

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ.— Αίθερικά, πυριδινικά και ανιλινικά ένωσησι των άπλών και μικτών συμπλόκων βρώμο- και ιώδο-οξέων του Cd (II), υπό Α. Γ. Γαληνοῦ - Ι. Μ. Τσαγκίρη - Σ. Π. Περλεπέ και Θ. Φ. Ζαφειροπούλου*. Ἀνεκοινώθη ὑπό τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Γ. Τσατσᾶ.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑΙ - ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

An	: ανιλίνη	ν	: δόνησις τάσεως χημικοῦ δεσμοῦ
DFM	: N,N-διμεθύλο-φορμαμί- διον	ν_{as}	: ἀντισυμμετρικὴ δόνησις τάσεως
DMSO	: διμεθυλοσουλφοξείδιον	ν_s	: συμμετρικὴ δόνησις τάσεως
Et ₂ O	: διαιθυλαιθὴρ	$\nu(M-X)_t$: δόνησις τάσεως τοῦ κανονικοῦ δεσμοῦ M-X (terminal)
Py	: πυριδίνη	$\nu(MX)_b$: δόνησις τάσεως τοῦ δεσμοῦ M-X, ὅταν τὸ X εἶναι γεφυρωμένον ὑπὸ τὴν μορφὴν M-X-M (bridging)
X	: ἄλογόνα	UV	: ὑπεριώδης, -ες
θ	: γωνία τῆς ἐξισώσεως Bragg		
IR	: ὑπέρυθρος, -ον		
Λ_M	: γραμμομοριακὴ ἀγωγιμότης		
L	: ἀγωγιμότης διαλύματος		

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ἐάν καὶ ἓνας μεγάλος ἀριθμὸς ἀλάτων τῶν συμπλόκων ἀνιόντων $[CdX_3]^-$ καὶ $[CdX_4]^{2-}$ εἶναι γνωστός, ἐν τούτοις ἡ κατάστασις ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰ ἀντίστοιχα ἐλεύθερα ὀξέα δὲν εἶναι σαφής. Γενικῶς ἡ μελέτη τῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων παρουσιάζει μεγάλον ἐνδιαφέρον, καθ' ὅσον πολλὰ ἐξ αὐτῶν ἐνέχονται εἰς ἀντιδράσεις Friedel - Crafts. Ἐν τούτοις καὶ αἱ ένώσεις τῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων ἔχουν χρησιμοποιοθηῖ ὡς καταλύται [1].

* A. GALINOS - I. TSAGARIS - S. PERLEPES - TH. ZAPHIROPOULOS, **Etherate Pyridine and aniline compounds of simple and mixed complex Bromo-iodo - Acids of Cd (II).**

Αιθερικά και πυριδινικά ένωσησι άπλών και μικτών συμπλόκων άλογο-
ξέων του Cd (II) έχουν παρασκευασθή κατά τὸ παρελθόν [2-4]. Ἐπίσης ἔχουν
παρασκευασθῆ και τὰ σύμπλοκα $H_2CdX_2(SCN)_2 \cdot 3Et_2O$ ($X = Br, I$) [5]. Λίαν
προσφάτως ἐνετοπίσαμεν τὰς συνθήκας παρασκευῆς και ἐμελετήσαμεν τὰς αἰθερι-
κάς, πυριδινικάς και ἀνιλινικάς ἐνώσεις τῶν συμπλόκων ἰωδοξέων $H CdI_3$ και
 H_2CdI_4 [6]. Σύμπλοκα του Cd (II) ἐνέχοντα ἀλογόνα ὡς ὑποκαταστάτας παρου-
σιάζουν τελευταίως μεγάλον ἐνδιαφέρον, διότι δεικνύουν ἐν στερεῶ καταστάσει
μίαν ποικιλίαν ἐντυπωσιακῶν δομῶν [7-12].

Ὡς συνέχεια του ἐνδιαφέροντος του ἐργαστηρίου μας ἐπὶ τῶν συμπλόκων
ἀλογοξέων και τῶν ἐνώσεων αὐτῶν, ἡ παροῦσα ἐργασία περιλαμβάνει τὴν
παρασκευὴν νέων ἐνώσεων τῶν ἀπλών βρωμο- και μικτῶν βρωμοϊωδο-
ξέων του Cd (II). Τὰ παρασκευασθέντα σύμπλοκα ἐμελετήθησαν διὰ ποικίλων φυσι-
κοχημικῶν μεθόδων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἀντιδραστήρια.

Γενικῶς ὑψηλῆς καθαρότητος ἀντιδραστήρια ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὴν
παρασκευὴν τῶν συμπλόκων. Τὰ ἀέρια HBr (>99,8%) και HI (>98,0%) ἐλή-
φθησαν ἀπὸ τὴν Matheson G. P. Ὁ διαιθυλαιθῆρ κατειργάσθη διὰ τὴν ἀπο-
μάκρυνσιν τῆς ὑγρασίας και τῶν ὑπεροξειδίων· αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι πυριδίνη
και ἀνιλίνη και ὑπεβλήθησαν εἰς διπλὴν ἀπόσταξιν ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν.
Διὰ τὴν λήψιν τῶν UV φασμάτων οἱ χρησιμοποιηθέντες διαλύται C_2H_5OH
(Merck), $CH_3CH(OH)CH_3$ (Fluka) και CH_2Cl_2 (Fluka) ἦσαν φασματοσκοπικῆς
ποιότητος. Διὰ τὰς ἀγωγιμομετρικάς μετρήσεις ἐχρησιμοποιήθησαν ὡς διαλύται
ἀπόλυτος C_2H_5OH (Merck, >99,8%, $L = 0,5 \mu S$), CH_3COCH_3 (Carlo Erba,
>99,8%, $L = 0,7 \mu S$) και CH_3NO_2 .

Τὸ τελευταῖον ὑπέστη καθαρισμὸν διὰ ξηράνσεως ὑπεράνω ἀνύδρου $CaSO_4$
και ἐν συνεχείᾳ λήψεως του κλάσματος 101-102°C κατὰ τὴν ἀπόσταξιν
($L = 2,4 \mu S$).

Παρασκευὴ τῶν συμπλόκων.

Ἡ παρασκευὴ τῶν αἰθερικῶν συμπλόκων ἐπετεύχθη διὰ τῆς μεθόδου τῆς
«αἰθεροῦδραλογονώσεως» [3]. Τὰ αἰθερικά διαλύματα HBr και HI παρεσκευά-
σθησαν εἰς θερμοκρασίας $-10^{\circ}C$ (πάγος — NaCl) και $-50^{\circ}C$ (ξηρὸς πάγος
— CH_3COCH_3 ἀντιστοίχως. Τὸ διάλυμα HBr ἦτο ἄχρουν, ἐνῶ του HI κίτρινον.

$\text{HCdBr}_3 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$.

