

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΧΗΜΕΙΑ.** — Περί τῆς ἐπιδράσεως τοῦ χλωριούχου ἀργιλλίου ἐπὶ τῶν μονοσθενῶν πνευμάτων τῆς ἀλοιφατικῆς σειρᾶς, ὑπὸ **Στ. Κ. Μπέτση**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν χλωριούχου ἀργιλλίου ἐπὶ τῶν μονοσθενῶν πνευμάτων τῆς ἀλοιφατικῆς σειρᾶς παράγονται ἐνώσεις διὰ προσθήκης, ἐξ ὧν διὰ θερμάνσεως προκύπτουσι προϊόντα μερικῆς ἀντικαταστάσεως τοῦ χλωρίου τοῦ χλωριούχου ἀργιλλίου ὑπὸ ἀκυλοξυλίου.

Ἐκ τῶν προϊόντων τούτων παρεσκευάσθησάν τινα μετὰ τοῦ μεθυλικοῦ, αἰθυλικοῦ καὶ ἰσοβουτυλικοῦ πνεύματος ὑπὸ τῶν Perrier καὶ Pouget (Bl. [3], 25, 551, 1901).

Ἐν τῇ παρουσίᾳ μελέτη περιγράφομεν τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐρευνῶν ἡμῶν ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ χλωριούχου ἀργιλλίου ἐπὶ τῶν ὡς ἄνω τριῶν πνευμάτων καὶ ἐπὶ τοῦ καν. προπυλικοῦ καὶ ἰσοαμυλικοῦ (Σ. Ζ. 130° - 132°) πνεύματος, ἃ δὲν εἶχον εἰσέτι μελετηθῆ σχετικῶς.

**Ι. Προϊόντα διὰ προσθήκης**

1

α)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ 

Ποσότης χλωριούχου ἀργιλλίου προστίθεται ὀλίγον κατ' ὀλίγον ἐν μεθυλικῷ πνεύματι ἐν περισσειᾷ λαμβανομένῳ καὶ ψυχομένῳ ἐξωτερικῶς διὰ μίγματος πάγου καὶ μαγειρικοῦ ἄλατος.

Οἱ καταπίπτοντες λευκοὶ κρύσταλλοι συλλέγονται, πλύνονται διὰ τετραχλωριούχου ἀνθρακος καὶ ξηραίνονται διὰ πίεσεως μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου.

Ἀνάλυσις οὐσίας: γρμ. 0,1548 : Al γρμ. 0,013545 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  γρμ. 0,0256)

» » 0,1588 : Cl » 0,05145 (14,51 κ. ἑ. K/10  $\text{AgNO}_3$ )

διὰ τὸν τύπον  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$  ὑπολογισθὲν 8,28% 32,36%

εὔρεθὲν 8,75% 32,39%

Μικροσκοπικῶς ἡ ἔνωσις ἐμφανίζεται ὑπὸ μορφὴν διαφανῶν πρισματικῶν βελονῶν.

β)  $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ 

Ποσότης μεταλλικοῦ ἀργιλλίου διαλύεται ὑπὸ ψύξιν ἐν μεθυλοπνευματικῷ διαλύματι ὕδροχλωρίου· μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἀργιλλίου τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως διηθεῖται καὶ ἀφίεται πρὸς κρυστάλλωσιν ὑπὸ κώδωνα ἐπὶ παρουσίᾳ χλωριούχου ἀσβεστίου.

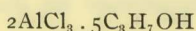
Οἱ ἀποβαλλόμενοι κρύσταλλοι πλύνονται δι' ὀλίγου ψυχροῦ μεθυλικοῦ πνεύματος καὶ ξηραίνονται διὰ πίεσεως μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου.

Ἀνάλυσις οὐσίας: γρμ. 0,2124: Al γρμ. 0,02307 ( $Al_2O_3$  γρμ. 0,0436)  
 » » 0,2118: Cl » 0,08545 (24,10 κ. έ. K/10  $AgNO_3$ )

διὰ τὸν τύπον  $AlCl_3 \cdot 4C_3H_7OH$  ὑπολογισθὲν 10,31% 40,68%  
 εὐρεθὲν 10,86% 40,43%

Μικροσκοπικῶς παρουσιάζεται ὑπὸ μορφὴν διαφανῶν ἑξαγωνικῶν φυλλιδίων.

