

ΜΙΑ ΝΕΑ ΣΕΙΡΑ ΑΜΜΙΝΩΝ  
ΤΗΣ ΤΑΞΕΩΣ ΤΩΝ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΪΩΔΙΟΥΧΩΝ

ΥΠΟ  
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΗ

ΒΟΗΘΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ

Ἡ *Spracu* καὶ *Voicu*<sup>1</sup> ἐδημοσίευσαν τῷ 1927 καὶ 1928 μίαν σειρὰν ἐργασιῶν ἐπὶ τῶν συμπλόκων ἀμμινῶν τῆς τάξεως τῶν ἰωδιούχων. Τελευταίως ὁ *Spracu* καὶ *Suciu* ἔκαμαν μίαν μελέτην ἐπὶ τῶν ἑτερογενῶν συμπλόκων<sup>2</sup>, μεταξὺ τῶν ὁποίων μερικά ἀνήκουν εἰς τὴν τάξιν τῶν ὑδραργυροῖωδιούχων.

Τὸ συμπλοκὸν κατιὸν ἀπετελεῖτο ἀπὸ αἰθυλενοδιαμίνην καὶ ἓνα μέταλλον δισθενὲς ψευδάργυρον, χαλκόν, κάδμιον, νικέλιον, ἢ κοβάλτιον.

Ἡ παροῦσα ἐργασία<sup>3</sup> ἀφορᾷ ἀντιστοίχους συμπλόκους ἀμμῖνας, τὰς ὁποίας κατόπιν ἐπιμόνον προσπαθειῶν ἐπετύχωμεν ἕξ ὀλοκλήρου εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν.

Ἡ κυρία δυσκολία συνίστατο εἰς τὴν ἐξεύρεσιν τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ διὰ τὰς ἐπιτυγχανομένας συμπλόκους ἀμμῖνας.

Τὸ γεγονός ὅμως ὅτι ἓνα μέρος τοῦ ἰζήματος ἐπετυγχάνετο εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν μᾶς ὠδήγησεν εἰς τὸ συμπέρασμα: νὰ ἐπιδιώξωμεν τὴν κατάλληλον ἀραίωσιν τῶν χρησιμοποιουμένων διαλυμάτων, διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν τὴν ἕξ ὀλοκλήρου διάλυσιν τοῦ λαμβανομένου ἰζήματος καὶ τὴν ὑπὸ ὥρισμένας εὐνοϊκὰς συνθήκας κρυστάλλωσίν του.

Διότι ἡ ἀμορφος κατάστασις, καθὼς εἶνε γνωστόν, ἐξηγεῖται ἕκ τῆς δυσδιαλυτότητος τοῦ προϊόντος ἐντὸς τοῦ περιβάλλοντος, εἰς τὸ ὁποῖον σχηματίζεται.

Συνεπῶς ὁ πρῶτος ὅρος, ἵνα ἐπιτύχωμεν σῶμά τι εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν, εἶναι νὰ ἐπιτύχωμεν τὴν τελείαν διάλυσίν του.

Πειραματιζόμενοι συχνὰ ἐπὶ τῶν ἀντιδράσεων τῶν ὑδραργυροῖωδιούχων, παρατηρήσαμεν ὅτι, ἂν τὸ διάλυμα τοῦ συμπλόκου κατιόντος περιεῖχε ἔλαφρὰν περίσσειαν ἀμμωνίας καὶ ἂν ἐθερμαίνοντο τὰ δύο χρησιμοποιούμενα διαλύματα, ἐπετυγχάνομεν τελείαν διάλυσιν τοῦ ἰζήματος συνοδευομένην ἐνίοτε μὲ σχεδὸν ἄμεσον ἀπόθωσιν κρυστάλλων τινῶν.

Αὐτὸ ἀπετέλεσε τὸ σημεῖον τῆς ἀφαιτηρίας διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὑδραργυροῖωδιούχων ἀμμινῶν εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν.

