

- 8) Κρεατσά Κ., Οί σεισμοί τῶν Καρδαμύλων. Ἡμερησία Ἐφημερίς, Πρόοδος, 7 Ἰουνίου. Χίος, 1949.
- 9) Κτενᾶ Κ., Ἐκθέσεις περὶ τῶν γεωλογικῶν ἐρευνῶν εἰς τὴν νῆσον Χίον κατὰ τὸ θέρος 1927 Ἀθῆναι, 1928.
- 10) Κτενᾶ Κ., Ἡ ἀνοικοδόμησις τῆς Κορίνθου. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν τόμος 3ος τεύχος 5ον. Ἀθῆναι, 1928.
- 11) Μαγκανᾶ Σκ., Ἐπεισόδιον τῶν ἐν Χίῳ σεισμῶν ἤτοι Θρηνοδία. Χίος, 1865.
- 12) Μαραβελάκη Μ., Συμβολὴ εἰς τὴν γνῶσιν τοῦ ἱστορικοῦ τῶν σεισμῶν τῆς Ἑλλάδος καὶ τῶν γειτονικῶν αὐτῆς χωρῶν ἐκ τῶν ἐνθυμήσεων. Θεσσαλονίκη, 1938.
- 13) Μαραβελάκη Μ., Οἱ σεισμοὶ τῆς Χίου ἐφημερίς «Ἐμπρός» 30 Ἰουλίου. Ἀθῆναι, 1949.
- 14) Παγανέλη Σπ., Οἱ σεισμοὶ τῆς Χίου. Ἀθῆναι, 1883.
- 15) Παπαμιχαλοπούλου Κ., Ἐκ τῶν ἐρειπίων τῆς Χίου. Ἀθῆναι, 1881.
- 16) Πλατάκη Ε., Κρητικά Χρονικά. Ἔτος Δ' Ἡράκλειον Κρήτης 1950.
- 17) Σέιρη Κ., Ἡ ὑπὸ τοῦ σεισμοῦ καταστροφὴ τῆς Χίου. Ἀθῆναι 1882.
- 18) Σκένδερη Κ., Ἐγκυκλοπαιδικὸν ἡμερολόγιον Πελασγοῦ Ἀθῆναι, 1932.
- 19) Teller Fr., Geologische Beobachtungen auf der insel Chios. Wien, 1880.
- 20) Χρυσοβελόνη Φ., Χίος καὶ Χίτοι διὰ μέσου τῶν αἰώνων. Ἀθῆναι, 1938.

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ.—Περὶ τῆς μικροχημικῆς διακρίσεως τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων*, ὑπὸ Κωνστ. Ι. Ἀσκητοπούλου καὶ Ἀντ. Α. Δανοπούλου **. Ἀνεκρινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἀλεξ. Χ. Βουρνάζου.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἰπὸ τὸ περιληπτικὸν ὄνομα «πολυθειονικά ὀξέα» νοεῖται ὁμὰς ὀξέων τοῦ γενικοῦ τύπου $H_2S_xO_6$, ἔνθα $x=2, 3, 4, 5$ καὶ 6.

Ἰπὸ πολλῶν συγγραφέων τὸ διθειονικὸν ὀξύ, $H_2S_2O_6$, δὲν συγκαταλέγεται μεταξὺ τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων, λόγῳ τῆς ἐν πολλοῖς διαφόρου αὐτοῦ χημικῆς συμπεριφορᾶς. Τοῦτο, ἄλλωστε, θεωρεῖται ὡς προῖον ὀξειδώσεως τοῦ θειώδους ὀξέος καὶ οὐχὶ ἀναγωγῆς, ὡς καὶ τὰ λοιπὰ ἀναλόγου συντάξεως ὀξέα τοῦ θείου, δι' ὅ καὶ πολλάκις καλεῖται ὑποθεικὸν ὀξύ.

Τὰ ἀνώτερα πολυθειονικά ὀξέα ἀνευρίσκονται εἰς τὸ ὑγρὸν τοῦ Wackenroder, παραγόμενον διὰ βραδείας διοχετεύσεως ὑδροθείου εἰς κεκορεσμένον διάλυμα διοξειδίου τοῦ θείου μέχρι πλήρους ἀντιδράσεως τοῦ τελευταίου τούτου. Ἐκ τοῦ ὑγροῦ τούτου,

* (Ἐκ τοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀνωτάτης Σχολῆς Οἰκονομικῶν καὶ Ἐμπορικῶν Ἐπιστημῶν.)

** KONST. ASKITOPOULOS und ANT. DANOPOULOS, Über den mikrochemischen Nachweis der Polythionsäuren.

δι' απομακρύνσεως τοῦ αἰωρουμένου κολλοειδοῦς θείου διὰ διαλύματος χλωριούχου λανθανίου καὶ ἐξουδετερώσεως αὐτοῦ διὰ καυστικοῦ καλίου ἢ τῆ ἐπιδράσει ὀξεικοῦ καλίου, δύναται κατὰ τὴν προσεκτικὴν συμπύκνωσιν νὰ ληφθῆ μείγμα κυρίως τετραθειονικοῦ καλίου, $K_2S_4O_6$, καὶ πενταθειονικοῦ καλίου, $K_2S_5O_6 \cdot H_2O$, μετὰ μικρᾶς ποσότητος τριθειονικοῦ καλίου, $K_2S_3O_6$.

Τὰ πολυθειονικά ὀξέα δὲν εἶναι γνωστὰ εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν, εἰμὴ μόνον ἐντὸς τῶν ὕδατικῶν αὐτῶν διαλυμάτων. Τὰ διαλύματα αὐτῶν εἶναι σχετικῶς σταθερά, δυνάμενα νὰ συμπυκνωθοῦν μέχρις ὀρισμένου βαθμοῦ, ἐπερχομένης τελικῶς τῆς διασπάσεως αὐτῶν πρὸς θεῖον, θειῶδες καὶ θεικὸν ὀξύ.

Τὰ ἄλατα τοῦ διθειονικοῦ ὀξέος μετὰ τῶν ἀλκαλίων εἶναι σταθερὰ τόσον εἰς στερεὰν κατάστασιν ὅσον καὶ ἐν διαλύματι. Τὰ διαλύματα αὐτῶν δύναται νὰ ζεσθοῦν ἐπὶ μακρὸν ἄνευ ἀποσύνθεσεως, δὲν διασπῶνται δὲ οὐδὲ διὰ τῆς προσθήκης ἀλκαλίων, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ διαλύματα τῶν λοιπῶν πολυθειονικῶν ὀξέων. Τὰ ἄλατα τοῦ διθειονικοῦ ὀξέος μετὰ τῶν διαφόρων μετάλλων εἶναι ἅπαντα διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ.

Ἐκ παραλλήλου τὰ μετὰ τῶν ἀλκαλίων ἄλατα τῶν τρι-, τετρα-, πεντα- καὶ ἑξαθειονικῶν ὀξέων εἶναι διατηρήσιμα μόνον ἐφ' ὅσον εἶναι ξηρὰ καὶ ἀπολύτως καθαρὰ. Μικραὶ ποσότητες προσμείξεων, ἰδίᾳ κατωτέρων θειούχων ἐνώσεων, ἐπιταχύνουν σημαντικῶς τὴν ἀποσύνθεσιν αὐτῶν. Τὰ μετὰ τῶν γαιαλκαλίων ἄλατα εἶναι κατὰ πολὺ ἀσταθέστερα, πολλὰ δὲ τῶν μετὰ βαρέων μετάλλων ἀλάτων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων διασπῶνται κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς παραγωγῆς αὐτῶν ὑπὸ σχηματισμὸν τοῦ ἀντιστοίχου θειούχου ἄλατος τῶν μετάλλων. Τὰ ἄλατα τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων γενικῶς εἶναι διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ καὶ δυσδιάλυτα εἰς τὴν ἀλκοόλην.

Τὰ διαλύματα τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων, πλὴν τῶν τοῦ διθειονικοῦ, διασπῶνται ὀλίγον κατ' ὀλίγον, τὴν διάσπασιν δὲ ταύτην ἐπιταχύνουν καταλυτικῶς τυχὸν ὑπάρχουσαι προσμείξεις. Διὰ τῆς προσθήκης μικρᾶς ποσότητος ὀξέος σταθεροποιοῦνται τὰ διαλύματα τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων μετὰ 4 καὶ πλέον ἀτόμων θείου, ἐνῶ διὰ τῆς προσθήκης μεγαλυτέρας ποσότητος ὀξέος διασπῶνται ταχέως. Διὰ τῆς προσθήκης ἀλκαλίων ἐπέρχεται ταχεῖα διάσπασις, ἢ δὲ εὐαισθησία αὐτῶν ἔναντι τῶν ἀλκαλίων καθίσταται ἐπὶ τοσοῦτον μεγαλυτέρα, ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ περιεκτικότης αὐτῶν εἰς θεῖον.

Λόγω τῆς εὐδιαλυτότητος τῶν ἀλάτων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων δὲν ὑπάρχουν ἀντιδράσεις ποιοτικῆς ἀνιχνεύσεως αὐτῶν καὶ διακρίσεως ἀπ' ἀλλήλων. Αἱ γενικαὶ καὶ κοιναὶ τῶν ὀξέων τούτων ἀντιδράσεις βασίζονται εἰς προϊόντα μετασχηματισμοῦ αὐτῶν, ὡς λ.χ. διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἀλάτων βαρέων μετάλλων, ὅποτε σχηματίζονται τὰ ἀδιάλυτα θειούχα τῶν μετάλλων ἄλατα. Ἀδιάλυτα ἰζήματα παρέχουν

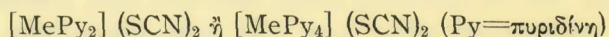
τὰ πολυθειονικά ὀξέα κατὰ τοὺς Chamot καὶ Brickenkamp⁽¹⁾ μετὰ θεικοῦ νιτρονίου, βενζυλοψευδοθειουρίας, νιτρικῆς νικελιοαιθυλενοδιαμίνης καὶ χλωριούχου λουτεοκοβαλτίου. Ἐπίσης τὰ μετὰ βενζιδίνης ἄλατα τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων εἶναι ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ.

Ἡ εὐδιαλυτότης τῶν ἀλάτων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων καὶ ἡ ταυτότης τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν καθιστᾷ τὴν ἀπλὴν διὰ χημικῶν μέσων διάκρισιν αὐτῶν ἀπ' ἀλλήλων ἄκρως δυσχερῆ, ἀν μὴ ἀδύνατον. Προκειμένου περὶ καθαρῶν παρασκευασμάτων τῶν ἀλάτων αὐτῶν συνιστᾶται ὡς ἐκ τούτου ἡ ὑποβολὴ αὐτῶν εἰς χημικὴν ἀνάλυσιν διὰ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ μετάλλου καὶ τοῦ ἐν αὐτοῖς περιεχομένου θείου. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀπαιτεῖ προφανῶς καὶ μακρὸν χρόνον καὶ ἀστοχεῖ προκειμένου περὶ μειγμάτων ἀλάτων τῶν ὀξέων αὐτῶν.

Διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους ἡ προσοχὴ ἡμῶν ἐστράφη πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἀναζήτησεως δυσδιαλύτων ἐνώσεων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων, τῶν ὁποίων τὸ κρυσταλλικὸν σχῆμα θὰ ἐπέτρεπε τὴν εὐχερῆ ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον διάκρισιν τῶν διαφόρων ὀξέων ἀπ' ἀλλήλων. Εὐθύς δ' ἐξ ἀρχῆς κατεφαίνετο ὅτι δυσδιάλυτοι κρυσταλλικαὶ ἐνώσεις τῶν ἐν λόγῳ ὀξέων μόνον μεταξὺ τῶν ἀλάτων αὐτῶν μετὰ συμπλόκου τινὸς κατιόντος ἦτο δυνατόν νὰ ἀναζητηθῶν.

I. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΛΑΤΑ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΠΥΡΙΔΙΝΟΧΑΛΚΟΥ ΜΕΤΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΘΕΙΟΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

Ἀπὸ εἰκοσιπενταετίας περίπου, κατόπιν πολυαριθμῶν ἐργασιῶν τοῦ G. Spacu καὶ τῶν συνεργατῶν του, ἦτο γνωστὸν ὅτι διάφοροι ὀργανικαὶ βάσεις, κατὰ κύριον δὲ λόγον ἡ πυριδίνη, σχηματίζουν μετὰ πλείστων μετάλλων σύμπλοκα κατιόντα, δίδοντα παρουσίᾳ θειοκυανικῶν ἀλάτων ἐκτάκτως δυσδιάλυτα κρυσταλλικὰ ἰζήματα τοῦ γενικοῦ τύπου:



χρησιμοποιηθέντα ἐπιτυχῶς διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν τῶν συμπλοκῶν κατιῶν συνιστῶντων μετάλλων²⁾. Οὕτω προετάθησαν ἀκριβεῖς μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ χαλκοῦ, τοῦ καδμίου, τοῦ νικελίου, τοῦ κοβαλτίου, τοῦ ψευδαργύρου κ.ά., καὶ μέθοδοι διαχωρισμοῦ³⁾ τοῦ χαλκοῦ ἀπὸ τοῦ ὑδραργύρου, τοῦ σιδήρου ἀπὸ τοῦ χαλκοῦ ἢ τοῦ νικελίου κτλ. Τέλος οἱ Dobbius καὶ Gilreath⁴⁾ διετύπωσαν μέθοδον συστη-

¹⁾ *Mikrochemie* 16, 121 (1935)

²⁾ *Z. Anal. Chemie* 71, 185 (1927), 73, 279 (1928), 71, 97 (1927), *Bull. Soc. de Stiinte din Cluj* 1, 361 (1922).

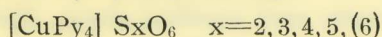
³⁾ *Z. Anal. Chemie* 64, 102 (1924), 67, 27 (1926), *Bull. Soc. Chim. France* [5], 3, 1061.

⁴⁾ *J. Chem. Educ.* 22, 119 (1945).

ματικῆς ἀναλύσεως τῶν κατιόντων χαλκοῦ, ψευδαργύρου, νικελίου, κοβαλτίου καὶ καδμίου τῇ χρησιμοποίησει τῶν μετὰ πυριδίνης καὶ θειοκυανικοῦ ἀνιόντος συμπλόκων τῶν ἐν λόγῳ μετάλλων.

Ἄφ' ἐτέρου ὁ Briggs ¹⁾ καὶ οἱ Paravano καὶ Pasta ²⁾ ἐμελέτησαν σειρὰν συμπλόκων μετὰ πυριδίνης ἀλάτων διαφόρων μετάλλων μετὰ τοῦ ἀνιόντος τοῦ διχρωμικοῦ ὀξέος, πλεῖστα τῶν ὁποίων παρουσιάζουν μικρὰν διαλυτότητα καὶ ἐμφανίζουν χαρακτηριστικὸν κρυσταλλικὸν σχῆμα, δυνάμενα νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν μικροχημικὴν ἀνίχνευσιν τῶν ἐν τῷ συμπλόκῳ κατιόντι μετάλλων. Ἐν συνεχείᾳ ἀπεδείχθη ὅτι χαρακτηριστικούς μετὰ χαλκοῦ καὶ πυριδίνης κρυστάλλους σχηματίζουν πλὴν τοῦ διχρωμικοῦ ὀξέος καὶ τὰ ὀξέα ὑπερμαγγανικόν, ὑπερθεικόν, ὑπερχλωρικόν καὶ θειοθεικόν ³⁾.

Κατόπιν τῶν ἀνωτέρω δεδομένων τῆς βιβλιογραφίας ἡ προσοχὴ ἡμῶν ἐστράφη εἰς τὴν μελέτην τῶν μετὰ διαφόρων βαρέων μετάλλων συμπλόκων μετὰ πυριδίνης ἐνώσεων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων, ἐκ τῶν πρώτων δ' ἡδη δοκιμῶν ἀπεδείχθησαν ὡς μᾶλλον δυσδιάλυτα καὶ προσφορώτερα εἰς τὴν μικροχημικὴν διάκρισιν αὐτῶν τὰ μετὰ χαλκοῦ σύμπλοκα ἄλατα, τὰ ὁποῖα, ὡς ἐκ τῶν γενομένων χημικῶν ἀναλύσεων κατεδείχθη, ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν γενικὴν σύνταξιν:



Ἐκ τῶν ἀλάτων τοῦ τύπου τούτου ἡ βιβλιογραφία ἀναφέρει δύο, τὸ μετὰ τοῦ διθειονικοῦ ὀξέος καὶ τὸ μετὰ τοῦ τετραθειονικοῦ. Ἐξ αὐτῶν τὸ πρῶτον φέρεται παρασκευασθὲν ὑπὸ τοῦ Jörgensen ⁴⁾, τὸ δὲ μετὰ τετραθειονικοῦ ὀξέος ὑπὸ τοῦ Calzolari ⁵⁾. Τὸ τελευταῖον τοῦτο παρασκευάσθη ὁμοῦ μετ' ἄλλων συμπλόκων ἀλάτων τοῦ τετραθειονικοῦ ὀξέος πρὸς τὸν σκοπὸν ἀναζητήσεως ἀναλογίας τοῦ ὀξέος τούτου μετὰ τοῦ ὑπερθεικοῦ ὀξέος, $\text{HOSO}_2\text{OOSO}_2\text{OH}$, πράγματι δὲ ἐπιστοποιήθη ἀναλογία μετὰ τῶν ἀλάτων τῶν δύο ὀξέων ὡς πρὸς τὴν σύνθεσιν, τὴν ἐμφάνισιν καὶ τὴν διαλυτότητα αὐτῶν εἰς τὸ ὕδωρ. Ὁ τετραθειονικὸς πυριδινοχαλκὸς ἀποδίδεται ὑπὸ τοῦ ἐρευνητοῦ διὰ τοῦ τύπου $\text{CuS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, περιγράφεται δὲ ἀπλῶς ὡς ἀποτελῶν κυανᾶς βελόνας, δυσδιάλυτους εἰς τὸ ψυχρὸν ὕδωρ, διασπωμένους ὑπὸ τοῦ ζέοντος ὕδατος.

Τὰ μετὰ χαλκοῦ καὶ πυριδίνης ἄλατα τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων παρασκευά-

¹⁾ *Z. Anal. Chemie* 56, 260 (1908).

²⁾ *Gazz. Chim. Ital.* 37, 252 (1907).

³⁾ WAGENAAR, *Pharm. Zentralhalle*, 74, 54 (1933), BERISSO, *Rev. Farm.* (Buenos Aires) 85, 5 (1943), SPACU *Bull. soc. stiinte Gluy* 1, 581 (1922).

⁴⁾ *J. Prakt. Chemie* 2, 33, 502 (1886).

⁵⁾ *Atti. Accad. Lincei* 24, 921 (1915).

ζονται εύκολως και εις καθαρὰν κατάστασιν διὰ προσθήκης εις ἀραιὸν διάλυμα τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν πολυθειονικοῦ ὀξέος μικρᾶς ποσότητος πυκνοῦ διαλύματος θεικοῦ χαλκοῦ (συνήθως 1 κ. ἐκ. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20%) και πυριδίνης μέχρι βαθείας κυανῆς χρώσεως τοῦ ὑγροῦ (συνήθως 1 κ. ἐκ.). Προκειμένου περὶ λίαν ἀραιῶν διαλυμάτων τῶν ὀξέων, ἰδίᾳ κατὰ τὴν ἐκτίμησιν τῆς εὐαισθησίας τῆς ἀντιδράσεως, ὑπεβοηθεῖτο ἡ ἀποβολὴ τοῦ κρυσταλλικοῦ ἰζήματος διὰ τριβῆς τῶν τοιχωμάτων τῶν δοκιμαστικῶν σωλῆνων τῆς ἀντιδράσεως τῇ βοηθείᾳ ὑαλίνης ράβδου. Τὰ λαμβανόμενα κρυσταλλικὰ ἰζήματα ἐξητάζοντο εἴτα εις τὸ μικροσκόπιον, ὡς δὲ κατεδείχθη οἱ κρύσταλλοι αὐτῶν παρουσιάζουν σαφεῖς διαφορὰς ἀναλόγως τοῦ χρησιμοποιηθέντος ὀξέος, δυνάμενοι ὄχι μόνον νὰ χρησιμεύσουν διὰ τὴν ταχεῖαν πιστοποίησιν τῆς ταυτότητος ἐνὸς ἐκάστου τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων, ἀλλὰ και νὰ ἀποδείξουν τὴν ὑπαρξιν μειγμάτων ἐξ αὐτῶν. Ἡ διαφορὰ τοῦ κρυσταλλικοῦ σχήματος τῶν μετὰ χαλκοπυριδίνης ἀλάτων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων δὲν εἶχεν, ἐξ ὧν τουλάχιστον ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀνεύρομεν, παρατηρηθῆ ἢ ἐφαρμοσθῆ διὰ τὴν μικροχημικὴν τῶν ὀξέων διάκρισιν.

