

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 23^{ης} ΟΚΤΩΒΡΙΟΥ 1930

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΚΩΣΤΗ ΠΑΛΑΜΑ

ΚΑΤΑΘΕΣΙΣ ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Ὁ Γενικὸς Γραμματεὺς καταθέτει τὰ πρὸς τὴν Ἀκαδημίαν ἀποσταλέντα βιβλία.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΥ

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ.—Σύνθεσις ὁμοπλόκων ἀντιμονιοβρωμιούχων πολυενώσεων*, ὑπὸ κ. *A. X. Βουρνάζου*.

Μοριακαὶ ἐνώσεις τοῦ τριβρωμιούχου ἀντιμονίου μετὰ βρωμιούχων ἀλκαλίων καὶ κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς τὰς τῶν ἄλλων ἀλογονούχων ἐνώσεων αὐτοῦ δὲν κατωρθώθη νὰ παρασκευασθῶσι, πιθανῶς ὡς ἐκ τῆς μεγάλης ὑδρολυτικῆς τάσεως, ἣν τὸ σῶμα τοῦτο παρουσιάζει καὶ οὐτινος ἢ εὐαισθησία, μείζων τῆς τῶν ἄλλων τριδυνάμων ἀλοειδῶν τοῦ ἀντιμονίου καταδεικνύεται ὡσαύτως διὰ τοῦ φαινομένου τῆς ἀμμωνολύσεως, ἣν κατ' ἐξάίρεσιν ὑφίσταται ἡ τριβρωμιούχος αὕτη ἐνωσις.

Ἡθέλησα νὰ ἐρευνήσω ἂν ὑπὸ ἰδίας συνθήκας δὲν θὰ ἦσαν δυνατὰ αἱ τοιαῦται ἐνώσεις καὶ εἰργάσθην συμφώνως πρὸς ἰδίας ἀντιλήψεις περὶ τῶν μοριακῶν συμβολῶν τῶν ὑδρολυτῶν ἐνώσεων, ἐφαρμόζων τὰς ἐμὰς μεθόδους καὶ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν. Ὅτι τὸ ἠλεκτραρνητικὸν ἀντιμόνιον συντίθεται εὐχερῶς μεθ' ἀλογονούχων τῶν ἠλεκτροθετικωτέρων μετάλλων ἀποδεικνύεται διὰ τοῦ μεγάλου ἀριθμοῦ τῶν ἐπιτευχθεισῶν ἐνώσεων κυρίως δὲ τῶν μεταξὺ τῶν ἀλογονούχων ἀλκαλίων καὶ τῶν χλωριούχων καὶ ἰωδούχων τοῦ ἀντιμονίου. Τὸ τριβρωμιούχον ἀντιμόνιον ἐπιφαίνεται συμπεριφερόμενον διαφόρως δὲν προσλαμβάνει ἐν πρώτοις ἔτερα ἄτομα βρωμίου πρὸς σχηματισμὸν πενταβρωμιούχου ἐνώσεως, ἀναλόγως πρὸς τὰ $SbCl_5$, SbI_5 , καὶ SbF_5 ,

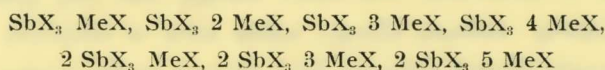
* Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 5 Ἰουνίου.

ή δὲ μείζων τοῦ ἀντιμονίου συγγένεια πρὸς τὸ βρώμιον παρουσιάζεται μόνον εἰς τὰς σπανίας περιπτώσεις τῶν περιπλόκων αὐτοῦ ὀξέων H_2SbBr_6 καὶ $HSbBr_6$, ἐν οἷς φαίνεται ὡς τετραδύναμον καὶ πενταδύναμον καὶ τῶν ὁποίων ἄλλατα δὲν εἶναι γνωστά. Διαλύεται δὲ τὸ $SbBr_3$ καὶ εἰς ἄλλα ἀνόργανα καὶ ὀργανικὰ ὀξέα πρὸς περίπλοκα συστήματα, ἅτινα ὅμως δὲν δύνανται νὰ μονωθῶσι πάντοτε ἐν καθαρῇ καταστάσει. Ἡ δὲ μόνη ὑπὸ τοῦ Atkinson μνημονευομένη περίπτωσηὶς συνδυασμοῦ τοῦ $SbBr_3$ μετὰ χλωριούχου καλίου ἢ καὶ ἄλλων ἰσοδυνάμων χλωριούχων κατὰ τὴν μοριακὴν ἀναλογίαν $SbBr_3 : 3MeCl$ δὲν ἀφορᾷ εἰς ἔνωσιν τοῦ τριβρωμιούχου, ἀλλὰ τοῦ τριχλωριούχου ἀντιμονίου, ὅπερ γεννᾶται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



καὶ ὅπερ ὑπὸ μεγάλης πυκνώσεως σχηματίζει μετὰ τοῦ KBr τὸ μικτὸν περίπλοκον $[SbCl_3Br_3]K_3$. Οὐ μόνον δὲ μετὰ τῶν βρωμιούχων ἀλλὰ καὶ ἰωδούχων καὶ φθοριούχων παρέχει τὸ $SbCl_3$ ἀμέσως παρομοίους μικτοὺς τύπους ἐνώσεων.

