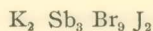


διόλου δὲν ἀπαντῶμεν ἐδῶ, πᾶς δὲ ὁ τόπος παρὰ τὴν βορείαν τοῦ Ἀγριελίμι ὑπώρειαν κατωτέρω τοῦ Βρανᾶ ἀπεδείχθη ἀνέκαθεν γέμων λειψάνων ἀποκλειστικῶς ἐπιτυμβίων στηλῶν καθ' ἅπασαν τὴν ἔκτασιν, εἰς ἣν διαρκῶς σκορπίζονται τὸν χειμῶνα τὰ ἐκ τοῦ χειμάρρου τοῦ Βρανᾶ καταρρέοντα ὕδατα. Διὰ τοῦτο δὲ ἤδη, πλὴν διὰ τοὺς ἄλλους ὑπ' ἐμοῦ μνημονευομένους ἐν τῇ ὡς ἄνω περι τῆς Τετραπόλεως μελέτη μου λόγους, ποτὲ δὲν ἔπρεπε νὰ ζητηθῇ ἐνταῦθα οὐδεμία ἐκ τῶν τῆς Τετραπόλεως πόλεις. Μόνον παρὰ τὸ κράσπεδον τοῦ ὄρους ἐνταῦθα, ὅπου π. χ. νῦν τὸ ἐκκλησιδίων Ἅγιος Δημήτριος, ἠδύνατο νὰ ὑπάρξουν ἀρχαῖά τινα κτίσματα καὶ ὑπάρχουν πραγματικῶς σήμερον λείψανά τινα αὐτῶν. Ἐν τινι θέσει ἐνταῦθα, καταλλήλῳ, διὰ τὴν πρὸς τὸν Σωρὸν σχέσιν ὡς ἐνδεικτικῶς τοῦ σπουδαιοτάτου σημείου τῆς μάχης, καὶ πρὸς τὴν τοποθέτησιν τοῦ Ἀθηναϊκοῦ στρατοπέδου, πρέπει ἐξάπαντος νὰ ἔκειτο καὶ τὸ Ἡράκλειον τὸ ἐν Μαραθῶνι τοῦ Ἡροδότου.

**ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ. — Αἱ ἑτερόπλοκοι ἀντιμονιοβρωμιούχοι ἐνώσεις,**  
 ὑπὸ **A. X. Βουρνάζου.**

Ὡς ἐν προγενεστέρα ἡμῶν ἐργασίᾳ ἐξετέθη<sup>1</sup> τὰ ἀλογονοῦχα τοῦ ἀντιμονίου εἰσὶν ὑπὸ ὠρισμένας τινὰς συνθήκας εὐεπίφορα πρὸς σχηματισμὸν ἑτεροειδῶν περιπλόκων. Ἐν ἀλληλουχίᾳ πρὸς τὰς ἐρευνηθείσας ἤδη περιπτώσεις ὁμοειδοῦς πλοκῆς τοῦ τριβρωμιούχου ἀντιμονίου ἐμελετήθησαν διάφοροι ἑτερόπλοκοι ἐνώσεις τοῦ σώματος τούτου. Αἱ τοιαῦται ἐνώσεις καταγόνται, καὶ ἐν τῇ παρουσίᾳ περιστάσει, ἐξ ἀντιστοιχῶν περιπλόκων ὀξέων, τινὰ τῶν ὁποίων προερχόμενα ἐκ κρυσταλλικῶν ἀνοργάνων ἢ ὀργανικῶν ὀξέων ἐλήφθησαν ἐν τελείῳ καθαρῇ καταστάσει καὶ ἀποτελοῦσι λίαν ἐνδιαφέροντας τύπους ἀποδεικνύοντας τὴν ἀλήθειαν τῶν διατυπωθεισῶν ὑποθέσεων ἐπὶ τῆς δομῆς τῶν ἀντιμονιοβρωμιούχων. Τὰ τῶν ὀξέων τούτων θὰ ἐρευνηθῶσιν εἰς ἴδιον ἄρθρον, ἐνῷ ἐφεξῆς περιγράφονται διάφορά τινα μέλη ἐκ τῶν ἑτεροπλόκων τοῦ τριβρωμιούχου ἀντιμονίου.

**ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΟΥΧΟΝ ΚΑΛΙΟΝ**



Τὸ ἅλας τοῦτο παρασκευάζεται ἐκ 0,332 γρ. λεπτῆς κόνεως ἰωδούχου καλίου καὶ 1,084 γρ.  $SbBr_3$ , ἅτινα εἰσάγονται ἐν σφαιρικῇ φιάλῃ μετὰ 5 κυβ. ἐκ. ὀξόνης. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ὑπὸ κάθετον ψυκτῆρα ἕως πλήρους διαλύσεως τοῦ KJ. Τὸ παραχθέν διαγῆς κίτρινον διάλυμα διηθεῖται καὶ ἐξατμίζεται ἡρέμα ὡς συνήθως, ὁπότε ἀποτίθενται κίτρινοι κρύσταλλοι, οἵτινες μικροσκοπικῶς φαίνονται ἀποτελούμενοι ἐκ πρισμάτων τοῦ ἑξαγωνικοῦ συστήματος.

<sup>1</sup> Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 5, 1930, σ. 324.

Τὸ φίλυδρον σῶμα ἐκτιθέμενον ἐν τῷ ἀέρι διαρρέει καὶ ἀποσυντίθεται ἕως  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Ἡ ἀνά-  
λυσις παρέσχε :

Διὰ  $\text{K}_2 \text{Sb}_3 \text{Br}_9 \text{J}_2$

Ὑπολογισθέντα :  $\text{Sb}$  25,78%.  $\text{K}$  5,52%.  $\text{Br}$  50,77%.  $\text{J}$  17,92%.

Εὐρεθέντα :  $\text{Sb}$  25,05.  $\text{K}$  4,88.  $\text{Br}$  50,16.  $\text{J}$  17,01.

#### ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΩΔΟΥΧΟΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ

$\text{Hg Sb}_8 \text{Br}_{18} \text{J}_2$

Ὡς πρὸς τὰς μοριακὰς ἀναλογίας ὁ ἰωδοῦχος ὑδράργυρος δὲν ἐνοῦται μετὰ τοῦ τριβρω-  
μούχου ἀντιμονίου ὅπως αἱ ἄλλαι δυαδικαὶ ἐνώσεις διδυνάμων μετάλλων, ἀλλ' ἀπαιτεῖ ἕξ  
μόρια  $\text{SbBr}_3$  πρὸς σχηματισμὸν καθωρισμένης ἐνώσεως. Ἐκ καθαρῶς δὲ καὶ τελείως ἀνύδρου  
ὀξόνης δύνανται μὲν νὰ ληφθῇ ἡ ἐνωσις αὕτη, ἀλλὰ διασπᾶται πάραυτα ἐν οὐδετέρῳ διαλύ-  
ματι, μόνον δὲ παρουσίᾳ ὑδροβρωμίου δύναται νὰ παραμείνῃ ἀναλλοίωτος ἐν ὀξονικῷ διαλύ-  
ματι. Δι' ἑξαμίσεως δὲ τούτου ἐν τῷ κενῷ παραμένει κρυσταλλικὴ μᾶζα ὀξίνη, ἀπὸ τῆς ὁποίας  
εἶναι δυσχερὲς ἡ διὰ θερμάνσεως ἀποδιώξις τοῦ ὀξέος, διότι ἡ παραχθεῖσα ἐνωσις ἀρίπταται  
ἤδη ἀπὸ τῶν  $50^\circ$ .