Προκειμένου περὶ τῆς παρασκευῆς τῶν συμπλόκων ἀλάτων εις μεγαλύτεραν ποσότητα, πρὸς μελέτην τῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν και ὑποβολὴν αὐτῶν εις χημικὴν ἀνάλυσιν, ἡ παρασκευὴ αὐτῶν ἐγένετο, ὡς ἀνωτέρω, τὰ δὲ προκύπτοντα ἰζήματα διηθύνοντο δι' ὑαλίνου χωνευτηρίου μετὰ πορώδους πλακός, ἐξεπλύνοντο δι' ὕδατος περιέχοντος μικρὰν ποσότητα πυριδίνης και ἐξηραίνοντο τοποθετούμενα μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου κατ' ἀρχὰς ἐπ' ὀλίγον εις τὸν ἀέρα, εἴτα δ' ἐποθετοῦντο ἐν ξηραντῆρι ὑπεράνω ἀνύδρου χλωριούχου ἀσβεστίου. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας και διὰ τῆς χρησιμοποίησεως χημικῶς καθαρῶν ἀντιδραστηρίων, τὰ ἀποβαλλόμενα σύμπλοκα ἄλατα ἀνταπεκρίνοντο πλήρως εις τὸν δοθέντα χημικὸν τύπον.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον παρεσκευάσθησαν εις καθαρὰν κατάστασιν και ἐμελετήθησαν τὰ μετὰ χαλκοῦ και πυριδίνης ἄλατα τῶν ὀξέων διθειονικοῦ, τριθειονικοῦ, τετραθειονικοῦ και πενταθειονικοῦ. Τὸ μετὰ ἐξαθειονικοῦ ὀξέος ἀντίστοιχον σύμπλοκον ἄλας, παρασκευασθὲν κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον και ὑποβληθὲν εις χημικὴν ἀνάλυσιν και μικροχημικὴν παρατήρησιν, ἀποδεικνύεται ὡς μὴ ἐνιαῖον. Τοῦτο ὀφείλεται τόσον εις τὴν γνωστὴν ἀστάθειαν τοῦ ὀξέος τούτου, εὐκολώτατα ἀποσυντιθεμένου πρὸς τὰ πτωχότερα εις θεῖον πολυθειονικὰ ὀξέα, ὅσον και εις τὴν ἐπίδρασιν τῆς προστιθεμένης πυριδίνης, ἣτις μεγάλως ὑποβοηθεῖ διὰ τοῦ ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος τὸ ὅποῖον δημιουργεῖ, εις τὴν διάσπασιν αὐτοῦ.

Τὰ μετὰ χαλκοῦ και πυριδίνης σύμπλοκα ἄλατα τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων μέχρι 4 ἀτόμων θεῖου ἀποδεικνύονται ἐπὶ μακρὸν διατηρήσιμα ἄνευ ἀλλοιώσεως ἐν τῷ ξηραντῆρι, ἐνῶ εις τὸν ἀέρα ἐμφανίζουν βραδεῖαν μετουσίωσιν, μεταβαλλομένου τοῦ χρώματος αὐτῶν πρὸς τὸ σκοτεινότερον. Τὸ ἀντίστοιχον πενταθειονικὸν

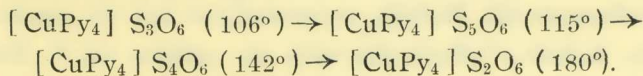
Άλλας αλλοιούται πολύ ταχύτερον τῶν λοιπῶν, λόγω τῆς ἡδξημένης αὐτοῦ διαλυτότητος. Πρὸ τῆς ὑποβολῆς τῶν ἀλάτων εἰς ἀνάλυσιν ἢ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σημείου ἀποσυνθέσεως αὐτῶν, ἐξηραίνοντο ταῦτα ἐπιμελῶς ἐπὶ πορώδους πλακῆς ἐξ ἀργίλλου.

Τὰ μετὰ χαλκοῦ καὶ πυριδίνης ἄλατα τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων ἀποδεικνύονται λίαν εὐαίσθητα ἔναντι τῶν ἰσχυρῶν ὀξέων, καθ' ὅσον δι' αὐτῶν ἀποσπᾶται ἢ πυριδίνη, διασπασμένου οὕτω τοῦ συμπλόκου κατιόντος. Ἐπίσης εἰς τὴν διάσπασιν τῶν ἀλάτων ὀδηγεῖ ἡ ἐπίδρασις καυστικῶν ἀλκαλίων, ἐνῶ διὰ τῆς ἀμμωνίας ἐπέρχεται ἀντικατάστασις τῆς πυριδίνης ὑπὸ μορίων ἀμμωνίας, σχηματιζομένων προδήλως τῶν ἀντιστοίχων χαλκοαμμινῶν τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων.

Κατὰ τὰ δεδομένα τῆς βιβλιογραφίας, ἡ σταθερότης τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων αὐξάνεται κατὰ τὴν ἀκόλουθον σειρὰν, ἀπὸ τοῦ ἀσταθεστέρου πρὸς τὸ σταθερώτερον¹:

Ἐξαθειονικὸν ὀξύ → Τριθειονικὸν ὀξύ → Πενταθειονικὸν ὀξύ → Τετραθειονικὸν ὀξύ → Διθειονικὸν ὀξύ.

Τὴν σειρὰν αὐτὴν τῆς σταθερότητος ἠδυνήθημεν καὶ ἡμεῖς πειραματικῶς νὰ ἐπιβεβαιώσωμεν διὰ προσδιορισμοῦ τῆς θερμοκρασίας ἀποσυνθέσεως τῶν ὑφ' ἡμῶν παρασκευασθέντων συμπλόκων ἀλάτων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων, ἧτις βαίνει αὐξανομένη κατὰ τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω σειρὰν:



Ἐκ τούτου προκύπτει ἀναμφισβητήτως ὅτι ἡ θερμικὴ ἀποσύνθεσις τῶν συμπλόκων αὐτῶν ἀλάτων ἄρχεται διὰ διασπάσεως τοῦ πολυθειονικοῦ αὐτοῦ ἀνιόντος κατὰ πρῶτον, εἶτα δὲ χωρεῖ περαιτέρω διὰ τῆς ἀποσπάσεως τῆς ἐν αὐτοῖς περιεχομένης πυριδίνης, ἧτις καὶ ἀποσπάζεται μετὰ τοῦ σχηματιζομένου διοξειδίου τοῦ θείου. Τελικῶς εἰς τὸν σωληνίσκον θερμάνσεως καταλείπεται προκειμένου μὲν περὶ τοῦ διθειονικοῦ συμπλόκου ἄλατος θεικῆς χαλκῆς, τοῦ ὁποίου ἕκαστον τῶν ἰόντων δύναται εὐκόλως νὰ ἀνιχνευθῇ, προκειμένου δὲ περὶ τῶν ἀνωτέρων πολυθειονικῶν ὀξέων θειοῦχος χαλκῆς, ἐπίσης εὐκόλως ἀποδεικνυόμενος.

Ἡ ἀνάλυσις τῶν παρασκευαζομένων μετὰ χαλκοῦ καὶ πυριδίνης συμπλόκων ἀλάτων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων ἐγένετο δι' ὀξειδώσεως τοῦ ἐν αὐτοῖς περιεχομένου θείου πρὸς θεικὸν ὀξύ καὶ ἰωδιομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ χαλκοῦ ἀφ' ἐνὸς καὶ ἀφ' ἑτέρου σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ προκύπτοντος θεικοῦ ἀνιόντος. Ἡ ὀξειδῶσις τοῦ πολυθειονικοῦ ἀνιόντος διενεργεῖτο ταχέως καὶ πλήρως δι' ἐπιδράσεως βρωμιούχου ὕδατος ἐπὶ αἰωρήματος τοῦ ἄλατος παρουσίας ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἀποδεικνυομένης

¹) A. KURTENACKER, *Analytische Chemie der Sauerstoffsäure des Schwefels* S 1938 σελ. 135.

άπαξ ἔτι τῆς ἠύξημένης ὀξειδωτικῆς ἐνεργείας τοῦ βρωμίου ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου πεδίῳ ¹.

Εἰδικώτερον, προκειμένου περὶ τοῦ ἀνθεκτικοῦ ἔναντι τοῦ βρωμίου διθειονικοῦ ὀξέος, ἐχρησιμοποιήθη πρὸς ὀξειδωσιν αὐτοῦ τὸ χλωρικὸν κάλιον ἐν ἰσχυρῶς ὀξίνῳ δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος διαλύματι.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΡΟΣ

Μέθοδοι παρασκευῆς τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων

Τὸ διθειονικὸν ὀξύ, $H_2S_2O_6$, παρασκευάζεται εὐκόλως διὰ τοῦ ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ καὶ τῆς ἀπομονώσεως εἰς καθαρὰν κατάστασιν τοῦ καλῶς κρυσταλλουμένου διθειονικοῦ βαρίου, $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, κατὰ τὴν λεπτομερῶς ἐν τῷ συγγράμματι τοῦ L. Vanino περιγραφομένην μέθοδον ²).

Ἡ παρασκευὴ τοῦ τριθειονικοῦ ὀξέος, $H_2S_3O_6$, ἐπιτυγχάνεται εὐκόλως ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ μετὰ καλίου ἄλατος αὐτοῦ, $K_2S_3O_6$, κατὰ τὴν ὑπὸ τῶν Kurtenacker καὶ Matejka ὑποδειχθεῖσαν μέθοδον ³).

Κατὰ τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως τῆς παρασκευῆς τοῦ ἀνωτέρω ὀξέος, ἀποχωρίζεται εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ τὸ τετραθειονικὸν ὀξύ, $H_2S_4O_6$, ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ μετὰ νατρίου ἄλατος αὐτοῦ, $Na_2S_4O_6$.

Τὸ πενταθειονικὸν ὀξύ, $H_2S_5O_6$, παρασκευάζεται ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ πενταθειονικοῦ καλίου, $K_2S_5O_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ F. Raschig ⁴) εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τῶν F. Foerster καὶ K. Cetner ⁵). Ἡ δευτέρα μέθοδος προϋποθέτει τὴν ὑπαρξιν θειοθεικοῦ καλίου ὡς πρώτης ὕλης, ἐνώσεως δυσσευρέτου ἐν τῷ ἐμπορίῳ.

Ἡ παρασκευὴ τοῦ ἑξαθειονικοῦ ὀξέος, $H_2S_6O_6$, ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ μετὰ καλίου ἄλατος αὐτοῦ, διενεργεῖται κατὰ τὴν ὑπὸ τῶν Weitz καὶ Achtenberg ὑποδειχθεῖσαν μέθοδον ⁶).

Διθειονικὸς τετραπυριδινοχάλκος, $[CuPy_4]S_2O_6$.

Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ τὸ ἄλλας τοῦτο φέρεται παρασκευασθὲν τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Jörgensen τῷ 1886 (loc. cit.).

Ὡρισμένην ποσότης ἀνακρυσταλλωθέντος διθειονικοῦ βαρίου, $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$,

¹) Κ. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ, ἐν Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν, τόμ. 19 (1944), 328.

²) L. VANINO, Präparative Chemie, Τόμος I, ἔκδοσις 3η, σελ. 103.

³) Z. Anorg. Chemie 193, 383, (1930).

⁴) Chem. Zentralblatt 1924, II, 1065.

⁵) Z. anorg. Chemie 157, 48 (1926).

⁶) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 61, 403 (1928).

διαλύεται εις ὀλίγον ὕδωρ καὶ εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται ἡ ὑπολογισθεῖσα ποσότης θεικοῦ νατρίου. Μετὰ βραχεῖαν ἄφεςιν, διηθεῖται τὸ ἀποβληθὲν θεικὸν βᾶριον καὶ τὸ διήθημα ἀραιοῦται καταλλήλως πρὸς παρασκευὴν διαλυμάτων περιεκτικότητος 1, 0.5, 0.25, 0.125 καὶ 0.0625 % ὑπολογιζομένης εἰς ἐλεύθερον διθειονικὸν ὄξύ. Ἄνὰ 15 κ.έκ. τῶν ὡς ἄνω διαλυμάτων φέρονται εἰς δοκιμαστικούς σωλῆνας, προστίθενται ἀνὰ 1 κ.έκ. διαλύματος κρυσταλλικοῦ θεικοῦ χαλκοῦ 20 % καὶ πυριδίνης καὶ ἀναταράσσεται τὸ ὑγρὸν ἰσχυρῶς ἐπὶ 1 - 2'. Εἰς τὰ πρῶτα διαλύματα παρατηρεῖται ἄμεσος ἀποβολὴ κρυσταλλικοῦ ἰζήματος βαθέως κυανοῦ χρώματος, εἰς δὲ τὰ λοιπὰ μετὰ 12 ὥρον ἄφεςιν.

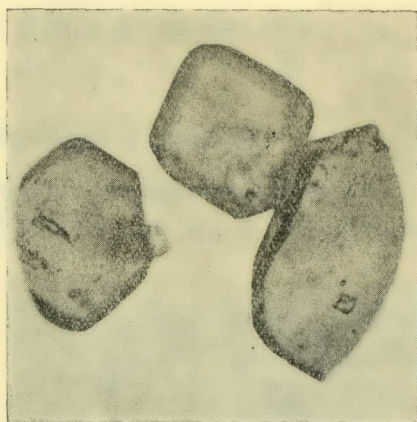
Οἱ παραγόμενοι κρύσταλλοι, ἐξεταζόμενοι ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον, ἐμφανίζονται ὡς πεπλατυσμένοι πινακοειδικοί, ἐπικρατοῦντες εἰς ὄλον τὸ ὀπτικὸν πεδίου καὶ κατὰ δεύτερον λόγον τοιοῦτοι βραχυπρισματικοί.

Τὸ χαρακτηριστικὸν τῶν κρυστάλλων σχῆμα διατηρεῖται ἀναλλοίωτον καὶ κατὰ τὴν παρασκευὴν παρουσίᾳ καὶ τῶν λοιπῶν πολυθειονικῶν ὀξέων, ἐπιτυγχανομένης οὕτω τῆς εὐχεροῦς διακρίσεως τοῦ διθειονικοῦ ὀξέος ἐν μίγματι μετὰ τῶν λοιπῶν ἀναλόγου συντάξεως ὀξέων τοῦ θείου.

Ὁ διθειονικὸς τετραπυριδινοχαλκὸς εἶναι ἀδιάλυτος εἰς ἀλκοόλην, αἰθέρα, βενζόλιον καὶ εἰς τὰ συνήθη διαλυτικὰ ὑγρά.

Δι' ἐπιδράσεως πυκνῶν ὀξέων ἐπὶ αἰωρήματος κρυστάλλων ἀποσπᾶται ἡ πυριδίνη, προκαλουμένου τοῦ ἀποχρωματισμοῦ αὐτῶν. Δι' ἐπιδράσεως πυκνῶν καυστικῶν ἀλκαλίων παρατηρεῖται βραδεῖα διάσπασις τοῦ ἄλατος ὑπὸ ἔκλυσιν ἀτμῶν πυριδίνης καὶ ἀποβολὴν ἰζήματος ἐξ ὑδροξειδίου τοῦ χαλκοῦ, τὸ ὅποιον κατὰ τὴν παρατεταμένην θέρμανσιν μετατρέπεται εἰς καστανομέλαν ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ. Διὰ προσθήκης πυκνῆς ἀμμωνίας διαλύεται τὸ ἄλας ἄνευ μεταβολῆς τοῦ ζωηρῶς κυανοῦ χρώματος αὐτοῦ, ἐπιτελουμένης προδήλως ἀντικαταστάσεως τῆς πυριδίνης ἐντὸς τοῦ συμπλόκου κατιόντος ὑπὸ μορίων ἀμμωνίας.

Διὰ θερμάνσεως τοῦ διθειονικοῦ τετραπυριδινοχαλκοῦ ἐντὸς σωληνίσκου παρατηρεῖται σαφῆς ἀποσύνθεσις εἰς 180-181°, συνοδευομένη ἀπὸ ἔκλυσιν ἀτμῶν συμπυκνουμένων ἐν μέρει εἰς τὰ ἀνώτατα ψυχρὰ τοῦ σωληνίσκου μέρη, ὁσμῆς χαρακτηριστι-



Εἰκὼν 1. $[CuPy_4]S_2O_6$.

κῆς ἐκ πυριδίνης. Τὸ ὑπόλειμμα διαλυόμενον εἰς τὸ ὕδωρ παρέχει τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἰόντων τοῦ χαλκοῦ καὶ SO_4 .

Τὸ διθειονικὸν ὀξύ δὲν ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ βρωμίου ἐν ὀξίνῳ ἢ ἀλκαλικῷ πεδίῳ. Πρὸς ἀνάλυσιν τοῦ ἄλατος ἐχρησιμοποιήθη ἡ ὀξειδωσις τούτου ὑπὸ χλωρικοῦ ὀξέος ἐν ἰσχυρῶς ὀξίνῳ δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος διαλύματι.

$[\text{CuPy}_4] \text{S}_2\text{O}_6$: 0.3698 γραμμ. ἄλατος καταναλίσκουν 6.82 κ. ἐκ. N/10 διαλύματος

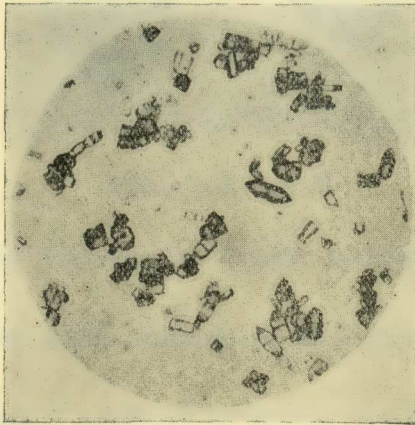
ἰωδίου καὶ παρέχουν 0.3129 γρ. BaSO_4 .

Cu : ὑπολογισθεὶς 11.77 % εὑρεθεὶς 11.72 %

S : » 11.85 % » 11.62 %

Τριθειονικὸς τετραπυριδινοχαλκός, $[\text{CuPy}_4] \text{S}_3\text{O}_6$

Ἐξ ἀνακρυσταλλωθέντος τριθειονικοῦ καλίου παρεσκευάσθησαν διαλύματα περιεκτικότητος 1, 0.5, 0.1, καὶ 0.05 %. Ἄνὰ 15 κ. ἐκ. τῶν διαλυμάτων αὐτῶν



Εἰκὼν 2. $[\text{CuPy}_4] \text{S}_3\text{O}_6$

φέρονται εἰς δοκιμαστικούς σωλήνας, προστίθενται ἀνὰ ἕν κ. ἐκ. διαλύματος κρυσταλλικοῦ θεικοῦ χαλκοῦ 20 % καὶ πυριδίνης καὶ ἀναταράσσεται τὸ ὑγρὸν ἰσχυρῶς ἐπὶ 1-2'. Εἰς τὰ δύο πρῶτα διαλύματα παρατηρεῖται ἄμεσος ἀποβολὴ κρυσταλλικοῦ ἰζήματος ζωηρῶς κυανοῦ χρώματος, εἰς δὲ τὰ λοιπὰ μετὰ ἄφρασιν ἐπὶ 1-5 ὥρας.

Οἱ παραγόμενοι κρύσταλλοι, ἐξεταζόμενοι ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον, ἐμφανίζονται ὡς λίαν βραχυστευλοειδεῖς κρύσταλλοι μὲ πυραμιδικὰ τὰ δύο ἄκρα.

Ὁ τριθειονικὸς τετραπυριδινοχαλκός εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὴν ἀλιοσόλην, αἰθέρα,

βενζόλιον καὶ τὰ συνήθη διαλυτικὰ ὑγρά. Δι' ἐπιδράσεως ἀραιῶν ὀξέων ἐπὶ αἰωρήματος κρυστάλλων ἐν ψυχρῷ ἀποσπᾶται πυριδίνη ἐκ τοῦ συμπλόκου ἰόντος, προκαλουμένου τοῦ ἀποχρωματισμοῦ τοῦ διαλύματος, ἐνῶ ἐν θερμῷ μελανοῦται τὸ αἰώρημα ἐκ τοῦ σχηματιζομένου ἀδιαλύτου εἰς τὰ ὀξέα θειοῦχο χαλκοῦ. Ἡ ἐπίδρασις πυκνῶν καυστικῶν ἀλκαλίων ἐν ψυχρῷ ἢ ἐν θερμῷ, ὡς καὶ ἡ ἐπίδρασις πυκνοῦ διαλύματος ἀμμωνίας ὀδηγεῖ εἰς τὰ αὐτὰ προϊόντα διασπάσεως, ὡς καὶ προκειμένου περὶ τοῦ προηγουμένου συμπλόκου ἄλατος.

Ὡς προσφωρότερα καὶ ταχύτερα ὀξειδωσις τοῦ πολυθειονικοῦ ἀνιόντος ἀπεδείχθη ἢ δι' ἐπιδράσεως βρωμιούχοῦ ὕδατος ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ

νατρίου πεδίου ἐν θερμῷ καὶ ἀπομακρύνσεως εἶτα διὰ ζέσεως τῆς περισσεΐας τοῦ βρωμίου. Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν ταύτην ἐμφανίζονται πολλακίς λεπταὶ ὑποκίτρινοι νιφάδες, προφανῶς ἐκ βρωμιωμένου παραγώγου τῆς πυριδίνης, αἵτινες δὲν ἐπηρεάζουν, ὡς ἀπεδείχθη, οὔτε τὸν ἰωδιομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ χαλκοῦ οὔτε τὸν σταθμικὸν τοῦ θειικοῦ ἀνιόντος, διενεργουμένων ἀμφοτέρων μετὰ τὴν προσεκτικὴν ὀξίνισιν τοῦ διαλύματος.