Ἐντὸς κωνικῆς φιάλης μετ' ἔσμυρισμένου πώματος περιεχοῦσης 2,18 g (8,01 mmol) ἀνύδρου CdBr_2 , προσετέθησαν βραδέως καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν 68 ml αἰθερικοῦ διαλύματος HBr 0,7 M (47,6 mmol). Ὅλη ἡ ποσότης τοῦ CdBr_2 διελύθη καὶ ταυτοχρόνως παρατηρήθη ἐμφάνισις βαρείας στοιβάδος ἐλαιώδους ὑφῆς, χρώματος φαιοῦ, εἰς τὸν πυθμένα τῆς φιάλης ἀντιδράσεως. Ἡ μαγνητικὴ ἀνάδευσις διεκόπη 3 min. ἀπὸ τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῶν τελευταίων ὑπολειμμάτων τοῦ στερεοῦ CdBr_2 . Κατόπιν ἡ ἐλαιώδης στοιβάς διεχωρίσθη ἐκ τοῦ ὑπερκειμένου διαλύματος καὶ ὑπέστη πλύσεις δι' αἰθέρος (5 × 5 ml)· ὁ αἰθέρῳ ἀπεμακρύνετο δι' ἀποχύσεως. Τὸ ἔλαιον ἐξηράνθη ἐπὶ 15 min. εἰς 25° C δι' ἀντλήσεως ἐν κενῷ (5 Torr). Τὸ μετὰ τὴν ξήρανσιν ληφθὲν ἐλαιῶδες προῖον Α ἐτοποθετήθη εἰς κωνικὴν φιάλην περιέχουσαν 50 ml αἰθέρος καὶ τὸ ὅλον σύστημα ἐτέθη εἰς μαγνητικὴν ἀνάδευσιν ἐπὶ 3 h (~ 25° C) διὰ τῆς ἀναδεύσεως τὸ Α μετετρέπη εἰς φαιὸν στερεόν, τὸ ὅποιον ληφθὲν δι' ἐν κενῷ διηθήσεως καὶ ἐκπλυνθὲν μὲ μικροὺς ὄγκους αἰθέρος ἀπετέλεσεν καὶ τὸ τελικὸν προῖον.

 $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$

Ἐντὸς κωνικῆς φιάλης περιεχοῦσης 1,86 g (6,83 mmol) ἀνύδρου CdBr_2 προσετέθησαν 30 ml λίαν προσφάτως παρασκευασθέντος αἰθερικοῦ διαλύματος HI 0,3 M (9,0 mmol). Μετὰ ἀνάδευσιν περίπου 10 min. ὅλη ἡ ποσότης τοῦ CdBr_2 ἀνέδρασεν καὶ ἐλήφθη βαρεία ἐλαιώδης στοιβάς, χρώματος φαιοῦ, εἰς τὸν πυθμένα ἀντιδράσεως. Ἡ ἀνάδευσις ἐσυνεχίσθη ἀκόμη 30 min. καὶ ἡ ἐλαιώδης στοιβάς ἀφοῦ διεχωρίσθη καὶ ἐξεπλύθη δι' αἰθέρος (5 × 5 ml), ἐξηράνθη ἐν κενῷ (5 Torr, 25° C, 15 min.) διὰ νὰ ἀποτελέσῃ τὸ τελικὸν προῖον.

Πυριδινικά καὶ ἀνιλινικά σύμπλοκα (γενικὴ πορεία).

Ζυγισθεῖσα ποσότης προσφάτως παρασκευασθείσης αἰθερικῆς ἐνώσεως τοῦ ἀντιστοίχου συμπλόκου ἀλογονοξέος μετεφέρετο ἐντὸς τριβλίου Petri καὶ προσετίθετο στάγδην μικρὰ περίσσεια πυριδίνης ἢ ἀνιλίνης (διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ $\text{H}_2\text{CdBr}_4 \cdot 4\text{Ap}$ ἢ ἀνιλίνης προσετέθη εἰς τὸ προῖον Α). Ἡ ἀντίδρασις ἦτο ἔντονος καὶ ἐξώθερμος. Ἀμέσως μετὰ τὴν προσθήκην τῆς ὀργανικῆς βάσεως ἤρχιζεν στερεοποίησις τοῦ ὅλου συστήματος. Περαιτέρω προσθήκη πυριδίνης ἢ ἀνιλίνης διέλυε πλήρως τὸ σχηματιζόμενον στερεὸν προῖον, λαμβανομένου διαυγοῦς διαλύματος. Τὸ τριβλίον Petri ἐτοποθετεῖτο ἐν συνεχείᾳ ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ

υπεράνω πυκνού H_2SO_4 . Δι' επανειλημμένων άντλήσεων έλαμβάνετο τελικώς κρυσταλλικόν προϊόν. Τò στερεόν προϊόν έξεπλύνετο έν κενῷ έπί ήθμου G_4 δι' αϊθέρος, έξηραίνετο εις 35°C και έξυγίζετο.

Παρασκευή τών άλάτων PyHI , AnHBr και AnHI .

Τά άνωτέρω άλατα παρασκευάσθησαν συμφώνως με μεθόδους τής βιβλιογραφίας [13], προκειμένου να χρησιμοποιηθοῦν δια συγκριτικὰς φασματοσκοπικὰς μελέτας.

*Αναλύσεις.

Δια τήν ποσοτικήν ανάλυσιν τών αϊθερικῶν ένώσεων έπακριβῶς ζυγισθεΐσα ποσότης διεσπάτο δι' H_2O . 'Ο προσδιορισμός τοῦ όξίνου ύδρογόνου έγένετο δια ποτενσιομετρικῆς όγκομετρήσεως με πρότυπον διάλυμα 1,0 N KOH· εις τοὺς ύπολογισμοὺς έλήφθη ύπ' όψιν και ή ύδρόλυσις τοῦ μεταλλοϊόντος. Έχρησιμοποιήθη πεχάμετρον Radiometer Copenhagen NV., τύπου PHM 26 c με ήλεκτροδία ύάλου και κεκορεσμένον καλομέλανος. 'Ο προσδιορισμός τοῦ καδμίου έγένετο όγκομετρικῶς δια προτύπου διαλύματος 0,05 M EDTA παρουσία δείκτου Eriochrome Black T· εις τὰ πρὸς ανάλυσιν διαλύματα ειχον προστεθῆ όλίγα ml ρυθμιστικῶ διαλύματος $\text{pH} = 10$ ($\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$). Τὰ όλικὰ άλογονοιόντα έπροσδιορίσθησαν όγκομετρικῶς δια τής μεθόδου Volhard. Τὰ ίόντα ίωδίου παρουσία τών ίόντων βρωμίου έπροσδιορίσθησαν σταθμικῶς δια τής μεθόδου τοῦ PdCl_2 [14]. 'Ο ύπολογισμός τοῦ αϊθέρος έγένετο εκ τής διαφορᾶς βάρους.