Πρὸς λήψιν τῆς ἐνώσεως ταύτης ἐν ἀρκούντως καθαρῇ μορφῇ ἐπιτελῶ τὴν ἀντίδρασιν  
ἐντὸς ἀγνοῦ καὶ ἀνύδρου βενζολίου, ἐν ᾧ εἰσάγονται 0,454 γρ. ἰωδοῦχου ὑδραργύρου καὶ  
2,169 γρ. τριβρωμούχου ἀντιμονίου. Τὸ μίγμα βράζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ὑπὸ κάθετον  
ψυκτῆρα ἕως ἐντελοῦς διαλύσεως τοῦ  $\text{HgJ}_2$ , τὸ δὲ ἄχρουν διάλυμα διηθεῖται καὶ κατατίθεται  
ἐντὸς ξηραντήρος προσφάτως διὰ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  φορτισθέντος. Μετὰ 48 ὥρας ἔχουσιν ἤδη ἀποβληθῆ  
ἄχροοι κρύσταλλοι, ἀπὸ τῶν ὁποίων χωρίζεται δι' ἀποχύσεως ἡ τυχὸν ὑπάρχουσα εἰσέτι περισ-  
σεῖα βενζολίου, τὸ δὲ κρυσταλλικὸν ὑπόλειμμα ἐπαναφέρεται ἐν τῷ ξηραντήρῳ, ἐν ᾧ παραμένει  
ἕως πλήρους ξηράσεως.

Καθαρώτατον δὲ προϊὸν λαμβάνεται δι' ἀναδιαλύσεως τοῦ κρυσταλλικοῦ τούτου ὑπολείμ-  
ματος ἐντὸς βενζολίου (Σημ. βρασμοῦ  $80,4$ ) διηθήσεως καὶ βραδείας ἐν τῷ ξηραντήρῳ ἀνακρυ-  
σταλλώσεως. Λαμβάνονται οὕτω ἄχροοι μονοκλινεῖς πυραμίδες, αἵτινες ἀποσυντίθενται δι' ὕδα-  
τος ἐν ψυχρῷ καὶ διὰ πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  μόνον κατόπιν θερμάνσεως, δι' ἧς ἀποβάλλεται ἐρυσθρὸς  
 $\text{HgJ}_2$ . Ἡ ἀνάλυσις τοῦ προϊόντος παρέσχε τοὺς ἑξῆς ἀριθμούς :

Διὰ  $\text{Hg Sb}_8 \text{Br}_{18} \text{J}_2$

Ὑπολογισθέντα :  $\text{Sb}$  27,84%.  $\text{Hg}$  7,64%.  $\text{Br}+\text{J}$  64,5 %

Εὐρεθέντα :  $\text{Sb}$  27,11%.  $\text{Hg}$  7,17%.  $\text{Br}+\text{J}$  64,61%

#### ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΟΦΘΟΡΙΟΥΧΟΝ ΚΑΛΙΟΝ

$\text{K}_2 \text{Sb}_3 \text{Br}_9 \text{F}_2$

Λεπτὴ κόνις προταξέντος φθοριούχου καλίου φυλάσσεται ἐν τῷ ξηραντήρῳ, ἕξ αὐτῆς δὲ  
εἰσάγεται μικρὸν τι λῆμμα ἐντὸς ἀνύδρου ὀξόνης καὶ εὐθὺς εἶτα ἡ ἀντιστοιχοῦσα ποσότης τοῦ  
 $\text{SbBr}_3$ . Ἡ ἀναλογία εἶναι 0,1162 γραμ.  $\text{KF}$  ἔναντι 1,0845 γρ.  $\text{SbBr}_3$ . Καὶ διὰ τῆς ἐν θερμῷ  
κατεργασίας τοῦ μίγματος τὸ φθοριούχον ἄλας δὲν συντίθεται πρὸς τὸ  $\text{SbBr}_3$ , πειρῶμαι ὅθεν  
ὡς ἑξῆς : Ἐντὸς τοῦ σκευασθέντος ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω ἀναλογίας ὀξονικοῦ μίγματος προστίθενται  
περὶ τὰς 10 σταγόνες ἀραιοῦ ὑδροβρωμικοῦ ὀξέος (15%), δι' οὗ σχηματίζεται τὸ κίτρινον