Διὰ θερμάνσεως τοῦ τριθειονικοῦ τετραπυριδινοχαλκοῦ ἐντὸς σωληνίσκου παρατηρεῖται σαφῆς ἀποσύνθεσις εἰς 106° , ἀφιπταμένης τῆς πυριδίνης καὶ καταλειπομένου μέλανος ὑπολείμματος ἐκ θειοῦ χαλκοῦ.

[CuPy₄] S₃O₆: 0.4852 γρ. ἄλατος καταναλίσκουν 8.6 κ. ἐκ. N/10 διαλύματος ἰωδίου καὶ παρέχουν 0.6025 γρ. BaSO₄

Cu : ὑπολογισθεὶς 11.12% εὔρεθει 11.29%

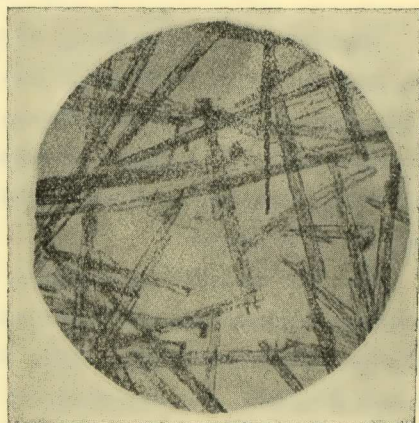
S : » 16.79% » 17.06%

Τετραθειονικὸς τετραπυριδινοχαλκός, [CuPy₄] S₄O₆

Ὡς ἀλλαχῶ ἀνεφέρθη, τὸ ἄλας τοῦτο παρεσκευάσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Calzolari (l.c.), ἵνα ὑποβληθῆ εἰς τὴν σύγκρισιν μετὰ τοῦ ἀντιστοίχου ἄλατος τοῦ ὑπερθεικοῦ ὀξέος. Ἡ μελέτη τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὀξέων, βάσεων ἢ ἀμμωνίας, ἢ κατὰ τὴν θέρμανσιν ἀποσύνθεσις αὐτοῦ καὶ ἡ ἰσχύρις αὐτῆς, ὡς, τέλος, καὶ ἡ χρησιμοποίησις αὐτοῦ διὰ τὴν διάκρισιν τοῦ τετραθειονικοῦ ὀξέος ἀπὸ τῶν λοιπῶν πολυθειονικῶν ὀξέων, δὲν ἀπησχόλησε τὸν ἀνωτέρω ἐρευνητὴν.

Ἐκ τοῦ ἀνακρυσταλλωθέντος τετραθειονικοῦ νατρίου παρεσκευάσθησαν διαλύματα περιεκτικότητος 0.1, 0.05 καὶ 0.0125%. Ἀνὰ 15 κ. ἐκ. τῶν διαλυμάτων αὐτῶν φέρονται εἰς δοκιμαστικούς σωληνας, προστίθενται ἀνὰ 1 κ. ἐκ. διαλύματος κρυσταλλικοῦ θεικοῦ χαλκοῦ 20% καὶ πυριδίνης καὶ ἀναταράσσεται τὸ ὑγρὸν ἐπὶ 1-2'. Εἰς τὰ δύο πρῶτα διαλύματα παρατηρεῖται ἀποβολὴ κρυσταλλικοῦ ἰζήματος ἀσθενῶς κυανοῦ χρώματος, εἰς δὲ τὸ ἕτερον μετὰ ἄφεςιν ἐπὶ 20'. Κατὰ ταῦτα ἡ ἀντίδρασις τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ τετραθειονικοῦ τετραπυριδινοχαλκοῦ εἶναι λίαν εὐαίσθητος.

Οἱ παραγόμενοι κρύσταλλοι, ἐξεταζόμενοι ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐμφανίζονται



Εἰκὼν 3. [CuPy₄] S₄O₆

ὡς στυλοειδεῖς κρύσταλλοι μὲ κανονικὰ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὀρθογώνια τὰ ἄκρα τῆς ἐπιμηκύνσεως.

Ὁ τετραθειονικός τετραπυριδινοχαλκός εἶναι ἐπίσης ἀδιάλυτος εἰς τὰ συνήθη ὑγρά. Ἡ συμπεριφορὰ τοῦ ἄλατος τούτου ἔναντι τῆς ἐπιδράσεως ὀξέων, ἀλκαλίων καὶ ἄμμωνίας, ἀντιστοιχεῖ πλήρως πρὸς τὴν τοῦ ἀντιστοίχου τριθειονικοῦ τετραπυριδινοχαλκοῦ. Ἡ ὀξειδωσις τοῦ πολυθειονικοῦ ἀνιόντος διὰ τὴν ὑποβολὴν τῆς ἐνώσεως εἰς χημικὴν ἀνάλυσιν ἐγένετο ἐπίσης διὰ βρωμιούχου ὕδατος παρουσίᾳ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου.

Διὰ θερμάνσεως τοῦ τετραθειονικοῦ τετραπυριδινοχαλκοῦ ἐντὸς σωληνίσκου παρατηρεῖται σαφῆς ἀποσύνθεσις εἰς 142° , ἀφιπταμένης τῆς πυριδίνης καὶ καταλειπομένου μέλανος ὑπολείμματος ἐκ θειούχου χαλκοῦ.

[CuPy₄] S₄O₆ : 0.5838 γρ. τοῦ ἄλατος καταναλίσκουν 9.8 κ. ἐκ. N/10 διαλύμα-
τος ἰωδίου καὶ παρέχουν 0.9054 γρ. BaSO₄.

Cu : ὑπολογισθεῖς 10.53% εὐρεθεῖς 10.67%

S : » 21.20% » 21.30%

Πενταθειονικός τετραπυριδινοχαλκός, [CuPy₄]S₅O₆.

Ἐκ προσφάτως παραχθέντος πενταθειονικοῦ καλίου παρεσκευάσθησαν διαλύματα περιεκτικότητος 1 καὶ 0.5⁰/₀. Ἀνὰ 15 κ. ἐκ. τῶν διαλυμάτων αὐτῶν φέρονται εἰς δοκιμαστικούς σωληνας, προστίθενται ἀνὰ 1 κ. ἐκ. διαλύματος κρυσταλλικοῦ θειοῦ χαλκοῦ 20⁰/₀ καὶ πυριδίνης καὶ ἀναταράσσεται ἰσχυρῶς ἐπὶ 1-2'. Εἰς τὰ διαλύματα ταῦτα παρατηρεῖται ἀποβολὴ κρυσταλλικοῦ ἰζήματος κυανοῦ χρώματος μετὰ ἄφεςιν ἐπὶ 5-10 λεπτά.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται ἡ κατὰ πολὺ μεγαλύτερα διαλυτότης τοῦ πενταθειονικοῦ συμπλόκου ἄλατος ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἀντίστοιχα ἄλατα τῶν μελετηθέντων πολυθειονικῶν ὀξέων. Λόγῳ τῆς ἠϋξημένης ταύτης διαλυτότητος καὶ τῆς γνωστῆς ἀσταθείας τοῦ πενταθειονικοῦ ὀξέος ἐν ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι, τὸ ἄλας ὑπόκειται ταχύτερον τῶν λοιπῶν εἰς ὕδρολυτικὴν διάσπασιν, μειουμένης κατὰ τὴν ξήρανσιν καὶ διατήρησιν τῆς εἰς θεῖον περιεκτικότητος αὐτοῦ. Ὅπωςδὴποτε οἱ ἀποβαλλόμενοι κατὰ τὴν παρασκευὴν κρύσταλλοι εἶναι ἄμιγεῖς, ἡ δὲ βραδεῖα κατὰ τὴν παραμονὴν ὑδρόλυσις αὐτῶν δὲν ἐπηρεάζει παντάπασι τὴν δυνατότητα τῆς μικροχημικῆς αὐτοῦ ἀνιχνεύσεως, τόσον ἐνιαίου ὅσον καὶ ἐν μείγματι μετὰ τῶν λοιπῶν πολυθειονικῶν ὀξέων.

Τὸ γεγονός τοῦτο, τῆς ἠϋξημένης διαλυτότητος καὶ τῆς ἐκ ταύτης ὕδρολυτικῆς διασπάσεως τοῦ πενταθειονικοῦ ἀνιόντος, ἐπεξηγεῖ τὴν ἀδυναμίαν παρασκευῆς τοῦ ἀντιστοίχου μετὰ αἰθυλενοδιαμίνης καὶ χαλκοῦ συμπλόκου ἄλατος ὑπὸ τῶν G. T.

Morgan και F. H. Burstall ¹⁾, τὴν ὁποῖαν ἀπέδωσαν οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν ὑπὸ τῆς διαμίνης προκαλουμένην ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν τοῦ διαλύματος.

Ὑπὸ τὸ πρῶσμα τῶν ἀνωτέρω γνώσεων ἡμῶν προέβημεν εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ ἄλατος τούτου ἐκ λίαν πυκνῶν διαλυμάτων καὶ ὑπὸ ψύξιν διὰ πάγου καὶ ἄλατος, εἰς ὠρισμένας δὲ περιπτώσεις καὶ τῇ προσθήκῃ ἀλκοόλης πρὸς ἐπαύξισιν τῆς δυσδιαλυτότητος τοῦ συμπλόκου ἄλατος.

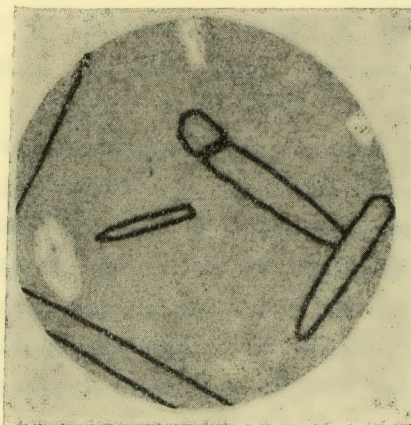
Οἱ παραγόμενοι κρύσταλλοι, ἐξεταζόμενοι ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον, ἐμφανίζονται ὡς βελονοειδεῖς κρύσταλλοι μὲ ὀξέα τὰ ἄκρα τῆς ἐπιμηκύνσεως.