2



Εἰς προπυλικὸν πνεῦμα, ἐν περισσεΐᾳ λαμβανόμενον, προστίθεται ὀλίγον κατ' ὀλίγον χλωριούχον ἀργίλλιον, ἐπιταχυνόμενης τῆς διαλύσεως τούτου διὰ θερμάνσεως τοῦ πνεύματος ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν, ἐν ἀτμολούτρῳ μέχρι 50°.

Διακόπτομεν τὴν προσθήκην τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, εὐθὺς ὡς τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως καταστῆ πυκνόρρευστον, ἀποχύνομεν ἐν κρυσταλλωτηρίῳ καὶ ἀφίεμεν πρὸς κρυστάλλωσιν ὑπὸ κώδωνα ἐπὶ παρουσίᾳ χλωριούχου ἀσβεστίου.

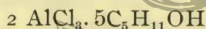
Τοὺς λαμβανόμενους κρυστάλλους πλύνομεν διὰ τετραχλωριούχου ἄνθρακος καὶ ξηραίνομεν πιέζοντες μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου.

Ἀνάλυσις οὐσίας: γρμ. 0,2052: Al γρμ. 0,02 ( $Al_2O_3$  γρμ. 0,0378)  
 » » 0,0860: Cl » 0,03254 (9,18 κ. έ. K/10  $AgNO_3$ )

διὰ τὸν τύπον  $2AlCl_3 \cdot 5C_3H_7OH$  ὑπολογισθὲν 9,51% 37,52%  
 εὐρεθὲν 9,74% 37,84%

Κρύσταλλοι βελονοειδεῖς διαλυτοὶ ἐν ὕδατι.

3



Εἰς ἰσοαμυλικὸν πνεῦμα, ἐν περισσεΐᾳ λαμβανόμενον, προστίθεται ὀλίγον κατ' ὀλίγον χλωριούχον ἀργίλλιον, οὐτῆνος τὴν ἐν τῷ πνεύματι διάλυσιν ἐπιταχύνομεν θερμαίνοντες ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἐν ἀτμολούτρῳ μέχρι 60°.

Διακόπτομεν τὴν προσθήκην τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου εὐθὺς ὡς τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως λάβῃ πυκνόρρευστον σύστασιν καὶ ἀποχύνομεν ἐν κρυσταλλωτηρίῳ ὑπὸ κώδωνα. Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι πλύνονται διὰ τετραχλωριούχου ἄνθρακος καὶ ξηραίνονται διὰ πίεσεως μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου.

Ἀνάλυσις οὐσίας: γρμ. 0,1024: Al γρμ. 0,0083 ( $Al_2O_3$  γρμ. 0,0158)  
 » » 0,0688: Cl » 0,02113 (5,96 κ. έ. K/10  $AgNO_3$ )

διὰ τὸν τύπον  $2AlCl_3 \cdot 5C_5H_{11}OH$  ὑπολογισθὲν A 7,62% 30,08%  
 εὐρεθὲν 8,16% 30,71%

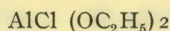
Μικροσκοπικῶς. Διαφανεῖς βελονοειδεῖς κρύσταλλοι ἀστεροειδῶς διατεταγμένοι.

Τὸ λαμβανόμενον προϊόν οὐδέποτε ἦτο τελείως καθαρὸν, ἀλλὰ πάντοτε μεμιγμένον μετ' ἀμόρφου βασικοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, προερχομένου πιθανῶς ἐξ ἀποσυνθέσεως τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, εὐχερῶς διαστελλομένου μικροσκοπικῶς τῆς κρυσταλλ. μορφῆς τῆς ἐνώσεως.



## II. Προϊόντα δι' αντικαταστάσεως

1



Εἰς 23 γρμ. αἰθυλικοῦ πνεύματος προσθέτομεν ὀλίγον κατ' ὀλίγον 7 γρμ. χλωριούχου ἀργιλίου· μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου διηθούμεν ἀπὸ ὑαλοβάμβακος καὶ τὸ διήθημα θερμαίνομεν ἐπὶ ἐλαιολούτρου κατ' ἀρχὰς περὶ τοὺς 70° καὶ τελικῶς ἕως 100°, μέχρι παύσεως ἐκλύσεως ἀτμῶν ὕδροχλωρίου.

