

Polymerisation beginnt bei 40° eine exotherme Reaktion und die Temperatur der Reaktionsmischung steigt auf 110°. Bei der darauffolgenden neuen Erwärmung bis 130° gestaltet sich die Reaktion recht stürmisch und die Mischung bekommt eine schwarze Färbung, infolge der Ausscheidung von metallischem Antimon in feinverteilter Form. Ein Teil dieses Antimons hat kolloidale Dimensionen und zeigt den Tyndall-Effekt.

Das Produkt wurde destilliert, wobei a) 25% in eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Limonengeruch zwischen 165 - 190° und b) 65% in eine gelbe ölige Flüssigkeit, wahrscheinlich ein Diterpen, $d_{20}^{20} = 0.9269$, zwischen 300 - 330°, übergangen, und c) 10% als festes Polymerisat von ca. 76° Schmelzpunkt, wahrscheinlich als Tetraterpen oder Tetrapinen, zurückblieb.

(Chemisches Laboratorium der Nationalen
Technischen Hochschule, Athen).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. W. J. ROBERTS, A. R. DAY, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1950, 1226 - 30.
2. Κ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ - Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ - Ι. Μ. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ, *Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν*, **32**, 1957, σελ. 388.
3. Ι. Α. ΜΗΛΙΩΤΗΣ, Α. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ, *Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν*, **31**, 1956, σελ. 218.
4. STEINKOPF und FREUND, *Ber. der Deut. Chem. Gesellschaft*, **47**, 1914, σελ. 411 - 420.
5. RIBAN, *Bull. Soc. Chim.* **37**, 1925, σελ. 1061.
6. FRANKFORTER and POPPE, *J. Am. Pharm.* **85**, 1913, σελ. 53.

ΧΗΜΕΙΑ.— Περὶ συμπλόκων τινῶν ἀλογονοξέων τοῦ μαγγανίου καὶ τοῦ σιδήρου καὶ περὶ τοῦ τριβρωμιούχου μαγγανίου, ὑπὸ Κωνστ. Ἰ. Ἀσκητοπούλου καὶ Ἀνδρ. Γρ. Γαληνοῦ*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Ἄλατα συμπλόκων ἀλογονοξέων εἶναι ἀπὸ μακροῦ γνωστά. Ἡ παρασκευὴ αὐτῶν δὲν παρουσιάζει ἰδιαίτερας πειραματικὰς δυσχερείας, ἐνῶ δὲ ἐξ αὐτῶν ἔτυχον ἐφαρμογῆς εἰς τὴν βιομηχανίαν καὶ τὴν ἀναλυτικὴν χημείαν.

Τῶν ἐλευθέρων τούναντίον συμπλόκων ἀλογονοξέων δὲν εἶχε μέχρι πρό τινος ἐπιτευχθῆ ἡ παρασκευὴ εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν, καίτοι πολλοὶ εἶχον καταβληθῆ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην προσπάθειαι. Ἡ παρασκευὴ ὅμως τῶν ἐλευθέρων ὀξέων παρουσιάζει ἰδιαίτερον ἐπιστημονικὸν ἐνδιαφέρον, διότι πολλὰ ἐξ αὐτῶν ἐθεωρήθησαν ὡς ἐνδιάμεσοι βαθμίδες κατὰ τὴν πορείαν διαφόρων χημικῶν ἀντιδράσεων, ἰδίᾳ δὲ τοῦ τετραχλωροαργιλικοῦ ὀξέος, $H[AlCl_4]$, κατὰ τὰς ἀντιδράσεις Friedel-Crafts.

* C. J. ASKITOPOULOS und A. G. GALINOS, Über einige komplexen Halogensäuren des Mangans und des Eisens, und über das Mangantribromid.

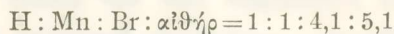
Τελευταίως ό έτερος έξ ήμῶν ^{1,2} έπέτυχε τήν παρασκευήν και άπομόνωσιν πολλῶν έλευθέρων συμπλόκων άλογονοξέων ύπό τήν μορφήν άλατοειδῶν ένώσεων αὐτῶν μετὰ μορίων αιθέρος, τοῦ γενικοῦ τύπου $H_2[Me^IIHlg_4] \cdot xR_2O$, $H[Me^IIHlg_3] \cdot xR_2O$ και $H[Me^III Cl_4] \cdot xR_2O$, άΐτινες δύνανται νά θεωρηθοῦν ὡς αιθερικά δευτερογενή όξωνιακά άλατα, $[R_2OH] [MeHlg_4] \cdot (x-1) \cdot R_2O$.

Είς τήν παροῦσαν άνακοίνωσιν άναφέρεται ή τὸ πρῶτον ύφ' ήμῶν πραγματοποιηθεΐσα παρασκευή τοῦ τετραβρωμιομαγγανικοῦ όξέος, $H[MnBr_4]$, και τοῦ τετραβρωμιοσιδηρικοῦ όξέος, $H[FeBr_4]$, ύπό τήν μορφήν τῶν μετὰ τοῦ διαιθυλαιθέρος άλατοειδῶν ένώσεων αὐτῶν. Τὸ αντίστοιχον μετὰ χλωρίου όξὺ τοῦ σιδήρου είναι ήδη γνωστόν ³, ένῶ τὸ μαγγάνιον δέν αντίδρα καθ' ὅμοιον τρόπον μετὰ τοῦ ύδροχλωρίου.