Ὁ πενταθειονικὸς τετραπυριδινοχαλικὸς εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὴν ἀλκοόλην, αἰθέρα, βενζόλιον καὶ τὰ συνήθη διαλυτικὰ ὑγρά. Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ αὐτοῦ ἔναντι τῶν ὀξέων καὶ τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων εἶναι ἢ αὐτὴ μὲ τὴν τοῦ τετραθειονικοῦ τετραπυριδινοχαλικῶ. Διὰ βρωμιούχου ὕδατος ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου περιβάλλοντι ὀξειδοῦται ταχέως καὶ ποσοτικῶς τὸ πενταθειονικὸν ἀνιόν.

Διὰ θερμάνσεως τοῦ πενταθειονικοῦ τετραπυριδινοχαλικῶ ἐντὸς σωληνίσκου, παρατηρεῖται σαφῆς ἀποσύνθεσις εἰς 115°, ἀφιπταμένης τῆς πυριδίνης καὶ καταλειπομένου μέλανος ὑπολείμματος ἐκ θείουχου χαλικῶ.

$[\text{CuPy}_4]\text{S}_5\text{O}_6$: Cu: ὑπολογισθεὶς 10.00%, S: ὑπολογισθὲν 25.16. Διὰ τὴν ἀνάλυσιν τοῦ κρυσταλλικοῦ ἄλατος ἐξηραίνετο τοῦτο εὐθύς ἅμα τῇ παρασκευῇ του ἐπὶ πορώδους πλακῶς ἐξ ἀργίλλου καὶ ὑγρὸν ἔτι ὑπεβάλλετο εἰς τὴν περιγραφεῖσαν κατεργασίαν, ἀναζητουμένης τῆς σχέσεως Cu:S.

Οὕτως ἐπὶ εὐρεθέντος χαλικῶ 8.47% προσδιωρίσθη θεῖον 21.82%, τῆς θεωρητικῆς σχέσεως Cu:S ἀντιστοιχοῦσης πρὸς 8.47:21.31.



Εἰκὼν 4. $[\text{CuPy}_4]\text{S}_5\text{O}_6$

II. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΑΛΑΤΑ ΤΟΥ ΔΙΠΥΡΑΜΙΔΟΝΟΚΑΔΜΙΟΥ ΜΕΓΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΘΕΙΟΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

Τὰ ἀνωτέρω ἀποτελέσματα ἐνεθάρρυνον ἡμᾶς εἰς τὴν ἀναζήτησιν καὶ ἐτέρων τοῦ αὐτοῦ γενικοῦ τύπου συμπλόκων ἀλάτων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων μὲ τὴν

¹⁾ J. Chem. Soc. 1927, 1268.

κατευθυντήριον πάντοτε γραμμήν τῆς ἐφαρμογῆς αὐτῶν εἰς τὴν μικροχημικὴν διάκρισιν τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων ἀπ' ἀλλήλων.

Πρὸς τοῦτο ἐπεζητήθη ὁ σχηματισμὸς καὶ ἡ πρὸς μελέτην αὐτῶν ἀπομόνωσις εἰς καθαρὰν κατάστασιν δυσδιαλύτων, καλῶς κρυσταλλουμένων ἀλάτων τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων μετὰ συμπλόκου κατιόντος, συνισταμένου ἐκ βαρέως τινὸς μετάλλου καὶ ὀργανικῆς βάσεως διαφόρου τῆς πυριδίνης. Ἐκ τῶν δοκιμασθεισῶν ὀργανικῶν βάσεων ἡ μᾶλλον πρόσφορος διὰ τὸν ἀνωτέρω σκοπὸν ἀπεδείχθη ἡ πυραμιδόνη (διμεθυλαμινοαντιπυρίνη), ἣτις παρουσιάζει καὶ τὸ ἐνδιαφέρον τῆς παρατηρήσεως τῶν διαφορῶν τῆς χημικῆς συμπεριφορᾶς τῶν παρασκευαζομένων ἀλάτων κατὰ τὴν αὐξησιν τοῦ μοριακοῦ βάρους τῆς ἐν τῷ συμπλόκῳ κατιόντι ὀργανικῆς βάσεως ἐκ τῆς πυριδίνης (μ. β. 79.05) εἰς τὴν πυραμιδόνην (μ. β. 231.29).

Παρομοίως συντάξεως ἄλατα σύμπλοκα τῆς πυραμιδόνης εἰδικῶς μετὰ τοῦ θειοκυανικοῦ ἀνιόντος παρεσκευάσθησαν ἤδη καὶ ἐφηρμόσθησαν εἰς τὴν σταγονοδοκιμαστικὴν ἀνίχνευσιν ἢ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν διαφόρων βαρέων μετάλλων, ἰδίᾳ δὲ τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ νικελίου, τοῦ μολύβδου καὶ τοῦ τριπθενοῦς σιδήρου¹⁾.

Δυσδιάλυτα ἄλατα τῆς πυραμιδόνης μετὰ ἰωδιούχου καδμίου, τοῦ γενικοῦ τύπου $CdJ_2 \cdot C_{13} H_{17} N_3 O$, ἐμελετήθησαν ὑπὸ τοῦ P. Duquenois²⁾, ἵνα τύχουν ἐφαρμογῆς εἰς τὴν ἀνίχνευσιν καὶ τὸν προσδιορισμὸν τῆς πυραμιδόνης ἐν τῇ ἀναλυτικῇ Χημείᾳ καὶ τῇ τοξικολογίᾳ.

Ἡ λεπτομερὴς ἀναλυτικὴ καὶ φυσικοχημικὴ ἔρευνα τῶν συμπλόκων ἀλάτων τῆς πυραμιδόνης μετὰ βαρέων μετάλλων ὀφείλεται εἰς τὸν P. Souchay³⁾. Οὗτος παρεσκευάσε μετὰξὺ ἄλλων καὶ σειρὰν συμπλόκων δυσδιαλύτων ἀλάτων τῆς πυραμιδόνης μετὰ τοῦ καδμίου, τοῦ γενικοῦ τύπου $[CdPmd_2] X_2$, ἔνθα $X =$ ἀλογόνον ἢ μονοσθενὴς ἠλεκτραρνητικὴ ρίζα.

Σύμπλοκα ἄλατα τῆς πυραμιδόνης μετὰ βαρέων μετάλλων ἀφ' ἐνὸς καὶ τῶν πολυθειονικῶν ἀνιόντων ἀφ' ἑτέρου δὲν ἀναφέρονται ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ. Ἐξ αὐτῶν παρεσκευάσθησαν ὑφ' ἡμῶν κατ' ἀρχὰς τὰ μετὰ χαλκοῦ καὶ πυραμιδόνης ἄλατα τῶν ὀξέων τριθειονικοῦ καὶ τετραθειονικοῦ, ἐμφανίζοντα χαρακτηριστικὸν κρυσταλλικὸν σχῆμα, ἡ σχετικῶς ἠὺξήμενη ὅμως αὐτῶν διαλυτότης καθιστᾷ ταῦτα ἀκατάλληλα διὰ τὴν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν μικροχημικὴν διάκρισιν τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων ἀπ' ἀλλήλων.

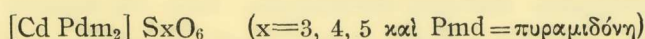
Εἰς διάφορα ἀποτελέσματα ἄγει ἡ χρησιμοποίησις τοῦ καδμίου ὡς συστατικοῦ

¹⁾ I. M. KOLTHOFF and H. HOMER, *Pharm. Weekblad* 61, 1222 (1924).—A. MARTINI, *Mikrochemie* 16, 233 (1934).—G. GUTZEIT, *Helv. Chim. Acta* 12, 703, 829 (1929).

²⁾ *Journ. Pharm. et Chimie* 9, 355 (1937).

³⁾ *Bull. soc. chim. France* 5, 797 (1940).

τοῦ συμπλόκου κατιόντος ἀντὶ τοῦ χαλκοῦ. Τὰ παραγόμενα ἄλατα τῆς γενικῆς συνθέσεως :



ἀποδεικνύονται, πλὴν τοῦ μετὰ διθειονικοῦ ὀξέος, δυσδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ χαρακτηριστικῆς κρυσταλλικῆς μορφῆς, πληροῦντα τὰς προϋποθέσεις τῆς μικροχημικῆς διακρίσεως τῶν τριῶν ἀνωτέρων πολυθειονικῶν ὀξέων.

Πρὸς παρασκευὴν τῶν ἀνωτέρω ἀλάτων ἐχρησιμοποιήθη γενικῶς ἀντιδραστήριον περιέχον ὡς κατιὸν τὸ σύμπλοκον τοῦ διπυραμιδοноκαδμίου, προκύπτον διὰ διαλύσεως 5 γρμ. κρυσταλλικοῦ θεικοῦ καδμίου ($\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$) εἰς 150 κ. ἐκ. ὕδατος θερμοῦ καὶ προσθήκης μικρὸν κατὰ μικρὸν εἰς τὸ θερμὸν διάλυμα 9.2 γρμ. καθαρῆς κρυσταλλικῆς πυραμιδόνης (σ. τ. 105°), ἀναδευομένου τοῦ ὑγροῦ μέχρι διαλύσεως τῆς βάσεως. Δι' ἀναμείξεως τοῦ ἀντιδραστηρίου τούτου εἰς τὴν κατάλληλον ἀναλογίαν μετὰ διαλύματος ἄλατος τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων καὶ ἀναταράξεως, ἀποβάλλονται λευκοὶ κρύσταλλοι ἐκ τοῦ συμπλόκου πολυθειονικοῦ διπυραμιδοноκαδμίου, οἵτινες διηθοῦνται διὰ χωνευτηρίου μετὰ πορώδους πυθμένος, ἐκπλύνονται καλῶς καὶ ξηραίνονται κατ' ἀρχὰς ἐπὶ διηθητικοῦ χάρτου, εἶτα δὲ ἐν ξηραντῆρι.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον παρεσκευάσθησαν εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ ἐμελετήθησαν τὰ μετὰ καδμίου καὶ πυραμιδόνης ἄλατα τῶν ὀξέων τριθειονικοῦ, τετραθειονικοῦ καὶ πενταθειονικοῦ. Τὰ διθειονικὸν πυραμιδοноκαδμίου ἀποδεικνύεται εὐδιάλυτον ἐν ὕδατι, τὸ δὲ ἐξαθειονικὸν ἀντίστοιχον ἄλας ὡς μὴ ἐνιαῖον, λόγῳ τῆς γνωστῆς εὐκόλου διασπάσεως τοῦ ὀξέος τούτου.