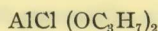
Κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου σχηματίζεται κατ' ἀρχὰς ἡ διὰ προσθήκης ἔνωσις, σαφῶς ἐν τῷ μίγματι διακρινομένη, κατὰ δὲ τὴν θέρμανσιν ἐξαφανίζεται αὕτη καὶ τὸ ὑγρὸν λαμβάνει χρῶμα καστανόν, ἐν ᾧ ταυτοχρόνως ἐκλύεται ὕδροχλωρίον καὶ μετ' ὀλίγον διαιθυλαιθέρ, ἐκ τῆς ὁσμῆς αὐτοῦ προδιδόμενος.

Μετὰ μακροτέραν θέρμανσιν ἡ ὁσμὴ τοῦ αἰθέρος ἐξαφανίζεται, παύει ἡ ἔκλυσις ὕδροχλωρίου καὶ τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως παρουσιάζεται ὡς ὑπόλευκος, ἀσθενῶς τεφρόχρους κόνις, ἣτις ὑποβληθεῖσα εἰς ἀνάλυσιν ἔδειξε σύστασιν πλησιάζουσαν πρὸς τὴν τοῦ τύπου  $\text{AlCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Ἀναλυσις οὐσίας :	γρμ. 0,2056 :	Al γρμ. 0,04127	( $\text{Al}_2\text{O}_3$ γρμ. 0,078)
» »	0,1843 :	Cl »	0,04208 (11,87 κ. ἑ. K/10 $\text{AgNO}_3$ )
διὰ τὸν ἄνω τύπον, ὑπολογισθὲν	17,18%	23,24%	
εὐρεθὲν	20,07%	22,83%	

Μεθ' ὕδατος σχάται ἀποβάλλουσα βασικὸν χλωριούχον ἀργίλιον. Διαλύεται ἐν αἰθυλ. πνεύματι, ἐξ οὗ δὲν ἀνακτάται παρὰ μόνον δι' ἀπελάσεως τοῦ πνεύματος· παραλαμβανομένη δὲ διὰ μίγματος αἰθυλ. πνεύματος καὶ χλωροφορμίου ἀποβάλλει ὀλίγον βασικὸν χλωριούχον ἀργίλιον ὡς ἄμορφον λευκὸν ὑπόστημα. Ἡ ἐμφάνισις τοῦ καστανοῦ χρώματος ἐν τῇ μάζῃ τῆς ἀντιδράσεως ὀφείλεται πιθανῶς εἰς τὴν διὰ προσθήκης ἔνωσιν διχλωραιθέρος, σχηματιζομένου κατὰ τὴν ἐπίδρασιν χλωριούχου ἀργιλίου ἐπὶ αἰθυλ. πνεύματος, μετὰ χλωριούχου ἀργιλίου τοῦ τύπου  $\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  τὴν ἔνωσιν ταύτην ἔλαβε καθαρὰν, εἰς κρυσταλλ. τραπεζίδια καστανοῦ χρώματος, ἀλλ' ἀσταθῆ, ὁ Gustavson (BC. [2], 34, 322, 1880).

2



5 γρμ. χλωριούχου ἀργιλίου προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον, κατ' ἀρχὰς ἐν ψυχρῷ καὶ εἶτα ὑπὸ θέρμανσιν ἕως 50°, εἰς 20 γρμ. καν. προπυλικοῦ πνεύματος· μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ χλωρ. ἀργιλίου, διηθεῖται ἀπὸ ὑαλοβάμβακος καὶ τὸ διήθημα θερμαίνεται ἐν ἐλαιολούτρῳ περὶ τοὺς 100°, τελικῶς δὲ ἕως 125°, μέχρι παύσεως ἐκλύσεως ἀτμῶν ὕδροχλωρίου.

Κατὰ τὴν θέρμανσιν προπυλ. πνεύματος καὶ χλωρ. ἀργιλίου τὸ ὑγρὸν λαμβάνει χρῶμα καστανέρυθρον καὶ μετὰ τοῦ ἀπερχομένου ὕδροχλωρίου ἄρχεται συναποσταζόμενος καὶ διπροπυλαιθέρ<sup>1</sup>. μετὰ μακροτέραν θέρμανσιν ἡ ὁσμὴ τοῦ αἰθέρος ἐξαφα-

<sup>1</sup> Διάλυμα χλωριούχου ἀργιλίου ἐν διπροπυλαιθέρῳ λαμβάνει χρῶμα καστανέρυθρον.

