελείου ἰονισμοῦ. Ἡ μελέτη τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως ἄγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ὁ σίδηρος εἶναι δισθενής εἰς ἀπάσας τὰς ἐνώσεις του.

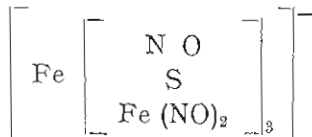
Τὸ ὄξυ



εἶναι προϊὸν ἀσταθὲς ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, αἰθέρα, διαλυτὸν δὲ εἰς τὸ χλωροφόρμιον καὶ θειοῦχον ἄνθρακα.

Παρασκευάζεται τῇ κατεργασίᾳ τοῦ ἀντιστοίχου διὰ καλίου ἄλατος δι' ἄραιου θειϊκοῦ ὀξέος.

Ὁ τύπος

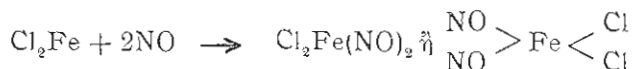


ἐπροτάθη διὰ τὴν ἀντιπροσωπεύσιν τὸ σύμπλοκον ἰὸν τῶν μελανῶν ἀλάτων, ἀλλ' εἶναι πιθανὸν τὰ τρία ἄτομα τοῦ θείου νὰ μὴν συνδέωνται κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον.

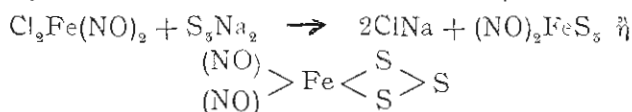
Ἡ ἐξήγησις τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ δια νατρίου ἄλατος ὀδηγεῖ εἰς τὸν πιθανώτερον τύπον

Οὕτω :

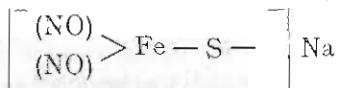
1ον) Εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ὁ δισθενῆς χλωριοῦχος σίδηρος κορροενύεται ἀπὸ ὀξειδίων ἀζώτου δίδοντας τὸ χλωριοῦχον σιδηρονιτροζύλιον.



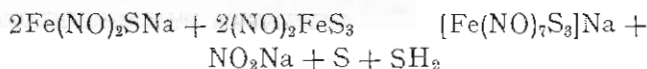
2ον) Τοῦτο, τῇ ἐπιδράσει πολυθειούχων ἀλκαλίων μεταβάλλεται πρὸς νιτροζοθειοῦχον.



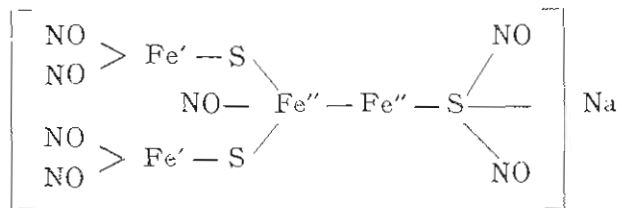
3ον) Ἡ σχηματισθεῖσα ἔνωσις δίδει σύμπλοκον μετὰ τοῦ θειούχου νατρίου ὅποτε καὶ ἀποβάλλεται θεῖον, ἐμφανίζεται δὲ τότε τὸ ἐρυθρὸν ἄλας τοῦ Roussin.



4ον) Τὸ σχηματιζόμενον ἐρυθρὸν ἄλας τῇ ἐπιδράσει περισσεΐας σιδηρονιτροζοθειοῦχου ἄλατος δίδει τὸ μέλαν ἐπανιτροζοἶαλας.



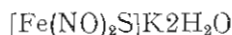
Συνεπῶς ὁ πιθανὸς τύπος τοῦ μέλανος ἄλατος Roussin ἔχει οὕτω:



κατὰ τοὺς Rosenberg καὶ Belluci καὶ τοὺς μαθητὰς του.

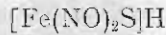
#### ΑΛΑΤΑ ΕΡΥΘΡΑ

Οἱ Belluci καὶ Cesaris ἀπέδειξαν ὅτι τὸ ἐρυθρὸν ἄλας τοῦ Roussin εἶναι τὸ σιδηρινιτροζυλθειοῦχον κάλιον



καὶ παρεσκευάσαν τούτο δι' ἐπιδράσεως τοῦ δινιτροζυλθειούχου σιδήρου ἐπὶ ἐνὸς διαλύματος 0,04N θειούχου νατρίου εἶναι γνωστὰ ἐπίσης τὰ ἄλλα τοῦ νατρίου καὶ σιδήρου τὰ ὁποῖα ἀποσυντίθενται ἀποτόμως ὅταν τὰ θερμάνομεν δίδοντα θεικὸν ἀμμώνιον θεικὰ ἀλκάλια καὶ νιτρῶδεις ἀτμούς.

Τὸ διὰ καλίου ἄλας κατεργαζόμενον μετ' ἄραιοῦ θειικοῦ ὀξέος δίδει τὸ ἀντίστοιχον ὄξυ



Ὁ Pawel κατόρθωσε νὰ παρασκευάσῃ τὸν αἰθυλικὸν αἰθέρα  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}$  ὑπὸ μορφήν μονοκλινῶν κρυστάλλων, διαλυτῶν εἰς τὸν αἰθέρα, θειοῦχον ἄνθρακα καὶ χλωροφόρμιον

Οἱ Hoffman Wiede<sup>14</sup> ἐπέτυχον μὲ τὴν σειρὰν τῶν τὸ φαινολικὸν παράγωγον  $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]\text{C}_6\text{H}_5$  τηκόμενον εἰς 179° καὶ εἰς τὸ ὁποῖον ἡ κρυσκοπία ἀποδίδει διπλάσιον μοριακὸν βάρος. Οἱ Manchot Link<sup>15</sup> ἐμελέτησαν τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως.

#### ΝΙΤΡΟΠΡΩΣΙΚΑ ΑΛΑΤΑ

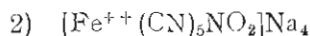
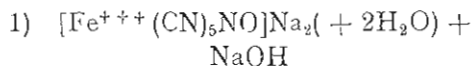
Ὁ Hoffmann πρῶτος ἐμελέτησε συστηματικῶς τὰς νιτροπρωσσικὰς ἐνώσεις.

Ὡς ἀρχικὸν δὲ προϊὸν εἰς τὰς μελέτας τοῦ ἐχρησιμοποίησε τὸ νιτροπρωσσικὸν νάτριον.

Ἡ περιεχομένη εἰς αὐτὸ νιτροζοομάς δύναται ν' ἀντιδράσῃ μετ' ἄλλων στοιχείων ἢ ὁμάδων οὕτως ὥστε ὁμοῦ μετὰ τῶν πέντε κυανιούχων ὁμάδων ν' ἀποτελεῖται ὁ πυρὴν τοῦ συμπλόκου. Ὁ πυρὴν οὗτος συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Wegner τίθεται ἐντὸς ἀγγυλῶν τῶν ἐλευθέρων ἀτόμων ἀλκαλίου εὐρισκομένων ἐκτός.

Τὰ μόρια τοῦ ὕδατος τὰ δυνάμενα ν' ἀπομακρυνθῶν χωρὶς μεταβολὴν τοῦ χημικοῦ χαρακτῆρος τῆς ἐνώσεως κλείονται ἐντὸς παρενθέσεως.

Ἐκ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου τῇ ἐπιδράσει καυστικοῦ νατρίου παρήγαγε ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ μίαν κιτρινέρυθρον ἔνωσιν τὸ ὄξινον ἄλας τοῦ νιτροζοσιδηριεπτακυανιούχου νατρίου τὴν ὁποίαν προηγουμένως ὁ ἴδιος ὁ Hoffmann ὡς τετρασθενὲς νιτροπρωσσικὸν νάτριον περιέγραψε.



Δι' ὀξειδώσεως δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι εἰς τὴν θερμοκρασίαν 0° ἢ ἐνώσεις (2) μεταβάλλεται πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ἄνυδρον σιδηροένωσιν (3)  $[\text{Fe}^{+++}(\text{CN})_5\text{NO}_2]\text{Na}_5$



Ἡ ἀναγωγή τῶν σιδηροενώσεων πρὸς σιδηριενώσεις γίνεται ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὄρους ὑφ' οὓς γίνεται ἡ ἀναγωγή τοῦ σιδηροκυανιοῦχου καλίου. Δηλαδή ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι καὶ ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ.

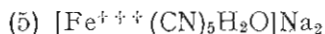
Εὐκολώτερον λαμβάνει χώραν τῇ ἐπιδράσει θειούχου ἀμμωνίου καὶ ἄραιου θειικοῦ ὀξέος.

Εἰς τὰς ἐνώσεις (1) καὶ (2) ἂν ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι καὶ ταπεινῇ θερμοκρασίᾳ ἀπομακρύνωμεν τὰς δμάδας NO καὶ NO<sub>2</sub> τῇ ἐπιδράσει ὕδροθειοῦ, φαινυλδραζίνης, NH<sub>2</sub>OH, ἀλδεῦδῶν, ἀκετόνης, ἢ δι' ὀξειδωτικῶν μέσων ὡς ὑποβρωμιώδους, ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου ἢ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, τότε διὰ τῆς εἰσαγωγῆς μορίων ὕδατος λαμβάνονται κρύσταλλοι τοῦ σιδηριπεντακυανιοῦχου ἐνύδρου διὰ νατρίου ἄλατος.



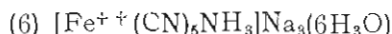
Τὸ εἰς τὸν πυρήνα τοῦ συμπλόκου ἄλατος ἐνυπάρχον ὕδωρ ἀπομακρύνεται διὰ θερμάνσεως διασπωμένου συγχρόνως τοῦ συμπλόκου. Ἐπίσης τῇ ἐπιδράσει NH<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> ἢ NaCN ἀντικαθίσταται ὑπὸ τούτων καὶ μάλιστα καλύτερον ἐν ὕδατικῷ διαλύματι παρὰ ἐν μεθυλαλικῷ.

Δι' ὀξειδώσεως διὰ νιτρικοῦ ὀξέος, ὑδροβρωμίου ἢ ὀξεισιμένου διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἐν ψυχρῷ μεταβάλλεται ἡ ὡς ἄνω ἔνωσις (4) πρὸς τὸ ἐντόνως κυανοϊῶδες ἄλας διαλυτὸν ἐν H<sub>2</sub>O ἐνυδρον σιδηροπεντακυανιοῦχον διὰ νατρίου ἄλατος.

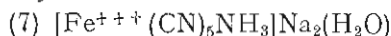


τὸ ὁποῖον εὐκόλως ἀνάγεται ὅπως ὅλα τὰ σιδηροάλατα πρὸς σιδηριένωσιν ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι.

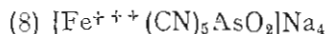
Δι' ἐπιδράσεως ἀμμωνίας εἰς θερμοκρασίαν 0<sup>0</sup> ἐπὶ τῶν ἐνώσεων (1—5) παράγεται τὸ κίτρινον σιδηριαμμινοπεντακυανιοῦχον διὰ νατρίου ἄλατος.



Διὰ νιτρικοῦ ὀξέος παρουσία ὀξεικοῦ ὀξέος ἢ βρωμίου ἐν ἀλκαλικῷ (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) διαλύματι ὀξειδοῦται τοῦτο εἰς τὸ ὄξινον σιδηροαμμινοπεντακυανιοῦχον διὰ νατρίου ἄλατος.