Τὸ διαλυτικὸν μέσον ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ εἶναι ἡ ἀμμωνία, τῆς ὁποίας ἡ ἐπίδρασις εἶναι ἀσθενὴς μὲν ἐν ψυχρῷ, ἰσχυρὰ δ' ἐν θερμῷ. Ἐὰν ἀφίσωμεν νὰ ψυχθῇ βραδέως τὸ ἐπιτυγχανόμενον ἐν θερμῷ διάλυμα,

<sup>1</sup> G. Spracu καὶ Voicu, Chem. Zentral Bl. 1927, σελ. 2170 καὶ 1928 σελ. 1146.

<sup>2</sup> G. Spracu καὶ Suciu, Chem. Zentral Bl. 1930, σελ. 535.

<sup>3</sup> Ἡ παροῦσα ἐργασία ἐξετελέσθη εἰς τὸ ὑπὸ τὸν καθηγητὴν κ. Τρ. Καραντάσην Ἐργαστήριον Γενικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου.

τότε αἱ ὑδραργυροῖωδιοῦχοι ἀμμῖναι ἀποτίθενται κατὰ τὴν κατάπτωσιν τῆς θερμοκρασίας, ὑπὸ μορφὴν κρυστάλλων ἐλαφρῶς κιτριῶν.

Εἰς τὴν ἐκθεσιν τῆς γενικῆς μεθόδου παρασκευῆς ἠκολουθήσαμεν τὴν ἐξῆς πορείαν.

- 1) Ἐκλογή τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ.
- 2) Παρασκευὴ τῶν κρυστάλλων.
- 3) Ὅροι εὐνοϊκοὶ διὰ τὸν ὑπὸ βραδείαν κατάπτωσιν τῆς θερμοκρασίας σχηματισμὸν τῶν κρυστάλλων.
- 4) Τρόπος περισυλλογῆς τῶν κρυστάλλων καὶ ἀποξηράνσεως αὐτῶν.

#### ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Προκαταρκτικὸν πείραμα διὰ τὴν ἀναζήτησιν τῶν καταλλήλων ἀραιώσεων, αἱ ὁποῖαι δίδουν τὸ ἐν θερμοῦ διάλυμα.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν ἀντιδραστήριον ὑδραργυροῖωδιούχου καλίου εἶναι τὸ ὑπὸ τοῦ M. François παρασκευασθὲν τῆς ἀκολουθοῦσιν συνθέσεως:

Ἰωδιοῦχος ὑδράργυρος	10 γρ.
Ἰωδιοῦχον κάλιον	7.5
Ὑδωρ (ποσότης ἀρκετὴ διὰ)	100 κ. ἔ.

Πρόκειται περὶ ἀντιδραστηρίου ἄνευ περισεύσεως ἰωδιούχου καλίου, ὅπερ δίδει τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα.

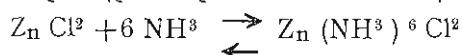
Τὰ μελετηθέντα μέταλλα σχηματίζουν ὅλα σύμπλοκα ἀμμωνιακὰ κατιόντα ὡς ὁ ψευδάργυρος, χαλκός, κάδμιον, νικέλιον, κοβάλτιον, ἄργυρος.

Ἐμελετήθη ἰδιαιτέρως ἡ τοῦ ψευδαργύρου ἀμμῖνη, τῆς ὁποίας παρέχονται τ' ἀποτελέσματα ἀναλύσεως.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν διάλυμα τοῦ ψευδαργύρου ἔχει τὴν ἀκόλουθον σύνθεσιν:

Χλωριούχος ψευδάργυρος	10 γρ.
Ἀμμωνία πυκνὴ	24 Βέ 21 κ. ἔ.
Ὑδωρ (ποσότης ἀρκετὴ διὰ)	100 κ. ἔ.

Εἶναι ἓνα ἀντιδραστήριον παρασκευασθὲν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



Ἀναχωροῦντες ἀπὸ τὰ δύο αὐτὰ μητρικὰ οὕτως εἰπεῖν διαλύματα ἐπροχωρήσαμεν δοκιμάζοντες τὰ ἀμέσως κατὰ τὸ ἥμισυ ἀραιωμένα.

