

ΧΗΜΕΙΑ. — Παρασκευὴ τοῦ τετραϊώδοκασσιτερικοῦ Διπυριδινίου *, ὑπὸ
 κ. Α. Γ. Δημητρίου. — Ἀνεκoinώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ ὁμοταγῆς (Koordinationszahl) τοῦ τετραδυνά-
 μου κασσιτέρου ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Werner καὶ Pfeiffer¹ διὰ τῆς παρασκευῆς τῶν
 μετὰ πυριδίνης ἐνώσεων τῶν μεθ' ἀλογόνων ἀλάτων αὐτοῦ Sn X_4 ὡς καὶ τῶν
 ἀλκυλιο καὶ ἀρύλιο - ἀλκογονοενώσεων τῶν γενικῶν τύπων.



Ἐνθα X τὸ ἀλογονικὸν στοιχεῖον (χλώριον ἢ βρώμιον) καὶ R κατὰ τὰς περι-
 πτώσεις, ὀργανικὴ τις ρίζα ἐκ τῶν ἀκύκλων ἢ κυκλικῶν.

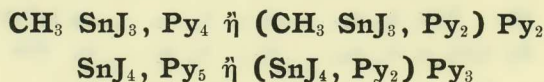
Μεταξὺ πυριδίνης καὶ χλωριούχου ἢ βρωμιούχου κασσιτέρου ἐπετεύχθησαν αἱ
 ἐνώσεις τοῦ γενικοῦ τύπου $\text{Sn X}_4 \text{ Py}_2$.

Ἀπὸ δὲ τῶν R Sn X_3 , $\text{R}_2 \text{ Sn X}_2$ καὶ τῆς πυριδίνης παρεσκευάσθησαν αἱ ἀνα-
 λόγου μορφῆς ἐνώσεις τοῦ τύπου R Sn X_3 , Py_2 . $\text{R}_2 \text{ Sn X}_2$, Py_2 . Ὡσαύτως ἐκ τῶν
 ἐνώσεων $\text{R}_2 \text{ Sn X}_2$ καὶ $\text{R}_3 \text{ Sn X}$ (ἔνθα R = φαίνυλιον) προκύπτουσιν ἐκ μὲν τῆς
 πρώτης αἱ ἐνώσεις τοῦ τύπου $\text{R}_2 \text{ Sn X}_2$, Py_4 , αἵτινες διὰ βαθμιαίας ἀπωλείας πυρι-
 δίνης μεταπίπτουσι τελικῶς εἰς τὰς τοῦ τύπου $\text{R}_2 \text{ Sn X}_2$, Py_2 , ἐκ δὲ τῆς δευτέρας
 αἱ τῆς μορφῆς $\text{R}_3 \text{ Sn X}$, Py_2 , αἵτινες ἐντὸς ὀλίγων ἡμερῶν ἀπόλλυσι τὸ συνολικὸν
 τῆς πυριδίνης ποσόν.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐρευνῶν προέκυψεν ὅτι ὁ ἀριθμὸς ὁμοταγῆς τοῦ κασσιτέρου
 δύναται νὰ θεωρηθῇ ἴσος πρὸς 6.

Ἐν τούτοις ἡ ἔρευνα τῶν μετ' ἰωδίου ἐνώσεων τοῦ κασσιτέρου ἐνεφάνισέ τινας
 ἀνωμαλίας, ὧν ἡ ἐπεξήγησις ἤγαγεν εἰς διατύπωσιν ὑποθέσεων.

Μετὰ τῶν $(\text{CH}_3)_2 \text{ Sn J}_2$ καὶ $(\text{C}_2 \text{ H}_5)_2 \text{ Sn J}_2$ ἡ πυριδίνη σχηματίζει ἀναλόγους
 πρὸς τὰς μετὰ χλωρίου ἢ βρωμίου ἐνώσεις τοῦ τύπου $\text{R}_2 \text{ Sn X}_2$, Py_2 . Μετὰ δὲ
 τῶν $\text{CH}_3 \text{ Sn J}_3$ καὶ Sn J_4 δὲν ἐγένοντο μέχρι τοῦδε γνωσταὶ αἱ ἀντίστοιχοι μετὰ δύο
 μορίων πυριδίνης ἐνώσεις, ἀλλὰ μόνον αἱ τῶν διαφόρου ὁμοταγῆς ἀκόλουθοι:



Τῶν ἐνώσεων τούτων ἡ σύνθεσις δικαιολογεῖται ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι τὸ περιπλέον
 τοῦ κανονικοῦ τῆς πυριδίνης ἀριθμοῦ μορίων (2) δεσμεύεται λόγῳ τῆς πρὸς αὐτὴν
 ὑπερέρας συγγενείας τοῦ ἰωδίου. Προσεπάθησα ἐν τούτοις νὰ παρασκευάσω καὶ τὴν

* A. G. DIMITRIOU. — Sur la préparation de l'iodostannate de dipyridinium.