Ἐκ τῶν ἐνώσεων (1) καὶ (2) τῇ ἐπιδράσει ἀρσενικώδους νατρίου ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι παράγονται κίτρινοι κρύσταλλοι καταπίπτοντες κατὰ δέσμας τοῦ τύπου,

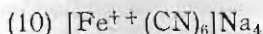


Σταθερωτέρα ὄλων εἶναι ἡ ἔνωσις ἢ παραγομένη τῇ ἐπιδράσει διαλύματος ὀξίνου θειώδους νατρίου, ὑπὸ μορφὴν κίτρινων κρυσταλλικῶν βελωνῶν τοῦ τύπου.



Ἡ ὁμάς  $\text{SO}_3$  ἀνθίσταται εἰς τὰ ἀλκαλικά διαλύματα, εἰς ὀξεινωμένα ὅμως δι' ὀξεικοῦ ὀξέος παρουσίᾳ  $\text{HBr}$ ,  $\text{Mn O}_4\text{K}$  μεταβάλλεται πρὸς  $\text{SO}_4$ .

Ὅλαι αἱ ἄνω ἐνώσεις, αἵτινες παραλλήλως πρὸς τὰς κυανοομάδας, περιέχουν ἄλλας ὁμάδας ἢ μόρια δύνανται τῇ ἐπιδράσει κυανίουχοῦ νατρίου, δι' ἀντικαταστάσεως νὰ σχηματίσουν τὴν ἐνωσιν.



Τέλος ὁ Hoffmann διὰ νὰ διευκρινίσῃ τὴν γνωστὴν ἀντίδρασιν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μετὰ τοῦ ἀνιόντος θείου προσεπάθησε καὶ ἀπεμόνωσε τὸ προϊόν τῆς ἀνιδρώσεως, τῆς θειουρίας καὶ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἄλατος.

Παραδέχεται οὕτω ὅτι τελικὸν προϊόν τοῦ θειούχοῦ ἀλκαλίου δὲν περιέχει καμμίαν  $\text{NO}^2$  ὁμάδα, ἀλλ' ἀντ' αὐτῆς, ἀμμωνίαν καὶ ὕδωρ λόγῳ ἀναγωγῆς.

#### ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΕΠΙ ΤΩΝ ΝΙΤΡΟΠΡΩΣΣΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ἐν ᾧ εἰς τὴν αἵματοχρωστικὴν ἢ ἰκανότης νὰ προσλαμβάνῃ μόρια αερίων εἶναι μία ἀπὸ τὰς χαρακτηριστικὰς τῆς ἰδιότητος, ἐν τούτοις καὶ ἄλλα σιδήρου νὰ παρουσιάζουν τὴν αὐτὴν ἰκανότητα δεσμεύσεως αερίων μορίων δὲν ἦσαν μέχρι πρό τινων ἐτῶν <sup>17</sup> γνωστά.

Ἐξ ὄλων τῶν αερίων, τὰ ὅποια ἢ αἵματοχρωστικὴ δύναται νὰ δεσμεύσῃ, μόνον τὸ ὀξειδίου τοῦ ἄζωτου προστίθεται εἰς ὅλας σχεδὸν τὰς σιδηροενώσεις.

Ὅλιγα δὲ ἄλλα μεταλλῶν εἶναι γνωστά ὅτι δεσμεύουν μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος. Ἐκτὸς μερικῶν περιπτώσεων, ὡς ἡ ὁμάς τοῦ λευκοχρύσου καὶ ὁ ὑποχλωριοῦχος χαλκὸς κ. ἄ.

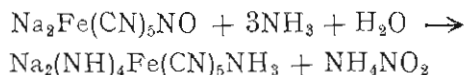
Ἐπὶ πλεόν ὁ ὑποχλωριοῦχος χαλκὸς κέκτηται τὴν ἰκανότητα νὰ ἐνοῦται μετὰ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ὡς ἀπέδειξαν οἱ Manchot καὶ Friend <sup>17</sup> οὐχ ὁμως ὡς μεταλλικὸν ἄλλας μόνον τοῦ ἀλλ' ἀφοῦ προηγουμένως ἐνωθῆ μετὰ τοῦ ὕδατος ἢ ἄλλων μορίων, ὡς ἀμμωνίας, ὀργανικῶν βάσεων, ὁπότε εἰς τὸ σχηματιζόμενον σύμπλοκον, τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ὑπεισέρχεται ὡς συστατικόν. Πρὸς ἐξήγησιν τοῦ γεγονότος τούτου ἄγεται ὁ Manchot <sup>18</sup> εἰς τὴν ὑπόθεσιν, ὅτι ὀφείλει ἔνα σύστημα τι κέκτηται τὴν χαρακτηριστικὴν ἰδιότητα τῆς αἵματοχρωστικῆς οὐσίας νὰ ἐνοῦται μετ' αερίων, νὰ σχηματίζεται τῇ βοηθείᾳ ἀλάτων σιδήρου, καθ' ὅσον διὰ καταλλήλου σχηματισμοῦ συμπλόκου σιδήρου προστίθεται ἢ ἰδιότης αὕτη.

Ὁ Manchot ἐν τῇ προσπαθείᾳ του νὰ παρασκευάσῃ συστήματα ἔχοντα τὴν ἰδιότητα νὰ δεσμεύουν μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος τῇ βοηθείᾳ σιδήρου παρετήρησεν ὅτι ἡ ὑπὸ τοῦ Hoffmann τῷ 1895 παρασκευασθεῖσα ἐνωσις  $\text{N}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ , προϊόν ἐπιδρώσεως τῆς ἀμμωνίας ἐπὶ τοῦ

νιτροπρωσσικού νατρίου, κέκτηται τὴν ιδιότητα νὰ δεσμεύῃ οὐ μόνον μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἢ δεξείδιον ἀζώτου ἀλλὰ καὶ δεξυγόνον. Τὸ ἄλλας τοῦτο ἐν ὑδατικῷ διαλύματι προσλαμβάνει μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐναλλασσόμενον μὲ τὴν εἰς τὰ μόρια τοῦ συμπλόκου ἐνυπάρχουσαν δμάδα ἀμμωνίας.

Ὡς δὲ ἀπέδειξεν ὁ E. Merz ἡ δέσμευσις εἶναι τελεία εἰς ἀραιὰ διαλύματα ἐν ᾧ εἰς πυκνά λαμβάνει χώραν βραδέως καὶ καθίσταται ἀτελής.

Τέλος ὁ Manchot ἔξειτάζων τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀμμωνίας ἐπὶ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἀπέδειξεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἰς τὴν πρώτην φάσιν λαμβάνει χώραν ποσοτικῶς ὡς ἑξῆς:



Τὸ οὕτω κατ' ἀρχὰς σχηματιζόμενον δινατριούχον ἄλλας τοῦ ἀμμωνίου τῆς σιδηροπεντακυανιούχου ἀμμίνης ἀντικαθίσταται, δι' ἀτελοῦς ἀντιδράσεως, μετὰ τοῦ ὑπολειπομένου νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἢ μετ' ἄλλου ἐπιτήδης προστεθέντος ἄλλας νατρίου διὰ τοῦ τρινατριούχου ἄλλας.



Τὸ ὡς ἄνω ἄλλας τῆς σιδηροπεντακυανιούχου ἀμμίνης λόγω τῆς ιδιότητος του νὰ προσλαμβάνῃ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος παρουσιάζει ἐνδιαφέρον. Ἐπειδὴ δὲ εἶχον παρατηρηθῆ ἑνώσεις τοῦ τύπου αὐτοῦ, ἐσκέφθησαν ἀργότερον οἱ Manchot καὶ Woringer<sup>19</sup> ν' ἀφίσουν νὰ ἐπιδράσουν ἐπὶ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἀντὶ τῆς ἀμμωνίας διάφοροι ὄργανικαὶ ἀμμῖναι, εἴτε ἀπ' εὐθείας ἢ ἐμμέσως δι' ἀντικαταστάσεως τῆς ἀμμωνίας τῆς σιδηροπεντακυανιούχου ἀμμίνης δι' ἀλκυλαμίνης.

Καὶ οἱ δύο τρόποι ἀπεδείχθησαν δυνατοί:

Ἐν ᾧ δὲ μέχρι τότε δὲν ἦσαν γνωσταὶ ἑνώσεις σιδήρου αἱ ὁποῖαι ὡς ἡ αἵματοχρωστικὴ νὰ ἔχουν τὴν ἰκανότητα νὰ δεσμεύουν μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἀπὸ τῆς ἐποχῆς ἐκείνης μία ὀλόκληρη σειρὰ τοιούτων ἐνώσεων παρεσκευάσθη.

Ἄπασαι αἱ ἑνώσεις αὗται κέκτηνται τὴν ιδιότητα νὰ προσλαμβάνουν δεξείδιον ἀζώτου καὶ δεξυγόνον.

Ἀνατρέχοντες εἰς τὴν ἱστορίαν τῆς ἀπ' εὐθείας ἐπιδράσεως ἀλκυλαμινῶν ἐπὶ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου παρατηροῦμεν ὅτι ἀπὸ τοῦ 1895 ὁ Hoffmann<sup>20</sup> εἶχε μελετήσῃ τὴν ἐπίδρασιν τῆς αἰθυλαμίνης καὶ διαιθυλαμίνης ἐπὶ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου.

Τὰ προϊόντα τῆς ἐπιδράσεως καθωρίζοντο ὡς τ' αὐτὰ μὲ τὴν τρινατριοσιδηροπεντακυανιούχον ἀμμίνην,

Ὁ Hoffmann παρεδέχετο ὅτι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἡ βάσις ἐπέδρα ἀναγωγικῶς ἐπὶ τῆς δμάδος NO τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου καὶ τὴν με-

τέβαλλε εἰς ἀμινομάδα ἢ δὲ ὄργανικὴ βάσις κατεστρέφετο. Ἡ ἐξήγησις αὕτη κατόπιν τῶν ἐργασιῶν τῶν Manchot καὶ Woringer<sup>19</sup> κατέλεσε.

Οὕτω οἱ ὡς ἄνω ἐρευνηταὶ διὰ καταλλήλου τροποποιήσεως τοῦ πειραματικοῦ μέρους κατώρθωσαν νὰ ἀντικαταστήσουν τὴν ἄζωτομάδα τοῦ πυρῆνος δι' ἄλκυλαμινῶν.

Ἐὰν π.χ. προσθέσωμεν ἐν ὕδατικῷ διαλύματι νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μεθυλαμίνην 33% λαμβάνει χώραν ἀμέσως ζωηρὰ ἀντίδρασις. Τὸ ὑγρὸν θερμαίνεται καὶ μετὰ παρέλευσιν ὀλίγων λεπτῶν δὲν πυρουσιάζει τὴν διὰ θειοῦχου ἀμμωνίου εὐαίσθητον ἀντίδρασιν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἀνιόντος.

Ἡ διμεθυλαμίνη ἐπιδοῖ ὁμοίως ἀλλ' ἀσθενέστερον. Ἐπίσης καὶ ἐν ταῦθα ἡ ἀντίδρασις τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἐξαφανίζεται. Βραδύτερον λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις μὲ τὴν τριμεθυλαμίνην. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἀντίδρασις τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἀνιόντος καθίσταται ἀρνητικὴ μετὰ τὴν παρέλευσιν ὀλίγων ὥρων.