'Ο προσδιορισμός τοῦ όξίνου ύδρογόνου εις τήν πυριδινικήν και τὰς άνιλινικὰς ένώσεις έγένετο δια διαλύσεως αυτών εις DMSO και ποτενσιομετρικῆς όγκομετρήσεως με πρότυπον διάλυμα 0,1 N KOH [15]. 'Η ποσοτική ανάλυσις τοῦ καδμίου έγένετο όπως ακριβῶς και εις τὰς αϊθερικὰς ένώσεις· ώς διαλύτης έχρησιμοποιήθη θερμὸν ύδατικὸν διάλυμα $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 30%. Δια τὸν προσδιορισμὸν τών άλογονοιόντων, ό όποῖος έπραγματοποιήθη όπως ακριβῶς και εις τὰς αϊθερικὰς ένώσεις, τὰ σύμπλοκα διεσπάσθησαν εις 2 N HNO_3 . 'Ο προσδιορισμός τής πυριδίνης και άνιλίνης έγένετο δια διαλύσεως τών ένώσεων εις παγόμορφον CH_3COOH και ποτενσιομετρικῆς όγκομετρήσεως με πρότυπον διάλυμα 0,1 M HClO_4 εις CH_3COOH [16]· εις τὰ πρὸς ανάλυσιν διαλύματα ειχε προστεθῆ μικρὸς όγκος διαλύματος 6% (CH_3COO) $_2\text{Hg}$ εις CH_3COOH [16]. Δια τοὺς ποτενσιομετρικοὺς προσδιορισμοὺς τοῦ όξίνου ύδρογόνου και τών όργανικῶν βάσεων πυριδίνης και άνιλίνης έχρησιμοποιήθη τὸ άνωτέρω αναφερθὲν πεχάμετρον. Εις

τὴν περίπτωσιν ὅμως τῶν προσδιορισμῶν τοῦ ὀξίνου ὕδρογόνου τῆς πυριδινικῆς καὶ τῶν ἀνιλινικῶν ἐνώσεων, τὸ κεκορεσμένον ὕδατικὸν διάλυμα KCl εἰς τὸ ἠλεκτροδίου καλομέλανος εἶχεν ἀντικατασταθῆ ὑπὸ ἐνὸς μεθανολικοῦ τοιοῦτου [15].

Δοκιμὴ σταθερότητος τῆς πυριδινικῆς καὶ τῶν ἀνιλινικῶν ἐνώσεων.

Μικρὰ ποσότης ἐκάστης ἐνώσεως διελύθη εἰς ἀπόλυτον $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Δι' ἐπιδράσεως αἰθανολικοῦ διαλύματος AgClO_4 0,5 %, οὐδεμίαν ἐμφάνισιν ἰζήματος παρατηρήθη. Μετὰ πάροδον ὀλίγων min , εἰς τὸ διάλυμα τοῦ $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{Py}$, ἤρχιζεν ἐμφανιζόμενον ἐλαφρὸν θόλωμα. Ἡ προσθήκη H_2O εἰς ὅλα τὰ διαλύματα, εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἄμεσον κατακρήμνισιν AgI καὶ AgBr .

Φυσικοχημικαὶ μετρήσεις.

Τὰ σημεῖα τήξεως τῶν στερεῶν ἐνώσεων ἐλήφθησαν εἰς συσκευὴν Büchi 510.

Αἱ ἀγωγιμομετρικαὶ μετρήσεις ἐπραγματοποιήθησαν εἰς 25°C εἰς ἀγωγιμομετρικὴν γέφυραν Ehrhardt - Metzger Nachf., τύπου L 21. Ἡ βαθμολόγησις ἐγένετο διὰ προτύπου ὕδατικοῦ διαλύματος KCl καὶ ἡ σταθερὰ τῆς ἀγωγιμομετρικῆς κυψελίδος εὐρέθη ἴση μὲ $1,02 \text{ cm}^{-1}$. Αἱ συγκεντρώσεις τῶν διαλυμάτων ἦσαν τῆς τάξεως τοῦ $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (αἱ ἐνώσεις ὑπετέθησαν μονομερεῖς) καὶ αἱ μετρήσεις ἐπραγματοποιήθησαν περίπου 15 min μετὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διαλυμάτων.

Τὰ UV φάσματα ἐν διαλύματι τῆς πυριδινικῆς καὶ τῶν ἀνιλινικῶν ἐνώσεων ἐλήφθησαν εἰς φασματοφωτόμετρον διπλῆς δέσμης Bausch Lomb-Shimadzu Spectronic 210 UV, μὲ πηγὴν ἀκτινοβολίας λυχνίαν δευτερίου. Μὲ διαλύτην CH_2Cl_2 ἐκαλύφθη ἡ περιοχὴ 400 - 235 nm , ἐνῶ μὲ τὰς ἀλκοόλας ἡ περιοχὴ 400 - 210 nm . Αἱ συγκεντρώσεις τῶν διαλυμάτων ἦσαν 10^{-5} - 10^{-4} M . Συχνὰ ὅμως διὰ τὴν λήψιν καλῶν φασμάτων εἰς τὴν περιοχὴν 400 - 300 nm ἀπητήθησαν πυκνότερα διαλύματα (10^{-4} - 10^{-3} M).

Τὰ IR φάσματα ὅλων τῶν ἐνώσεων (4000 - 250 cm^{-1}) ἐλήφθησαν εἰς φασματοφωτόμετρον διπλῆς δέσμης Perkin - Elmer 577, τὸ ὁποῖον ἐρρυθμίσθη τῇ βοηθείᾳ φιλμ πολυστυρενίου. Τὰ φάσματα τῶν αἰθερικῶν ἐνώσεων ἐλήφθησαν διὰ σχηματισμοῦ λίαν λεπτοῦ στρώματος αὐτῶν μεταξὺ κρυστάλλων ἕξ CsI εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ $\text{HCdBr}_3 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ ἐγένετο μικρὰ ἀραιώσις διὰ Nujol ἢ ἐξαχλωροβουταδιενίου. Τὰ δείγματα τῆς πυριδινικῆς καὶ τῶν ἀνιλινικῶν ἐνώσεων ἦσαν ὑπὸ τὴν μορφήν δισκίων μετὰ φασματοσκοπικοῦ KBr . Ἐπίσης ἐλήφθησαν τὰ φάσματα ὑπὸ τὴν μορφήν ἀλοιφῆς μετὰ Nujol καὶ ἐξαχλωροβουταδιενίου με-

ταξὺ κρυστάλλων ἐξ CsI (διὰ δεδομένην ἔνωσιν τὰ ληφθέντα IR φάσματα δι' ἐνὸς ἐκάστου τῶν τριῶν τρόπων συνέπιπτον ἀπολύτως, πλὴν τῶν περιοχῶν ἀπορροφῆσεως τῶν Niujol καὶ ἐξαχλωροβουταδιενίου).

Διὰ τὰς ἐνώσεις $\text{H}_2\text{CdBr}_4 \cdot 4\text{An}$ καὶ $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{An}$ ἐκαλύφθη καὶ ἡ περιοχὴ $250 - 190 \text{ cm}^{-1}$ εἰς φασματοφωτόμετρον Perkin - Elmer 580· τὰ δείγματα ἦσαν ὑπὸ τὴν μορφὴν ἀλοιφῆς μετὰ Niujol μεταξὺ πλακιδίων ἐκ πολυαιθυλενίου πάχους 3 mm.

