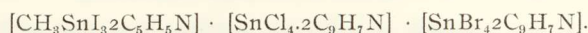


ΧΗΜΕΙΑ.— Παρασκευή τοῦ μεθυλοτρισιωδοκασσιτερικοῦ διπυριδινίου καὶ τῶν τετραχλωριο-καὶ τετραβρωμιοκασσιτερικῶν δικινολινίων\*, ὑπὸ κ. Α. Γ. Δημητρίου. Ἀνεκoinώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ἐν συνεχείᾳ τῶν ἐμῶν ἐρευνῶν ἐπὶ τῶν ἐνώσεων μεταξὺ ἀλογονούχων τοῦ κασσιτερίου καὶ ἀλκυλιοαλογονούχων αὐτοῦ, τοῦ τύπου  $R\text{SnX}_3$ , ἀφ' ἐνὸς καὶ τῆς πυριδίνης ἢ κινολίνης ἀφ' ἐτέρου, ἠδυνήθη ἡ νὰ παρασκευάσω τὰς ἀκολούθους ἐνώσεις:



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ  $\text{CH}_3\text{SnI}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Παρασκευάζω διάλυμα  $\text{CH}_3\text{SnI}_3$  τελείως καθαροῦ καὶ ξηροῦ ἐντὸς 20-25 κ. ἐκ ἀπολύτως ἀνύδρου λιγροίνης (ταπεινοῦ σημείου βρασμοῦ), ἀφ' ἐτέρου δὲ διάλυμα πυριδίνης χημικῶς ἀγνῆς καὶ ὡσαύτως τελείως ἀφυδρανθείσης ἐντὸς 20 κ. ἐκ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος (ἀπολύτως ἀνύδρου καὶ σημείου βρασμοῦ 45°-60°). Ἡ πυριδίνη λαμβάνεται εἰς ἀναλογίαν ἐλάχιστα ἀνωτέραν τῆς ὑπὸ τοῦ τύπου  $\text{CH}_3\text{SnI}_3 \cdot 2\text{Py}$  ἐνδεικνυομένης· οὕτω ἕναντι 2 γραμμῶν  $\text{CH}_3\text{SnI}_3$  λαμβάνω 0,63 γραμ. πυριδίνης ἀντὶ τῆς θεωρητικῶς ἐνδεικνυομένης ποσότητος 0,615 γραμ.

Πρὸς ἀποφυγὴν προσλήψεως ὑγρασίας κατὰ τὴν στάθμισιν δύναται νὰ ληφθῆ ταχύτερον τὸ ἀπαιτούμενον τῆς πυριδίνης ποσὸν μετρικῶς, διὰ σιφωνίου ὑποδιηρημένου εἰς  $\frac{1}{100}$  τοῦ κ. ἐκ. καὶ νὰ προστεθῆ τοῦτο ἀπ' εὐθείας.

Ἐκάστη προστιθεμένη σταγὼν διαλύματος πυριδίνης ἢ καὶ αὐτουσίας τοιαύτης, σχηματίζει μετὰ τοῦ  $\text{CH}_3\text{SnI}_3$  ὑπόστημα, ὃπερ μετὰ προσθήκην τοῦ συνόλου τῆς πυριδίνης ἀθροιζόμενον προσλαμβάνει μόνιμον κιτρίνου ὄχρα χρῶμα.

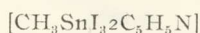
Ἀνακινούντες τὴν δι' ἐσμυρισμένου πώματος φιάλην μετὰ νέαν προσθήκην 100-125 κ. ἐκ. τοῦ ὡς ἄνω χρησιμοποιηθέντος πετρελαϊκοῦ αἰθέρος ἀφίεμεν ἐπὶ τι πρὸς ἀπόθεσιν τοῦ ὑποστήματος. Ἡ ὑπερκειμένη τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ στιβὰς ἐμφανίζεται τότε ἄχρους ὡς ἐκ τῆς δεσμεύσεως τοῦ συνολικοῦ ποσοῦ τοῦ  $\text{CH}_3\text{SnI}_3$ , ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς διπυριδινικῆς ἐνώσεως, ἣτις καὶ καθ' ἑαυτὴν εἶναι σχεδὸν ἀδιάλυτος ἐν τῇ χρησιμοποιηθέντι μίγματι λιγροίνης καὶ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος.