Ἐπίσης ζωηρῶς ἀντιδοῖ ἡ αἰθυλενοδιαμίνη μὲ θορυβώδη ἔκλυσιν ἀερίου καὶ λίαν ἀπότομον ἐξαφάνισιν τῆς ἀντιδράσεως τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἀνιόντος. Δι' ἐπιδράσεως ἀρωματικῶν ἀμινῶν δὲν κατώρθωσαν οἱ Manchot καὶ Woringer νὰ παρασκευάσουν ἐνώσεις.

Διὰ τῆς παρουσίας ἐργασίας σκοπὸν ἔχομεν,

1) Νὰ μελετήσωμεν τὴν ἐπίδρασιν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐπὶ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν παρουσία ἁλάτων ἀλκαλικῶν γαιῶν.

2) Νὰ παρασκευάσωμεν ἀναλόγους ἐνώσεις τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μετὰ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν ἀνιλίνης τολουοδίνης, ξυλιδίνης κ.λ.π.

3) Νὰ μελετήσωμεν τὴν ἐπίδρασιν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐπὶ διαφόρων διαλυμάτων τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης παρουσία ἁλάτων ἀλκαλικῶν γαιῶν.

4) Νὰ παρασκευάσωμεν ἐνώσεις τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μετὰ τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

α') Μετὰ δύο μορίων ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

β') Μεθ' ἑνὸς μορίου ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΔΕΥΤΕΡΟΝ

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

#### ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΠΡΩΣΣΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ ΕΠΙ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΜΙΝΩΝ

Οι Manchot καὶ Woringer ἐν τῇ προσπάθειά των νὰ ἐπιτύχουν ἔνωσιν νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐπὶ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν ἄφιναν νὰ ἐπιδράσῃ ἀπ' εὐθείας τὸ νιτροπρωσσικὸν νάτριον ἐπὶ τῆς ἀρωματικῆς ἀμίνης ἐν μεθυλαλκοολικῷ διαλύματι.

Ἐντίδρασις ὅμως ἐμφανῆς δὲν λαμβάνει χώραν. Ἐσκέφθημεν ὅτι ἦτο δυνατὸν νὰ σχηματίζεται ἔνωσις. Λόγῳ ὅμως τῆς μεγάλης αὐτῆς διαλυτότητος νὰ μὴν εἶναι δυνατὸν νὰ καταπέσῃ οὔτε καὶ δι' ἔξατμίσεως τοῦ διαλυτικοῦ νὰ λαμβάνηται ὡς ἀποσυντιθεμένη. Ἐὰν συνέβαινε οὕτω, ἅλατα αὐτῆς μετὰ διαφόρων μετάλλων θὰ ἦτο πιθανὸν νὰ σχηματίζον διυδιαλύτους ἐνώσεις καὶ νὰ ἐπιτευχθῇ οὕτω ὁ ἀποχωρισμός.

Τὴν ὑπόθεσιν ταύτην ἐνίσχυε καὶ τὸ γεγονός ὅτι ἄλλοι ἐρευνηταὶ ὡς οἱ Barbieri<sup>21</sup> βραδύτερον οἱ Debucquet καὶ Velluz<sup>22</sup> μελετῶντες τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἐπὶ τοῦ σιδηρο καὶ σιδηρικυανιοῦχου καλίου κατώρθωσαν νὰ παρασκευάσουν ἀναλόγους ἐνώσεις διὰ ἀναμίξεως πυκνῶν διαλυμάτων χλωριούχου ἀσβεστίου σιδηρο ἢ σιδηρικυανιοῦχου ἁλατος ἢ οὐροτροπίνης. Δι' ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου ταύτης καθὼς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω καὶ ἐπὶ τῶν νιτροπρωσσικῶν ἐπετύχομεν τὴν παρασκευὴν ἀναλόγων μετὰ τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἐνώσεων.

Οὕτω δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ διαλύματος νιτροπρωσσικοῦ νατρίου ἐπὶ πυκνοῦ διαλύματος χλωριούχου ἀσβεστίου καὶ ἐν θερμῷ προσθήκη ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἀρωματικῆς ἀμίνης, λαμβάνεται κρυσταλλικὸν ἴζημα μόλις ἢ θερμοκρασία κατέλθῃ ὀλίγον κάτω τῶν 100°. Ἴνα δυνηθῶμεν νὰ παρακολουθήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν προσεπαθήσαμεν νὰ ἐπιτύχωμεν βαθμιαίαν κρυστάλλωσιν χρησιμοποιήσαντες διάφορα διαλυτικά καὶ εἰς διαφόρους πυκνότητας. Ὡς ἄριστον διαλυτικὸν εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων ἐν τῷ ὁποίῳ ἢ κρυστάλλωσις γίνεται βαθμιαία οἱ δὲ λαμβανόμενοι κρυστάλλοι εἶ-

ναι χαρακτηριστικοί, διεπιστώσαμεν τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην. Ἐνθὺς ὁμως ἐξ ἀρχῆς παρατηρήσαμεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἀνιόντος εἶναι θετικὴ τόσο εἰς τὸ διάλυμα ὅσον καὶ εἰς τοὺς λαμβανομένους κρυστάλλους. Συνεπῶς εἰς τὰς σχηματιζομένας νέας ἐνώσεις συμμετέχει δλόκληρον τὸ νιτροπρωσσικὸν ἀνιόν.

#### ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

##### *Προκαταρκτικὰ πειράματα διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς καταλλήλου ἀραιώσεως.*

Τὰ ἐν ἀρχῇ ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιηθέντα διαλύματα εἶναι τὰ ἑξῆς:

Διάλυμα νιτροπρωσσικοῦ νατρίου	Διάλυμα χλωριούχου ἀσβεστίου
1) Νιτροπρωσσικὸν νάτριον 5 γρ.	1) Χλωριούχον ἀσβέστιον 50 γρ.
2) Ὑδρῶ ἀπεσταγμένον 10 κ. ἐκ.	2) Ἀπεσταγμένον ὕδρῶ 100 κ. ἐ.

##### *\* Ἀλκοολικὸν διάλυμα ἀμίνης*

- 1) Ἀμίνη (ἀνιλίνη τολουοδίνη) 25 γρ.
- 2) Αἰθυλικὴ ἀλκοόλη 75 γρ.

Αὐξάνοντες διαδοχικῶς τὴν ποσότητα τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου καὶ τοῦ χλωριούχου ἀσβεστίου κατελήξαμεν εἰς τὸν κάτωθι τύπον διαλυμάτων τὰ ὁποῖα καὶ ἐχρησιμοποίησαμεν διὰ τὴν παρασκευὴν ὄλων τῶν μετὰ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν, ὑφ' ἡμῶν παρασκευασθεισῶν ἐνώσεων.

Διάλυμα (Α) νιτροπρωσσικοῦ νατρίου	Διάλυμα (Β) χλωριούχου ἀσβεστίου
Νιτροπρωσσικὸν νάτριον 50 γρ.	Χλωριούχον ἀσβέστιον 150 γρ.
Ὑδρῶ ἀπεσταγμένον 50 κ. ἐκ.	Ὑδρῶ ἀπεσταγμένον 100 κ. ἐ.

##### *Διάλυμα (Γ) ἀρωματικῆς ἀμίνης*

- 1) Ἀμίνη 50 γρ.
- 2) Αἰθυλικὴ ἀλκοόλη 50 γρ.

#### ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΜΙΝΩΝ

##### *Παρασκευὴ τῆς δι' Ἀσβεστίου ἐνώσεως τῆς ἀνιλίνης καὶ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου*

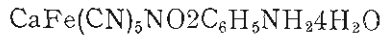
Εἰς ποτῆριον ζέσεως 100 κ. ἐ. λαμβάνομεν 10 κ. ἐ. διαλύματος (Β) εἰς τὸ ὁποῖον προσθέτομεν 5 κ. ἐ. διαλύματος (Α). Θερμαίνομεν μέχρι βρασμοῦ καὶ προσθέτομεν ἀλκοολικὸν διάλυμα ἀμίνης.

Μετά την ψύξιν καταπίπτουν κρύσταλλοι πρασινοκίτρινοι. Τοὺς λαμβανομένους κρυστάλλους διηθοῦμεν ξηραίνομεν μεταξύ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου. Πρὸς τελείαν ξήρανσιν ἀφίνομεν αὐτοὺς ἐπὶ διήμερον εἰς ξηραντήρα καυστικοῦ καλίου. Διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ· εἶναι ἀδιάλυτοι δὲ εἰς τὸ βενζόλιον, τετραχλωριούχον ἀνθρακα, θειούχον ἀνθρακα, πετρελαϊκὸν αἰθέρα.

Ὑπὸ τοῦ αἰθέρος ἀποσυντίθενται διαλυομένης τῆς μετὰ τοῦ μορίου ἠνωμένης ἀνιλίνης μὲ ἀπώλειαν τῆς κρυσταλλικῆς μορφῆς. Εἶναι ὑγροσκοπικοί. Προσλαμβάνοντες ὕδωρ ἀποσυντίθενται ἀποβαλλομένης τῆς ἀνιλίνης.

Θερμαινόμενοι χάνουν βυθιμηδὸν τὸ κρυσταλλικὸν των ὕδωρ καὶ μεταβάλλουν τὸν χρωματισμὸν των καθιστάμενοι ὀλοὲν βαθύτερον πρασινοκίτρινοι. Τέλος δὲ πιθανῶς λόγφ ἀπωλείας τῶν μορίων τῆς ἀνιλίνης ἀποκοτῶν μελανὴν μεταλλικὴν μορφήν.

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως ὠδήγησαν εἰς τὸν ἑξῆς τύπον.



	Ὑπολογισθέντα	εὑρεθέντα
Fe %	10,8	10,2
Ca %	7,7	7,0
ἀνιλίνη %	36,2	36,2

Ἐν συνεχείᾳ προσεπαθήσαμεν νὰ παρασκευάσωμεν τ' ἀντίστοιχα διὰ στροντίου καὶ βαρίου ἄλατα πλὴν ὅμως δὲν κατέστη τοῦτο δυνατόν.

Ἐδοκιμάσαμεν διαδοχικῶς διαφόρους πυκνότητος διαλύματα χλωριούχου στροντίου καὶ χλωριούχου βαρίου. Εἰς ἀραιὰ διαλύματα οὐδὲν ἀπολύτως ἴζημα ἐσχηματίζετο καὶ μετὰ ἄφεισιν ἐπὶ μίαν ὀλόκληρον ἑβδομάδα. Αὐξάνοντες τὸ ποσὸν τοῦ διαλυτικοῦ ἢ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου κατέπιπτον κρύσταλλοι ἐκ νιτροπρωσσικοῦ στροντίου ἢ βαρίου. Χρησιμοποιοῦντες δὲ πάλιν πυκνὰ διαλύματα τῶν δοκιμαζομένων χλωριούχων γαιακαλίων μετὰ τὴν ψύξιν ἐκρυσταλλοῦντο αὐτὰ ταῦτα τὰ χλωριούχα ἄλατα.

#### ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑ ΤΩΝ ΤΟΛΟΥΪΔΙΝΩΝ

##### α') Ἐνωσις μετὰ τῆς Ο- Τολουϊδίνης.

##### Παρασκευὴ τῆς δι' Ἀσβεστίου ἐνώσεως τῆς Ο- Τολουϊδίνης.

Λαμβάνομεν εἰς ποτήριον ζέσεως 10. κ. ἑ. διαλύματος (B) χλωριούχου ἀσβεστίου προσθέτομεν 5 κ. ἑ. διαλύματος (A) νιτροπρωσσικοῦ νατρίου. Θερμαίνομεν μέχρι βρασμοῦ. Εἶτα προσθέτομεν ἀλκοολικὸν διάλυμα Ο- Τολουϊδίνης καὶ ἀλκοόλην μέχρις ὁμοιομεροῦς μίγματος. Μετὰ τὴν ψύξιν καταπίπτουν κίτρινοι κρύσταλλοι διαλυτοὶ εἰς ἀλκοόλην ἀδιάλυτοι εἰς ψυχρὸν ὕδωρ διαλυτοὶ εἰς τὸ θερμὸν ἐξ οὗ καὶ λαμβάνονται δι' ἀνακρυσταλλώσεως.