Τὰ ἀκτινογραφήματα κόνεως δι' ἀκτίνων X ἐλήφθησαν εἰς περιθλασίμετρον Philips, τὸ ὁποῖον ἐλειτούργησεν εἰς ἰσχὴν 700 W. Ὡς πηγὴ παραγωγῆς πρωτογενοῦς δέσμης ἀκτίνων X ἐχρησιμοποιήθη ἀντικαθόδος Cu ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,5418 \text{ \AA}$). Διὰ τῶν ληφθέντων ἀκτινογραφημάτων ἐκαλύφθη περιοχὴ τῆς γωνίας 2θ ἀπὸ 3° ἕως 60° .

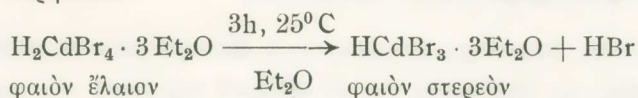
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

Ἡ διαβίβασις τοῦ HI εἰς τὸν αἰθέρα ἐγένετο εἰς λίαν χαμηλὴν θερμοκρασίαν, διότι ἄλλως ὁ αἰθὴρ ὑφίσταται σχάσιν τοῦ δεσμοῦ C-O.

Ἀπέτυχον αἱ προσπάθειαι ἀπ' εὐθείας παρασκευῆς τῆς αἰθερικῆς ἐνώσεως τοῦ HCdBr_3 δι' ἐπιδράσεως.

- α. 10 - 150 % περισεύας HBr ἐν αἰθέρι ἐπὶ CdBr_2 , διότι τὸ ἀλογονίδιον παρέμενεν σχεδὸν ἀδιάλυτον εἰς τὸ σύστημα τῆς ἀντιδράσεως καὶ μετὰ ἀπὸ ἀνάδευσιν 12 h.
- β. 150 - 350 % περισεύας HBr ἐν αἰθέρι ἐπὶ CdBr_2 , διότι ἐλαμβάνετο μίγμα ἀλογονιδίου καὶ φαιοῦ ἐλαίου μὴ ἐξακριβωθείσης συστάσεως.
- γ. 350 - 550 % περισεύας HBr ἐν αἰθέρι ἐπὶ CdBr_2 , διότι ἐλαμβάνετο φαιόν, ἐλαιῶδες, λίαν παχύρρευστον ὑγρὸν· ἡ χημικὴ ἀνάλυσις τῶν προϊόντων τούτων ἐδείκνυεν ὅτι ἦσαν μίγματα ἐνώσεων τῶν τύπων $\text{HCdBr}_3 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ καὶ $\text{H}_2\text{CdBr}_4 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$.

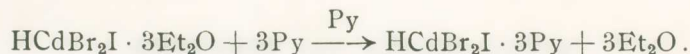
Τελικῶς παρεσκευάσθη ἡ ἔνωσις $\text{H}_2\text{CdBr}_4 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ (προϊὸν Α πειραματικοῦ μέρους) δι' ἐπιδράσεως 47,6 mmol HBr ἐν αἰθέρι ἐπὶ 8,01 mmol CdBr_2 . Ἡ προαναφερθεῖσα ἔνωσις, τῆς ὁποίας ἡ παρασκευὴ ἔχει ἀναφερθῆ παλαιότερον ὑπὸ τοῦ Α. Γαληνοῦ [2], εἶναι ἀσταθὴς καὶ διασπᾶται κατὰ τὴν παραμονὴν της εἰς αἰθερικὸν περιβάλλον :



Ἡ ἔνωσις $\text{HCdBr}_3 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ ἀποτελεῖ τὸ δεύτερον αἰθερικὸν σύμπλοκον ἀλογονοξύ, μετὰ τὸ $\text{HMnBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [17], τὸ ὁποῖον λαμβάνεται εἰς στερεὰν κατάστασιν εἰς θερμοκρασίαν δωματίου. Ἐπὶ τοῦ παρόντος δὲν εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ ἐξηγήσωμεν ἱκανοποιητικῶς τὴν ἀποτυχίαν τῆς ἀπ' εὐθείας παρασκευῆς τῆς αἰθερικῆς ἐνώσεως τοῦ HCdBr_3 · ἡ ἀντίστοιχος ἔνωσις HCdI_3 ἔχει παρασκευασθῆ ἀπ' εὐθείας [6].

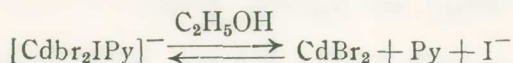
Αἱ αἰθερικοὶ ἐνώσεις ἀτμίζουν εἰς τὸν ἀέρα, εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς μὴ πολικoὺς διαλύτες καὶ διασπῶνται ὑπὸ τοῦ ὕδατος πρὸς ὄξινα διαλύματα.

Ἡ πυριδινικὴ καὶ αἱ ἀνιλινικαὶ ἐνώσεις σχηματίζονται διὰ τῆς πλήρους ἀντικαταστάσεως τῶν μορίων τοῦ διαιθυλαιθέρος εἰς τὰ αἰθερικά σύμπλοκα ἀλογονοξέα ὑπὸ μορίων πυριδίνης ἢ ἀνιλίνης, καθ' ὅσον αὗται εἶναι ἰσχυρότεροι βάσεις κατὰ Lewis τοῦ διαιθυλαιθέρος, π. χ.



Ἡ πυριδινικὴ καὶ αἱ ἀνιλινικαὶ ἐνώσεις εἶναι στερεὰ κρυσταλλικὰ σώματα· ἡ πυριδινικὴ ἔχει ὁμῆν πυριδίνης, ἐνῶ αἱ ἀνιλινικαὶ ἐνώσεις εἶναι ἄομοι. Εἶναι σταθεραὶ εἰς τὴν συνήθη ἐργαστηριακὴν ἀτμόσφαιραν ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα, ἀδιάλυτοι εἰς μὴ πολικoὺς διαλύτες, μετρίως διαλυταὶ εἰς CH_2Cl_2 , H_2O , ἀλκοόλας καὶ εὐχερῶς διαλυταὶ εἰς CH_3COCH_3 , CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, DMF καὶ DMSO· ἐπίσης διασπῶνται ὑπὸ ἀραιῶν διαλυμάτων ἀνοργάνων ὀξέων. Δηλαδή, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν διαλυτότητα, παρουσιάζουν συμπεριφορὰν τυπικῶν ἰοντικῶν ἐνώσεων.