Μολονότι ἐκ πρώτης ὕψεως δεῖκνυται οὕτω ὀκνηρὸν τὸ βρωμιούχον ἀντιμόνιον πρὸς κατευθῦς ἐνώσεις, ἀποτελεῖ ἐν τούτοις καταλλήλως χρησιμοποιούμενον σπουδαίαν ἀφετηρίαν πρὸς παραγωγὴν ὁμογενῶν καὶ ἑτερογενῶν πολυενώσεων ἀξιολόγων. Αἱ ἄλλαι τριαλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ ἀντιμονίου σχηματίζουσι μετὰ τῶν ἀλοειδῶν μονοδυνάμων μετάλλων ἐνώσεις ποικίλων τύπων λ. χ. :



περαιτέρω δὲ καὶ ἄλλων πολυμελεστέρων καὶ ἐνίοτε παραταγὴν πλήθους μορίων τῶν συντιθεμένων ἐνώσεων, ἀλλὰ τῶν ὁποίων ἢ ὑπαρξίς παραμένει ἀμφισβητήσιμος. Πολυλῶν δ' ἐκ τούτων ἐρμηνεῖα ἐπὶ τῇ βάσει τῆς θεωρίας τῆς ὁμοταγῆς δὲν εἶναι κατορθωτή.

Τὸ τριβρωμιούχον ἀντιμόνιον, δὲν ἀκολουθεῖ οὐδένα τῶν μέχρι τοῦδε ἐπὶ τῶν ἄλλων τριαλοειδῶν ἐφαρμοσθέντων τρόπων συνθέσεως, ἀλλὰ καὶ δι' εἰδικῆς μεθόδου συντιθέμενον πρὸς μεταλλικὰ ἀλοειδῆ δὲν παρέχει ἐνώσεις κατ' οὐδένα τῶν προμνημονευθέντων τύπων, ἀλλὰ παρατάσσεται καθ' ἑτέρας μοριακᾶς ἀναλογίας ἐμφανίζον οὕτω μίαν νέαν ὁμάδα ἐνώσεων, δυναμένην νὰ ἐπεκταθῇ καὶ ἐπὶ τῶν ἄλλων ἀλογοούχων τοῦ ἀντιμονίου.

Αἱ πρῶται ὁμοειδεῖς μοριακαὶ ἐνώσεις, ἃς ἐζήτησα νὰ παρασκευάσω ὑπῆρξαν φυσικῶς αἱ μετὰ τὸ τριβρωμιούχου ἀντιμονίου καὶ βρωμιούχων ἀλκαλίων. Καὶ ἐντὸς ὅμως τῶν πυκνοτέρων ὑδατικῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων τούτων δὲν διαλύεται τὸ $SbBr_3$, ἀλλ' εἰσαγόμενον ἐν αὐτοῖς ὑδρολύεται πάραυτα, Ἐντὸς δὲ τῆς ἀνύδρου ὀξόνης τὸ μὲν $SbBr_3$ διαλύεται κατὰ πᾶσαν ἀναλογίαν, τὰ δὲ βρωμιούχα ἀλκάλια οὐδό-

λωος, οὔτε δὲ καὶ ἐντὸς τετηκότος τριβρωμιούχου ἀντιμονίου, ὡς διαλυτικοῦ μέσου χρησιμοποιοιμένου, διαλύονται τὰ ἄλατα ταῦτα.

Ἄλλὰ καὶ τὰ ἐξ ἄλλων ὀργανικῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν, ὡς τοῦ θειούχου ἀνθρακός, τετραχλωριούχου ἀνθρακός, βενζολίου ἢ τολουολίου λαμβανόμενα διαλύματα τοῦ SbBr_3 δὲν ἐπιδρῶσι κατ' οὐδένα τρόπον ἐπὶ τῶν βρωμιούχων ἀλκαλίων, ἅτινά εἰσιν ἐπίσης τελείως ἀδιάλυτα ἐν τοῖς ὑγροῖς τούτοις.

Τὰ ὀξονικά διαλύματα τοῦ SbBr_3 προσλαμβάνουσι τὸν ἀντιμόνιον, καὶ δὴ ἀρκετὰ εὐκόλως, τὰς βρωμιούχους ἐνώσεις, ἕως ὠρισμένου τινὸς ὀρίου. Διὰ τῆς ὁδοῦ ταύτης ἢ σύνθεσις περιπλόκων τοῦ τριβρωμιούχου ἀντιμονίου κατέστη δυνατή, ἢ δὲ ἐπιτυχία ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ τρόπου τῆς ἐργασίας καὶ διὰ τὴν καθορίσω τὸν καλλίτερον ἐπειραματίσθην ἤδη ἐπὶ μακρᾶς σειρᾶς παρασκευασμάτων. Ἐκ τῆς ἐρεύνης ταύτης καταδείχθη ὅτι μόνον τὰ ὑπὸ σχετικῶν τινα ἰονισμὸν διαλύματα τοῦ SbBr_3 δύνανται νὰ ἐπιδράσωσι ἐπὶ ἄλλων ὁμοειδῶν ἢ ἀκόμη καὶ ἑτεροειδῶν μορίων, τοιοῦτον δὲ σχετικὸν ἰονισμὸν ἐξασκεῖ ἐνταῦθα μόνη ἢ ὀξόνη.