Προδκίνομεν ἀκολούθως εἰς τὴν ταχεῖαν διήθησιν, μακρὰν τῆς ὑγρασίας τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, καὶ ἐκπλύνομεν ἐπανειλημμένως τὸ ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ προῖόν δι' ἀρκετῆς ποσότητος τοῦ ἀνύδρου πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Μετὰ ταῦτα ξηραίνομεν ὡς ἔνεστι ἐπιμελῶς ἐν ρεύματι ξηροῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος λαμβάνοντες τὰς καταλλήλους πρὸς τοῦτο προφυλάξεις. Τὴν τελείαν ξήρανσιν τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας

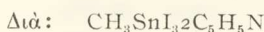
\* A. G. DIMITRIU.—Complexes de l'étain tétravalent et des bases pyridiques.

ἐπετέλεσα ἐν βρέματι ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος κατὰ τὴν διάταξιν Lassar-Cohn, ἐν θερμοκρασίᾳ 30°-33° ἐπὶ 3-4 ὥρας.

Ἡ ἀνάλυσις δύο διαφόρων παρασκευασμάτων τοῦ σώματος διεπίστωσε τὸν τύπον



Παρασκευάσμα	1 <sup>ον</sup>	οὐσία	0.3581	AgI	0.3753
	2 <sup>ον</sup>	»	0.3979	»	0.4158



Ὑπελογίσθη :	Ἰώδιον	56.52%
Εὐρέθη :	»	56.65%
	»	56.48%

Τὸ πρὸς ἀνάλυσιν λαμβανόμενον ποσὸν τῆς οὐσίας διαλύομεν ἐντὸς ὕδατος, προσθήκη δὲ διαλύματος  $\text{AgNO}_3$  καὶ σταγόνων  $\text{HNO}_3$  καταβυθίζομεν τὸ ἰώδιον ἐν μορφῇ  $\text{AgI}$ .

Τὸ μεθυλοτρισιωδοκασσιτερικὸν διπυριδίνιον ἐρευνώμενον ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἐμφανίζεται καθ' ὁμοειδῆ σφαιρικὰ συσσωρεύματα. Ἐν ὀλίγῳ ὕδατι καὶ τοῖς ἀραιοῖς ἀνοργάνοις ὀξέσι διαλύεται διαυγῶς. Ἐκ τοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος ἢ  $\text{NH}_3$  ἢ τὰ μόνιμα ἀλκάλια, οὐχὶ ἐν περισσεῖα, καταβυθίζουσι διὰ διασπάσεως  $\text{CH}_3\text{SnO}(\text{OH})$ . Ἡ διάσπασις αὕτη ἐπιταχύνεται αἰσθητικῶς διὰ τοῦ βρασμοῦ.

Ἐν οἴνοπνεύματι διαλύεται τὸ προϊόν διαυγῶς.

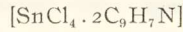
Ἡ ἔνωσις εἶναι ἐπ' ἐλάχιστον μόνον διαλυτὴ εἰς τὰ κάτωθι ἐκ τῶν συνήθων διαλυτικῶν ὑγρῶν (ἀπολύτως ἀνύδρων), ὑφ' ὧν καὶ δὲν διασπᾶται, ἐν τῇ συνήθει τοῦλάχιστον θερμοκρασίᾳ. Βενζόλιον, θειοῦχον ἄνθρακα, τετραχλωριούχον ἄνθρακα, χλωροφόρμιον καὶ αἰθέρα.

Σημεῖον τήξεως δὲν ἐμφανίζει· παρουσιάζει ἄλλως τε σαφῆ διάσπασιν κατὰ τὴν ἐπὶ μακρὸν θέρμανσιν καὶ κάτω ἀκόμη τῶν 100°.