Ἡ δοκιμὴ σταθερότητος ἀποτελεῖ ἰσχυρὰν ἔνδειξιν ὅτι ὅλα τὰ ἀλογόνα εἶναι ἐντεταγμένα εἰς τὸ κεντρικὸν μεταλλοῖόν [4]. Συνεπῶς ἡ πυριδινικὴ καὶ αἱ ἀνιλινικαὶ ἐνώσεις εἶναι σύμπλοκοι καὶ ὄχι διπλᾶ ἄλατα. Τὸ μετὰ πάροδον μικροῦ χρονικοῦ διαστήματος ἐμφανιζόμενον θόλωμα (AgI) εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ πυριδινικοῦ συμπλόκου, ἀποδίδεται εἰς τὴν μικρὰν διάστασιν τοῦ συμπλόκου ἀνιόντος:



Τὰ ἀναλυτικὰ καὶ μερικὰ φυσικοχημικὰ δεδομένα τῶν παρασκευασθέντων συμπλόκων παρατίθενται εἰς τὸν πίνακα 1.

Μελέτη τῶν ἀγωγιμομετρικῶν δεδομένων.

Αἱ τιμαὶ Λ_M διὰ πλήρη διάστασιν 1:1 ἠλεκτρολυτῶν εἰς CH_3NO_2 , εἶναι μεγαλύτεραι ἀπὸ τὰς εὐρεθείσας διὰ τὰ αἰθερικά σύμπλοκα τῆς παρουσίας ἐργα-

Π Ι Ν Α Κ Η 1.

Αναλυτικά δεδομένα (%) α, αποδόσεις, χρώματα, σημεία τήξεως και τιμές γραμμωριακής αγωγιμότητας Λ_M των νέων συμπλόκων του Cd(II).

Σύνπλοκον	H ⁺	Cd	Br	I	B	Από- δοσις β (%)	Χρώμα	Σ. Τ. γ (°C)	Λ _M (S cm ² mol ⁻¹)	
									C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COCH ₃ CH ₃ NO ₂
HcdBr ₃ · 3Et ₂ O	0,16 (0,17)	19,41 (19,53)	40,70 (41,65)		39,73 (38,64)	93	φαιόν		δεν υπάρχουν δεδομένα	41
HcdBr ₂ I · 3Et ₂ O	0,16 (0,16)	17,42 (18,06)	24,99 (25,67)	19,80 (20,39)	37,63 (35,72)	93	φαιόν			49
HcdBr ₂ I · 3Py	0,17 (0,16)	17,93 (17,63)	24,01 (25,07)	20,18 (19,91)	36,71 (37,23)	86	άσθενώς κα- σιανόχρουν	75 δ	37	154
HcdBr ₂ I · 3An	0,15 (0,15)	15,92 (16,54)	22,85 (23,52)	18,76 (18,67)	41,52 (41,12)	89	σταχτόχρουν	81 δ	34	144
HcdBr ₃ · 3An	0,16 (0,16)	17,62 (17,77)	37,22 (37,90)		44,99 (44,17)	93	μπέζ	120 δ	41	139
H ₂ CdBr ₄ · 4An	0,25 (0,25)	13,89 (13,94)	39,37 (39,63)		46,60 (46,19)	73	άνοικτόν μώβ	115	73	145

α Αί θεωρητικά τιμεί εις παρενθέσεις. β Ύπολογισθεΐσαι επί τη βάσει του καθΐμου. γ Μη διωρθωμένα.
B = Et₂O, Py, An. δ = διάσπασις.

σίας [18]. Τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι εἴτε ἡ ἰοντική εὐκινησία των εἶναι μικρὰ εἴτε, ὅτι ἔχει λάβει χώραν μερικὸς σχηματισμὸς ἰοντικῶν ζευγῶν [19].

Ἐκ τῶν ληφθεισῶν τιμῶν Λ_M συμπεραίνεται ὅτι τὰ σύμπλοκα $\text{HCdBr}_3 \cdot 3\text{An}$, $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{Py}$ καὶ $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{An}$ συμπεριφέρονται καὶ εἰς τοὺς τρεῖς χρησιμοποιηθέντας διαλύτας ὡς 1 : 1 ἠλεκτρολύται [18]. Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ ἀγωγιμομετρικὴ συμπεριφορὰ τοῦ $\text{H}_2\text{CdBr}_4 \cdot 4\text{An}$. Εἰς $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ συμπεριφέρεται ὡς 2 : 1 ἠλεκτρολύτης, ἐνῶ εἰς CH_3COCH_3 καὶ CH_3NO_2 ὡς 1 : 1 τοιοῦτος [18]. Ἀνάλογα φαινόμενα ἔχουν παρατηρηθῆ καὶ εἰς ἄλλας περιπτώσεις ἰοντικῶν συμπλόκων [20]. Τὸ φαινόμενον ἀποδίδεται εἰς σύζευξιν τῆς ἐσωτερικῆς σφαίρας ἐντάξεως μετὰ τὴν ἐξωτερικὴν σφαῖραν τῶν συμπλόκων, ἔνεκα σχηματισμοῦ ἰσχυρῶν ἐνδομοριακῶν δεσμῶν ὑδρογόνου.

Μελέτη τῶν UV φασμάτων.

Τὰ φάσματα τοῦ πυριδινικοῦ συμπλόκου καὶ εἰς τοὺς τρεῖς χρησιμοποιηθέντας διαλύτας παρουσιάζονται ὅμοια. Τὰ μέγιστα ἀπορροφήσεως εἰς 233, 239, 245, 251, 256 καὶ 263 nm ὀφείλονται εἰς $\pi \rightarrow \pi^*$ καὶ $n \rightarrow \pi^*$ ἠλεκτρονιακὰς μεταπτώσεις τοῦ πυριδινικοῦ δακτυλίου [21]. Τὸ περὶ τὰ 290 nm μέγιστον ἀπορροφήσεως ἀποδίδεται εἰς τὸ ἐξωτερικῆς - σφαίρας σύμπλοκον (outer-sphere complex) O_2I^- , τὸ ὁποῖον σχηματίζεται εἰς μικρὰς συγκεντρώσεις κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τῶν ἰωδιούχων ἰόντων τῶν προερχομένων ἐκ τῆς διαστάσεως τοῦ συμπλόκου ἀνιόντος καὶ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ὑπάρχοντος διαλελυμένου ἐντὸς τῶν διαλυτῶν [22]. Τὸ προαναφερθὲν μέγιστον, ὀφείλεται εἰς μίαν ἀλληλεπίδρασιν ἐκ μεταφορᾶς φορτίου μεταξὺ τοῦ ὀξυγόνου δρωῶντος ὡς δέκτου ἠλεκτρονίων καὶ τοῦ ἰωδιούχου ἰόντος ὡς δότου ἠλεκτρονίων. Τὸ περὶ τὰ 360 nm μέγιστον, ὀφείλεται εἰς ἴχνη τοῦ ἰόντος I_3^- [22]. Τὰ περὶ τὰ 290 καὶ 360 nm μέγιστα ἐμφανίζονται σαφῶς ἐνισχυμένα, ἐὰν τὰ φάσματα ληφθοῦν ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα μετὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διαλυμάτων. Ἡ ἐμφάνισις τῶν δύο προαναφερθέντων μεγίστων εἰς τὰ φάσματα δηλοῖ τὴν ὑπαρξιν ἐπιδιαλυτωμένων ἰωδιούχων ἰόντων· συνεπῶς εἰς τὴν περιοχὴν τῶν μικρῶν μηκῶν κύματος θὰ ἀνεμένετο ἡ ἐμφάνισις μεγίστου ἀπορροφήσεως, ὀφειλομένου εἰς μετάπτωσιν ἐκ μεταφορᾶς φορτίου μεταξὺ τῶν ἰωδιούχων ἰόντων καὶ τοῦ διαλύτου [23] καὶ ἀπαντωμένου συνήθως (προκειμένου δι' ἀλκοόλας) περὶ τὰ 220 nm. Ἡ μὴ παρατήρησις ἐνὸς τοιοῦτου μεγίστου εἰς τὰ φάσματα πιθανῶς ὀφείλεται εἰς τὴν μετατόπισίν του κάτω τῶν 210 nm ἢ πρὸς τὴν περιοχὴν τῶν μεταπτώσεων τοῦ πυριδινικοῦ δακτυλίου.