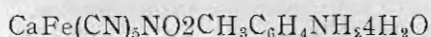
Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι ξηραίνονται μεταξύ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου καὶ εἶτα τίθενται πρὸς τελείαν ξήρανσιν εἰς ξηραντήρα καυστικοῦ κάλεος. Ξηραίνόμενοι εἰς πορώδη πλάκα διασπῶνται ἀπορροφουμένης τῆς Ο-τολουϊδίνης ὑπὸ τῆς πλακός.

Θερμαινόμενοι μέχρι τῆς θερμοκρασίας τῶν 60' διατηροῦνται σταθεροί. Ἐνω τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς διασπῶνται ἀποβάλλοντες τὸ κρυσταλλικόν των ὕδωρ τοῦ δὲ χρώματος αὐτῶν καθισταμένου ροδερύθρου καὶ τέλος πιθανῶς μετ' ἀπώλειαν μορίων τολουϊδίνης μελανοῦ ἀργυροχρόου.

Τοῦτ' αὐτὸ δύναται νὰ συμβῇ καὶ διὰ ξηράνσεως εἰς ξηραντήρα γλωφουόχου ἀσβεστίου ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν.

Ἐν ἐπιδράσει ἀλκοόλης ἢ αἰθέρος διασπῶνται διαλυομένης τῆς Ο-τολουϊδίνης.

Οἱ ληφθέντες κρύσταλλοι συμφώνως πρὸς τὴν ἀνάλυσιν εἶναι τοῦ τύπου.



	πρὸς ποσοστὰ	εὐρεθέντα
Fe	10.2	10.1
Ca	7.3	6.9
Ο-Τολουϊδίνη	39.5	39.8

#### *Ἐνωσις μετὰ τῆς μ-τολουϊδίνης*

Ἐνεργοῦντες ὡς ἀνωτέρω λαμβάνομεν πρασινοκιτρίνους κρυστάλλους τοὺς ὁποίους ὁμοῦς ὡς εὐαποσυνθέτους δὲν κατορθώσαμεν νὰ λάβωμεν εἰς τελείως καθαρὰν κατάστασιν.

Τόσον τὸ χρῶμα αὐτῶν ὅσῳ καὶ ἡ συμπεριφορὰ των ἀπέναντι τῶν διαφόρων διαλυτικῶν δεικνύει ὅτι ἡ σύνθεσις αὐτῶν εἶναι ἡ αὐτὴ ὡς καὶ οἱ μετὰ τῆς Ο-τολουϊδίνης λαμβανόμενοι.

#### *Τρόπος ἀναλύσεως*

Ἡ ἀνάλυσις τῶν ὡς ἄνω προϊόντων ἔγινε πρῶτον διὰ καύσεως τῆς οὐσίας καὶ διαλύσεως εἶτα εἰς ὑδροχλωρικὸν δέξυ. Εἰς τὸ λαμβανόμενον διάλυμα προσδιωρίζετο ὁ σίδηρος ὡς ὑδροξειδίου, εἰς δὲ τὸ διήθημα τὸ ἀσβέστιον ὡς δξαλικόν.

Ἡ ὀργανικὴ βάση προσδιωρίσθη δι' ἀποστάξεως ἀφ' οὗ προηγουμένως εἰς τὸ διάλυμα προσετέθη πυκνὸν διάλυμα καυστικοῦ ἀλκάλους. Ὁ προσδιορισμὸς τῆς βίας εἰς τὸ ἀπόσταγμα ἔγινε διὰ ο.π διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ δέξους.



## ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑ ΤΗΣ ΕΞΑΜΕΘΥΛΕΝΟΤΕΤΡΑΜΙΝΗΣ

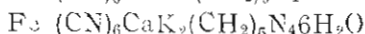
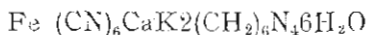
## ΠΡΩΤΗ ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΑ ΔΥΟ ΜΟΡΙΩΝ ΕΞΑΜΕΘΥΛΕΝΟΤΕΤΡΑΜΙΝΗΣ

Ὁ ἀσθενὴς βασικὸς χαρακτὴρ τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης τῆς προσ-  
δίδει τὴν ιδιότητα νὰ δίδῃ μὲ τὰ μεταλλικὰ ἄλατα ἐνώσεις κρυσταλλικάς.

Ὁ Βιγβιέρι<sup>25-29</sup> ἤδη ἀπὸ τοῦ 1910 παρεσκεύασεν σειρὰν ἐνώσεων τῆς  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης μετὰ διαφόρων ἀλάτων μετάλλων. Ἄλλοι ἐπίσης  
ἔρευνηταὶ <sup>31-39</sup> παραλλήλως ἐργαζόμενοι ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ θέματος παρεσκεύασαν  
διαφόρους μετὰ τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἐνώσεις.

Τελευταίως οἱ Debucquet καὶ L. Velluz<sup>22</sup> παρεσκεύασαν μερικὰς νέας  
ἐνώσεις τῆς ὀργανικῆς ταύτης βάσεως μὲ τὰ χρωμικὰ διχρωμικά, σιδηρὴ καὶ  
σιδηροκυανιοῦχα ἄλατα τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου.

Αἱ ἐνώσεις τῶν χρωμικῶν ἀλάτων καὶ τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης  
παρεσκευάσθησαν δι' ἀπλῆς ἀναμίξεως τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων τοῦ χρω-  
μικοῦ καὶ διχρωμικοῦ καλίου, τῶν ἀλάτων ἀσβεστίου ἢ μαγνησίου καὶ τῆς  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης εἰς καθωρισμένας πυκνότητας. Αἱ δὲ σιδηρο καὶ  
σιδηρικοκυανιοῦχοι ἐνώσεις τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου, παρεσκευάσθησαν  
ἐκ τῶν κάτωθι ὑπὸ τοῦ Βιγβιέρι παρασκευασθέντων ἐνώσεων.



Αἱ οὗτω παρασκευασθεῖσαι ἐνώσεις εἶναι κρυσταλλικαὶ περισσότερον  
ἢ ὀλιγώτερον διαλυταὶ εἰς τὸ ὕδωρ, ἀδιάλυται δὲ εἰς τὰ συνήθη ὀργανικὰ  
διαλυτικά. Αἱ σιδηρο καὶ σιδηρικοκυανιοῦχοι ἐνώσεις εἶναι πρακτικῶς ἀδιά-  
λυτοι εἰς ἕνα ὕδατικὸν διάλυμα ἑξαμεθυλενοτετραμίνης 20%.

Τὰ ὀρυκτὰ ὀξεῖα καὶ τὰ ὀργανικὰ τὰς ἀποσυνθέτουν ἐλευθεροῦντα τὴν  
ἀλδεύδην τῆς ὀργανικῆς βάσεως. Ἡμεῖς ἀφίσαντες νὰ ἐπιδρῶσῃ μίγμα πυ-  
κνοῦ διαλύματος νιτροπροωσσικοῦ νατρίου καὶ χλωριούχου ἀσβεστίου, χλω-  
ριούχου στροντίου, χλωριούχου βαρίου καὶ χλωριούχου μαγνησίου ἐπὶ σχε-  
δὸν κεκορεσμένου διαλύματος ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἐλάβομεν τὰς ἀντι-  
στοίχους κατὰ σειρὰν ἐνώσεις χρώματος ροδοχρόου, ὀλοὸν βαθύτερου καθι-  
σταμένου ἐφ' ὅσον βαίνομεν ἐκ τῆς μετ' ἀσβεστίου πρὸς τὴν μετὰ βαρίου  
ἔνωσιν.

Ἡ διαλυτότης βαίνει ἑκαίτουμένη ἐφ' ὅσον προχωροῦμεν πρὸς τὴν  
μετὰ βαρίου ἔνωσιν διὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς ὀποίας ἀπαιτεῖται κεκορεσμέ-  
νον ἐν θερμῷ διάλυμα χλωριούχου βαρίου. Εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς τὴν ἀλκοό-  
λην, αἰθέρα καὶ λοιπὰ ὀργανικὰ Διαλύονται εὐκολώτατα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ  
εἰς ὅλα τὰ ὀξεῖα ἀποσυντιθεμένης τῆς βάσεως μὲ ἔκλυσιν φορμαλδεύδης.

**Χρησιμοποιηθέντα διαλύματα .**

Α	Β
Διάλυμα χλωριούχου ἀσβεστίου	Διάλυμα χλωριούχου στρόντιου.
Χλωριούχον ἀσβέστιον 150 γρ.	Χλωριούχον στρόντιον 80 γρ.
Ύδωρ ἀπεσταγμένον 100 κ. έ.	Ύδωρ ἀπεσταγμένον 100 κ. έ.
Γ	Δ
Διάλυμα χλωριούχου βαρίου	Διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου
Χλωριούχον βάριον 70 γρ.	Χλωριούχον μαγνήσιον 100 γρ.
Ύδωρ ἀπεσταγμένον 100 κ. έ.	Ύδωρ ἀπεσταγμένον 100 κ. έ.
1	2
Διάλυμα νιτροπρωσσικού νατρίου	Διάλυμα έξαμεθυλενοτε- τραμίνης
Νιτροπρωσσικόν νάτριον 50 γρ.	Έξαμεθυλενοτετραμίνη 100 γρ.
Ύδωρ ἀπεσταγμένον 100	Ύδωρ ἀπεσταγμένον 125 κ. έ.

**Παρασκευή τῆς δι' Ἀσβεστίου ένώσεως τῆς  
    έξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Εἰς ποτήριον ζέσεως λαμβάνομεν 10 κ.έ. διαλύματος (Α) χλωριούχου ἀσβεστίου εἰς τὸ ὁποῖον προσθέτομεν 5 κ.έ. διαλύματος (2) τῆς έξαμεθυλενο- τετραμίνης θερμαίνομεν μέχρι βρασμοῦ καὶ ἐν θερμῷ προσθέτομεν κατὰ σταγόνας διάλυμα (1) νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μέχρι παύσεως σχηματισμοῦ ἰζήματος.

Ἀφίνομεν νὰ καταπέσουν οἱ κρύσταλλοι. Διηθοῦμεν καὶ ἐκπλύνομεν τοὺς ληφθέντας κρυστάλλους διὰ διαλύματος ἀλκοόλης κατ' ἀρχὰς καὶ τέλος δι' αἰθέρος.

Ξηραίνομεν αὐτοὺς μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χαρτοῦ ἢ εἰς πορώδη πλάκα. Διαλύονται εὐκόλως εἰς τὸ ὕδωρ. Εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς ἀλκόλην αἰθέρα κ.τ.λ. Ἔχουν χρομῆ ἐλαφρῶς ροδόχρουν. Θερμαίνόμενοι μέχρι 100° διατη- ροῦνται σταθεροὶ διαλυόμενοι εἰς ὕδωρ χρωματίζουσι αὐτὸ ροδέφυθρον. Δί- δουν χαρακτηριστικῶς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἀνιόντος.