πολυξὴν  $H_2 Sb_3 Br_{11}$ , καὶ τὸ οὕτω προκύψαν μίγμα βράζεται ὑπὸ ὄρθιον ψυκτῆρα ἕως ἐντελοῦς διαλύσεως τοῦ KF, ὅπερ ἐκτοπίζειν τὸ  $HBr_3$  καταλαμβάνει τὴν θέσιν αὐτοῦ ἐν τῷ μορίῳ. Τὸ διάλυμα διηθεῖται καὶ κατατίθεται ἐν τῷ ξηραντῆρι ὑπὸ κενὸν 11 χιλιοστῶν ἕως ἐντελοῦς ἐξατμίσεως τῆς ὀξόνης. Προέρχεται οὕτω κιτρινόχρους κρυσταλλικὴ μάζα, ἣτις φέρεται ἐν ἀτμοκλιβάνῳ, ἐν ᾧ θερμαίνεται ἐπὶ 3-4 ὥρας εἰς  $75^\circ$  ὑπὸ ἡπίαν κυκλοφορίαν ἀέρος ἐν πάσῃ δὲ περιπτώσει μέχρι ἐντελοῦς διώξεως τῶν ὀξίνων τοῦ  $HBr$  ἀτμῶν. Λαμβάνονται οὕτω μεταξόστιλπνοι κίτρινοι κρύσταλλοι, οἵτινες μικροσκοπικῶς ἐπιφαινόνται ὡς λεπταὶ βελόνοι συντεταγμένα κατὰ σταχυομόρφους δέσμας.

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ παρασκευάσματος δίδωσι :

Διὰ  $K_2 Sb_3 Br_9 F_2$

Ὑπολογισθέντα : Sb 30,42% · K 6,51% · Br 51,9% · F 3,16%

Εὐρεθέντα : Sb 29,72. K 6,21. Br 50,50. F 2,88.

#### ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΟΧΛΩΡΙΟΥΧΟΝ ΣΤΡΟΝΤΙΟΝ

$Sr Sb_3 Br_9 Cl_2 \cdot 6 H_2O$

Αἱ χλωριούχοι ἐνώσεις τῶν ἀλκαλιαιωδῶν μετάλλων αἱ καὶ μετὰ πλειόνον μορίων ὕδατος κρυσταλλοῦμεναι συντίθενται ὡσαύτως μετὰ τοῦ  $SbBr_3$  πρὸς περίπλοκα ὑδροάλατα. Μνημονεύομεν ἐπὶ παραδείγματος τῆς σχετικῆς ἐνώσεως τοῦ στροντίου. 0,3555 γρ.  $SrCl_2 \cdot 6 H_2O$  εἰσάγονται ἐντὸς 10 κυβ. ἐκ. ὀξόνης, ἐν ἣ προστίθενται 1,446 γρ.  $SbBr_3$ . Τὸ ἐν ᾧ τὸ μίγμα φιαλίδιον πωμαζόμενον ἀναταράσσεται ἕως διαλύσεως τοῦ χλωριούχου στροντίου, τὸ δὲ προκύπτον ἄχρουν διάλυμα διηθούμενον φέρεται ἐν τῷ ξηραντῆρι καὶ ἀφίεται πρὸς ἤρεμον ἐξάτμισιν. Λαμβάνονται οὕτω ἄχρσοι κρυσταλλικαὶ βελόλαι ἐπιφαινόμεναι μικροσκοπικῶς κατὰ δέσμας, ἐν δὲ τῷ ἀέρι ἐξαίρετως ὑγροσκοπικαί. Ἐκ τῆς ἀναλύσεως προήλθον τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα.

Διὰ  $Sr Sb_3 Br_9 Cl_2 \cdot 6 H_2O$

Ὑπολογισθέντα : Sb 27,03% · Sr 6,48% · Br 53,23% · Cl 5,24%

$H_2O$  7,99%.

Εὐρεθέντα : Sb 26,70. Sr 6,12. Br 52,78. Cl 4,93

$H_2O$  8,11.

#### ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΒΡΩΜΙΟΡΩΘΑΝΙΚΟΝ ΚΑΛΙΟΝ

$K_2 Sb_3 Br_9 (SCN)_2$

Ἡ ἐπίδρασις τῶν διαλυτῶν θειοκυανιούχων ἀλάτων ἐπὶ τῶν ἀλοειδῶν τοῦ ἀντιμονίου φέρει πρὸς ὑδρολυτικὴν ἀντίδρασιν, καθ' ἣν ἀποβάλλεται ἐν τέλει τὸ λευκὸν τριοξειδίου τοῦ ἀντιμονίου. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ θειοκυανιούχου ἀντιμονίου ἀποβαίνει ὡς ἐκ τούτου ἀδύνατος· ἀλλ' ὑπὸ τὰς καθορισθείσας μοριακὰς σχέσεις καὶ πειραματικὰς συνθήκας δύναται τὰ θειοκυανιοῦχα ἀλάλια νὰ ἐνωθῶσι κατὰ παραταγὴν πρὸς τὸ βρωμιούχον ἀντιμόνιον καὶ νὰ ἀποτελέσωσι περιέργως συστήματα ἀπολύτως εὐσταθῆ. Τῆς κατηγορίας τῶν ἐνώσεων τούτων δίδω ὡς παράδειγμα τὸ μετὰ θειοκυανιούχου καλίου περίπλοκον. 0,1943 γρ. ἐντελῶς ξηροῦ θειοκυανιούχου καλίου εἰσάγονται ἐντὸς διαλύματος 1,0845 γρ.  $SbBr_3$  ἐν 10 κυβ. ἐκ. ὀξόνης καὶ τὸ μίγμα ἀναταράσσεται ἐν ψυχρῷ, ὅποτε τὸ  $KSCN$  ταχέως ἐξαφανίζεται. Τὸ προκύψαν κιτρινό-

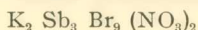
χρουν διάλυμα ήρεμα εξατμιζόμενον ἐν τῷ κενῷ καταλείπει ζωηρῶς κίτρινον κρυσταλλικὸν ὑπόλειμμα, ὅπερ ἀποτελεῖται ἐκ λεπτῶν βελονῶν συντεταγμένων κατὰ φωλεώδη ἀθροίσματα. Ἡ ἐλαχίστη ὕγρασία προκαλεῖ τὴν ὑδρολυτικὴν διάσπασιν τοῦ προϊόντος.

Ἡ ἀνάλυσις δίδωσι διὰ  $K_2 Sb_3 Br_9 (SCN)_2$

Ὑπολογισθέντα : Sb 28,56%. K 6,11%. Br 56,24%. SCN 9,08%

Εὐρεθέντα : Sb 27,96. K 5,66. Br 56,01. SCN 8,42.

#### ANTIMONIOBROMIONITRIKON KALION



Σύνθεσις ἀντιμονιούχων μετὰ νιτρικῶν ἐνώσεων κατορθοῦται νῦν διὰ πρώτην φοράν, καθόσον ὡς εἶναι γνωστὸν τὸ νιτρικὸν ὀξὺ καὶ τὰ ἄλατα τούτου ἐπιδρωσιν ὀξειδωτικῶς ἐπὶ πάντων τῶν ἄλοειδῶν τοῦ ἀντιμονίου. Τὰ νιτρικὰ ἄλατα ἐν γένει εἰσὶν ἀδιάλυτα ἐν τῇ ἀνύδρῳ ὀξόνῃ, ἀλλὰ παρουσία  $SbBr_3$  ἄρχονται ἀντιδρῶντα ἀπὸ τῆς συνήθους θερμοκρασίας καὶ διὰ περισσεΐας τούτου παρέχουσι διαυγὲς διάλυμα τοῦ παραγομένου περιπλόκου. Αἱ ἐν διαλύσει ἐνώσεις αὐταὶ εἰσι λίαν εὐπαθεῖς καὶ ἐὰν τὸ ὀξονικὸν διάλυμα θερμοανθῆ ἔστω καὶ ἡπίως, ἐπέρχεται πάραυτα ἀποσύνθεσις ὑπὸ σχηματισμὸν τοῦ λευκοῦ τριοξειδίου τοῦ ἀντιμονίου καὶ ἔκλυσιν νιτρωδῶν ἀτμῶν. Τὰ ἐν στερεῇ καταστάσει ἄλατα τούναντίον εἰσὶν ἱκανῶς εὐσταθῆ καὶ εἰς ἀνωτέραν πως θερμοκρασίαν.