¹ Werner u. Pfeiffer, Z. a. Ch. 17,82 (1898); Pfeiffer u. Mitarbeiter Z. a. Ch. 71,97 (1911).

πρὸς τὸν κανονικὸν ἀριθμὸν ὁμοταγῆς (6) ἀντιστοιχοῦσαν ἔνωσιν τῆς πυριδίνης μετὰ τοῦ τετραϊωδοῦχου κασσιτέρου, ὅπερ καὶ κατώρθωσα κατόπιν πλειοτέρων προσπαθειῶν, διὰ τῆς ἐξῆς πειραματικῆς μεθόδου.

Παρασκευάζω ἀφ' ἑνὸς μὲν διάλυμα 2 γραμ. SnJ_4 τελείως καθαροῦ καὶ ξηροῦ ἐντὸς πετρελαϊκοῦ αἰθέρος (σημείου βρασμοῦ 45° – 60°) ἐπιμελῶς ἀφυδρανθέντος (ἀρχικῆ ξήρανσις διὰ Ca Cl_2 , τελικὴ διὰ νατρίου καὶ ἀπόσταξις), ἀφ' ἑτέρου δὲ διάλυμα 0,53 γρ. χημικῶς ἀγνῆς καὶ ὠσαύτως τελείως, ἀφυδρανθείσης πυριδίνης εἰς 30 περίπου κυβ. ἐκ. τοῦ αὐτοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ (πετρ. αἰθ.). Ἡ πυριδίνη λαμβάνεται οὕτως εἰς ἀναλογίαν κατὰ τι ἀνωτέραν τῆς ὑπὸ τοῦ τύπου SnJ_4 , Py_2 ἐνδεικνυομένης ἦτοι τῶν 0,5047 γραμμαρίων.

Τὸ διάλυμα τοῦτο προστίθεται βραδέως εἰς τὸ τοῦ ἰωδοῦχου κασσιτέρου. Ἐκάστη προστιθεμένη σταγὼν σχηματίζει χαρακτηριστικὸν κιτρινέρυθρον ὑπόστημα, ὅπερ μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ συνολικοῦ τῆς πυριδίνης ποσοῦ ἀθροιζόμενον προσλαμβάνει μόνιμον πορτογαλιόχρουν χρῶμα. Ἀνακινούντες τὴν καλῶς πωματιζομένην κωνικὴν φιάλην, ἐν ἣ ἐπιτελεῖται ἡ ἀντίδρασις, ἀφίεμεν ἐπὶ τι πρὸς ἀπόθεσιν τοῦ ὑποστήματος ὅτε ἡ ὑπερκειμένη σιτῆς τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ ἐμφανίζεται τελείως ἄχρους ὡς ἐκ τῆς δεσμεύσεως τοῦ συνολικοῦ ποσοῦ τοῦ SnJ_4 ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς πυριδινικῆς ἐνώσεως, ἣτις καὶ καθ' ἑαυτὴν εἶναι παντελῶς ἀδιάλυτος ἐν τῷ χρησιμοποιηθέντι πετρελαϊκῷ αἰθέρι.

Προβαίνομεν ἀκολούθως εἰς τὴν διὰ καταλλήλου διατάξεως ταχεῖαν διήθησιν, μακρὰν τῆς ὑγρασίας τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος καὶ ἐκπλύνομεν τὸ ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ προῖόν διὰ μικρᾶς ποσότητος τοῦ αὐτοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ μικροῦ ποσοστοῦ τῆς συγκρατουμένης ἔτι περισσεΐας τῆς πυριδίνης καὶ τελικῶς ξηραίνομεν ὡς ἔνεστι πληρέστερον ἐν ρεύματι ἀπολύτως ξηροῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος.