Τὰ περὶ τὰ 235 καὶ 284 nm μέγιστα ἀπορροφήσεως τῶν φασμάτων τῶν ἀνιλινικῶν συμπλόκων, ὀφείλονται εἰς ἠλεκτρονιακὰς μεταπτώσεις τῆς ἀνιλίνης, καθ' ὅσον ἐμφανίζονται εἰς τὰ φάσματα τῆς ἐλευθέρου βάσεως, τῶν ὕδραλογονικῶν ἀλάτων αὐτῆς καὶ ἐνώσεων ἐντάξεως τῆς ἀνιλίνης [24]. Εἰς CH_2Cl_2 τὰ δύο μέγιστα εἶναι μετατοπισμένα πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος (bathochromic shift ἢ red-shift). Αἱ ὑπὸ μορφὴν ὤμων ταινίαι περὶ τὰ 260 nm, ὀφείλονται εἰς τὴν παρουσίαν τοῦ ἰόντος AnH^+ ἐν διαλύματι [6].

Μελέτη τῶν IR φασμάτων

Τὰ φάσματα τῶν ἀιθερικῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων εἶναι παρόμοια. Αἱ μόναι ταινίαι, αἱ ὁποῖαι δὲν ἀντιστοιχοῦν εἰς ταινίας τοῦ φάσματος τοῦ διαιθυλαιθέρου [19], εἶναι μία μετρία ἐντάσεως εὐρεῖα ταινία περὶ τὰ 3350 cm^{-1} καὶ δύο ἄλλαι εἰς 2900 καὶ 1095 cm^{-1} . Ἡ περὶ τὰ 3350 cm^{-1} ταινία ὀφείλεται εἰς δόνησιν τάσεως $\nu(\text{O}^+-\text{H})$ καὶ πιθανώτατα δεικνύει ὅτι τὸ ἰὸν Et_2OH^+ ἐνέχεται εἰς γέφυραν ὕδρογόνου [17].

Ἡ παρουσία εἰς τὸ φάσμα τοῦ πυριδινικοῦ συμπλόκου τριῶν ἀσθενῶν ταινιῶν ἀπορροφήσεως εἰς 3215 , 3160 καὶ 3120 cm^{-1} δηλοῖ τὴν ὑπαρξιν PyH^+ ἐνεχομένου εἰς δεσμὸν ὕδρογόνου [25]. Ἡ ἀπουσία μιᾶς ἰσχυρᾶς καὶ εὐρείας ταινίας ὀλίγον κάτω τῶν 3000 cm^{-1} , ἀποκλείει τὴν ὑπαρξιν δεσμοῦ ὕδρογόνου τοῦ τύπου κατιόντος - ἀνιόντος, $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{X}^-$ [25]· τοῦτο φυσικὰ ἀναμένεται, διότι ὅλα τὰ ἀλόγωνα εἶναι ἐντεταγμένα εἰς τὸ κεντρικὸν μεταλλοῖδον καὶ συνεπῶς τὸ φορτίον ἐπὶ τοῦ X εἶναι σχετικῶς μικρὸν καθ' ὅσον τὸ X εἶναι μέρος μόνον ἐνὸς μεγαλύτερου συμπλόκου ἀνιόντος [25]. Τὸ φάσμα ἐπίσης παρουσιάζει ταινίας εἰς 3060 , 2955 , 2915 καὶ 2845 cm^{-1} , αἱ ὁποῖαι ἀποδίδονται εἰς δονήσεις τάσεως C-H, $\nu(\text{C}-\text{H})$. Αἱ ταινίαι εἰς 1630 , 1600 , 1528 , 1480 , 1325 , 1234 , 1190 καὶ 1160 cm^{-1} ὀφείλονται εἰς τρόπους δονήσεως τοῦ PyH^+ [26].

Ἡ παρουσία ταινιῶν εἰς 1573 , 1488 , 1446 , 1220 , 1150 , 1074 , 1042 , 1009 , 732 καὶ 686 cm^{-1} ὀφείλεται εἰς τὴν ἐντεταγμένην πυριδίνην [26]. Αἱ εἰς 604 (μία ἐντὸς - ἐπιπέδου παραμόρφωσις τοῦ δακτυλίου) καὶ 405 (μία ἐκτὸς - ἐπιπέδου παραμόρφωσις τοῦ δακτυλίου) cm^{-1} ταινίαι τοῦ φάσματος τῆς ἐλευθέρου πυριδίνης, ἀπαντῶνται εἰς 623 καὶ 418 cm^{-1} ἀντιστοίχως εἰς τὸ φάσμα τοῦ πυριδινικοῦ συμπλόκου. Ἡ μετατόπισις αὕτη πρὸς ὑψηλοτέρας συχνότητος ἀποδεικνύει τὴν ὑπαρξιν ἐντεταγμένης πυριδίνης [27].

Προσεκτικὴ μελέτη τοῦ φάσματος καθιστᾷ σαφῆ τὴν πλήρη ἀπουσίαν τῶν χαρακτηριστικῶν ταινιῶν τῆς ἐλευθέρου πυριδίνης. Συνεπῶς ἡ περίπτωσις ὑπάρξεως πυριδίνης πλέγματος ἀποκλείεται μετὰ βεβαιότητος [28].

Ταινίαι ὀφειλόμεναι εἰς δονήσεις τάσεως Cd-N, Cd-Br καὶ Cd-I ἀπαντῶνται κάτω τῶν 250 cm^{-1} [8, 10, 27].

Μερικαὶ χαρακτηριστικαὶ καὶ διαγνωστικῆς σημασίας ταινίαι ἀπορροφήσεως τῶν φασμάτων τῶν ἀνιλινικῶν συμπλόκων παρατίθενται εἰς τὸν πίνακα 2.