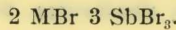
Οἱ ἐπὶ τῆς συνθέσεως ταύτης τελούμενοι πειραματικοὶ χειρισμοὶ ἀπαιτοῦσιν ἰδιαιτέραν προσοχήν, ἐξ ἧς καὶ ἐξαρτᾶται ἡ ἄμεσος ἐπιτυχία καὶ ἡ λήψις σωμάτων καθαρῶν καὶ εὐσταθῶν. Τὰ συμμετέχοντα κατὰ τὰς διαφόρους περιπτώσεις προϊόντα καὶ ἰδιαιτέρως τὰ γενικῶς χρησιμοποιούμενα ὀξόνη καὶ τριβρωμιούχον ἀντιμόνιον πρέπει νὰ λαμβάνονται ἐν καταστάσει ὅσον ἔνεστι καθαρᾶ. Ἐὰν γίνῃ χρήσις τῆς ἐν τῷ ἐμπορίῳ ὀνομαζομένης «καθαρᾶ ὀξόνης», πρέπει αὕτη νὰ ὑποβληθῇ προηγουμένως εἰς συμπληρωματικὴν ἐπιμελῆ καθαρίων, διότι πάντοτε σχεδὸν περιέχει ἐμπυρευματικὰς οὐσίας, αἵτινες μετὰ τῶν ἀλοειδῶν τοῦ ἀντιμονίου σχηματίζουσι σκοτεινόχροα ἐλαιώδη προϊόντα συμπυκνώσεως. Ἡ καθαρωτέρα ὀξόνη (Σημ. βρ. $56^\circ - 56^\circ,4$) λαμβάνεται διὰ διασπάσεως τῆς μετ' ὀξίνου θειώδους νατρίου ἐνώσεως αὐτῆς, ἀλλὰ καὶ τὸ προϊόν τοῦτο πρέπει νὰ ἀφυδρανθῇ προσφάτως. Ἐπὶ τούτῳ δὲ μίγνυται μετ' ἄρτι διαπυρωθείσης καθαρᾶς ποτάσης ἐν ἀναλογίᾳ 2 %, ἀφίεται περιοδικῶς ἀναταρασσομένη ἐπὶ 30 ὥρας καὶ εἶτα ἀποστάζεται. Τὸ προσελθὸν ἀπόσταγμα μίγνυται ἀκολούθως μετὰ 4 % θλασμάτων χλωριούχου ἀσβεστίου, ἀναταράσσεται ἐπὶ ὥραν διὰ τῆς ἀναταρακτικῆς μηχανῆς καὶ ὑποβάλλεται εἰς νέαν ἀπόσταξιν, ἐξ ἧς προκύπτει πλέον ἀγνότατον προϊόν.

Ἡ ὀξόνη ὡς μέσον διαλυτικὸν ἐν τῇ ἀνοργάνῳ συνθέσει παρουσιάζει ἰδιαιτέρα πλεονεκτήματα, ἅτινα ἔχω ἤδη ἀπὸ ἐτῶν καταδείξει. Χωρὶς νὰ ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν εὐαισθητῶν ἐνώσεων δὲν προσβάλλεται ἐπίσης παρὰ τῶν πλείστων ἐξ αὐτῶν. Εἶναι κατὰ πᾶσαν ἀναλογίαν μίξιμος πρὸς τὸ ὕδωρ, εὐεξάτμιστος καὶ ἔχει μεγάλην εὐροίαν (εἶδ. ἰξῶδες εἰς $20^\circ = 0,22$). Κέκτηται ἐπὶ πλέον αἰσθητὴν ἀφεκτικὴν δύναμιν, ἥτις ὡς γνωστὸν βαίνει ἀναλόγως πρὸς τὴν διηλεκτρικὴν σταθερὰν (Thomson). Ἡ σταθερὰ αὕτη

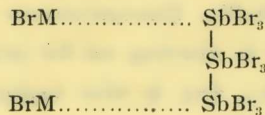
διὰ τὴν ὀξόνην ἰσοῦται πρὸς 21,8 (ὕδατος 81, αἰθυλικοῦ πνεύματος 26, αἰθέρος 4,4, βενζολίου 2,3).

Τὸ ἀφ' ἐτέρου χρησιμεῖον κατὰ τὰς ἀντιδράσεις βρωμιούχον ἀντιμόνιον πρέπει νὰ λαμβάνηται ἐν ἐντελῶς καθαρᾷ καὶ ξηρᾷ καταστάσει. Πρὸς τοῦτο δὲ τὸ ἐξ ἀγνῶν πρώτων ὑλῶν κατὰ τὴν παλαιὰν μέθοδον τοῦ Serullas λαμβανόμενον προϊόν ὑποβάλλεται, παρουσίᾳ κόνεως χημικῶς καθαρῷ ἀντιμόνιου, εἰς ἀπόσταξιν ἐν ρεύματι διοξειδίου ἀνθρακος. Τὸ καθαρὸν $SbBr_3$ βράζει εἰς 275° .