νίζεται και ἐν τῇ φιάλῃ τῆς ἀντιδράσεως καταλείπεται λευκόφαιος κόνις, ἥτις ὑποβληθεῖσα εἰς ἀνάλυσιν ἔδειξε σύστασιν προσομοίαν τῆς τοῦ σώματος  $\text{AlCl}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$

Ἀνάλυσις οὐσίας :	γρμ. 0,2578 :	Al γρμ. 0,03693	( $\text{Al}_2\text{O}_3$ γρμ. 0,0698)
»	» 0,2162 :	Cl » 0,04223	(11,91 κ. ἑ. K/10 $\text{AgNO}_3$ )
διὰ τὸν ἄνω τύπον ὑπολογισθὲν	14,93%	19,63%	
εὗρεθὲν	14,32%	19,53%	

3

α)  $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ 

Εἰς 8 γρμ. ἰσοαμυλικοῦ πνεύματος, εὕρισκομένου ἐν μικρᾷ κωνικῇ φιάλῃ, προστίθενται ὀλίγον κατ' ὀλίγον 6 γρμ. κονιοποιηθέντος χλωρ. ἀργιλίου κανονίζεται ἡ ἐκάστοτε προσθήκη τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου, ὥστε ἡ θερμοκρασία ἐν τῇ μᾶζῃ τῆς ἀντιδράσεως νὰ κυμαίνεται μεταξύ  $70^\circ - 80^\circ$ , μετὰ δὲ τὴν προσθήκην ὅλου τοῦ ποσοῦ τοῦ χλωρ. ἀργιλίου θερμαίνεται τὸ καστανοῦ χρώματος ληφθὲν προϊόν ἐν ἐλαιολούτρῳ εἰς  $80^\circ$  ἐπὶ 5 - 6 ὥρας. Μετὰ τὴν θέρμανσιν ἀπομένει ἐν τῇ φιάλῃ κόνις ὑπόλευκος, ἐλαφρῶς τεφρόχρους, ἥτις ὑποβληθεῖσα εἰς ἀνάλυσιν ἔδειξε σύστασιν προσομοίαν πρὸς τὴν τοῦ σώματος  $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$

Ἀνάλυσις οὐσίας :	γρμ. 0,1541 :	Al γρμ. 0,01942	( $\text{Al}_2\text{O}_3$ γρμ. 0,0367)
»	» 0,2341 :	Cl » 0,05863	(16,48 κ. ἑ. K/10 $\text{AgNO}_3$ )
διὰ τὸν ἄνω τύπον ὑπολογισθὲν	12,79%	25,23%	
εὗρεθὲν	12,57%	25,04%	

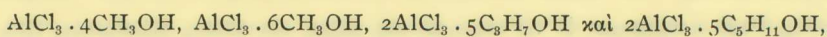
β)  $\text{AlCl}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ 

Εἰς 30 γρμ. ἰσοαμυλικοῦ πνεύματος, εὕρισκομένου ἐν μικρᾷ κων. φιάλῃ, προστίθεται κατ' ἀρχὰς ἐν ψυχρῷ καὶ εἶτα ὑπὸ ἐλαφρὰν θέρμανσιν ποσότης 5 γρ. χλωρ. ἀργιλίου διηθεῖται ἀπὸ ὑδροβόμβου καὶ τὸ διήθημα θερμαίνεται ἐπὶ ἐλαιολούτρου ἀρχικῶς εἰς  $135^\circ$  καὶ τελικῶς ἕως  $160^\circ$ .

Κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ἡ μᾶζα λαμβάνει χρῶμα καστανομέλαν, ὃ ἐξαφανίζεται, προοίσεως τῆς θερμάνσεως, καὶ ἀπομένει κόνις φαιά, ἥτις ἀναλυθεῖσα ἔδειξε σύστασιν πλησιάζουσαν πρὸς τὴν τοῦ τύπου  $\text{AlCl}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ .

Ἀνάλυσις οὐσίας :	0,1704 :	Al γρμ. 0,02121	( $\text{Al}_2\text{O}_3$ γρμ. 0,0402)
»	0,1994 :	Cl » 0,03021	(8,52 κ. ἑ. K/10 $\text{AgNO}_3$ )
διὰ τὸν ἄνω τύπον ὑπολογισθὲν	11,39%	14,98%	
εὗρεθὲν	12,39%	15,15%	

Συμπερασματικῶς, παρεσκευάσαμεν τὰς μετὰ τοῦ μεθυλικοῦ, καν. προπυλικοῦ καὶ ἰσοαμυλικοῦ πνεύματος ἐνώσεις μετὰ προσθήκης, τῶν τύπων



αἱ ὁποῖαι δὲν εἶχον μέχρι σήμερον παρασκευασθῆ.