I. Περί τοῦ τετραβρωμιομαγγανικοῦ όξέος, $H[MnBr_4]$.

Διά διαλύσεως μικρῶν τεμαχίων καθαροῦ μεταλλικοῦ μαγγανίου έντὸς προσφάτως παρασκευασθέντος διαλύματος ύδροβρωμίου εἰς άπόλυτον αιθέρα παρατηρεΐται έκλυσις ύδρογόνου και άποχωρισμός εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου τῆς αντίδράσεως έλαιώδους συστάσεως ύγροῦ, διαυγοῦς, χρώματος άνοικτοῦ καστανεύθρου. Ἡ έλαιώδης οὐσία παράγεται εἰς ικανοποιητικὴν άπόδοσιν, ή δέ αντίδρασις αὐτῆς είναι ισχυρῶς όξίνη. Εἰς τὸν άέρα άτμίζει ισχυρῶς, διασπάται δέ βραδέως ύπό τῆς ύγρασίας αὐτοῦ.

Πρὸς πιστοποίησιν τῆς ταυτότητος τῆς οὐσίας ταύτης, έξυγισμένη έντὸς φιαλιδίου μετ' έσμυρισμένου πώματος ποσότης αὐτῆς διεσπάσθη έντὸς άπεσταγμένου ὕδατος, τὸ δέ προκῦψαν διάλυμα ὠγκομετρήθη διὰ N/10 διαλύματος καυστικοῦ άλκαλίου και προσδιωρίσθησαν έν αὐτῷ τὸ βρώμιον και τὸ μαγγάνιον ὠγκομετρικῶς. Ὁ άριθμός τῶν συγκρατουμένων μορίων αιθέρος ὑπελογίσθη εκ τῆς διαφορᾶς. Συγκεκριμένως εἰς σειρὰν άναλύσεων προέκυψεν ή ακόλουθος σχέσις μετὰξὺ τῶν αποτελούντων τήν ένωσιν ταύτην στοιχείων :



Ἐκ τῶν άποτελεσμάτων αὐτῶν συνάγεται ὁ έμπειρικός τύπος τῆς ένώσεως ὡς άνταποκρινόμενος εἰς τήν σύνθεσιν : $H[MnBr_4] \cdot 5R_2O$, ένθα $R = C_2H_5 -$.

II. Περί τοῦ τριβρωμιούχου μαγγανίου, $MnBr_3$.

Κατὰ τήν παραμονήν έν τῷ δοχείῳ τῆς αντίδράσεως παρασκευῆς τοῦ τετραβρωμιομαγγανικοῦ όξέος και έφ' ὅσον ή παραχθεΐσα έλαιώδης στιβάς έρχεται εἰς άμεσον έπαφήν μετὰ τοῦ μεταλλικοῦ μαγγανίου παρουσίη τοῦ αιθερικοῦ διαλύματος τοῦ ύδροβρωμίου, παρατηρεΐται βραδεΐα μετατροπή αὐτῆς εἰς βουτυρώδους συστάσεως κατ' άρχάς ὕλην, ήτις ακόλουθως στερεοποιεΐται έξ ὀλοκλήρου. Δι' άπομονώσεως τῆς οὐσίας ταύτης, τῆς ὁποίας τὸ χρῶμα έμφανίζεται άνοικτὸν κιτρινέρουθρον, διαπιστοῦ-

ται ότι αυτή αντιδρά ουδετέρως. Κατά την ξήρανσιν αυτής ἐπὶ πλακιδίου πορώδους πορσελλάνης ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ οὐσία αὕτη ταχέως ἐξαχνούται, ἀποδίδουσα χαρακτηριστικὴν ἰδιάζουσαν ὀσμὴν.

Πρὸς πιστοποίησιν τῆς ταυτότητος τῆς ἐνώσεως ταύτης, ἐζυγισμένη ποσότης αὐτῆς διελύθη ἐντὸς ἀπεσταγμένου ὕδατος, εἰς τὸ προκῦψαν δὲ διάλυμα προσδιωρίσθησαν ὀγκομετρικῶς τὸ βρώμιον καὶ τὸ μαγγάνιον. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ διαλύματος ἦτο ουδετέρα.

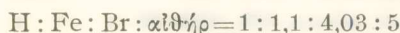
Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων σειρᾶς ἀναλύσεων προέκυψε σχέσις τῶν στοιχείων $Mn : Br = 1 : 3,1$, ἐξ οὗ προκύπτει ὁ ἐμπειρικὸς αὐτῆς τύπος ὡς ἀνταποκρινόμενος εἰς τὴν σύνθεσιν $MnBr_3$.