Αἱ περὶ τὰ 2900 καὶ 2570 cm^{-1} ἰσχυραὶ καὶ εὐρεῖαι ταινίαι εἶναι δηλωτικαὶ τῆς ὑπάρξεως AnH^+ ἐνεχομένου εἰς δεσμὸν ὕδρογόνου [13]. Αἱ πολλαὶ ἀσθενεῖς ταινίαι εἰς τὴν περιοχὴν $2550 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ εἶναι κυρίως ταινίαι συνδυασμοῦ καὶ ὑπέρτονι, μερικαὶ δὲ ἐξ αὐτῶν ὀφείλονται εἰς ἀπορροφήσεις τῆς ὁμάδος $-\text{NH}_3^+$ [13]. Εἰς τὴν περιοχὴν $1620 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ εἶναι δύσκολον νὰ πραγματοποιηθοῦν ἀκριβεῖς καταχωρήσεις, διότι ἐμφανίζονται ταινίαι ὀφειλόμεναι εἰς δονήσεις τάσεως τοῦ βενζολικοῦ δακτυλίου καὶ εἰς δονήσεις κάμψεως τῆς ὁμάδος $-\text{NH}_3^+$ [13]. Εἰς τὴν ὑπόλοιπον περιοχὴν τὰ φάσματα ἀποτελοῦνται κυρίως ἐκ ταινιῶν χαρακτηριστικῶν τοῦ κατιόντος.

Τὸ πλέον ἐντυπωσιακὸν καὶ χρήσιμον διαγνωστικῶς χαρακτηριστικὸν τῶν IR φασμάτων τῶν ἀνιλινικῶν συμπλόκων παρατηρεῖται εἰς τὴν περιοχὴν τῶν $\beta \mu$. Εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην ἐμφανίζονται δύο ἰσχυραὶ, καλῶς διαχωρισμέναι ταινίαι ἀπορροφήσεως. Ἡ μεγαλυτέρας συχνότητος ταινία ἐκάστου φάσματος ἀποδίδεται εἰς τὴν ἀντισυμμετρικὴν δόνησιν τάσεως τῆς $-\text{NH}_2$, ἐνῶ ἡ μικροτέρας συχνότητος τοιαύτη εἰς τὴν συμμετρικὴν δόνησιν τάσεως τῆς $-\text{NH}_2$. Αἱ συχνότητες τῶν προαναφερθεισῶν ταινιῶν (σημαντικῶς χαμηλότεραι τῶν ἀντιστοιχῶν τῆς ἐλευθέρου ἀνιλίνης) ἀποδεικνύουν τὴν ὕπαρξιν ἐντεταγμένης ἀνιλίνης [29]. Εἰς τὴν περιοχὴν $450 - 270 \text{ cm}^{-1}$ ὑπάρχει μόνον μία ἰσχυρὰ ταινία εἰς τὰ φάσματα τῆς ἐλευθέρου ἀνιλίνης (390 cm^{-1}), τῆς AnHBr (385 cm^{-1}), τῆς AnHI (378 cm^{-1}) καὶ τῶν συμπλόκων τῶν μὴ περιεχόντων ἐντεταγμένην ἀνιλίνην [6]. Εἰς τὰ φάσματα τῶν συμπλόκων τῆς παρούσης ἐργασίας ὑπάρχουν δύο ἢ τρεῖς ταινίαι. Αἱ ἐπιπλέον ταινίαι αὗται ἀποδίδονται εἰς τρόπους δονήσεως τῆς ἀνιλίνης, οἱ ὅποιοι ἔχουν μετατοπισθῆ ἢ καταστῆ IR ἐνεργοὶ κατὰ τὴν ἔνταξιν τῆς ἀνιλίνης [29, 30]. Ἐπίσης ἡ μὴ ὕπαρξις ἀνιλίνης πλέγματος εἶναι βεβαία.

Αἱ καταχωρήσεις τοῦ πίνακος 2 διὰ τὰς $\nu(\text{Cd-N})$ ταινίας βασίζονται ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἐρευνητικῆς ἐργασίας τοῦ Goldstein [31] διὰ τὸ σύμπλοκον $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{An}$. Αἱ περὶ τὰ 250 cm^{-1} ἰσχυραὶ ταινίαι τῶν φασμάτων τῶν $\text{H}_2\text{CdBr}_4 \cdot 4\text{An}$ καὶ $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{An}$ δὲν δύνανται νὰ ἀποδοθοῦν εἰς $\nu(\text{Cd-Br})_t$, διότι ἀφ' ἑνὸς μὲν θὰ ἔπρεπε νὰ ὑπάρχουν καὶ εἰς τὰ φάσματα τῶν $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{Py}$ καὶ $\text{HCdBr}_3 \cdot 3\text{An}$, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ συχνότης των εἶναι ἀρκετὰ μεγάλη διὰ τοιοῦτου εἴδους δονήσεις [8, 10, 27, 30].

Π Ι Ν Α Κ 2.

Χαρακτηριστικά και διαγνωστικής σημασίας IR ταινίες (cm^{-1}) των φασμάτων των ανιλινικών συμπλόκων.

Σύμπλοκον	$\nu_{\text{as}}(\text{N} - \text{H})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N} - \text{H})$	Δόνησις AnH^+	Ενεργοποιηθεί- σαι δονήσεις ανιλίνης	$\nu(\text{Cd} - \text{N})$	$\nu(\text{Cd} - \text{X})_{\text{t}}$	Άλλαι ταινίες
$\text{HCdBr}_3 \cdot 3\text{An}$	3308 ι	3245 ι	385 ω	362 ι, 315 μ	< 250	< 250	
$\text{H}_2\text{CdBr}_4 \cdot 4\text{An}^*$	3310 ι	3250 ι	385 ι	364 μ, 315 μ	206 μ	< 190	252 λι
$\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{An}^*$	3300 μ	3235 μ	370 μ	337 α	208 ι	< 190	250 λι

* Υπάρχουν δεδομένα και εις την περιοχήν 250 - 190 cm^{-1} . ι = ισχυρά, μ = μετρία, α = ασθενής, λι = λίαν ισχυρά, ω = ώμος (οί συμβολισμοί χαρακτηρίζουν την ένταση των ταινιών).

Μελέτη τῶν ἀκτινογραφικῶν δεδομένων.

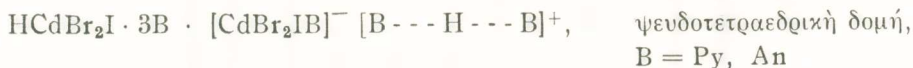
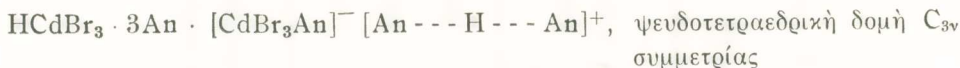
Τὰ ἀκτινογραφήματα κόνεως δι' ἀκτίνων X τῶν $\text{HCdBr}_3 \cdot 3\text{An}$ καὶ $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{An}$ εἶναι διαφορετικά· συνεπῶς τὰ δύο ἀνιλινικά σύμπλοκα δὲν εἶναι ἰσόμορφα. Εἰς ὅλα τὰ ἀκτινογραφήματα τὸ πλῆθος τῶν «ἀνακλάσεων» ὑπαινίσσεται ταπεινὴν συμμετρίαν.

ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αἱ μελετηθεῖσαι ιδιότητες τῶν αἰθερικῶν συμπλόκων δὲν μᾶς ἐπιτρέπουν πρόβλεψιν τῆς διευθετήσεως τῶν ὑποκαταστατῶν πέριξ τοῦ Cd (II) .

Ἡ ἐξακρίβωσις τῆς κρυσταλλικῆς καὶ μοριακῆς δομῶν τῆς πυριδινικῆς καὶ τῶν ἀνιλινικῶν συμπλόκων ἐνώσεως ἀπαιτεῖ, πλήρη κρυσταλλογραφικὴν ἀνάλυσιν δι' ἀκτίνων X· ἀτυχῶς αἱ παρασκευασθεῖσαι ἐνώσεις δὲν δύνανται νὰ ληφθοῦν ὑπὸ μορφήν μονοκρυστάλλου. Ἐπίσης ἡ συμπεληρωμένη 4d στοιβάς τοῦ Cd (II) δὲν ἐπιτρέπει τὴν διάγνωσιν τῆς στερεοχημείας ἐκ τῶν δεδομένων τῶν ὁρατῶν φασμάτων καὶ τῶν μαγνητικῶν μετρήσεων.

Ἐπὶ τῇ βάσει ὅμως ὅλης τῆς ἀνωτέρω γενομένης μελέτης, δυνάμεθα νὰ προτείνωμεν τοὺς κάτωθι δομικοὺς τύπους διὰ τὰ σύμπλοκα ἐν στερεᾷ καταστάσει :



Τὸ σύμβολον (- - -) παριστᾷ δεσμὸν ὑδρογόνου μεταξὺ τοῦ ὀξίνου ὑδρογόνου καὶ τῶν ἀτόμων ἀξώτου δύο μορίων ὀργανικῆς βάσεως εἰς τὴν ἐξωτερικὴν σφαῖραν τῶν συμπλόκων. Ἐχομεν θεμελιώσει τοιαύτης φύσεως δεσμὸν ὑδρογόνου καὶ δι' ἄλλας ἐνώσεις τῶν συμπλόκων ἀλογονοξέων [4, 6, 32, 33]. Διὰ τὰς ἐνώσεις τῶν συμπλόκων τρι-αλογονοξέων τοῦ Cd (II) ἢ μονομερῆς ψευδοτετραεδρική δομὴ εἶναι ἡ πλέον πιθανή, χωρὶς ὅμως νὰ δύνανται νὰ ἀποκλεισθῇ μία πολυμερῆς ὀκταεδρική τοιαύτη. Ἡ τελευταία συνεπάγεται τὴν ἐμφάνισιν $\nu(\text{CdBr})_6$ καὶ $\nu(\text{CdI})_6$ ταινιῶν εἰς τὰ IR καὶ Raman φάσματα περὶ τὰ 150 καὶ 120 cm^{-1} ἀντιστοίχως [10]. Δομικοὺς τύπους ἀναλόγους πρὸς τοὺς προτεινομένους ἀνωτέρω, ἔχομεν θεμελιώσει διὰ συμπλόκους ἐνώσεις τῶν Zn (II) καὶ Hg (II) [6, 32, 33].

Ειδικότερον διὰ τὰ σύμπλοκα $\text{HCdBr}_2\text{I} \cdot 3\text{B}$ πιστεύομεν ὅτι ἀποτελοῦν τὰ πρῶτα διεθνῶς παραδείγματα συμπλόκων τοῦ $\text{Cd}(\text{II})$ εἰς ἓνα ψευδοτετραεδρικὸν CdBr_2IN περιβάλλον.

S U M M A R Y

In the present work, the preparation of six new etherate, pyridine and aniline compounds of simple and mixed complex bromo- and iodoacids of $\text{Cd}(\text{II})$ is reported.

Analytical, conductometric, spectral (infrared and ultraviolet) and data from X-ray powder spectra were used for the characterization of the complexes. Pseudotetrahedral and octahedral structures are proposed for the complexes in the solid state.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Galinos, Bull. Soc. Chim. France, 284 (1962).
2. A. G. Galinos, Angew. Chem. **69**, 507 (1957).
3. ———, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3032 (1960).
4. ———, J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 69 (1961).
5. ———, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1555 (1962).
6. A. G. Galinos - S. P. Perlepes and J. K. Kouinis, Monatsh. Chem. 1979, ἐγένετο ἀποδεκτὴ πρὸς δημοσίευσιν.
7. R. M. Barr and M. Goldstein, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1180 (1974).
8. G. Marcotrigiano, Z. Anorg. Allg. Chem. **417**, 75 (1975).
9. J. G. Contreras and D. G. Tuck, Can. J. Chem. **53**, 3487 (1975).
10. P. L. Goggin - R. J. Goodfellow and K. Kessler, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1914 (1977).
11. M. Goldstein and R. J. Hughes, Inorg. Chim. Acta **37**, 71 (1979).
12. N. A. Bell - T. D. Dee - M. Goldstein and I. W. Nowell, Inorg. Chim. Acta **38**, 191 (1980).
13. B. Chenon and C. Sandorfy, Can. J. Chem. **36**, 1181 (1958).
14. A. I. Vogel, «A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis», 3rd ed. pp. 568, 569, Longmans, London 1961.
15. K. K. Barnes and C. K. Mann, Anal. Chem. **36**, 2502 (1964).
16. J. S. Fritz, «Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents», pp. 122-127 Allyn and Bacon Inc., Boston 1973.

17. J. Kouinis and A. G. Galinos, *Monatsh. Chem.* **108**, 835 (1977).
18. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
19. R. J. H. Clark - B. Crociani and A. Wasserman, *J. Chem. Soc. (A)*, 2458 (1970).
20. A. R. Nicholson and G. J. Sutton, *Aust. J. Chem.* **22**, 1543 (1969).
21. C. N. R. Rao, «Ultra-Violet and Visible Spectroscopy», 2nd ed., pp. 15 - 17, 60, 77 - 79, Butterworths, London 1967.
22. H. Levanon and G. Navon, *J. Phys. Chem.* **73**, 1861 (1969).
23. M. Smith and M. C. R. Symons, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 338 (1958).
24. C. H. Misra - S. S. Parmar and S. N. Shukla, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 147 (1966).
25. R. H. Nuttall - D. W. A. Sharp and T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, 4965 (1960).
26. P. C. H. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 382 (1961).
27. R. J. H. Clark and C. S. Williams, *Inorg. Chem.* **4**, 350 (1965).
28. I. J. McColm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1461 (1970).
29. M. A. J. Jungbauer and C. Curran, *Spectrochim. Acta* **21**, 641 (1965).
30. I. S. Ahuja - D. H. Brown - R. H. Nuttall and D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1105 (1965).
31. M. Goldstein and W. D. Unsworth, *J. Mol. Structure* **14**, 451 (1972).
32. A. G. Galinos and S. P. Perlepes, *Bull. Soc. Chim. France*, 1 - 46 (1979).
33. A. G. Galinos - J. K. Kouinis - P. V. Ioannou - Th. F. Zafirooulos and S. P. Perlepes, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1101 (1979).