Ἐν ἣ περιπτώσει ὁ χρησιμοποιούμενος ἐπὶ τούτῳ ἀήρ μυζᾶται δι' ὑδραεραντλίας, παρεμβάλλομεν ἐπίσης μεταξὺ ταύτης καὶ τῆς συσκευῆς πλυντρίδα θειικοῦ ὀξέος ἵνα μὴ τυχὸν ὕδρατμοὶ ἐκ ταύτης ἐπιδράσωσιν ὀπωσδῆποτε, διὰ τῆς παρόδου τοῦ χρόνου, ἐπὶ τοῦ παρασκευασθέντος εὐπαθοῦς σώματος.

Τὴν τελείαν ξήρανσιν τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας (ἀπομάκρυνσιν τῶν τελευταίων ἰχνῶν συγκρατουμένου διαλυτικοῦ ὑγροῦ) ἐπετέλεσα δι' ἠπίας θερμάνσεως τοῦ προϊόντος ἐπὶ 3–4 ὥρας ἐν ρεύματι τελείως ξηροῦ καὶ καθαροῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἐν ἀρχικῇ θερμοκρασίᾳ 53° , τελικῶς δὲ ἐν θερμοκρασίᾳ 60° , ἐπὶ ὥραν περίπου. (Διάταξις Lassar - Cohn).

Ἡ ἀνάλυσις τριῶν διαφόρων παρασκευασμάτων τοῦ σώματος διεπίστωσε τὸν τύπον :

Sn J₄, 2C₅ H₅ N

Παρ. 1 ^{ον}	οὐσίας	0,6588 γρ.	Sn O ₂	0,1260 γρ.	AgJ	0,7873 γρ.
» 2 ^{ον}	»	0,6300 γρ.	»	0,1204 γρ.	»	0,7509 γρ.
» 3 ^{ον}	»	0,4467 γρ.	»	0,0857 γρ.	»	0,5331 γρ.

Sn J₄, 2C₅ H₅ N

Υπελογίσθη:	Κασσίτερος	15,13,	ιώδιον	64,71
Εύρέθη:	»	15,06,	»	64,60
»	»	15,05,	»	64,43
»	»	15,11,	»	64,51

Τὸ πρὸς ἀνάλυσιν λαμβανόμενον ποσὸν τῆς οὐσίας (0,5 - 0,6 γραμμ.) ἀποσυνθέτομεν διὰ τῆς μεθ' ὕδατος κατεργασίας ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως πρὸς κασσιτερικὸν ὀξύ, ὑδροϊώδιον (δεσμευόμενον ἐν μέρει ὑπὸ τῆς πυριδίνης) καὶ μικρὰν ποσότητα ἐλευθέρου ἰωδίου, ὅπερ διὰ προσθήκης διαλύματος θειῶδους ὀξέος μετατρέπεται καὶ αὐθις εἰς ὑδροϊώδιον. Μετὰ ταῦτα προσθέτομεν σταγόνας ἡλιανθίνης καὶ ἐξ ἀραιᾶς ἀμμωνίας (3 % περίπου) ποσὸν, κατὰ σταγόνας τινὰς ἀνώτερον τοῦ πρὸς τελείαν ἐξουδετέρωσιν τοῦ διαλύματος ἀπαιτουμένου. Οὕτως ἐργαζόμεθα ἔχοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ πυριδίνη ἐπιδρῶσα ἐπὶ τοῦ δείκτου παραπλανᾷ ὡς πρὸς τὴν ἐκτίμησιν τοῦ σημείου τῆς ὀλικῆς δεσμεύσεως τῶν περιεχομένων ἐν τῇ διαλύματι ὀξέων, πρᾶγμα ὅπερ κατὰ τὸν ἐπακολουθοῦντα βρασμὸν ἤθελεν ἴσως γίνῃ ἀφορμὴ μικρῶν ἀπωλειῶν εἰς ὑδραλογονικὸν ὀξύ. Προσθέτοντες 8 περίπου γρ. NH₄NO₃ καὶ καλύπτοντες τὸ δοχεῖον δι' ὕαλου ὠρολογίου θερμαίνομεν κατ' ἀρχὰς μὲν ἐπὶ ἀτμολούτρου τελικῶς δ' ἐπὶ μικρὸν ἐν ἐλευθέρῳ φλογι ἕως βρασμοῦ. Περαιτέρω ἐργαζόμεθα ὡς συνήθως προσδιορίζοντες τὸν κασσίτερον ὑπὸ μορφὴν SnO₂ καὶ τὸ ἰώδιον σταθμικῶς ὡς AgJ.