Συμφώνως πρὸς τοὺς γενομένους προσδιορισμοὺς ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν τύπον

$$\text{CaFe}_2(\text{CN})_8\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{8H}_2\text{O}$$

	ὑπολογισθέντα	εὗρεθέντα
Fe	8,2	8,5
Ca	5,8	6,2
N	28,8	28,75

**Παρασκευὴ τῆς διὰ Στροντίου ἐνώσεως τῆς  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Λαμβάνομεν 20 κ.έ. διαλύματος (B) γλωριούχου στροντίου προσθέτομεν 10 κ.έ. διαλύματος (2) ἑξαμεθυλενοτετραμίνης καὶ κατὰ σταγόνας διάλυμα (1) νιτροπρωσσικοῦ νατρίου. Διηθοῦμεν τοὺς ληφθέντας ροδοχρόους κρυστάλλους καὶ ξηραίνομεν μετὰξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἀνάλυσιν ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν τύπον

$$\text{SrFe}(\text{CN})_5\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{6H}_2\text{O}$$

	ὑπολογισθέντα	εὗρεθέντα
Fe	8.08	8.5
Sr	12.6	12.6

**Παρασκευὴ τῆς διὰ Βαρίου ἐνώσεως τῆς  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως θερμαίνομεν 20 κ.έ. διαλύματος (Γ) γλωριούχου βαρίου προσθέτομεν 15 κ.έ. διαλύματος ἑξαμεθυλενοτετραμίνης καὶ τέλος διάλυμα (1) νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μέχρι παύσεως σχηματισμοῦ ἱζήματος.

Διηθοῦμεν τοὺς λαμβανομένους ροδεοῦθρους κρυστάλλους καὶ ξηραίνομεν εἰς πορώδη πλάκα.

Ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν ἀραιὰ διαλύματα λαμβάνονται μετὰ πάροδον ἡμερῶν τινων μεγάλοι χαρακτηριστικοὶ κρυστάλλοι τῆς αὐτῆς ὁμοῦ συστάσεως ἢ ἀντιθέσει πρὸς τὸ ἀσβέστιον καὶ τὸ στροντίον.

Ἡ ἀνάλυσις ὀδηγεῖ εἰς τὸν τύπον.

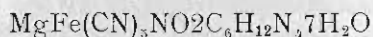
$$\text{BaFe}(\text{CN})_5\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{4H}_2\text{O}$$

	ὑπολογισθέντα	εὗρεθέντα
Fe	7.9	8.1
Ba	19.4	20.1
ἑξαμ.	38.2	37.8

**Παρασκευή τῆς διὰ Μαγνησίου ἐνώσεως τῆς  
ἐξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Λαμβάνομεν 10 κ. ἔ. διαλύματος (Δ) χλωριούχου μαγνησίου προσθέτομεν 5 κ. ἔ. διαλύματος (2) ἐξαμεθυλενοτετραμίνης θερμαίνομεν καὶ προσθέτομεν ἐν θερμῶ μέχρις παύσεως σχηματισμοῦ ἰζήματος, διάλυμα (1) νιτροπρωσσικοῦ νατρίου. Ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ τινὰς ὥρας καὶ διηθοῦμεν. Ἐκπλύνομεν δι' αἰθέρος. Ξηραίνομεν τοὺς λαμβανομένους κρυστάλλους εἰς ξηραντήρα χλωριούχου ἀσβεστίου. Διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τὰ ὀξεᾶ εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς τὸν αἰθέρα ἀλκοόλην ἔχουν χροῶμα κιτρινέουθρον.

Ὁ τύπος αὐτῶν συμφώνως πρὸς τὴν ἀνάλυσιν εἶναι:

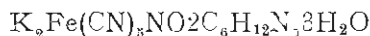


	ὑπολογισθέντα	εὑρεθέντα
Fe	6.8	9.07
Mg	3.7	3.7
N	30.3	30.3

**Παρασκευή τῆς διὰ Καλίου ἐνώσεως τῆς  
ἐξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Εἰς θερμὸν διάλυμα (2) ἐξαμεθυλενοτετραμίνης προσθέτομεν κεκορεσμένον διάλυμα νιτροπρωσσικοῦ καλίου τὸ ὁποῖον προηγουμένως ἔχομεν διηθήσει. Ἀμέσως καταπίπτουν κρύσταλλοι κιτρινέουθρον ἀδιάλυτοι εἰς ἀλκοόλην, αἰθέρα κ.λ.π. Τοὺς λαμβανομένους κρυστάλλους διηθοῦμεν πλύνομεν δι' ἀλκοόλης καὶ ξηραίνομεν μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου.

Συμφώνως πρὸς τ' ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως ἔχουν τὸν τύπον.

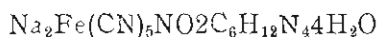


	ὑπολογισθέντα	εὑρεθέντα
Fe	8.9	9.3
Ἐξαμ.	44.6	43.8

**Παρασκευή τῆς διὰ Νατρίου ἐνώσεως τῆς  
ἐξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Ἐνεργοῦντες ὡς καὶ προηγουμένως λαμβάνομεν κρυστάλλους χρώματος βαθυτέρου ἀδιαλύτους εἰς ἀλκοόλην, διαλυτοὺς εἰς ὕδωρ καὶ ὀξεᾶ.

Οἱ γενόμενοι προσδιορισμοὶ ἄγουν εἰς τὸν τύπον.

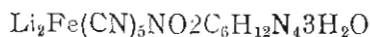


	ὑπολογισθέντα	εὑρεθέντα
Fe	9.1	9.5
Ἐξαμ.	45.6	44.7

**Παρασκευή τῆς διὰ Λιθίου ἐνώσεως τῆς  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Εἰς κεκορεσμένον ἐν θερμῷ διάλυμα θειϊκοῦ λιθίου προσθέτομεν διάλυμα (2) ἑξαμεθυλενοτετραμίνης θερμαίνομεν μέχρι ζέσεως. Εἶτα προσθέτομεν στάγδην διάλυμα νιτροπρωσσικοῦ νατρίου τόσον οὕτως ὥστε τὸ διάλυμα μετὰ τὴν κατάπτωσιν τῶν κρυστάλλων νὰ παραμένῃ ἄχρουν. Διηθοῦμεν τοὺς λαμβανομένους ροδοχρούς κρυστάλλους καὶ ξηραίνομεν εἰς πορῶδη πλάκα.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἀνάλυσιν ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν τύπον.



	ὑπολογισθέντα	εὐρεθέντα
Fe	9.5	9.4
Li	2.2	2.2

**ΔΕΥΤΕΡΑ ΣΕΙΡΑ. ΜΕΘ' ΕΝΟΣ ΜΟΡΙΟΥ ΕΞΑΜΕΘΥΛΕΝΟΤΕΤΡΑΜΙΝΗΣ.**

Ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν ἀντὶ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου διάλυμα νιτροπρωσσικοῦ καλίου καλύτερον, τότε παρατηροῦμεν ὅτι εἰς ὠρισμένον βαθμὸν ἀραιώσεως μετὰ τὴν ἐξάντησιν τῶν ἀντιδρώντων ἐνώσεων διὰ τῆς ἀποβολῆς ἐνώσεων τῆς πρώτης σειρᾶς μετὰ δύο μορίων ἑξαμεθυλενοτετραμίνης παρατηροῦμεν μετὰ πάροδον ὥρων τινῶν τὴν βαθμιαίαν ἀποβολὴν μεγάλων εὐδιακρίτων κρυστάλλων ὧν τὸ χρῶμα ποικίλλει ἀπὸ τοῦ ρουβινερύθρου μέχρι τοῦ ἀνοικτοῦ ροδερυθροῦ.

Τὸ τοιοῦτον μᾶς ὠδήγησεν εἰς τὴν προσπάθειαν τῆς ἐξευρέσεως τοῦ καταλλήλου βαθμοῦ ἀραιώσεως ἵνα ἐπιτύχωμεν μόνον τὸν σχηματισμὸν τῶν νέων σαφῶς διαφόρων τῶν προηγουμένων ἐνώσεων. Κατόπιν χρησιμοποίησεως διαφόρου περιεκτικότητος διαλυμάτων κατελήξαμεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι:

Ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν ἀραιὰ διαλύματα γαιᾶκαλίων τοῦναντίον δὲ πυκνὰ νιτροπρωσσικοῦ καλίου τῇ προσθήκῃ διαλύματος ἑξαμεθυλενοτετραμίνης 50 ο)ο μετὰ πάροδον ὥρων τινῶν καταπίπτουν ὡσαῖοι κρύσταλλοι τῶν δι' ἀσβεστίου στροντίου καὶ μαγνησίου ἐνώσεων. Τὸ βάρος δὲν δίδει ἀνάλογον ἐνωσιν σχηματίζον μόνον ὑπὸ τὰς ἄνω συνθήκας τὴν μετὰ δύο μορίων ἐνωσιν. Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς αἰθέρα ἀλκοόλην θειοῦχον ἄνθρακα καὶ λοιπὰ ὀργανικὰ διαλυτικά.

Διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ. Εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς τὰ ἀραιὰ ὀργανικὰ ὀξεῖα καὶ εἰς αὐτὸ τὸ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὄξύ. Διαλύονται δι' ἀποσυνθέσεως εἰς τὸ πυκνὸν θειϊκὸν ὄξύ ἀπανθρακούμενοι.

Θερμαινόμενοι μέχρις 80° αποβάλλουν κατ' αρχάς τὸ κρυσταλλικόν των ὕδωρ τοῦ χρώματος αὐτῶν καθισταμένου ἀνοικτοτέρου.

Τὸ τοιοῦτον δύναται νὰ συμβῆ καὶ δι' ἀφέσεως εἰς ξηραντήρα χλωριούχου ἀσβεστίου ἢ καυστικοῦ κάλεος καὶ δὴ ταχύτερον ὑπὸ κενὸν μόνον εἰς τὴν μετὰ στροντίου ἔνωσιν μερικῶς δὲ εἰς τὴν βαροῦ τῶν ὑπολοίπων διατηρουμένων σταθερῶν.

Ἐὰν ἡ θερμοκρασία ἀνέλθῃ τότε ἀρχίζουν ν' αποβάλλουν ὄχι μόνον τὸ κρυσταλλικόν των ὕδωρ ἀλλὰ καὶ μόρια ἑξαμεθυλενοτετραμίνης διὰ διάσπασεως ταύτης εἰς φορμαδεύδην ὡς ἄλλως τε φαίνεται τοῦτο ἐκ τῆς ὁσμῆς.

Τὸ χρῶμα ὅλων καθίσταται μελανὸν μὲ λάμπιν μεταλλικὴν. Κατὰ περιεργον δὲ τρόπον διατηρεῖ καὶ τὸ κρυσταλλικόν του σχῆμα. Μόνον δὲ παρατεταμένη θέρμανσις καὶ μὲ γυμνὴν φλόγα κατακαίει τὴν οὐσίαν βαθμηδόν.

Αἱ μελαναὶ αὗται ἐνώσεις εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς ὅλα τὰ διαλυτικὰ ὄργανικὰ καὶ ἀνόργανα. Ἄρα καὶ ἢ καὶ πυκνὰ δξέα. Μόνον δὲ εἰς πυκνὸν θεικόν δξὺ καὶ ἐν θερμῷ διαλύονται ἀπανθρακούμεναι. Πιθανῶς πρόκειται περὶ πεντακυανιούχων ἐνώσεων τῶν γαιακαλίων μὴ δυνάμενοι νὰ προσομοιάσωμεν ταύτας πρὸς τὴν ὑπὸ τοῦ Skrampr<sup>40</sup> παρατηρηθεῖσαν καὶ μελετηθεῖσαν ἀργότερα ὑπὸ τοῦ Livio Cambi<sup>41</sup> πιθανῶν πάλιν κατ' αὐτοὺς ἔνωσιν  $K_2Fe(CN)_3 \cdot H_2O$  ἢ  $K_2Fe(CN)_6 \cdot H_2O$  χρώματος μὲν μελανοῦ ἀλλὰ λίαν ὑγροσκοπικῆς.