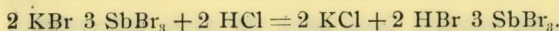
Τοῦ σώματος τούτου λαμβάνομεν πυκνὰ διαλύματα (30 %) ἀπὸ ἀνύδρου ὀξόνης καὶ δὴ ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ. Εἰσάγοντες εἶτα ἐντὸς αὐτῶν βρωμιούχον τι ἄλκαλι καὶ θερμαίνοντες τὸ μίγμα ὑπὸ ἀνίοντα ψυκτῆρα ἕως βρασμοῦ, βλέπομεν αὐτὸ βραδέως ἐξαφανιζόμενον. Ἡ διάλυσις αὕτη φθάνει μέχρι σταθεροῦ τινος σημείου, τοῦ αὐτοῦ δὲ πάντοτε ἐπὶ τῶν αὐτῶν ποσοτήτων τῶν συνδρώντων σωμάτων καὶ οἰαδήποτε καὶ ἂν ᾗ ἡ πυκνότης τοῦ ὀξονικοῦ διαλύματος. Τὸ λαμβανόμενον προϊόν ζωηρῶς κιτρίνου χρώματος εἶναι καὶ τοῦτο ἐξόχως διαλυτὸν ἐν τῇ ὀξόνῃ, ἀφ' ἧς ἄλλως τε ἀποβάλλεται ἐν κρυσταλλικῇ καταστάσει δι' ἠρέμου ἐξατμίσεως. Τόσον ἐκ τῶν ποσοτικῶν ἀναλογιῶν τῶν οὕτως εἰς τὴν ἀντίδρασιν συμμετεχόντων σωμάτων ὅσον καὶ ἐκ τῶν ἀναλύσεων τῶν προκυψασῶν οὐσιῶν διεπιστώθη ὅτι ἄλατα ὡς τὸ KBr , $NaBr$ καὶ $LiBr$ ἀποτελοῦσι μετὰ τοῦ τριβρωμιούχου ἀντιμόνιου ἐνώσεις τοῦ τύπου :



Ἡ δομὴ αὕτη περιπλόκων ἀλάτων τῶν ἀλοειδῶν τοῦ ἀντιμόνιου ἐμφανίζεται νῦν διὰ πρώτην φοράν. Ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι εἰς τὰς ἐνώσεις ταύτας τὸ ἀντιμόνιον παρατάσσεται ὑπὸ τὴν πενταδύναμον αὐτοῦ ἀλκὴν τὰ δὲ μονοδύναμα μέταλλα (M) διὰ προσαλκῆς, δυνάμεθα νὰ ἀποδώσωμεν εἰς τὰς παραγομένας ἐνώσεις τὸν ἀκόλουθον μοριακὸν συνδυασμόν :



Τοιαῦτα ἄλατα ἀναποκρίνονται πρὸς ἓν πολυοξὺ τοῦ τύπου : $H_2Sb_3Br_{11}$, τὸ ὅποιον λαμβάνω διὰ διασπάσεως αὐτῶν, εὑρισκομένων ἐν ὀξονικῷ διαλύματι, ἐπιδράσει ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 23 B^e λ. χ. :



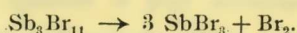
Ἀπὸ τοῦ ἀποβαλλομένου χλωριούχου καλίου, ἀδιαλύτου ἐν τῇ ὀξόνῃ, χωρίζεται εὐκόλως οὕτω τὸ διάλυμα τοῦ ὀξέος. Δύναται ὅμως καὶ ἀπ' εὐθείας νὰ σχηματισθῇ τούτο δι' εἰσαγωγῆς δύο μορίων ὑδροβρωμικοῦ ὀξέος εὑρισκομένου ἐν ὕδατικῷ διαλύματι 20 ^h/_o, ἐντὸς ὀξονικοῦ διαλύματος τριῶν μορίων τριβρωμιούχου ἀντιμόνιου. Τὸ

ἄχρουν διάλυμα τούτου προσλαμβάνει ἕνα τῆ προσθήκη τοῦ HBr ζωηρόν χρῶμα κιτρίνου τοῦ ὡοῦ, ἐξατμιζόμενον δ' ἐν τῷ κενῷ δίδωσιν ἀρχικῶς μὲν κιτρίνας βελόνας, αἵτινες ὅμως ταχέως δι' ἀποσχέσεως τοῦ ὀξέος μεταπίπτουσιν εἰς λευκὰς τὰς τοῦ SbBr_3 . Οὕτω τὸ ἐλεύθερον ὀξὺ δὲν εἶναι εὐσταθὲς ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ, ἐνῶ τὰ ἄλατα αὐτοῦ μακρὰν τῆς ὑγρασίας τηρούμενα ἀποτελοῦσι συστήματα ἱκανῶς σταθερά.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν ἀντιμονιοβρωμιούχων πολυενώσεων εἶναι κατὰ ταῦτα εὐχερῆς καὶ ἐπὶ πολλῶν περιπτώσεων κατορθοῦται καὶ μόνον ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ, ἥτοι κυρίως ἐπὶ βρωμιούχων οὐχὶ τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλίων· τὰ ἀπὸ τοιούτων ἐνώσεων λαμβανόμενα περίπλοκα εἰσὶν ὁπωσδήποτε εὐαίσθητα καὶ ἐνίοτε ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ βρασμοῦ τῆς ὀξόνης ἢ καὶ κατωτέρα ἢ παραμικρὰ ὑγρασία δύναται νὰ προκαλέσῃ τὴν ἀποσύνθεσιν αὐτῶν. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ ἐπίδρασις τοῦ τριβρωμιούχου ἀντιμονίου τελεῖται ἐν ψυχρῷ δι' ἀναταράξεως ἢ ἀπλῶς καὶ μακρὰς ἐπαφῆς καὶ δὴ ἐντὸς καλῶς κλειομένων ὑαλίνων δοχείων.