Οὕτω διὰ τὸ διάλυμα τοῦ ὑδραργυροῖωδιούχου καλίου ἐχρησιμοποιήθησαν αἱ ἀκόλουθοι ἀραιώσεις:

#### Πρῶτη ἀραιώσις Α.

Ἰωδιοῦχος ὑδράργυρος	5 γρ.
Ἰωδιοῦχον κάλιον	7.5
Ὑδωρ (ποσότης ἀρκετὴ διὰ)	100 κ. ἔ.

## Δευτέρα ἀραιώσεις Β.

Ίωδιούχος υδραργυρος	2.5 γρ.
Ίωδιούχον κάλιον	7.5 γρ.
Υδωρ (ποσότης ἀρκετή διὰ)	100 κ. έ.

Διὰ δὲ τὸ διάλυμα τοῦ ψευδαργύρου:

## Πρώτη ἀραιώσεις Α.

Χλωριούχος ψευδάργυρος	5 γρ.
Ἀμμωνία πυκνή	24 Βὲ 21 κ. έ.
Υδωρ (ποσότης ἀρκετή διὰ)	100 κ. έ.

## Ἀραιώσεις δευτέρα Β.

Χλωριούχος ψευδάργυρος	2.5 γρ.
Ἀμμωνία πυκνή	24 Βὲ 21 κ. έ.
Υδωρ μέχρις	100 κ. έ.

Διὰ νὰ εὔρωμεν τὴν ἐπιθυμητὴν ἀραίωσιν, φέρομεν 10 κ.έ. τοῦ μητρικοῦ διαλύματος υδραργυροῖωδιούχου καλίου ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος καὶ ἄλλα 10 κ.έ. τοῦ ἀναλόγου χλωριοαμμωνιακοῦ ψευδαργύρου ἐντὸς ἄλλου δοκιμαστικοῦ σωλῆνος. Θερμαίνομεν ἀκολούθως ἐπὶ ἀτμολούτρου τοὺς δύο τούτους δοκιμαστικούς σωλῆνας μέχρις 80° καὶ εἶτα χύνομεν τὸ περιεχόμενον τοῦ πρώτου εἰς τὸν δεύτερον.

Ἐὰν σχηματισθῇ ἀμέσως ἕζημα, τοῦτο σημαίνει, ὅτι τὸ χρησιμοποιηθὲν διάλυμα δὲν ἦτο τὸ κατάλληλον, ὁπότε δοκιμάζομεν τὴν πρώτην ἀραίωσιν τοῦ υδραργυροῖωδιούχου καλίου καὶ τοῦ χλωριοαμμωνιακοῦ ψευδαργύρου. Ἐὰν ἀκόμη δὲν ἐπιτύχωμεν τὴν ἐν θερμῷ διάλυσιν, προχωροῦμεν εἰς τὴν δευτέραν ἀραίωσιν κ. ο. κ.

Ἀφίνομεν εἶτα τὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα νὰ ψυχθῇ ἐν ἡρεμίᾳ καὶ ἐπὶ 12ωρον.

Λέον νὰ σημειωθῇ, ὅτι ἡ θέρμανσις δὲν πρέπει νὰ παρατείνεται ἐπὶ πολὺ, διότι τότε λαμβάνονται κρυσταλλοὶ πλέον κίτρινοι πιθανῶς ὡς ἐκ τῆς μερικῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ υδραργυροῖωδιούχου ἀνιόντος.

Ἐπίσης ἐὰν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνῃ χώραν εἰς ἰσχυρῶς ἀμμωνιακὸν περιβάλλον, τότε καταβυθίζονται κρυσταλλικαὶ βελόνες υδραργυροῖωδιούχου ἀμμωνίου, αἱ ὁποῖαι ἀποσυντίθενται εἰς τὸν ἀέρα σχηματιζομένου ἐρυθροῦ ἰωδιούχου υδραργύρου.

## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

Τὸ διάλυμα, τὸ ὁποῖον δίδει τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα, εἶναι ἡ πρώτη ἀραίωσις τοῦ υδραργυροῖωδιούχου καλίου καὶ ἡ πρώτη τοῦ χλωριοαμμωνιακοῦ ψευδαργύρου.