Τὸ ὅτι δὲ πρόκειται περὶ πεντακυανιούχων ἐνώσεων τῶν ἀντιστοίχων ἀλκαλικῶν γαιῶν ἐνισχύει καὶ τὸ γεγονός ὅτι μετὰ ἐπανεπιλημμένης θερμάνσεως μέχρι δώδεκα ὥρῶν καὶ μέχρι σχετικῶς σταθεροῦ βάρους ἀφιέμενοι εἰς τὸν ἀέρα καθίστανται βαρύτεροι, ἀσφαλῶς λόγῳ τῆς προσλήψεως εἴτε διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἢ ἀζώτου ἢ ὀξυγόνου, ἰδιότητα τὴν ὁποίαν καθὼς ἐμελέτησεν ὁ Manchot κέκτηνται μόνον αἱ πέντε κυανιοῦχοι ἐνώσεις.

Τὸ περιεργον εἶναι ὅτι ἐνῶ ὁ Manchot παρετήρησεν ὅτι τὸ τοιοῦτον συμβαίνει ἐν διαλύσει εἰς διάφορα διαλυτικά, εἰς τὴν προκειμένην περιπτώσιν συμβαίνει εἰς ξηρὰν οὐσίαν.

Κατ' ἀνάλογον περίπου τρόπον συμπεριφέρονται καὶ αἱ ἀντίστοιχοι μετὰ δύο μορίων ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἐνώσεις.

#### Χρησιμοποιηθέντα διαλύματα

A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
Διάλυμα χλωριούχου ἀσβεστίου	Διάλυμα χλωριούχου Στροντίου
Χλωριοῦχον ἀσβέστιον 60 γρ.	Χλωριοῦχον στρόντιον 10
Ὑδωρ ἀπεσταγμένον 100 κ. ἔ.	Ὑδωρ ἀπεσταγμένον 100

$A_3$	$A_4$
Διάλυμα χλωριούχου βαρίου	Διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου
Χλωριούχον Βάριον 10	Χλωριούχον Μαγνήσιον 50
Ύδωρ άπεσταγμένον 100	Ύδωρ άπεσταγμένον 100

## B

Διάλυμα νιτροπρωσσικοῦ καλίου

Νιτροπρωσσικόν κάλιον 100 γρ.

Ύδωρ άπεσταγμένον 100 κ. έ.

(Μετά την διάλυσιν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ καλίου ἐντὸς τοῦ ὕδατος δέον νά διηθήσωμεν τὸ διάλυμα).

## Γ

Διάλυμα ἑξαμεθυλενοτετραμίνης

Ἑξαμεθυλενοτετραμίνη 50 γρ

Ύδωρ άπεσταγμένον 100 κ. έ.

**Παρασκευὴ τῆς δι' Ἀσβεστίου ἐνώσεως τῆς (1)  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Λαμβάνομεν 50 κ.έ. διαλύματος ( $A^1$ ) χλωριούχου ἄσβεστιοῦ θερμαίναμεν μέχρι ζέσεως. Ἐἶτα προσθέτομεν 20 κ. έ. διαλύματος (Γ) ἑξαμεθυλενοτετραμίνης καὶ τέλος 50 κ. έ. διαλύματος (B) νιτροπρωσσικοῦ καλίου Ἀφίνομεν πρὸς ψῦξιν. Μετὰ πάροδον ὥρῶν τινῶν ἀρχίζουσι νά καταπίπτουν ὠραῖοι ρουβινέφυθοι χαρακτηριστικοὶ κρυσταλλοὶ σχήματος κανονικοῦ τετραέδρου.

Μετὰ πάροδον δύο ἡμερῶν διηθοῦμεν. Πλύνομεν δι' ἀλκοόλης καὶ ξηραίνομεν μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χαρτοῦ.

Οἱ λαμβανόμενοι κρυσταλλοὶ εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ ἀδιάλυτοι εἰς ἀλκοόλην αἰθέρα καὶ λοιπὰ ὄργανικὰ διαλυτικά. Εἶναι ἀδιάλυτοι ἐπίσης εἰς τὰ ὀξεῖα. Μόνον δὲ εἰς τὸ διάλυμα θερμοῦ πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξεόος προσβάλλονται ἀπανθρακούμενοι.

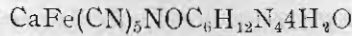
Διὰ θερμάνσεως μέχρι 140° ἀποβάλλουσι βαθμηδόν τὸ κρυσταλλικόν των ὕδωρ καὶ μόρια ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἢ ὁποῖα διασπασμένη παρουσιάζει τὴν χαρακτηριστικὴν ὁσμὴν τῆς φορμαλδεϋδης. Οἱ οὕτω ληφθέντες κρυσταλλοὶ ἀφιέμενοι εἰς τὸν ἀέρα ἀυξάνουσι κατὰ βάρος προφανῶς λόγω προσλήψεως ἀερίων ( $CO_2$ , N, O).

Ἡ ἀνάλυσις τῆς οὐσίας δύναται νά γίνη εἴτε διὰ διαλύσεως ὑπὸ θερμοῦ πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξεόος, καὶ προσδιορισμοῦ τοῦ ἄσβεστιοῦ εἰς τὸ διάλυμα

ἀμέσως, ὅποτε ἡ διάλυσις δέον νὰ γίνη εἰς πολὺ θεϊκὸν ὀξύ μέχρι 50 κ.έ. καὶ ἀμέσου ἀραιώσεως δι' ὕδατος λόγῳ τοῦ κινδύνου τῆς ἀπανθρακώσεως.

Εἴτε ἐπίσης διὰ καύσεως εἰς ἰσχυρὰν γυμνὴν φλόγα μέχρι τελείας ἀπομακρύνσεως τοῦ ἀνθρακος καὶ διαλύσεως εἴτα εἰς πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ. Τὸ ἀσβέστιον καὶ τὸν σίδηρον προσδιορίσαμεν ὡς συνήθως. Τὸ ἄζωτον δὲν κατέστη δυνατὸν νὰ προσδιορισθῇ διὰ τῆς μεθόδου Dumas ὅπως ἐπίσης καὶ διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Kjeldahl. Καθὼς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω κατεφύγαμεν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

Οὕτω συμφώνως πρὸς τὰ δεδομένα τῆς ἀναλύσεως ἀγόμεθα εἰς τὸν τύπον



	προῦπολογισθέντα	εὐρεθέντα
Fe	11.9	11.9
Ca	8.5	8.4
Ἐξ.αμ.	29.9	29.04

**Παρασκευὴ τῆς διὰ Στροντίου ἐνώσεως τῆς (1)  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Εἰς ποτήριον ζέσεως 250 κ.έ. λαμβάνομεν 25 κ.έ. διαλύματος (Α<sup>2</sup>) χλωριούχου στροντίου. Θερμαίνομεν μέχρι ζέσεως. Εἴτα προσθέτομεν 10 κ.έ. διαλύματος (Γ) ἑξαμεθυλενοτετραμίνης καὶ τέλος 20 κ.έ. διαλύματος (Β) νιτροπρωσσικοῦ καλίου. Ἀφίνομεν πρὸς ψύξιν. Μετὰ πάροδον 24 ὥρων ἀρχίζει ἡ κατάπτωσις μεγάλων χαρακτηριστικῶν ρομβοεδρικῶν κρυστάλλων χρώματος ρουβινερύθρου βαθυτέρου ὁμοῦ τῶν ἀντιστοίχων δι' ἀσβεστίου. Εἶναι διαλυτοὶ εἰς τὸ ὕδωρ ἀδιάλυτοι εἰς τὰ ὀξεῖα ἐκτὸς τοῦ θεϊκοῦ ὀξέος. Διὰ θερμάνσεως μέχρι 140° ἀποβάλλουν τὸ κρυσταλλικὸν τῶν ὕδωρ ἢ δὲ ἑξαμεθυλενοτετραμίνη διασπᾶται ἐκλινομένης φορμαλδεϋδης. Διατηροῦντες δὲ τὸ κρυσταλλικὸν τῶν σχῆμα καθίστανται μελανοί.

Ἡ διαφορὰ ἀπὸ τοὺς ἀντιστοίχους τοῦ ἀσβεστίου κρυστάλλους εἶναι ὅτι ἀφίεμενοι ἐπὶ μίαν ἑβδομάδα ἐντὸς ξηραντήρος καυστικοῦ κάλεος χάνουν τὸ κρυσταλλικὸν τῶν ὕδωρ ἐν ᾧ οἱ τοῦ ἀσβεστίου μένουσιν ἀμετάβλητοι. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ προϊόντος ἔγινε διὰ διαλύσεως ἐντὸς πυκνοῦ θεϊκοῦ) ὀξέος καὶ καταβυθίσεως τοῦ στροντίου ὡς θεϊκοῦ ἐντὸς διαλύματος 50,0° ἀλκοολικοῦ. Διὰ δὲ τὸν σίδηρον διὰ καύσεως καὶ διαλύσεως εἴτα εἰς πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ

Τ' ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως ἄγουν εἰς τὸν τύπον.





	υπολογισθέντα	ευρεθέντα
Fe	10.4	10.7
S <sub>r</sub>	16.4	15.89
N	26.02	26.01
Έξαμ.		

**Παρασκευή τῆς διὰ Βαρίου ἐνώσεως τῆς (1)  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Χρησιμοποίησαντες ὅλας τὰς δυνατὰς ἀραιώσεις ἐλαμβάναμεν πάντοτε ὑπὸ τὴν μορφήν μεγάλων καὶ εὐδιακρίτων κρυστάλλων τὴν μετὰ δύο μορίων ἔνωσιν τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ὡς ἀπεδείκνυε ἡ γενομένη ἀνάλυσις.

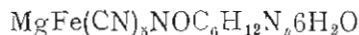
**Παρασκευή τῆς διὰ Μαγνησίου ἐνώσεως τῆς (1)  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Λαμβάνομεν εἰς ποτήριον ζέσεως 50 κ. ἑ. διαλύματος (A<sub>1</sub>) θειικοῦ μαγνησίου προσθέτομεν 20 κ.ἑ. διαλύματος ἑξαμεθυλενοτετραμίνης καὶ 50 κ.ἑ. διαλύματος (B) νιτροπρωσσικοῦ καλίου. Μετὰ πάροδον ὥρων τινῶν καταπίπτουν ροδόχροα κρυσταλλικά φυλλίδια.

Διηθοῦμεν πλύνομεν δι' ἀλκοόλης καὶ ξηραίνομεν. Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ ἀδιάλυτοι εἰς ἀλκοόλην. Ὑπὸ τοῦ αἰθέρος προσβάλλονται διασπώμενοι βαθμηδόν.

Θερμαίνόμενοι εἰς 140° εἶναι οἱ τελευταῖοι ἐξ ὄλων τῶν προηγουμένων οἱ ἀποβάλλοντες τὸ κρυσταλλικόν των ὕδωρ καὶ τὴν ἑξαμεθυλενοτετραμίνην τοῦ χρώματος αὐτῶν καθισταμένου ἀργυρομέλανος.

Συμφώνως πρὸς τὴν ἀνάλυσιν ἀγόμεθα εἰς τὸν τύπον.