Τινὲς τῶν ἐνώσεων τούτων κρυσταλλοῦνται μετὰ μορίων ὕδατος καὶ ἐφ' ὅσον εἰσὶ μόνιμοι ἐν ἀνωτέρα τινὶ θερμοκρασίᾳ δύνανται νὰ ληφθῶσι καὶ ἐν ἀνύδρῳ μορφῇ διὰ μακροτέρας θερμάνσεως ἐν 80° . Ὁ σχηματισμὸς τοιούτων ἐνύδρων ἀλάτων ἀπαιτεῖ τότε, ὅπως συντελεσθῇ, τὴν παρουσίαν ὕδατος, ὅπερ εἰσάγεται πάντως κατ' ἐλαχίστην ἀναλογίαν. Εἰς ἑτέρας τινὰς περιστάσεις κυρίως ἑτεροειδῶν περιπλόκων, καθ' ἃς ἡ ὑδρολυτικὴ διάσπασις εἶναι ἀκόμη εὐκολωτέρα, ἐνδείκνυται ἡ παρουσία ὑδροβρωμικοῦ ὀξέος, ὅπερ εἰσάγῃ ὡσάυτως ἐν μικρᾷ ἀναλογίᾳ καὶ μορφῇ ἀραιοῦ πῶς ὑδατικοῦ διαλύματος.

Ὁξονικὰ διαλύματα τῶν ἀντιμονιοβρωμιούχων ἀλκαλίων ὑποβαλλόμενα εἰς ἠλεκτρολύσιν ἐμφαίνουσιν ἀποβολὴν ἐνὸς περιπλόκου ἀνωλύτου μεταπίπτοντος πάραυτα εἰς τὰς εὐσταθεῖς βρωμιοενώσεις τοῦ ἀντιμονίου. Οὕτω διάλυμα 8 % ἀντιμονιοβρωμιούχου καλίου τοῦ τύπου $\text{K}_2\text{Sb}_3\text{Br}_{11}$ ἠλεκτρολυόμενον ἐν κελλίῳ μετὰ πορώδους διαφράγματος μεταξὺ ἠλεκτροδίων ἐκ πλατίνης καὶ διὰ ρεύματος 6,5 ampères δίδωσιν ἐν τῇ ἀνόδῳ τὴν ὁμάδα $\text{Sb}_3\text{Br}_{11}$, ἥτις ἐν τέλει παρέχει διασπομένην τριβρωμιούχον ἀντιμόνιον καὶ ἐλεύθερον βρώμιον:



Ἀναλόγως δὲ σχηματίζονται ἐξ ἑτεροπλόκων ἀνιόντων καὶ μικταὶ ἀλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ ἀντιμονίου πάντοτε ὅμως κατὰ τὸν αὐτὸν μηχανισμόν,

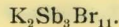
Ἡ ἀνάλυσις τῶν ἀντιμονιοβρωμιούχων ὡς πρὸς τὸ ἀντιμόνιον τελεῖται διὰ διάλυσεως τοῦ σχετικοῦ παρασκευάσματος ἐν πυκνῷ ὑδροχλωρικῷ ὀξεῖ καὶ κατακρημνίσεως τοῦ μετάλλου ἐν θερμῷ ὡς μελανοῦ κρυσταλλικοῦ Sb_2S_3 κατὰ τὴν μέθοδον τῶν Vortmann καὶ Metzel. Τὸ ἀπὸ τοῦ θειοῦχου ἀντιμονίου διήθημα ἢ καὶ μέρος

τούτου χρησιμεύει πρὸς προσδιορισμὸν τῶν κατιόντων ἐν μορφῇ ὕδροχλωρικῶν ἢθειῶν ἀλάτων. Τὸ βρώμιον καὶ λοιπὰ τυχὸν συνυπάρχοντα ἀλόγωνα προσδιορίζονται ὡς ἄλατα ἀργύρου σταθμικῶς ἢ μετρικῶς. Ἐπὶ τούτῳ δὲ τὸ παρασκευάσμα διαλύεται ἐν κεκορεσμένῳ διαλύματι ὀξίνου τρυγικοῦ καλίου θερμαινομένῳ ἐπ' ἀτμολούτρου· ἐὰν ἢ διάλυσις δυσχεραίνεται προστίθενται εἰσέτι κρύσταλλοὶ τινες τοῦ τρυγικοῦ ἄλατος ἕως πλήρους τοῦ μίγματος διαχυείας. Τὸ διάλυμα ἀραιούμενόν πως δι' ὕδατος ὀξυνίζεται δι' ὀλίγου HNO_3 καὶ εἶτα ἀφίεται ἕως ἐντελοῦς ἀποψύξεως.