\*Ανυδρα ἢ καὶ μετὰ μοριακοῦ ὕδατος κρυσταλλούμενα νιτρικὰ ἄλατα δύνανται οὕτω νὰ ἐνωθῶσι πρὸς τὸ  $SbBr_3$ . Περιγράφεται ἐνταῦθα ὡς τυπικὴ ἢ μετὰ νιτρικοῦ καλίου σχετικὴ ἔνωσις.

Ἐν μικρῇ ὑαλίνῃ σφαιρικῇ φιάλῃ εἰσάγονται 0,2022 γραμ. λειοτριβοῦς ξηρᾶς κόνεως  $KNO_3$  καὶ 10 κυβ. ἐκ. ὀξόνης, εἶτα δ' ἀμέσως 1,0845 γραμ.  $SbBr_3$ , ὅπερ διαλύεται δι' ἀναταράξεως. Τὸ μίγμα προσμίγνυται μετὰ 15 περίπου σταγόνων διαλύματος  $HBr$  15% καὶ θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου ὑπὸ κάθετον ψυκτῆρα, ἕως οὔ τὸ νιτρικὸν κάλιον διαλυθῆ ἐντελῶς. Ἐν ἀνάγκῃ προστίθενται εἰσέτι 2-3 σταγόνες τοῦ ἀραιοῦ ὀξέος. Τὸ προκύψαν κίτρινον διάλυμα διηθεῖται καὶ ἐξατμίζεται ἐν ξηραντῆρι ἐν ᾧ δι' ἠλεκτρικῆς ἀντλίας καθίσταται κενὸν ἕως 10 χιλιοστῶν, ὑφ' ὃ καὶ παραμένει μέχρι τελείας ξηράνσεως. Τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα φέρεται ἀκολούθως ἐν ἀτμοκλιβάνῳ ἔνθα ὑπὸ ἥρεμον ρεῦμα ξηροῦ ἀέρος καὶ θερμοκρασίαν 75" παραμένει ἕως ἐντελοῦς ἐξαφανίσεως ὀξίνων ἀτμῶν.

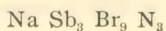
Τὸ οὕτω λαμβανόμενον προῖον ἀποτελεῖται ἐκ στιλπνῶν κίτρινων κρυστάλλων, οἵτινες ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον φαίνονται ὡς ἀθροίσματα ἐξαγωνικῶν πρισματίων. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ προϊόντος τελεῖται ὡς καὶ ἐπὶ τῶν προηγουμένων περιπτώσεων, τὸ δὲ νιτρικὸν ὀξὺ προσδιορίζεται ἀναγόμενον πρὸς ἀμμωνίαν διὰ τοῦ κράματος Devarda κατὰ τὸν συνήθη τρόπον.

Διὰ  $K_2 Sb_3 Br_9 (NO_3)_2$

Ὑπολογισθέντα : Sb 28,38%. Br 55,89%.  $NO_3$  9,63%

Εὐρεθέντα : Sb 27,77. Br 55,11.  $NO_3$  8,82.

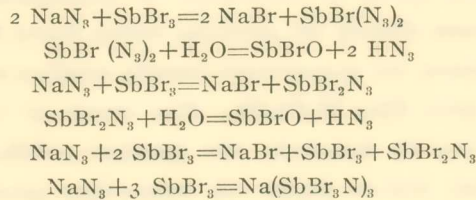
#### ANTIMONIOBROMIAZOTOYXON NATRION



Ἡ οὕτως ἀποδεικνυομένη μεγάλη ἐνωτικὴ τάσις τοῦ τριβρωμιούχου ἀντιμονίου ἐκτείνεται καὶ μέχρι τῶν ἀλάτων τοῦ ὑδραζωτικοῦ ὀξέος, μεθ' ὧν σχηματίζει ἐνώσεις διαφόρου μὲν μοριακῆς δομῆς ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἄλατα τῶν ἄλλων μονοβασικῶν ὀξέων, ἀλλ' ἐν αἷς διαφαίνεται πάντοτε ἡ προέλευσις ἀπὸ περιπλόκου τινός ὀξέος τοῦ  $\text{SbBr}_3$ .

Ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ ἐτέρων ἐρευνῶν μου ἐπὶ τῶν μικτῶν μεταλλαζιδῶν<sup>1</sup> εἶχον τότε δοκιμάσει καὶ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀλοειδῶν τοῦ ἀντιμονίου ἐπὶ ἀλκαλιαζιδῶν. Ὑπὸ τὰς γενικὰς συνθήκας, αἵτινες διεῖπον τὰ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἐνώσεων ἐκείνων, εἶχον ἐρευνήσει καὶ τὴν ἐπίδρασιν ἐνὸς μορίου ἀλογονούχου ἀντιμονίου ἐπὶ ἐνός, δύο καὶ τριῶν μορίων ὑδραζωτικοῦ νατρίου. Αἱ ἀντιδράσεις ἐγένοντο διὰ διαλυμάτων τῶν ἐν λόγῳ σωμάτων ἐντὸς ἀνύδρου μεθυλικοῦ πνεύματος, ἠγαγον ὅμως πάντοτε εἰς ὑδρολυτικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ ἀλογονούχου ἀντιμονίου<sup>2</sup>.

Τὰ ὑδραζωτικὰ ἄλατα τοῦ νατρίου καὶ καλίου εἰσὶν ἐντελῶς ἀδιάλυτα ἐν τῇ ἀνύδρῳ ὀξόνῃ, ἀλλ' ἐπὶ παρουσίᾳ  $\text{SbBr}_3$  ἀντιδρῶσι καὶ δὴ ἐπὶ μὲν μικρᾶς τούτου ἀναλογίας, ἀποσυνθετικῶς, ἐπὶ δὲ περισσείας τούτου παρέχοντα διαλύματα διαυγῆ καθωρισμένων ἐνώσεων. Αἱ ἀντιδράσεις ἐπιτελοῦνται μοριακῶς ὡς ἐξῆς:



Ἐκ τῆς ποσοτικῆς ταύτης ἐρεύνης καὶ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς συμπεριφορᾶς τοῦ παραγομένου διαυγοῦς ὀξονικοῦ διαλύματος ἐδείχθη ὅτι πρὸς σχηματισμὸν τοιοῦτου περιπλόκου πρέπει νὰ συνέλθωσι τρία μόρια βρωμιούχου ἀντιμονίου μεθ' ἐνός μόνου νατριαζίδης, ἐπὶ τούτῳ δὲ πειρώμεθα ὡς ἀκολούθως:

3,2536 γρ.  $\text{SbBr}_3$  διαλύονται ἐν ψυχρῷ ἐντὸς 20 κυβ. ἐκ. ὀξόνης καὶ εἰς τὸ διαυγὲς διάλυμα εἰσάγονται 0,195 γρ. ἐκ μεθυλικοῦ πνεύματος ἀνακρυσταλλωθέντος ξηροῦ ὑδραζωτικοῦ νατρίου. Τὸ μίγμα ἀναταράσσεται καλῶς, ἐν ᾗ δὲ περιπτώσει ἐμφανίζεται ἀραιὸν τι θόλωμα, προστίθενται σταγόνες τινὲς ὕδατος καὶ ἡ ἐν ψυχρῷ ἀνατάραξις ἐπαναλαμβάνεται ἕως τελείας τοῦ ὑγροῦ διαυγείας. Ἡ ἐξάτμισις τελεῖται ἐν τῷ ξηραντήρῳ ὑπὸ μύζησιν ὡς συνήθως, ὡς ὑπόλειμμα δὲ ταύτης λαμβάνεται λευκὴ καὶ στίλβουσα κρυσταλλικὴ κόνις, ἣτις ἐρευνωμένη μικροσκοπικῶς ὑπὸ μεγέθυνσιν 320 δεῖκνυται ἀποτελουμένη ἐξ ἀχρῶν τελείως ὁμοειδῶν σφαιρίων. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ παρασκευάσματος παρέσχε:

<sup>1</sup> A. C. VOURNAZOS, Die Azidomischsalze. *Zeits. anorg. u. allgem. Chemie*, **164**, σ. 263.

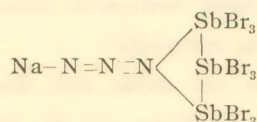
<sup>2</sup> Ibidem, S. 264.