Θερμαίνομεν 100 κ. έ. τῶν ἀνωτέρω διαλυμάτων μέχρι τῆς θερμοκρα-

σίας τῶν 70°, χύνομεν εἶτα τὸ διάλυμα τοῦ ὑδραργυροῖωδιούχου καλίου εἰς τὸ τοῦ χλωριοαμμωνιακοψευδαργύρου, προσθέτομεν 0.5 γρ. θειώδους νατρίου καὶ ἀφίνομεν νὰ ψυχθῇ τοῦτο ἐπὶ 24 ὥρας.

Ἡ πρόσθεσις τοῦ θειώδους εἶναι ἀπαραίτητος, καθόσον ἐμποδίζει τὴν ἀποβολὴν ἰωδίου ἀπὸ τὸ πλούσιον εἰς ὑδροϊώδιον διάλυμα, ἡ ὁποία θὰ εἶχε ὡς ἀποτέλεσμα τὸν καστανὸν χρωματισμὸν τῶν κρυστάλλων.

Διὰ τὴν παραγωγὴν κανονικῶν κρυστάλλων σπουδαίως ἐπιδρᾷ ἡ ἀκίνησις καὶ ἡ βραδεῖα ψήξις.

Πραγματοποιεῖται διὰ μέσων θερμοκρασιῶν ἡ ἀκόμη δι' ἐμβαπίσεως τοῦ κρυσταλλωτηρίου εἰς μεγάλην μᾶζαν ὕδατος ἀρχικῆς θερμοκρασίας 80°.

Οὕτως ἐπιτυγχάνονται ὑπὸ τὴν μορφήν πρισμάτων ἢ πυραμίδων ὄρατων καὶ διὰ γυμοῦ ὀφθαλμοῦ ὠραῖοι κρύσταλλοι ἐλαφρῶς πρὸς τὸ χρῶμα τοῦ θείου κίτρινοι.

Τὸ προσπίπτον φῶς ὑφίσταται ἀνάλυσιν.

#### ΣΥΛΛΟΓΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι συλλέγονται ἐντὸς χωνίου Witt καὶ διηθούνται ὑπὸ κενόν.

Πλύνοντες διὰ τοῦ ἰδίου διαλύματος δυνάμεθα νὰ λάβωμεν εἰς τὸν ἠθμὸν ὅλην τὴν ποσότητα τῶν σχηματισθέντων κρυστάλλων. Δὲν δυνάμεθα νὰ πλύνωμεν δι' ὕδατος ἢ ἀμμωνίας, διότι ἐπιδρῶν ταῦτα ἐπ' αὐτῶν μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἀπώλειαν τῆς κρυσταλλικῆς μορφῆς. Διὰ νὰ ἐλέγξωμεν τὴν καθαρότητα τῶν λαμβανομένων κρυστάλλων κατὰ τὴν διήθησιν, ἔξακολουθοῦμεν νὰ κάμνωμεν κενὸν καὶ μετὰ τὸ τέλος τῆς διηθήσεως. Καὶ ἵχνη ὑδραργυροῖωδιούχου ἀμμωνίου καὶ ἂν ὑπάρχουν, τὸ ρεῖμα τοῦ ἀέρος τὰ ἀποσυνθέτει μὲ τὴν ἐμφάνισιν ἐρυθροῦ ἰωδιούχου ὑδραργύρου. Συνεπῶς τὸ ἐπιτυχανόμενον ἄλλας εἶναι πολὺ σταθερὸν εἰς τὸν ἀέρα.

Μετὰ τὴν συγκομιδὴν οἱ κρύσταλλοι πιέζονται μεταξὺ δύο φύλλων διηθητικοῦ χάρτου καὶ τίθενται εἰς ξηραντήρα θειικοῦ ὀξέος.