Εἰς τὸ ψυχρὸν διαχυγὲς ὑγρὸν ἢ καὶ ποσοποιὸν τούτου μέρος προστίθεται διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου ἐν μικρᾷ περισσεῖα πρὸς τελείαν κατακρήμνισιν τοῦ βρωμιούχου ἀργύρου. Τὸ μίγμα ἀναδευόμενον θερμαίνεται εἰσέτι ἐπὶ βραχὺν χρόνον καὶ ἕως ἐντελοῦς ἀθροίσεως τοῦ σχηματισθέντος ὑποστήματος, ὅπερ ἐν τέλει χωρίζεται διὰ διηθήσεως, πλύνεται πρῶτον διὰ θερμοῦ ἐγκόρου διαλύματος ὀξίνου τρυγικοῦ καλίου καὶ εἶτα ψυχροῦ ὕδατος διὰ HNO_3 ὀξυνισθέντος, ξηραίνεται ὡς συνήθως καὶ ζυγίζεται.

Ἐφεξῆς μνημονεύονται καθ' ἕκαστον τὰ μέχρι τοῦδε μελετηθέντα σώματα τῆς σειρᾶς ταύτης.

ANTIMONIOBROMIOYXON KALION



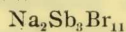
0,476 γρ. λεπτοτάτης ξηρᾶς κόνεως βρωμιούχου καλίου μίγνυται ἐντὸς μικρᾶς σφαιρικῆς φιάλης μετὰ 2,169 γρ. SbBr_3 καὶ 10 κυβ. ἐκ. ὀξόνης. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπ' ἀτμολούτρου, καὶ ὑπὸ ὄρθιον ψυκτῆρα, ἕως πλήρους διαλύσεως τοῦ KBr , ἠθεῖται καὶ φέρεται ἐντὸς κρυσταλλωτῆρος ἐν τῷ ὑπὲρ θεϊκῶν ὀξὺ κενῷ, ἔνθα μετὰ τὴν ἐξάτησιν τῆς ὀξόνης παραμένει ξηραίνόμενον ἕως ἀμεταβλήτου βάρους. Λαμβάνεται οὕτω κίτρινον κρυσταλλικὸν ὑπόλειμμα, ἀποτελούμενον ἐκ πρισιμάτων τοῦ ρομβικοῦ συστήματος. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ παρασκευάσματος ἔδωσε τοὺς ἐξῆς ἀριθμούς:

Διὰ $\text{K}_2\text{Sb}_3\text{Br}_{11}$

Ἐπελογίσθησαν: K 5,91 %. Sb 27,62 %. Br 66,46 %

Εὔρέθησαν : K 5,29. Sb 27,09. Br 66,12.

ANTIMONIOBROMIOYXON NATRION



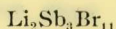
Λαμβάνεται ἐκ 0,4116 γραμμῶν κόνεως ἀνόδρου βρωμιούχου νατρίου ἀπὸ προσφάτου τήγματος τοῦ ἄλατος τούτου προελθούσης, κατὰ δὲ τὰ λοιπὰ ὅπως καὶ ἡ καλιοῦχος ἑνωσις. Κίτρινόχροα πρίσματα ἐν τῷ ἀέρι διαρρέοντα καὶ ἀποσπντιθέμενα ὑπὸ σχηματισμὸν ὀξυβρωμιούχου ἀντιμονίου. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ ξηροῦ παρασκευάσματος πρέπει νὰ τελῆται ὡς οἷον τε ταχέως καὶ μακρὰν τοῦ ὑγροῦ ἀέρος.

Διὰ $\text{Na}_2\text{Sb}_3\text{Br}_{11}$

Ἐπελογίσθησαν: Sb 28,31 %. Br 68,12 %. Na 3,56 %

Εὔρέθησαν : Sb 27,69. Br 68,20. Na 3,14.

ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΟΥΧΟΝ ΛΙΘΙΟΝ



Προσφάτως σκευασθὲν βρωμιούχον λίθιον τηρεῖται ἐν ξηραντήρῳ ὑπὲρθεικῶν ὀξὺ ἕως τῆς στιγμῆς τῆς ἐφαρμογῆς.

0,174 γρ. τούτου εἰσάγονται ἐν 5 κυβ. ἐκ. ὀξόνῃς, ἐν οἷς διαλύονται εὐκόλως· εἰς τὸ διαλυγὲς ὑγρὸν προστίθενται 1,084 γρ. SbBr_3 , ὅπερ διαλύεται ταχέως διὰ ζωηρᾶς ἀναταράξεως ἐν κεκλεισμένῳ φιαλιδίῳ. Τὸ διάλυμα διηθεῖται καὶ ἐξατμίζεται ἐν τῷ κενῷ ὑπὲρθεικῶν ὀξὺ ἐν τῇ συνήθει θερμοκρασίᾳ. Οὕτω λαμβάνονται μακροὶ λευκοὶ καὶ σιλιπναὶ πρισματικαὶ βελόνας διαρρέουσαι εὐκόλως ἐν τῷ ἀέρι. Ἡ ζύγις τοῦ ἀναλυτέου λήμματος τελεῖται ἀπὸ καλῶς πωματιζομένου φιαλιδίου.