Διὰ  $\text{Na Sb}_3 \text{ Br}_9 \text{ N}_3$

Υπολογισθέντα : Na 2%. Sb 31,77%. Br 62,56%. N 3,65%

Εύρεθέντα : » Sb 31,03. Br 62,11. N 2,92 (κατὰ  
Kjeldahl)

Ἡ εἰς τὸ ὄξεικόν διάλυμα ἑνὸς μορίου τοῦ ἄλατος τούτου εἰσαγωγή ἑνὸς ἀκόμῃ μορίου  $\text{NaN}_3$  ἐπιφέρει πάραυτα τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ περιπλόκου κατὰ τὸν τρόπον τῆς τρίτης τῶν ὡς ἄνω ἀντιδράσεων. Ὁ δεσμὸς τοῦ  $\text{Na}-\text{N}=\text{N}-\text{N}$  πρὸς τὸ  $\text{SbBr}_3$  καταδείκνυται οὕτω γινόμενος διὰ τοῦ δεξιοῦ τριδυνάμου ἀζώτου, ὕπερ ζεύγνυται τότε ὡς πενταδύναμον κατὰ τὴν ἐξῆς διάταξιν :



Ἐκ τῶν παρατεθέντων τούτων παραδειγμάτων δύναται νὰ διακρίνη τις τὴν ἀξιόλογον συνθετικὴν δρᾶσιν, ἣν παρουσιάζει τὸ τριβρωμιούχον ἀντιμόνιον καὶ ἐνδεχομένως καὶ τὰ λοιπὰ ἄλοειδῆ τοῦ μετάλλου τούτου ἔναντι διαφόρων ἀνοργάνων ἐνώσεων. Ἡ δὲ περίπτωσις τοῦ σχηματισμοῦ τοσοῦτω ποικίλων συνδυασμῶν καταγομένων ἀπὸ μόνου τοῦ κιτρίνου ὄξεος  $\text{H}_2\text{Sb}_3\text{Br}_{11}$  εἶναι σπανία ἐν τῇ χημείᾳ τῶν μοριακῶν ἐνώσεων. Γενικεύοντες τὴν ἐφαρμογὴν τῶν ἡμετέρων μεθόδων καὶ ἐπὶ ἐτέρων ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ἀλάτων βαρέων καὶ σπανιωτέρων μετάλλων διὰ συνεχιζομένης ἐρεύνης, ἐπιδιώκομεν νὰ καταδείξωμεν τὰς ἐξαιρετικὰς ιδιότητας, τὰς ὁποίας κέκτηται τὸ τριδύναμον ἀντιμόνιον ἐν σχέσει πρὸς τὴν μοριακὴν πλοκὴν καὶ διὰ τῆς σπουδῆς τῶν ὁποίων δυνάμεθα νὰ ἀχθῶμεν ἴσως εἰς ἀνάλογα συμπεράσματα καὶ ἐπὶ διαφόρων ἄλλων μεταλλικῶν ἐνώσεων. Συγκριτικαί τινες δοκιμαὶ ἐπὶ ἐνώσεων στοιχείων τῆς πέμπτης ὁμάδος, τὰς ὁποίας παρεμπιπτόντως κατὰ τὴν πορείαν τῶν ὡς ἄνω ἐρευνῶν ἠναγκάσθημεν νὰ ἐπιτελέσωμεν, δὲν ἐξέκλιναν τῶν ἡμετέρων προβλέψεων. Οὕτω δὲ ἀντίστοιχοι ἐνώσεις τοῦ ἀρσενικοῦ καὶ βισμούθιου δείκνυνται, ὑπὸ ὠρισμένης τινας συνθήκας, ἱκαναὶ νὰ ἀκολουθήσωσιν ἀναλόγους ἀντιδράσεις καὶ τὰ ἄλοειδῆ τοῦ τριδυνάμου ἀρσενικοῦ δὲν φαίνονται ὡς πρὸς τὴν μοριακὴν σύνθεσιν τόσῳ δύστροπα, ὅσῳ μέχρι τοῦδε ἐπιστεύθη.