Μετὰ τινὰς ἡμέρας ξηραίνονται τελείως καὶ δὲν ἀναδίδουν ὁσμὴν ἀμμωνίας. Ἡ ποσότης ἡ ἐπιτευχθεῖσα ἀπὸ 100 κ. ἔ. διαλύματος χλωριοαμμωνιακοῦ ψευδαργύρου καὶ 100 κ. ἔ. ὑδραργυροῖωδιούχου καλίου εἶναι 10 γρ.

#### ΓΕΝΙΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι ἔχουν μεγάλην καθαρότητα. Αἱ διαστάσεις τῶν ἐξαριτῶνται ἀπὸ τοὺς ὄρους τοῦ σχηματισμοῦ τῶν.

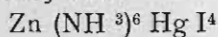
Ὁ τρόπος, καθ' ὃν συμπεριφέρονται ἀπέναντι τῶν ὀξέων, εἶναι ποικίλος καὶ ἐξαριτᾶται ἀπὸ τὴν πυκνότητά των.

Γενικῶς ἀποσυντίθενται ἀπὸ τὰ δέξια, ἀλλὰ προκειμένου περὶ πυκνῶν δέξων ἢ ἀποσύνθεσις συνοδεύεται ἀπὸ ἐμφάνισιν ξρυθροῦ ἰωδιούχου ὑδραργύρου (πρᾶγμα πολὺ δυσάρεστον διὰ τὴν ἀνάλυσιν).

Δι' ἀραιῶν ὑδροχλωρικοῦ δέξος διαλύονται. Ἡ ἀνάλυσις ἀπέδειξε ὅτι δὲν περιέχουν χλώριον ἐντὸς τῶν μορίων των, καὶ ὅτι εἶναι ἄνυδροι.

Μετὰ τὴν ἐν ψυχρῶ ξήρανσιν φέρονται εἰς θερμοκρασίαν 100°-140, χωρὶς νὰ ὑποστοῦν καμμίαν μεταβολὴν καὶ ξηραίνονται τελείως.

Ὁ χημικὸς τῶν τύπος εἶναι:



Ζυγίζομεν 2 γρ. τοῦ ἄλατος καὶ ἀφίνομεν νὰ ἐπιδράσῃ ὑδροχλωρικὸν ὄξυ (1:1),

Εἰς τὸ οὕτω ἐπιτυγχανόμενον διάλυμα προσδιορίζομεν τὸν ψευδάργυρον ὡς  $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  κατὰ τὴν γνωστὴν μέθοδον.

Ψευδάργυρος εὐρεθεὶς  $\approx 7.75\%$  προϋπολογισθεὶς  $7.7\%$ .

#### ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ψευδαργύρου εἰς τὸ διήθημα προσδιορίζομεν τὸν ὑδράργυρον ὡς θειοῦχον.

Ἵδράργυρος εὐρεθεὶς  $22.64\%$  προϋπολογισθεὶς  $22.1\%$ .

#### ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΩΔΙΟΥ

Ζυγίζομεν 0,2 γρ. τοῦ ἄλατος, ἐπιδρῶμεν δι' ὑδροχλωρικοῦ δέξος (1:1) εἰς τὸ διάλυμα, προσθέτομεν σταγόνας τινὰς διαλύματος νιτρῶδους νατρίου καὶ παραλαμβάνομεν τὸ ἰώδιον διὰ θειούχου ἄνθρακος.

Μεταγγίζομεν τὴν στιβάδα θειούχου ἄνθρακος καὶ προσθέτομεν  $\text{N}/_{10}$  διάλυμα ὑποθειῶδους νατρίου μέχρις ἀποχρωματισμοῦ.

Ἵώδιον εὐρεθὲν  $58\%$  ὑπολογισθὲν  $57.96\%$ .

Τὰ ἄλλα μέταλλα τὰ ὅποια ἐμελετήσαμεν διὰ τῆς μεθόδου ταύτης, εἶναι ὁ Χαλκός, τὸ Κάδμιον, ὁ Ἄργυρος, τὸ Νικέλιον καὶ τὸ Κοβάλτιον.

Δέον νὰ σημειωθῇ ἡ σπουδαιότης τοῦ τρόπου παρασκευῆς καὶ ξηράνσεως ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἀναλύσεως.