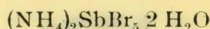
Διὰ $\text{Li}_2\text{Sb}_3\text{Br}_{11}$

Ὑπελογίσθησαν: Sb 29,03 % . Br 69,86 % . Li 1,103 %

Εὐρέθησαν : Sb 28,81. Br 69,05. Li 1,09.

Ἡ ἔνωσις αὕτη παραμένει ἀναλλοίωτος ἕως 100°, ἀλλ' ὑπὲρ τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ἄρχεται βαθμιαίως ἀποσυντιθεμένη.

ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΟΥΧΟΝ ΑΜΜΩΝΙΟΝ



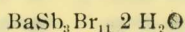
Ἡ ἀμμωνιακὴ ἔνωσις δὲν συντίθεται κατὰ τὸν τύπον τῶν προηγουμένων, ὑπὸ τὰς αὐτὰς δ' ὡς ἄνω πειραματικὰς συνθήκας δὲν λαμβάνεται ἀντίστοιχος μοριακὴ ἔνωσις. Ὁξονικὸν διάλυμα τριῶν μορίων SbBr_3 διαλύει διὰ μόνῃς ἀναταράξεως δύο μόρια NH_4Br , ἀλλ' ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνεται δι' ἐξατίσεως κίτρινον κρυσταλλικὸν μίγμα, ἀλλ' οὐχὶ καὶ καθωρισμένη τις ἔνωσις. Ἐν τῷ μίγματι τούτῳ μέρος μόνον τοῦ SbBr_3 εὑρεθῆται συντεθειμένον, ἐνῶ τὸ περισσότερον παραμένει ἐν ἐλευθέρῳ καταστάσει, τοῦτο δ' ἀντιστοιχεῖ συμφώνως τῇ γενομένη ἐρεύνη πρὸς τὰ $\frac{2}{3}$ τοῦ ὅλου. Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν παρατηρήσεων τούτων διέγνωσα ὅτι πρὸς ἓν μόριον SbBr_3 συντίθενται δύο NH_4Br ἀλλὰ καὶ ταῦτα μόνον ἐπὶ παρουσίᾳ ὕδατος, ἐφ' ᾧ καὶ ἡ παρασκευὴ τοῦ ἀμμωνιακοῦ περιπλόκου ἐπιτελεῖται ὡς ἑξῆς:

0,7836 γραμ. ξηρᾶς κόνεως βρωμιούχου ἀμμωνίου εἰσάγονται ἐντὸς 10 κυβ. ἐκ. ὀξόνῃς καὶ ἀμέσως ἔπειτα 1,446 γραμ. SbBr_3 · τὸ μίγμα ἀναταράσσεται καλῶς, μεθ' ὃ προστίθεται στάγδην ἀπεσταγμένον ὕδωρ. Μεθ' ἐκάστην προσθήκην 3-4 σταγόνων ὕδατος τὸ φιαλίδιον πωματίζεται καὶ ἀναταράσσεται κραταιῶς, ἐπαναλαμβάνεται δ' ἡ αὐτὴ ἐργασία ἕως ἐντελοῦς ἐξαφανίσεως τοῦ NH_4Br . Τὸ προκύψαν διαγγὲς διάλυμα ἠθεῖται καὶ φέρεται ἐν τῷ διὰθεικοῦ ὀξέος ξηραντήρῳ, ἐν ᾧ δι' ἐξατίσεως λαμβάνονται σιλίβοντες κίτρινοι κρύσταλλοι, οἵτινες μικροσκοπικῶς ἐξεταζόμενοι ἐπιφαίνονται ἀποτελούμενοι ἐξ ἐξαγωνικῶν τραπεζῶν καὶ πρισματικῶν. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ προϊόντος παρέσχε διὰ $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:

Ὑπολογισθέντα: Sb 20,52 % . Br 67,33 % . NH_4 6,07 % . H_2O 6,07 %

Εὐρεθέντα : Sb 20,10. Br 66,85. NH_4 5,53. H_2O 6.18.

ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΟΥΧΟΝ ΒΑΡΥΟΝ



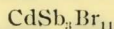
Πρὸς παρασκευὴν τοῦ σώματος τούτου λαμβάνονται 0,222 γραμ. λεπτῆς κόψεως τοῦ μετὰ δύο μορίων ὕδατος κρυσταλλουμένου βρωμιούχου βαρίου, ἅτινα εἰσάγονται ἐντὸς 5 κυβ. ἐκ. ὀξόνης μετὰ 0,723 γραμ. $SbBr_3$. Τὸ μίγμα ἀναταράσσεται ἐν ψυχρῷ μέχρι διαλύσεως τοῦ βαριούχου ἄλατος, ἐν ἀνάγκῃ δὲ προστίθενται πρὸς ἐπιτάχυνσιν τῆς ἀντιδράσεως 1-2 σταγόνες ὕδατος. Τὸ οὕτως προκῦπτον διανγῆς ὑγρὸν διηθεῖται καὶ ἐξατμίζεται ἡρέμα ὑπὸ τὸν ξηραντήρα. Τὸ ξηρὸν προϊὸν ἀποτελεῖται ἐκ λευκῶν κρυσταλλικῶν βελονῶν, αἵτινες ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐπιφαίνονται ὡσπερ ἄχροα διακλαδιζόμενα πλέγματα. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ παρασκευάσματος παρέσχε:

Διὰ $BaSb_3Br_{11} \cdot 2H_2O$

Ὑπολογισθέντα: Sb 25,76 %, Ba 9,68 %, Br 62 %, H_2O 2,54 %

Εὑρεθέντα : Sb 24,08. Ba 9,10. Br 61,4. H_2O 2,72.

ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΟΥΧΟΝ ΚΑΔΜΙΟΝ



Σχηματίζεται δι' ἐπιδράσεως 1,0845 γραμ. $SbBr_3$ ἐπὶ 0,5445 γραμ. κόψεως ξηροῦ βρωμιούχου καδμίου ἐντὸς 10 κυβ. ἐκ. ὀξόνης. Δι' ἰσχυρᾶς ἀναταράξεως τοῦ μίγματος παράγεται ἀρχικῶς λευκὸν θόλωμα τῆς λαμβανομένης ἐνώσεως, ἣτις φαίνεται δυσδιάλυτος ἐν τῇ ἀπολύτως ἀνύδρῳ ὀξόνῃ. Ἀπὸ προχοῖδος ἀφίενται νὰ ἐκρεύσωσι 5-6 σταγόνες ὕδατος ἐντὸς τοῦ μίγματος ὑπὸ σύγχρονον αὐτοῦ ἀνακύκησιν. Τὸ φιαλίδιον πωματίζεται, ἀναταράσσεται ἰσχυρῶς καὶ ἀφίεται ἡρεμον ἐπὶ 20 λεπτά τῆς ὥρας ἢ καὶ περισσότερα· εἴτα ἀναταράσσεται ἐκ νέου καὶ ἐάν τὸ θόλωμα δὲν ἔχει σπουδαίως ἐλαττωθῆ προστίθενται ἐν αὐτῷ ἀκόμη σταγόνες τινὲς ὕδατος καὶ ἐπαναλαμβάνεται ἡ ὡς ἄνω ἐργασία, μεθ' ἣν ἐν τέλει τὸ μὲν $CdBr_2$ ἔχει ὀλοοσχερῶς συντεθῆ τὸ δὲ ὑγρὸν παρίσταται ἐλάχιστα θολερόν. Ἡθεῖται τότε διὰ λεπτοπόρου πτυχωτοῦ ἡθμοῦ καὶ ἐξατμίζεται ἐν τῷ ξηραντήρῳ ὑπὲρ θεϊκὸν ὀξύ. Οὕτως ὑπολείπεται ἀργυροσίτυπνος λευκὴ κρυσταλλικὴ κόνις, ἣτις μικροσκοπικῶς δαίκνυται ἀποτελουμένη ἐκ λεπτῶν ἀχρόων πρισιμάτων.

Διὰ τὸν τύπον $CdSb_3Br_{11}$

Ὑπολογισθέντα: Cd 8,28 %, Sb 26,92 %, Br 64,79 %

Εὑρεθέντα : Cd 7,82. Sb 26,46. Br 64,19.

Οἱ ἐκτεθέντες ὡς ἄνω συνδυασμοί, οὓς ἐξέλεξα μεταξὺ καὶ ἐτέρων εἰσέτι ἐπιτευχθέντων δύνανται νὰ παράσχωσι σαφῆ εἰκόνα τῆς συγκροτήσεως τῶν ὁμοπλόκων ἀντιμονιοβρωμιούχων ἐνώσεων. Ἀλλὰ καὶ περαιτέρω ἐνδιαφέροντά εἰσι τὰ λεηθέντα ἐτερόπλοκα ἄλατα τοῦ τριβρωμιούχου ἀντιμονίου, τὰ ὅποια συντιθέμενα διὰ πρώτην ἤδη φορὰν καταδεικνύουσι τὴν καταφέρειαν, ἣν παρουσιάζει τὸ σῶμα τοῦτο, ὡς ἐπίσης καὶ τὰ ἄλλα ἀλοειδῆ τοῦ ἀντιμονίου, πρὸς τὴν ἑτεροειδῆ ταύτην σύνθεσιν. Αἱ πειραματικαὶ μέθοδοι παραγωγῆς ἑτεροπλόκων δὲν ἀπέχουσι πολὺ τῶν προηγουμένως ἐκτεθεισῶν ἢ δὲ δομῆ καὶ αἰ ἰδιότητες τῶν λαμβανομένων σωμάτων εἰσὶν εἰς πλείστας περιπτώσεις ἀνάλογοι πρὸς τὰς τῶν ὁμοπλόκων.

Διάφοροι μελετηθεῖσαι ἐνώσεις τῆς σειρᾶς ταύτης θέλουσιν ἀποτελέσει τὸ ἀντικείμενον ἰδιαιτέρως προσεχοῦς ἡμῶν ἀνακρινώσεως.