III. Τετραβρωμοσιδηρικὸν ὄξύ, $H[FeBr_4]$.

Διὰ διαλύσεως καθαροῦ μεταλλικοῦ σιδήρου ἐντὸς προσφάτως παρασκευασθέντος διαλύματος ὕδροβρωμίου εἰς ἀπόλυτον αἰθέρα, παρατηρεῖται ἔκλυσις ὕδρογόνου καὶ παραγωγὴ ἐλαιώδους στιβάδος εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου τῆς ἀντιδράσεως, χρώματος καστανομέλανος. Ἡ ἐλαιώδης αὕτη στιβάς, ἀποχωριζομένη τῇ βοηθείᾳ διαχωριστικῆς χυάνης, ἀτμίζει ἰσχυρῶς εἰς τὸν ἀέρα, ἀποδίδει ὀσμὴν ὕδροβρωμίου, ἀντιδρά ἰσχυρῶς ὀξίνως, καιομένη δὲ καταλείπει ὀξειδία τοῦ σιδήρου.

Πρὸς πιστοποίησιν τῆς ταυτότητος τῆς ἐνώσεως ταύτης, ποσότης ἐξ αὐτῆς ἐζυγίσθη ἐντὸς φιαλίδιου μετ' ἐσμυρισμένου πύματος καὶ διεσπᾶσθη ἐντὸς ἀπεσταγμένου ὕδατος. Εἰς τὸ προκῦψαν διάλυμα προσδιωρίσθησαν τὸ κατιὸν ὕδρογόνον δι' ὀγκομετρήσεως τῇ βοηθείᾳ $N/10$ διαλύματος καυστικοῦ ἀλκαλίου, ὁ δὲ σιδήρος καὶ τὸ βρώμιον ὀγκομετρικῶς κατὰ τὰ γνωστά. Τὰ μόρια τοῦ αἰθέρος ὑπελογίσθησαν ἐκ τῆς διαφορᾶς.

Ἐκ σειρᾶς ἀναλύσεων προέκυψεν ἡ σχέσις μεταξὺ τῶν ἀπαρτιζόντων τὴν ἔνωσιν στοιχείων :



συνεπῶς ὁ ἐμπειρικὸς τύπος τῆς ἐνώσεως ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸν $HFeBr_4 \cdot 5R_2O$, ἔνθα $R = C_2H_5 -$.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Γενικῆς Πειραματικῆς Χημείας τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσόβιου Πολυτεχνείου).

ZUSAMMENFASSUNG

Salze der komplexen Halogensäuren verschiedener Metalle sind seit langem bekannt. Ihre Darstellung ist leicht, einige davon finden sogar Anwendung in der Industrie und in der analytischen Chemie. Die Herstellung dagegen der freien Halogensäuren der Metalle war, trotz vieler Bemühungen, nicht gelungen, obwohl sie als Mittelstufen bei der Durch-

führung vieler Reaktionen angesehen wurden, wie z.B. die Tetrachloraluminiumsäure in den Synthesen nach Friedel-Crafts.

In einer Reihe von Veröffentlichungen hat der Eine von uns eine Herstellungsmethode und die Eigenschaften vieler freien Halogensäuren von Metallen in Form von salzähnlichen Verbindungen mit Diäthyläther angegeben. So wird im allgemeinen, durch Einleiten von trockenem Chlor- bzw. Bromwasserstoff in eine konzentrierte Lösung des entsprechenden Metallhalogenids in wasserefreiem Äther, das Ätherat der komplexen Halogensäure als eine unlösliche ölige Schicht ausgeschieden, die nach Trocknung über Schwefelsäure im Vakuum fast analysenrein vorliegt.

Durch diese einfache Methode wurden die Tetrabrommangansäure, $H[MnBr_4] \cdot 5Et_2O$, und die Tetrabromeisensäure, $H[FeBr_4] \cdot 5Et_2O$, in Form von ihren Ätheraten isoliert. Sie stellen ölige Flüssigkeiten, die erste hell rotbraun, die zweite braunschwarz gefärbt, dar, die an der Luft stark rauchen und durch Wasser schnell hydrolysiert werden. Die so erhaltene Lösung wird zur Analyse für die Ermittlung ihrer chemischen Formel verwendet.

Bei der Herstellung der Tetrabrommangansäure wurde beobachtet, dass, wenn die ölige Schicht in langer Berührung mit dem Überschuss des metallischen Mangans bleibt, diese langsam zu einer festen Verbindung umgewandelt wird. Diese gelbrot gefärbte Verbindung reagiert neutral und sublimiert langsam wenn sie auf der Trockenplatte an der Luft gelassen wird. Durch Analyse identifiziert sich diese Verbindung als das Mangantribromid, $MnBr_3$.

(Chemisches Laboratorium der Nationalen

Technischen Hochschule, Athen).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E. WIBERG, M. SCHMIDT, A. GALINOS, *Ztschr. Angw. Chemie*, **15**, 1954, 443 - 444.
2. ΑΝΔΡ. Γ. ΓΑΛΗΝΟΣ, Περί μεταλλοαλογονοξέων τινῶν. Διατριβή ἐπὶ διδακτορίᾳ. 1955.
3. HUBEN-FISCHER, *J. Prakt. Chemie*, **123**, 1929, 99.