Τὰ μετὰ καδμίου καὶ πυραμιδόνης ἄλατα τῶν πολυθειονικῶν ὀξέων ἀποδεικνύονται διατηρήσιμα ἐντὸς τοῦ ξηραντῆρος, ἐνῶ κατὰ τὴν μακρὰν αὐτῶν ἔκθεσιν εἰς τὸν ἀέρα διασπῶνται βραδέως. Τὸ πενταθειονικὸν πυραμιδοноκαδμίου, εἰδικώτερον, εἶναι εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην μᾶλλον εὐδιάλυτον τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων τοῦ τριθειονικοῦ καὶ τετραθειονικοῦ ὀξέος, ἐξ οὗ καὶ ὑποκείμενον εὐχερέστερον εἰς ὑδρολυτικὴν διάσπασιν τοῦ ἀνιόντος.

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὀξέων διαλύονται τὰ ἄλατα ἀμέσως, ἀποσπωμένης τῆς πυραμιδόνης ἐκ τοῦ συμπλόκου κατιόντος, κατὰ δὲ τὴν ἐπίδρασιν ἀλκαλίων, ἰδίᾳ ἐν θερμῷ, ἡ διάσπασις τοῦ συμπλόκου ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν θειούχου καδμίου, εὐκόλως ἀναγνωριζομένου ἐκ τοῦ κιτρίνου αὐτοῦ χρώματος. Εὐκόλως ἐπίσης διαλύονται τὰ ἄλατα ταῦτα κατὰ τὴν προσθήκην πυκνῆς ἀμμωνίας εἰς αἰωρήματα αὐτῶν ἐντὸς τοῦ ὕδατος, ἐπερχομένης προφανῶς ἀντικαταστάσεως τῶν μορίων τῆς πυραμιδόνης ὑπὸ ἀμμωνίας ἐν τῷ συμπλόκῳ κατιόντι.

Κατὰ τὴν θέρμανσιν τῶν λευκῶν ξηρῶν ἀλάτων ἐντὸς σωληνίσκου ἐπέρχεται εἰς θερμοκρασίαν σημαντικῶς ἀνωτέραν τοῦ σημείου τήξεως τῆς πυραμιδόνης διάσπα-

σις αὐτῶν ὑπὸ σχηματισμὸν κιτρινοῦ θειούχου καδμίου, τοῦ περιεχομένου τοῦ σωληνίσκου χρωματιζομένου σκοτεινῶς καστανοχρόου, λόγῳ τῆς θερμικῆς ἀποσυνθέσεως τοῦ μορίου τῆς πυραμιδόνης. Καίτοι αἱ θερμοκρασίαι ἀποσυνθέσεως τῶν ἀλάτων δὲν εἶναι σαφεῖς, οὐχ ἤττον παρατηροῦνται καὶ ἐνταῦθα διαβαθμίσεις εἰς τὴν μονιμότητα τῶν ἀλάτων κατὰ τὴν θέρμανσιν, ἀνταποκρινόμεναι πρὸς τὴν σειρὰν σταθερότητος αὐτῶν, ἥτοι, κατὰ σειρὰν αὐξήσεως τῆς σταθερότητος, ἐκ τοῦ τριθειονικοῦ διὰ τοῦ πενταθειονικοῦ πρὸς τὸ τετραθειονικόν.

Ὁ ἔλεγχος τῆς ἀποσυνθέσεως καὶ τῆς καθαρότητος τῶν παρασκευαζομένων ἀλάτων ἐγένετο, ἀφ' ἐνὸς διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως καὶ συγκεκριμένως διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ καδμίου καὶ ἀφ' ἐτέρου διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἐν αὐτοῖς περιεχομένου θείου μετὰ τὴν ὀξειδωσιν αὐτοῦ πρὸς θεικὸν ὀξύ. Πρὸς τοῦτο ἡ πυραμιδόνη κατεστρέφετο κατ' ἀρχὰς εἴτε τῇ ἐπιδράσει πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ χλωρικοῦ καλίου, ὅποτε τελικῶς παρέμενον ἐν αἰωρήσει ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ λεπταὶ νιφάδες προϊόντος ὀξειδώσεως τῆς βάσεως, μὴ ἐπηρεάζουσαι, ὡς ἀπεδείχθη, παντάπασι τὴν ἀκρίβειαν τῶν προσδιορισμῶν, εἴτε διὰ πλήρους καύσεως αὐτῆς ὑπὸ θεικοῦ ὀξέος πυκνοῦ κατὰ Kjeldahl. Εἰς μέρος τοῦ διαλύματος προσδιωρίζετο τὸ δι' ὀξειδώσεως σχηματισθὲν θεικὸν ὀξύ διὰ χλωριούχου βαρίου κατὰ τὰ γνωστά, εἰς ἕτερον δὲ μέρος τὸ κάδμιον διὰ μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς τὸ σύμπλοκον ἄλας $[CdPy_2]$ $(SCN)_2$ καὶ ζυγίσεως αὐτοῦ μετὰ τὴν διήθησιν, ἔκπλυσιν καὶ ξήρανσιν¹. Πρὸς τοῦτο κατεκρημνίζετο κατ' ἀρχὰς ἐκ τοῦ ὀξίνου διαλύματος τὸ κάδμιον δι' ὕδροθειοῦ ὡς θειοῦχον, διελύετο τὸ ἴζημα εἰς ὀλίγον θερμὸν ὕδροχλωρικὸν ὀξύ καὶ μετὰ τὴν ἀραίωσιν καὶ ἐξουδετέρωσιν τοῦ διαλύματος διὰ καυστικοῦ ἀλκαλίου κατεβυθίζετο ποσοτικῶς τὸ κάδμιον τῇ προσθήκῃ πυριδίνης καὶ θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου ἐν θερμῷ ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ θειοκυανικοῦ διπυριδινοκαδμίου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚὸν ΜΕΡΟΣ

Τριθειονικὸν διπυραμιδοκαδμίου, $[CdPmd_2]$ S_3O_6

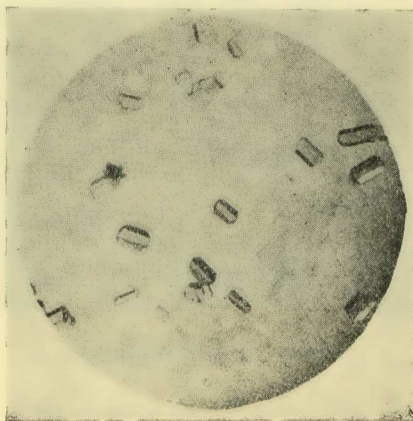
Εἰς διάλυμα ἀνακρυσταλλωθέντος τριθειονικοῦ καλίου εἰς ὕδωρ προστίθεται εἰς τὴν ὑπολογισθεῖσαν ποσότητα διάλυμα θεικοῦ διπυραμιδοκαδμίου, παρασκευαζομένου διὰ διαλύσεως κρυσταλλικοῦ θεικοῦ καδμίου καὶ πυραμιδόνης εἰς τὴν μοριακὴν ἀναλογίαν 1:2, καὶ ἀναταράσσεται τὸ ὑγρὸν ἰσχυρῶς. Μετὰ βραχεῖαν ἀναμονὴν ἀποβάλλονται πλήρως οἱ παραγόμενοι λευκοὶ κρύσταλλοι τοῦ συμπλόκου ἄλατος, διηθοῦνται διὰ χωνευτηρίου μετὰ πορώδους πυθμένος, ἔκπλύνονται δι' ὕδατος καὶ ξηραίνονται ἐπὶ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου κατ' ἀρχὰς, εἶτα δὲ ἐν ξηραντῆρι.

¹) G. SPACU und J. DICK, *Z. Anal. Chemie* 73, 279 (1928).

Οί κρύσταλλοι τοῦ ἄλατος τούτου παρατηρούμενοι ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον, ἐμφανίζονται ὡς κρύσταλλοι ἐσχηματισμένοι κατὰ τὸ ρομβικὸν κρυσταλλικὸν σύστημα.

Τὸ τριθειονικὸν διπυραμιδονοκάδιμον εἶναι δυσδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἀδιάλυτον εἰς τὰ συνήθη διαλυτικὰ ὀργανικὰ ὑγρά, διαλύεται δὲ κατόπιν διασπάσεως τοῦ συμπλόκου κατιόντος τῇ προσθήκῃ ὀξέων. Διὰ προσθήκης ἀλκαλίων εἰς αἰώρημα τῶν κρυστάλλων ἢ διάσπασις τοῦ ἄλατος ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν θειούχου καδμίου, διὰ προσθήκης δὲ πυκνῆς ἀμμωνίας ἐπέρχεται διάλυσις διὰ μετατροπῆς τοῦ ἄλατος εἰς τὴν ἀντίστοιχον εὐδιάλυτον ἀμμίνην.

Διὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν τοῦ συμπλόκου ἄλατος ποσότης τις ἐξ αὐτοῦ, ἀκριβῶς ἐζυγισμένη, διασπᾶται τῇ ἐπιδράσει πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ὀξειδοῦται προσεκτικῶς δι' 1-2 γρ. κρυσταλλικοῦ χλωρικοῦ καλίου ἐν θερμῷ. Μετὰ τὴν ψύξιν ἀραιοῦται τὸ ὑγρὸν, διηθεῖται πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἐν αὐτῷ ὑπὸ μορφὴν λεπτῶν νιφάδων αἰωρούμενου προϊόντος



Εἰκὼν 5. $[CdPmd_2]S_3O_6$

ὀξειδώσεως τῆς πυραμιδόνης καὶ τὸ ὑγρὸν ἀραιοῦται εἰς 250 κ. ἐκ. Εἰς 100 κ. ἐκ. τοῦ διηθητήματος προσδιορίζεται τὸ ἐκ τῆς ὀξειδώσεως προκῦψαν θεικὸν ὀξὺ διὰ διαλύματος χλωριούχου βαρίου ὡς θεικὸν βάριον κατὰ τὰ γνωστά, εἰς ἕτερα δὲ 100 κ. ἐκ. κατακρημνίζεται τὸ κάδιμον δι' ὕδροθειοῦ ὡς θειοῦχον, διηθεῖται, διαλύεται τὸ ἴζημα εἰς ὀλίγον θερμὸν ὕδροχλωρικὸν ὀξὺ, τὸ διάλυμα ἐξουδετεροῦται ἐπακριβῶς δι' ἀραιοῦ καυστικοῦ ἀλκαλίου καὶ καταβυθίζεται τὸ κάδιμον ὑπὸ τὴν μορφὴν τοῦ συμπλόκου θειοκυανικοῦ διπυριдиноκαδμίου.