Τὸ τετραῖωδοκασσιτερικὸν διπυριδίνιον ἐρευνώμενον ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐμφανίζεται ἐν μορφῇ σφαιρικῶν ὁμοειδῶν συσσωρευμάτων χρώματος πορτογαλιόχρου. Ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ τῶν ἀραιῶν ἀλκαλικῶν διαλυμάτων ἀποσυντίθεται ἀμέσως κατὰ τὰ ὡς ἄνω λεχθέντα.

Ἡ ἔνωσις εἶναι σχεδὸν τελείως ἀδιάλυτος εἰς τὰ κάτωθι ἐκ τῶν συνήθων διαλυτικῶν ὑγρῶν (ἀπολύτως ἀνύδρων), ὑφ' ὧν καὶ δὲν διασπᾶται, τοῦλάχιστον ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ: θειοῦχον ἄνθρακα, τετραχλωριοῦχον ἄνθρακα, χλωροφόρμιον, βενζόλιον καὶ αἰθέρα.

Τὸ οἰνόπνευμα ἀναλόγως τῆς εἰς ὕδωρ περιεκτικότητός του προκαλεῖ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον πλήρη διάσπασιν τοῦ περιπλόκου, ἀποβαλλομένου κασσιτερικοῦ ὀξέος. Ἐντὸς διαλυμάτων ὑδραλογονικῶν ὀξέων διαλύεται εὐκόλως, ἀλλὰ κατὰ διά-

φορον τρόπον, ἀναλόγως τοῦ ὀξέος, τῆς πυκνότητος τούτου καὶ τῆς θερμοκρασίας. Διὰ ψύξεως τῶν διαλυμάτων τούτων λαμβάνονται κατὰ τὰς περιπτώσεις ἐνώσεις πυριδινικῶν ἀλάτων τοῦ γενικοῦ τύπου $\text{Sn X}_4, 2\text{HXPy}$.

Σημεῖον τήξεως δὲν ἐμφανίζει καὶ ἐν θερμοκρασίᾳ $155^{\circ} - 160^{\circ}$ ἀποσυντίθεται ταχέως. Παρουσιάζει ἄλλως τε σαφῆ διάσπασιν κατὰ τὴν ἐπὶ μακρὸν θέρμανσιν ἀκόμη καὶ κάτω τῶν 100° .

Ἡ κατὰ τὴν ἐκτεθειῶσαν μέθοδον παρατηρηθεῖσα συμπεριφορὰ τοῦ τετραῖωδούχου κασσιτέρου ἔναντι τῆς πυριδίνης φέρει πρὸς δοκιμὴν τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἐπὶ ἄλλων πυριδινικῶν βάσεων, ὡς τῆς κινολίνης, πιπεριδίνης καὶ ἀκριδίνης καὶ δὴ τόσον μετὰ τοῦ τετραῖωδούχου κασσιτέρου ὅσον καὶ μετὰ τῶν ἐνώσεων τοῦ γενικοῦ τύπου R SnJ_3 , ἐφ' ὧν καὶ συντελεῖται ἡ σχετικὴ ἔρευνα.

RÉSUMÉ

Le nombre de coordination de l'étain tétravalent a été déterminé par Werner, Pfeiffer et ses collaborateurs, à partir des composés stannates halogénés avec la pyridine; on a ainsi trouvé que ce nombre est égal à 6.

Cependant avec le SnJ_4 on ne connaît jusqu'à présent que le composé **$\text{Sn J}_4 5\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$** .

J'ai pu obtenir le coordonné normal [**$\text{Sn J}_4 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$**] en faisant agir entre eux les composants, pris dans les quantités prévues par la formule, et dissous séparément dans l'éther de pétrole totalement anhydre (P. Éb. $45^{\circ} - 60^{\circ}$).

En ajoutant la solution pyridinique dans celle de SnJ_4 on obtient un précipité rouge — orangé que l'on lave soigneusement à l'éther de pétrole et on fait sécher jusqu'à 60° dans un courant de gaz carbonique exempt de toute humidité.

Les chiffres analytiques conduisent bien à la formule ci-dessus c.-à-d. du composé au nombre 6.

L'iodostannate de pyridinium se présente au microscope sous forme des amas des grains sphériques très réguliers.

Il est insoluble dans les divers dissolvants organiques et se décompose rapidement par l'eau et l'alcool; il est par contre soluble dans les hydracides halogénés avec lesquels il forme des sels répondant à la formule: $\text{Sn X}_4 2\text{Py HX}$.

Une étude des cas analogues de SnJ_4 avec la quinoline, la pipéridine et l'acridine ainsi que de R SnJ_3 avec les mêmes bases est actuellement au courant.