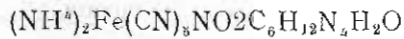


	προῦπολογισθέντα	ευρεθέντα
Fe	11.4	11.3
Mg	4.9	4.9
ἑξαμ.	28.7	29.3

**Παρασκευή τῆς δι' Ἀμμωνίου ἐνώσεως τῆς  
ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.**

Προσεπαθήσαμεν νὰ ἐπιτύχωμεν τὴν ἀνάλογον μετὰ τῆς ρίζης  $\text{NH}_4^+$  ἔνωσιν. Πρὸς τοῦτο διάλυμα καθαροῦ κεκορεσμένου ἐν θερμῷ γλωριούχου ἀμμωνίου ἀναμιγνύομεν μετὰ διαλύματος (2) ἑξαμεθυλενοτετραμίνης. Εἶτα εἰς τὸ θερμὸν διάλυμα, προσθέτομεν στάγην διάλυμα (1) νιτροπρωσσικοῦ νατρίου. Μετὰ τὴν ψύξιν λαμβάνονται κρύσταλλοι εὐαιποσύνθετοι κατὰ τὴν

ξήρανσιν. Προσδιορίζαντες τὸν σίδηρον εὐθὺς μετὰ τὴν ξήρανσιν εὕρομεν ὅτι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν τύπον.



ὑπολογ.	εὐρεθ.
Fe 10.1	10,1

Ἔχουν τὰς αὐτὰς ἰδιότητες μὲ τὰς λοιπὰς ἐνώσεις καθιστάμενοι μελανοὶ ἐπίσης ὅταν θερμανθοῦν εἰς 140°. Τὴν διερεύνησιν ταύτην θέλομεν βραδύτερον καλύτερον ἐκτελέσει.

### Τρόπος ἀναλύσεως

Καθὼς ἤδη ἀνωτέρω ἀναφέραμεν ὁ τρόπος ἀναλύσεως τὸν ὁποῖον εἰς πλείστας τῶν περιπτώσεων ἠκολουθήσαμεν εἶναι ἡ καῦσις τῆς οὐσίας καὶ εἶτα διὰ διαλύσεως εἰς πυκνὸν ὕδροχλωρικὸν ὄξυ καὶ καταβυθίσεως ὡς συνήθως τῶν στοιχείων, Σίδηρος, Ἀσβέστιον, Στρόντιον καὶ Βάριον.

Εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀζώτου εἰς πολλὰς περιπτώσεις συνηγήσαμεν σημαντικὰς δυσκολίας τόσον διὰ τῆς μεθόδου Kjeldahl ὅσον καὶ διὰ τῆς μεθόδου Dumas. Διὰ τῆς πρώτης τ' ἀποτελέσματα ἦσαν σχεδὸν πάντοτε κατώτερα τῶν πραγματικῶν. Καθ' ἡμᾶς τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν παρουσίαν τῆς ὁμάδος NO ἡ ὁποία διέφευγε πρὶν ἤδη προφθάσῃ νὰ μεταβληθῇ εἰς ἀμμωνίαν. Διὰ τῆς δευτέρας μεθόδου τὰ ἀποτελέσματα ἦσαν πάλιν κατώτερα τῶν πραγματικῶν. Τοῦτο δὲ ἰδιαιτέρως συνέβαινε εἰς τὰς μεθ' ἑνὸς μορίου ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἐνώσεις. Τὸ τοιοῦτον ὀφείλετο εἰς τὴν μὴ τελείαν καῦσιν τῆς οὐσίας εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς καμίνου. Πράγμα τὸ ὁποῖον καὶ διεπιστώσαμεν διὰ τῆς ἀνευρέσεως ἀκαύστων κρυστάλλων.

Διὰ τοὺς ὡς ἄνω λόγους κατεφύγομεν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

(Ο) προσδιορισμὸς οὗτος μᾶς ἔδωσε σχετικῶς καλὰ ἀποτελέσματα. Πάντως ἐβασίσθημεν κυρίως εἰς τοὺς προσδιορισμοὺς τῶν μετάλλων.

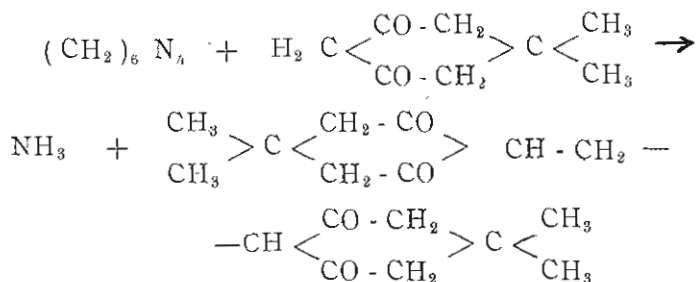
### Προσδιορισμὸς τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν ἠκολουθήσαμεν βασίζεται εἰς τὴν πρὸ πολλοῦ ἤδη γνωστὴν ἀντίδρασιν τοῦ Vorlander<sup>42</sup> τῆς μεθόνης (διμεθυλυδρορεξορκίνης) μετὰ τῆς φορμαδεΐδης. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη λαμβάνει χώραν συμφώνως πρὸς τὸν τύπον.



Ἀνάλογος ἀντίδρασις συμβαίνει ὡς εἶχε παρατηρήσει καὶ τοῦτο καὶ ὁ Voilande,<sup>43</sup> καὶ οἱ μελετήσαντες αὐτὴν διεξοδικώτερον M. Jonescu καὶ C. Bode,<sup>44-46</sup> μετὰ τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης καὶ τῆς μεθόνης.

Κατά ταύτην ἡ ἑξαμεθυλενοτετραμίνη τῇ ἐπιδράσει τῆς μεθόνης διασπᾶται εἰς ὕδατικὸν διάλυμα σχηματίζουσα τὴν ἀδιάλυτον ἔνωσιν μεθυλενοδιμεθόνης καὶ ἀμμωνίαν συμφώνως πρὸς τὴν ἀντίδρασιν.



#### Τρόπος ἐκτελέσεως

Ζυγίζομεν ποσότητα οὐσίας μὴ περιέχουσαν ἀνωτέραν ποσότητα τοῦ 0,3 ἑξαμεθυλενοτετραμίνης. Διαλύομεν εἰς ὀλίγον ὕδωρ καὶ κατεργαζόμεθα τὸ διάλυμα μὲ μίαν περίσσειαν ἑνὸς διαλύματος 5—10% μεθόνης. Ἀναταράσσομεν τὸ διάλυμα θερμαίνοντες μέχρι ζέσεως. Ἐξακολουθοῦμεν τὴν ζέσιν μόνον δέκα λεπτά. Ἀφίνομεν πρὸς ψῦξιν ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἐργαστηρίου. διηθοῦμεν διὰ χωνευτηρίου Gooch τὸ καταπεσὸν κρυσταλλικὸν ἴζημα ( $\text{C}_{17} \text{H}_{24} \text{O}_4$ ). Πλύνομεν εἶτα τὸ ἴζημα μὲ ψυχρὸν ἀπεσταγμένον ὕδωρ ξηραίνομεν τὸ χωνευτήριον εἰς 110°—115° μέχρι καθαροῦ βάρους. Ἡ ζυγισθεῖσα ποσότης διμεθυλενοδιμεθόνης πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 0,07993 δίδει ἀπ' εὐθείας τὴν ἀντιστοιχοῦσαν ποσότητα τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

#### Παρατηρήσεις ἐπὶ τοῦ τρόπου δεσμεύσεως τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

Ἡ ἑξαμεθυλενοτετραμίνη σχηματίζουσα εὐκόλως ἐνώσεις μὲ σώματα θεωρούμενα κεκορησμένα ἀπὸ ἀπόψεως σθένους ὑπῆρξεν ἀντικείμενον ποικίλων ἐρευνῶν ἀπὸ τῆς ἀπόψεως ταύτης.

Τελευταίως πλείστοι ἐρευνῆται ὡς οἱ R. Ripan καὶ C. Dima<sup>47</sup> μελετῶντες τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἐπὶ διαφόρων ἀλάτων ὡς θειοκυανιούχων, παρεσκεύασαν πληθὺν ἐνώσεων εἰς ἃς ἡ ἑξαμεθυλενοτετραμίνη θεωρεῖται ὡς ἀποτελοῦσα μέρος εἴτε τοῦ κατιόντος εἴτε τοῦ ἀνιόντος ἐμφανιζομένη κατὰ τὸ πλεῖστον ὡς δισθενῆς βᾶσις καὶ παίζουσα τοιοῦτον ρόλον οἷον ἡ πυριδίνη, ἡ ἀμμωνία αἰθυλενοδιαμίνη.

Ἄλλη ὁμὰς ἐρευνῆτων μὲ ἐπὶ κεφαλῆς τὸν Barbieri ἐρευνῶσα ἀπὸ τοῦ 1910 παρεσκεύασε σειρὰς ὀλοκλήρους διαφόρων ἐνώσεων τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

Τὸ κύριον χαρακτηριστικὸν τῶν συμπερασμάτων τῆς ομάδος αὐτῆς εἶναι ὅτι θεωρεῖ τὴν ἑξαμεθυλενοτετραμίνην ὡς μὴ ἠνωμένην καθ' ὄν τρόπον ἐνοῦται ἡ ἀμμωνία ἢ πυριδίνη καὶ ἄλλαι ὄργανικαί βάσεις.

Ἔχοντες ὑπ' ὄψει τὰς ἐνώσεις ἅς παρασκευάσαμεν ὡς καὶ τὰς ιδιότη-  
τας αὐτῶν ἀγόμεθα εἰς τὰ ἑξῆς συμπεράσματα.

Ἄν ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ ἑξαμεθυλενοτετραμίνη ἀποτελεῖ μέρος τοῦ θετικοῦ πυρῆνος, ἐνούμενη διὰ δευτερευουσῶν μονάδων συγγενείας μὲ τὸ κεντρικὸν μεταλλικὸν ἄτομον τότε ἀντιτιθέμεθα πρὸς τὸ γεγονός τοῦ μεγάλου βαθμοῦ ὑδατώσεως τῶν ἐνύδρων ἀλάτων ἕξ ὧν προέρχονται ὡς καὶ πρὸς τὸ πολὺ περιέργον γεγονός ὅτι δύνανται νὰ παρέχουν ἐνώσεις μετὰ τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης μέταλλα, ὧν ἡ ἠλεκτροσυγγένεια εἶνε πολὺ ἰσχυρά, ὅπως αἱ ἀλκαλικά γαῖαι καὶ τὰ ἀλκάλια. Ἐὰν πάλιν παραδεχθῶμεν ὅτι ὄργανικὴ βάση εἶναι ἠνωμένη παρατομικῶς μὲ τὸ ἀνιὸν τότε δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐξηγηθῇ εἰς τινὰς περιπτώσεις ἢ ἀΐξεις τοῦ βαθμοῦ ὑδατώσεως διὰ τὴν δευτέραν σειρὰν ἐνώσεων μετὰ δύο μορίων ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἢ ὁποῖα κατὰ τὸν Erhgain<sup>48</sup> μόνον ὡς ἀντιστάθμισμα τῆς ἀΐξεως τοῦ ὄγκου τῆς κατιόντος διὰ τῆς προλήψεως τῶν δύο μορίων ἑξαμεθυλενοτετραμίνης δύναται νὰ δικαιολογηθῇ. Ὅπως ἐπίσης δὲν σχηματίζει ἐνώσεις μετὰ δύο μορίων ἑξαμεθυλενοτετραμίνης τὸ στοιχεῖον βάρουον οὗ τὸ ἀτομικὸν βάρος εἶναι μέγalon, ἐν σχέσει πρὸς τὸ τοῦ ἀσβεστίου στροντίου, μαγνησίου, καλίου καὶ νατρίου συνεπῶς ἔδει ν' ἀναμένη τις ὅτι θὰ ἐσχηματίζοντο ἐνώσεις μετὰ περισσοτέρων μορίων ἑξαμεθυλενοτετραμίνης.