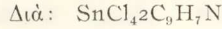
#### ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ $\text{SnCl}_4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$

Ἐντὸς μικρᾶς δι' ἐσμυρισμένου πώματος καλυπτομένης κωνικῆς φιάλης εἰσάγομεν 30-40 κ. ἐκ τοῦ ὡς ἄνω πετρελαϊκοῦ αἰθέρος καὶ ταχέως εἶτα ἀνὰ 2 γραμ. ξηροῦ  $\text{SnCl}_4$  καὶ (διὰ σιφωνίου) κινολίνης ὡσαύτως τελείως ἀφυδρανθείσης. Τὸ θεωρητικῶς ἀπαιτούμενον ποσὸν κινολίνης εἶναι γραμ. 1,981. Διὰ τῆς προσθήκης τῆς βάσεως ταύτης ἐπιτυγχάνεται ὡς καὶ προηγουμένως ὁ σχηματισμὸς τῆς ἐνώσεως ὑπὸ μορφὴν λευκοῦ ὑποστήματος. Πωματίζομεν καλῶς τὴν φιάλην καὶ ἀνακινουῦμεν ταύτην ἰσχυρῶς ἐπὶ τινα χρόνον. Ὡς πρὸς τὰ λοιπὰ συνεχιζομεν τὴν ἐργασίαν ὡς ἄνωτέρω.

Ἡ ἀνάλυσις δύο διαφόρων παρασκευασμάτων τοῦ σώματος διεπίστωσε τὸν τύπον.



Παρασκεύασμα	1 <sup>ον</sup>	οὐσίας	0.5155,	SnO <sub>2</sub>	0.1493,	AgCl	0.5741
	2 <sup>ον</sup>	»	0.4032,	»	0.1163	»	0.4453



Υπελογίσθη:	Κασσίτερος	22.88 <sup>ο</sup> / <sub>ο</sub>	Χλώριον	27.34 <sup>ο</sup> / <sub>ο</sub>
	Εὐρέθην:	»	22.79 <sup>ο</sup> / <sub>ο</sub>	»
		»	22.72 <sup>ο</sup> / <sub>ο</sub>	»
			27.32 <sup>ο</sup> / <sub>ο</sub>	

Τὸ πρὸς ἀνάλυσιν λαμβανόμενον ποσὸν τῆς οὐσίας ἀποσυνθέτομεν ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως διὰ τῆς μεθ' ὕδατος κατεργασίας πρὸς κασσιτερικὸν καὶ ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ δεσμευόμενον ἐν μέρει ὑπὸ τῆς κινολίνης. Ἀκολουθοῦντες τὴν αὐτὴν ὡς καὶ ἐν τῇ προγενεστέρᾳ ἡμῶν ἐργασίᾳ (1) ἀναλυτικὴν μέθοδον προσδιορίζομεν τὸν κασσίτερον ὡς SnO<sub>2</sub> καὶ τὸ χλώριον ὡς AgCl.

Τὸ τετραχλώριοκασσιτερικὸν δικινολίνιον ἐρευνώμενον ὑπὸ τὸ μικροσκοπίον ἐμφανίζεται ἐν μορφῇ δμοειδῶν συσσωρευμάτων χρώματος λευκοῦ ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ τῶν ἀραιῶν ἀλκαλικῶν διαλυμάτων ἀποσυντίθεται κατὰ τὰ ὡς ἄνω ἐκτεθέντα. Ἡ ἔνωσις εἶναι σχεδὸν ἀδιάλυτος εἰς τὰ κάτωθι ἐκ τῶν συνήθων διαλυτικῶν ὑγρῶν (τελείως 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 περιεκτικότητος αὐτοῦ προκαλεῖ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον διάσπασιν τοῦ περιπλόκου ὑπὸ σχηματισμὸν κασσιτερικοῦ ὀξέος.

Ἐντὸς τῶν ἀραιῶν ἢ καὶ πυκνῶν ὑδραλογονικῶν ὀξέων διαλύεται σχετικῶς εὐκόλως, ἀλλὰ κατὰ διάφορον τρόπον ἤτοι ἀναλόγως πρὸς τὸ ὀξὺ τὴν πυκνότητα τούτου καὶ τὴν θερμοκρασίαν.

Διὰ ψύξεως τοῦ διὰ μετρίως πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος λαμβανομένου διαλύματος τοῦ σώματος τούτου ἀποβάλλονται κρύσταλλοι τῆς συστάσεως SnCl<sub>4</sub>·2HCl·C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.