$[CdPmd_2]S_3O_6$: 1.3254 γρ. ἄλατος παρέχουν 0.6860 γρ. $[CdPy_2] (SCN)_2$ καὶ 1.2495 γρ. $BaSO_4$

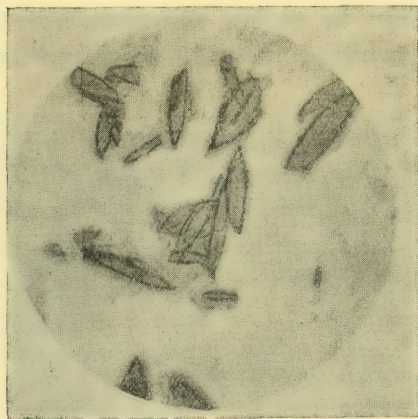
Cd: ὑπολογισθὲν 14.65% εὐρεθὲν 15.05%

S: » 12.54% » 12.95%

Τετραθειονικὸν διπυραμιδονοκάδιμον, $[CdPmd_2]S_4O_6$.

Εἰς διάλυμα ἀνακρυσταλλωθέντος τετραθειονικοῦ νατρίου εἰς ὕδωρ προστίθεται εἰς τὴν ὑπολογισθεῖσαν ποσότητα διάλυμα θεικοῦ διπυραμιδονοκαδμίου. Μετὰ βραχεῖαν ἀναμονὴν ἀποβάλλονται πλήρως οἱ παραγόμενοι λευκοὶ κρύσταλλοι

λοι τοῦ συμπλόκου ἄλατος, οἵτινες διηθοῦνται, ἐκπλύνονται δι' ὕδατος καὶ ξηραίνονται κατ' ἀρχὰς ἐπὶ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου εἶτα δὲ ἐν ξηραντῆρι.



Εἰκὼν 6. $[CdPmd_2]S_4O_6$.

Οἱ κρύσταλλοι τοῦ ἄλατος τούτου παρατηρούμενοι ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον, ἐμφανίζονται ὡς πρισματικοὶ κρύσταλλοι ἀπολήγοντες εἰς πυραμίδας καὶ κρυσταλλούμενοι κατὰ τὸ μονοκλινῆς μᾶλλον κρυσταλλικὸν σύστημα.

Τὸ τετραθειονικὸν διπυραμιδονοκάδιμον εἶναι δυσδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, δυσδιαλυτότερον ἀκόμη τοῦ τριθειονικοῦ διπυραμιδονοκαδμίου, καὶ ἀδιάλυτον εἰς τὰ συνήθη ὀργανικὰ διαλυτικὰ ὑγρά. Διὰ προσθήκης ὀξέων, ἀлкаλίων καὶ ἀμμωνίας ἐπέρχεται διάσπασις τοῦ συμπλόκου κατιόντος κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ τριθειονικὸν ἄλας.

Ἐκ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως, διενεργουμένης ὡς εἰς τὸ τριθειονικὸν διπυραμιδονοκάδιμον, προέκυψαν τὰ κάτωθι:

$[CdPmd_2]S_4O_6$: 1.4552 γρ. ἄλατος παρέχουν 0.7197 γρ. $[CdPy_2] (SCN)_2$ καὶ 1.6970 γρ. $BaSO_4$

Cd: ὑπολογισθὲν 14.06 % εὐρεθὲν 14.38 %

S: » 16.05 % » 16.02 %

Πενταθειονικὸν διπυραμιδονοκάδιμον, $[CdPmd_2]S_5O_6$.

Εἰς διάλυμα ἀνακρυσταλλωθέντος πενταθειονικοῦ καλίου εἰς ὅσον ἔνεστι ὀλίγον ὕδωρ προστίθεται εἰς τὴν ὑπολογισθεῖσαν ποσότητα διάλυμα θεικοῦ διπυραμιδονοκαδμίου ὑπὸ ἰσχυρὰν ψύξιν. Μετὰ βραχεῖαν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον παραμονήν, κάλλιον τῇ προσθήκῃ ἀλκοόλης, ἀποβάλλονται λευκοὶ κρύσταλλοι ἐκ τοῦ συμπλόκου ἄλατος, οἵτινες διηθοῦνται, ἐκπλύνονται δι' ὕδατος καὶ ξηραίνονται ἀμέσως ἐπὶ πορώδους πλακὸς ἐξ ἀργίλλου.

Οἱ κρύσταλλοι τοῦ ἄλατος τούτου, παρατηρούμενοι ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον, ἐμφανίζονται ὡς κρύσταλλοι μετὰ πυραμιδοειδῶν ἀπολήξεων, κρυσταλλούμενοι κατὰ τὸ ἐξαγωνικὸν κρυσταλλικὸν σύστημα.

Τὸ πενταθειονικὸν διπυραμιδονοκάδιμον εἶναι μᾶλλον τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλά-

των του τριθειονικού και του τετραθειονικού όξέος εύδιάλυτον εις τό ύδωρ, ύποκεί-
μενον ώς έκ τούτου εύχερέστερον αυτών εις
ύδρολυτικήν διάσπασιν του άνιοντος αυτού.

Η συμπεριφορά αυτού εναντι των όξέων,
των άλκαλιών και της άμμωνίας είναι ή
αυτή με την των λοιπών των πολυθειονι-
κών όξέων άλάτων.

$[CdPmd_2]S_5O_6$: Cd: ύπολογισθέν 13.53%,
S: ύπολογισθέν 19.26%.

Διά την άνάλυσιν του κρυσταλλικού
άλατος ελήφθη τό επί της πορώδους έξ
άργίλλου πλακός άμα τη παρασκευή αυτού
προχείρως ξηρανθέν και ύπεβλήθη εις την
περιγραφεΐσαν κατεργασία, άναζήτηθεί-
σης της σχέσεως Cd: S. Ούτως επί εύρε-
θέντος καδμίου 11.65% προσδιωρίσθη θεΐον 17.33%, της θεωρητικής σχέσεως
Cd: S άντιστοιχούσης προς 11.65: 17.06.



Εικών 3α. $[CdPmd_2]S_5O_6$.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Salze der Polythionsäuren, soweit sie überhaupt herstellbar sind, sind bekanntlich wasserlöslich und zeigen keine spezifischen Reaktionen, damit man die Glieder dieser Reihe in einfacher Weise nachweisen kann. Zur Feststellung der einzelnen Polythionsäuren ist man meist auf quantitative Bestimmungen angewiesen, die in Anwesenheit anderer Schwefelverbindungen sehr zeitraubend sind und mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, schwerlösliche, kristalline Komplex-Salze der einzelnen Glieder der Polythionsäuren darzustellen, die für den qualitativen Nachweis derselben unter dem Mikroskop geeignet wären. So gelang es die Kupfertetrapyridin-Komplexe der Di-, Tri-, Tetra- und Penta-Thionsäuren rein darzustellen und durch Analyse zu identifizieren. Davon sind bis heute die der Tri- und der Penta-Thionsäuren nicht in der Literatur erwähnt. Diese Komplex-Salze sind in trockenem Zustande verhältnismässig beständig; das Kupfertetrapyridinpentathionat zeichnet sich durch seine erhöhte Wasserlöslichkeit aus, somit essich leichter in nassem Zustande durch hydrolytischen Zerfall verändert als die an-

deren Glieder dieser Reihe, eine Tatsache, die den mikrochemischen Nachweis nicht beeinträchtigt. Die Verschiedenheit in der Kristallform der Kupfertetrapyridinpolythionate ermöglicht den mikrochemischen Nachweis der Polythionsäuren im Einzelnen oder in Mischung.

Die Kupfertetrapyridinpolythionate sind hellblau bis blaugefärbt und schwerlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Durch Einwirkung von Säuren auf eine wässrige Suspension der Salze wird das Pyridin aus dem Komplex-Kation gespalten, wobei die Farbe sich erhellt; durch Kochen dieser Lösung wird, mit Ausnahme des Dithionats, CuS gebildet. Durch Ätzalkalien wird ebenfalls Pyridin gespalten und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gebildet, welches beim Kochen der Lösung in braunschwarzes CuO übergeht. Durch Ammoniak werden die Salze ohne Veränderung der Farbe gelöst, was auf einen Austausch des Pyridins durch NH_3 -Moleküle schliessen lässt.

Die Analyse der Komplex-Salze erfolgte nach der vollständigen Oxydation des Anions mittels Broms in schwach alkalischem Medium, durch Zugabe von NaHCO_3 . In der resultierenden Lösung wurde das Kupfer jodometrisch und der Gesamtschwefel gravimetrisch als BaSO_4 ermittelt.

Durch Bestimmung der Zersetzungstemperatur der reinen Kupfertetrapyridinpolythionate wurde die allgemein anerkannte Beständigkeitsreihe der Polythionsäuren experimentell bestätigt. So zersetzen sich mit abnehmender Temperatur der Reihe nach die Di-, Tetra-, Penta-, Tri-, (Hexa-) Tetrapyridinthionate. Die thermische Zersetzung erfolgt durch Abspaltung des Pyridins, das mit dem entstehenden SO_2 abdestilliert, und durch Verwandlung des ganzen Moleküls in CuSO_4 in dem Falle des Dithionats und in CuS in dem Falle der anderen Polythionate. Die Identifizierung beider Rückstände der thermischen Zersetzung bietet keine Schwierigkeit.

Anschliessend wurde versucht, das Pyridin im Komplex-Kation durch eine andere organische Base zu ersetzen, um so den Einfluss des steigenden Molekulargewichts der Base zu verfolgen. Zuerst wurden die Kupferdipyramidonpolythionate dargestellt, die sich aber infolge ihrer verhältnismässig grösseren Löslichkeit für den mikrochemischen Nachweis der einzelnen Säuren als nicht geeignet erwiesen. Bessere Ergebnisse erhielten wir bei der Cadmiumdipyramidonpolythionate die schwerer löslich waren und sich durch ihre verschiedenartige Kristallform unterscheiden. So wurden die Cadmiumdipyramidon-Komplexe der Tri-, Tetra- und

Penta - Thionsäuren rein gewonnen, wobei wieder das Pentathionat eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufwies, wodurch der hydrolytische Zerfall in nassem Zustande begünstigt wird. Dieses letzte Salz wurde beim Darstellen durch Zugabe von Alkohol ausgeschieden. Im Gegensatz zu den oberen Polythionaten ist das Cadmiumdipyramidondithionat wasserlöslich.

Durch Einwirkung von Säuren, Ätzalkalien und Ammoniak auf eine wässrige Suspension der Cadmiumdipyramidonpolythionate, werden sie in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Kupfertetrapyridinpolythionate verändert.

Zur Analyse wurde das Anion mittels $KClO_3$ in konz. HCl oxydiert und sowohl das Cadmium als auch der Gesamtschwefel gravimetrisch, nach den üblichen Methoden, bestimmt.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Handels - Hochschule zu Athen).