Τέλος δὲ δὲν δύναται τις νὰ εὔρη ἓνα σημεῖον προσβολῆς τῆς ὄργανικῆς βάσεως εἰς τὸ κεκορησμένον παρατομικῶς νιτροπρωσσικὸν ἀνιόν.

Πρὸς τὸ παρὸν ἡ μόνη ἐξήγησις τὴν ὁποῖαν δυνάμεθα νὰ δώσωμεν εἶναι νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι ἡ ἑξαμεθυλενοτετραμίνη δὲν εἰσέρχεται ἀπ' εὐθείας διὰ νὰ λάβῃ μέρος οὔτε εἰς τὸ κατιὸν οὔτε εἰς τὸ ἀνιὸν ἀλλ' ἐνοῦται εἰς τὰ ἔνυδρα ἄλατα δι' ἐμμέσων δευτερευουσῶν μονάδων μὲ τὴν ἔννοιαν τὴν ὁποῖαν δίδει εἰς τὸ εἶδος τοῦτο τοῦ σθένους ὁ Werner<sup>49</sup> καὶ εἰδικῶς ὁ Weiland<sup>50</sup>.

Τὸ συμπέρασμα τοῦτο συμφωνεῖ ἐπίσης καὶ μὲ ἀναλόγους παρατηρήσεις τοῦ Barbieri ἐπὶ τῶν σιδηρο καὶ σιδηρικυανιούχων ἐνώσεων.

#### Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

1<sup>ο</sup> ἀποτελέσματα τῆς παρουσίας ἐργασίας δύνανται νὰ συνοψισθοῦν ὡς ἑξῆς:

1) Ἡ ἀρχικὴ σκέψις τῆς ἐνώσεως τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου μετὰ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν ἀπεδείχθη ἐκ τῶν γενομένων πειραματισμῶν ὡς ὀρθή.

2) Οὐχ ἦττον ὅμως τὸ γεγονός ὅτι αἱ ἐνώσεις αὗται ἐξακολουθοῦν νὰ δίδουν τὴν ἀντίδρασιν τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἀνιόντος μετὰ τοῦ θείου ἀποδεικνύει ὅτι πρόκειται περὶ ἐνώσεων περιεχουσῶν τὴν ρίζαν NO συμμετέχοντος ἐπομένως εἰς τὰς ἀντιδράσεις ὀλοκλήρου τοῦ νιτροπρωσσικοῦ ἀνιόντος.

Τὸ γεγονός ἐπίσης τῆς παρουσίας τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν ὑπὸ τὴν μορφήν κατιόντων δυναμένων νὰ καταβυθισθοῦν διὰ μιᾶς τῶν συνήθων ἀναλυτικῶν μεθόδων ὅπως καὶ τῆς παρουσίας τῆς ὀργανικῆς βάσεως ὑπὸ ἐλευθέραν μορφήν ἐν ὕδατικῷ διαλύματι ὡς ἀπεδείχθη τοῦτο ἐκ τῶν προσδιορισμῶν τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ἀποδεικνύει ὅτι πρόκειται περὶ διπλῶν μᾶλλον ἢ διὰ προσθήκης ἐνώσεων ὡς ὀνομάζει καὶ ὁ Barbieri τὰς ἀντιστοιχοῦς σιδηρο καὶ οἰδηρικουανιούχους ἐνώσεις.

3) Διὰ τοῦ τρόπου παρασκευῆς τῶν ὁποίων ἐχρησιμοποιήσαμεν παρεσκευάσαμεν τὰ κάτωθι δώδεκα ἐνώσεις.

- 1) Ca Fe (CN)<sub>5</sub> NO 2C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 8H<sub>2</sub>O
- 2) Sr Fe (CN)<sub>5</sub> NO 2C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 6H<sub>2</sub>O
- 3) Ba Fe (CN)<sub>5</sub> NO 2C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 4H<sub>2</sub>O
- 4) Mg Fe (CN)<sub>5</sub> NO 2C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O
- 5) Na<sub>2</sub> Fe (CN)<sub>5</sub> NO 2C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 4H<sub>2</sub>O
- 6) K<sub>2</sub> Fe (CN)<sub>5</sub> NO 2C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 3H<sub>2</sub>O
- 7) Li<sub>2</sub> Fe (CN)<sub>5</sub> NO 2C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 3H<sub>2</sub>O
- 8) Ca Fe (CN)<sub>5</sub> NO C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 4H<sub>2</sub>O
- 9) Sr Fe (CN)<sub>5</sub> NO C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O
- 10) Mg Fe (CN)<sub>5</sub> NO C<sub>6</sub> H<sub>12</sub> N<sub>4</sub> 6H<sub>2</sub>O
- 11) Ca Fe (CN)<sub>5</sub> NO C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> NH<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O
- 12) Ca Fe (CN)<sub>5</sub> NO CH<sub>3</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> NH<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O

4) Ἐκ τῶν ἐνώσεων τούτων παρουσιάζουν περισσοτέρας ἀναλογίας αἱ ἐνώσεις μεθ' ἐνὸς μορίου ἑξαμεθυλενοτετραμίνης μετὰ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν.

5) Διεπιστώσαμεν ὅτι αἱ ἐνώσεις μεθ' ἐνὸς μορίου ἑξαμεθυλενοτετραμίνης ὅπως καὶ ἡ διὰ βαροῦ ἐνωσις θερμαινόμεναι μέχρι 140° δι' ἀπαιτίας τοῦ κρυσταλλικοῦ των ὕδατος καὶ διασπάσεως τῆς ἑξαμεθυλενοτετραμίνης μεταβάλλονται εἰς μελανὰς ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ καθίστανται βαρύτεραι ἀφινόμεναι εἰς τὸν ἐλεύθερον ἀέρα, ἀσφαλῶς λόγῳ προσλήψεως εἴτε ὀξυγόνου ἢ ἀζώτου ἢ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, θερμαινόμεναι δὲ πάλιν μέχρι 140° ἀποβάλλον τ' ἀπορροφηθέντα ἀέρια.

[Ἡ παρῶσα ἐργασία ἐξετελέσθη εἰς τὸ ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ καθηγητοῦ κ. Τ. Καραντάση Ἐργαστήριον Γενικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης].

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Playfair, Phil. Mag. 7-197-271-348-1850
- 2 Roussin, Ann. Chim phys. 52-285-1858
- 3 Abhandlungen des deutschen naturwissenschaftl. medizinischen Vereins für Böhmen «Lotos» in Prag 3.1-51 1911 Sem. vonvf. Chem. Zent. 1912 1536
- 4 K. A. Hofmann, Über Eisenpentacyanverbindungen Liebigs Ann. 312 1-33 107] (34) München
- 5 Porzinsky, Ann. 126-302-1863
- 6 Rosemberg, Acta Univ. Lund 2-4-1865
- 7 Demel, Ber. 12-481-1879
- 8 Pawel, Ber. 15-2660-1882
- 9 Marquis et Marie, C. R. 122-137-1896
- 10 Bazcblewski et Sachs., Z. anorg. Chem. 2-175-1893
- 11 Belluci et Cechetti, Atti Accad. Lincei 15-467-1906
- 12 Rosemberg, Chem. Zentr. 792-1911
- 13 Belluci et Carnevalli, Atti Accad. Lincei 16-654-1907
- 14 Hoffmann et Wiede, Ber. 11-288-1896.
- 15 Manchot et Link, Ber. 59-406-412-1926
- 16 Hoffmann, Z. anorg. Ch. 11-279 : 1. 96 I 801
- 17 Manchot, Friend, A. 359 100 (1908)
- 18 Wilhelm Manchot, B. 2869 1912
- 19 Wilhelm Manchot, P. Woringer B. 3514 1913
- 20 K. Hofmann, Z. a. Ch. 10 268 (1895)
- 21 Barbieri, Gazz. chim. ital. 1930 t. 60 p. 229-243
- 22 Debucquet et Velluz, Bull. de la Société Chim. de France 1933 T. 53 p 1288
- 23 Barbieri, Rend. Accad. Lincei (5) 19 II 584 1910
- 24 > > > > (5) 20 I 119 1911
- 25 > > > > (5) 20 I 161 1911
- 26 > > > > (5) 20 I 164 1911
- 27 Barbieri, Z anorg. Chem. 71,347 1911
- 28 > Rend. Accad. Lincei (5) 23 I 8 1914
- 29 > Berichte 60 2418 1927
- 30 F. Calzolari, Rend. Accad. Lincei (5) 21 I 563 1912
- 31 > > > > 22 I 787 1913
- 32 > > > > 24 I 921 1915
- 33 > et M. Tagliarini, Rend. Accad. Lincei (5) 24 I 925 1915
- 34 G. Scagliarini, Rend. Accad. Lincei (5) 21 II 1912, 88 151 640 22 II 506 1913, 23 II 12 1914 27 I 442 1918; (6) 1,582 1925, 2,269 1925, 4,387 1926

- 35 G. Rossi, *Gaz. chim. italian.* 42 5 1912, 43.669 1913  
 36 L. Vanino e A. Schinner, *Archiv. Pharm.* 252, 449 1914  
 37 R. Rea, *Gaz. chim. ital.* 47,69 1917  
 38 Pr. Roy e P. V. Sarrar, *Chem. Soc. London* 119,390 1921  
 39 Clara di Capua, *Gaz. chim. ital.* 55,909 1925  
 40 Liebig's, *Ann.* 189,368  
 41 Livio Cambi, *Gazz. chim. Ital.* 41. I. 157,66  
 42 D. Vorlander, *Liebig' s Ann.* t. 39, p. 379  
 43 D. Vorlander, *Curt Ihle et Hanz Volksolz. Zeit. f. Annal. Chemie* 1929, t. 77, p. 321-327  
 44 M. Jonsescu, *Bull. Soc. Chim. France* 1928 t. 43 p. 677  
 45 M. Jonsescu et C. Bodea, *Bull. Soc. Chim. Fran.* 1929 t. 45 p. 466  
 46 M. Jonsescu et. C. Bodea, » » » » 1930 t. 47 p. 1408  
 47 R. Ripan, et. L. Dima, *C.* 1930 I 967  
 48 Ephraim, *Berichte*, 51 644 1918, 53,549, 1920  
 49 Werner, *Neuere Auschauungen auf dem Gebiet, der Anorganischen, Chemie*

Θεωροῦμεν ὑποχρέωσίν μας καὶ ἀπὸ τῆς θέσεως ταύτης νὰ εὐχαριστήσωμεν τὸν διευθυντὴν τοῦ Ἐργαστηρίου Γενικῆς Χημείας καθηγητὴν κ. Τρύφωνα Καρανάσην ἔμπνευστὴν τῆς ὁδοῦ τῆς ἐπιστημονικῆς ἐρεῦνης τὴν ὁποίαν ἠκολουθήσαμεν, τόσον διὰ τὰς πολυτίμους συμβουλὰς τοῦ ὅσον καὶ διὰ τὸ ἐνδιαφέρον τὸ ὁποῖον ἐπέδειξε πρὸς ἡμᾶς μέχρι σήμερον.