Σημεῖον τήξεως δὲν ἐμφανίζει, διασπᾶται δὲ ὡς καὶ τὸ προηγούμενον κατὰ τὴν ἐπὶ μακρὸν θέρμανσιν αὐτοῦ καὶ κάτω τῶν 100°.

#### ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ SnBr<sub>4</sub>·2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N

Ἀκολουθοῦμεν τὴν αὐτὴν πάντοτε πειραματικὴν ὁδὸν καὶ λαμβάνομεν 2γρ SnBr<sub>4</sub> καὶ κινολίνης 1,2γρ ἀντὶ τοῦ θεωρητικῶς ἀπαιτουμένου ποσοῦ 1,177γρ. Τὸ παραγόμενον σῶμα ἐμφανίζεται ὡς λευκὸν ὑπόστημα προσλαμβάνον κατὰ τὴν ξήρανσιν ἐλαττωῶς κιτρίνην χροιάν.

<sup>1</sup> *Praktica de l'Académie d'Athènes*, 2, σ. 496.

Ἡ ἀνάλυσις δύο διαφόρων παρασκευασμάτων τῆς ἐνώσεως ἄγει πρὸς τὸν τύπον :

[SnBr <sub>4</sub> 2C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N]							
Παρασκεύασμα	1 <sup>ον</sup>	οὐσίας	0.4362,	SnO <sub>2</sub>	0.0936,	AgBr	0.4654
*	2 <sup>ον</sup>	»	0.3925,	»	0.0840,	»	0.4205

Διὰ SnBr<sub>4</sub>2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N

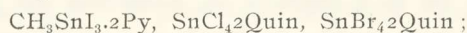
Ὑπελογίσθη :	Κασσίτερος	17.04	Βρώμιον	45.89
	Εὐρέθη :	»	»	45.40
		»	»	45.59

Τὸ τετραβρόμιοκασσιτερικὸν δικινολίνιον εἶναι ἰσοταγὲς ἀλλὰ καὶ τελείως ἀνάλογον πρὸς τὴν ἀνωτέρω περιγραφεῖσαν μεταξὺ SnCl<sub>4</sub> καὶ C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N ἔνωσιν.

Ἡ ἐπιτελεσθεῖσα σχετικὴ ἔρευνα μεταξὺ SnI<sub>4</sub> καὶ CH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> ἀφ' ἐνὸς καὶ κινολίνης ἀφ' ἐτέρου δὲν ἔφερε πρὸς τὸν σχηματισμὸν σωμάτων ἀναλόγων πρὸς τὰ περιγραφέντα.

#### R É S U M É

Continuant mes recherches antérieures j'ai étudié l'action des bases pyridiques sur les halogénures simples et alcylés d'étain tétravalent. J'ai préparé ainsi les complexes :



Nombre de coordination; 6

Je prépare une solution de CH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> dans la ligroïne anhydre (à P. Éb. bas) et une autre solution de pyridine, en quantité bimoléculaire, dans l'Éther de pétrole anhydre (P. Éb. 45°-60°) et qui est ajoutée à la première par petites portions. Formation d'un précipité jaune d'ocre, qui est lavé à l'éther de pétrole puis séché dans un courant d'air sec et finalement pendant 3-4 h. à 30°-33° au moyen de la disposition Lassar-Cohn.

L'analyse vérifie la formule CH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub>2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N

Sous le microscope grains sphériques en amas. Le produit est soluble dans un peu d'eau, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O et les hydracides dilués, et peu soluble dans les dissolvants organiques. Les composés SnCl<sub>4</sub>2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N et SnBr<sub>4</sub>2C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N s'obtiennent de la même manière, les corps réagissants se trouvant en solution dans l'éther de pétrole anhydre. Le premier est une poudre amorphe blanche, l'autre une poudre jaunâtre. Tous les deux sont insolubles dans les dissolvants organiques et décomposables par l'eau et les alcalis. Par contre, ils se dissolvent dans les hydracides et donnent les quinolinium-sels cryst: SnCl<sub>4</sub>2HClC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N et SnBr<sub>4</sub>2HBrC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N. Les SnI<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> ne donnent pas avec C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N de produits analogues au nombre de coord. 6.

Les composés de Sn divalent avec les mêmes bases sont actuellement en étude.