Ὅσον δ' ἀφορᾷ τὴν μετὰ τοῦ μεθυλικοῦ πνεύματος ἔνωσιν τοῦ τύπου  $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$ , ἣν ἀναφέρουσιν οἱ Perrier καὶ Pouget, αὕτη προφανῶς εἶναι μίγμα τῆς ἐνώσεως  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$  καὶ χλωριούχου ἀργιλίου, καθ' ὅσον ἡ ὑπὸ τῶν ἄνω ἐρευνητῶν, προστιθεμένη ποσότης πνεύματος εἶναι ἀνεπαρκής, ἵνα σχηματισθῆ ἢ μετὰ ἕξ μορίων πνεύματος ἔνωσις.

Παρασκευάσαμεν ἐπίσης τὰς δι' ἀντικαταστάσεως ἐνώσεις μετὰ αἰθυλικοῦ πνεύματος, καν. προπυλικοῦ καὶ ἰσοαμυλικοῦ πνεύματος,



αἵτινες δὲν ἀναφέρονται ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ.

Ἡ ἐν θερμῷ ἐπίδρασις τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ἐπὶ τῶν κεκορεσμένων μονοσθενῶν πνευμάτων, καθ' ἣν λαμβάνεται πάντοτε ποσότης τοῦ ἀντιστοίχου διακλυαίθερος, δίδει ἡμῖν λαβὴν νὰ πιστεύσωμεν ὅτι ἡ τελικὴ ἐπίδρασις τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ἐπὶ πνευμάτων, δὲν εἶναι οἷα ὑπὸ τῶν Perrier καὶ Pouget ἀναφέρεται, τοῦ σχηματισμοῦ δηλονότι δύο ἢ περισσοτέρων ἐνώσεων, ἀλλὰ μᾶλλον ἀφυδατικὴ, ἀναλόγως πρὸς τὴν τοῦ χλωριούχου σιδήρου, καθ' ἣν λαμβάνονται οἱ ἀντίστοιχοι διακλυαίθερες (G. Oddo, *Gazz. chim. ital.*, 31, σ. 285-374, 1900 C. 1901, II, 2, σ. 180) καὶ ὅτι αἱ δι' ἀντικαταστάσεως ἐνώσεις εἶναι προϊόντα σειρᾶς διαδοχικῶν ἀντιδράσεων, ὡς ἀναλύσεις ἐνδιάμεσων προϊόντων διαπιστοῦσιν, αἵτινες ἄγουσιν εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν αἰθέρων.

Ἡ σύστασις δὲ τῶν προϊόντων τῆς ἀντικαταστάσεως ἐξαρτᾶται πάντοτε ἐκ τῆς διαρκείας τῆς ἐπιδράσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας ὡς καὶ ἐκ τῆς ποσότητος τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, οὐδέποτε ὅμως λαμβάνονται προϊόντα ὀλικῆς ἀντικαταστάσεως τοῦ χλωρίου τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου ὑπὸ ἀλκυλοξυλίου, καθαρὰ δηλ. πνευματικὰ ἄλατα ἀργιλίου.

Οἱ Perrier καὶ Pouget λαμβάνοντες τὰς δι' ἀντικαταστάσεως ἐνώσεις τῶν τύπων  $\text{AlCl}_2(\text{OR})$  καὶ  $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{OR})_3$  εἰργάσθησαν ἀφ' ἐνὸς μὲν μετὰ ποσοτήτων χλωριούχου ἀργιλίου καὶ πνεύματος τόσων, ὅσων ἀρκοῦσι πρὸς παρασκευὴν τῆς μιᾶς ἢ τῆς ἑτέρας, τῶν δύο τύπων, ἐνώσεως, πάντοτε δὲ ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ ζέσεως διαλυτικοῦ τινος μέσου ( $\text{CCl}_4$  ἢ  $\text{CS}_2$ ). Ἡμεῖς δέ, ὅπου μὲν εἰργάσθημεν ἐν περισσείᾳ πνεύματος ἐλάβομεν μίαν καὶ μόνην ἔνωσιν τοῦ τύπου  $\text{AlCl}(\text{OR})_2$ , ὡς ἐπὶ τοῦ αἰθυλικοῦ, καν. προπυλικοῦ καὶ ἰσοαμυλικοῦ πνεύματος, ὅπου δὲ ὑπὸ περιορισμένης συνθήκας ποσοτήτων τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ θερμοκρασίας ἐλάβομεν ἐνδιάμεσα προϊόντα κυμαινόμενα μετὰξὺ τῶν τύπων  $\text{AlCl}_2(\text{OR})$  καὶ  $\text{AlCl}(\text{OR})_2$  ἐν δέ, μετ' ἰσοαμυλικοῦ πνεύματος, ὃ καὶ ἀναφερομεν ἐν τῷ πειραματικῷ μέρει, συστάσεως προσομοίας πρὸς τὴν τοῦ τύπου  $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{OR})_3$ . Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀγόμεθα εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἐπὶ

τῶν κεκορεσμένων μονοσθενῶν πνευμάτων ἐπίδρασις τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου δύναται νὰ παραστῇ ὡς ἀκολούθως :

Κατ' ἀρχὰς καὶ ἐν ψυχρῷ σχηματίζεται ἔνωσις διὰ προσθήκης χλωριούχου ἀργιλίου καὶ πνεύματος σταθεροῦ τύπου· εἶτα διὰ θερμάνσεως, τὸ ὑδρογόνον τοῦ ὑδροξυλίου τοῦ πνεύματος ἐνοῦται μετὰ μέρους τοῦ χλωρίου τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου πρὸς ὑδροχλώριον σχηματιζομένων ταυτοχρόνως μικτῶν πνευματικῶν ἀλάτων περιλαμβανομένων μεταξὺ τῶν τύπων  $\text{AlCl}_2(\text{OR})$  καὶ  $\text{AlCl}(\text{OR})_2$  καὶ ὧν ἡ σύστασις ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συνθηκῶν τοῦ πειράματος.

Ἐπὶ τῶν ἐνώσεων τούτων ἐπιδρῶσα νέα ποσότης πνεύματος σχηματίζει ἀφ' ἐνὸς μὲν βασικὰ ἄλατα χλωριούχου ἀργιλίου, ἀφ' ἑτέρου δὲ αἰθέρας, ὡς αἱ κατωτέρω ἀντιδράσεις δεικνύουσιν.

- 1)  $\text{AlCl}_3 + \text{ROH} = \text{AlCl}_2(\text{OR}) + \text{HCl}$
- 2)  $\text{AlCl}_3 + 2\text{ROH} = \text{AlCl}(\text{OR})_2 + 2\text{HCl}$
- 3)  $\text{AlCl}_2(\text{OR}) + \text{ROH} = \text{AlCl}_2(\text{OH}) + \text{R}_2\text{O}$
- 4)  $\text{AlCl}(\text{OR}) + 2\text{ROH} = \text{AlCl}(\text{OR})_2 + \text{R}_2\text{O}$

Ὡς ἐκ τούτου ἀφ' ἐνὸς τὰ προϊόντα δι' ἀντικαταστάσεως λαμβάνονται πάντοτε περιέχοντα μικρὰν περισεύαν ἀναλογίας ἀργιλίου, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἶναι εὐδιάκριτος πάντοτε κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ὁ σχηματισμὸς αἰθέρος. Εἰς ἐνίσχυσιν τῆς ὑποθέσεως ταύτης ἔρχεται τὸ γεγονός ὅτι διὰ θερμάνσεως ἰσοαμυλικῷ πνεύματος μετὰ χλωριούχου ἀργιλίου ἐν κλειστῷ δοχείῳ ἐλήφθη διῖσοαμυλαιθέρ, ὃν ἐχωρίσαμεν τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

Οὕτω διὰ θερμάνσεως ἐπὶ μίαν ὥραν εἰς  $150^\circ 12$  κ. ἐ. (10 γραμ.) ἰσοαμυλικῷ πνεύματος καὶ 2 γραμ. χλωριούχου ἀργιλίου, ἐλήφθησαν τελικῶς 2 κ. ἐ. διῖσοαμυλαιθέρ, ὡς κλάσμα ἀποστάξον μεταξὺ  $160^\circ - 170^\circ$ . Ἡ εἰς αἰθέρα ἀπόδοσις, ἐν σχέσει πρὸς τὰς ποσότητας τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων παρουσιάζεται ἐλαχίστη, διότι ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ πειράματος τὸ πλεῖστον τοῦ πνεύματος ἀπέρχεται χωρὶς νὰ λάβῃ καιρὸν ν' ἀντιδράσῃ μετὰ τῶν μικτῶν πνευματικῶν ἀλάτων, ἀφ' ἑτέρου δέ, ὡς ἐβεβαιώθημεν πειραματικῶς, τὸ χλωρ. ἀργίλλιον, εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ πειράματος, ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ σχηματιζομένου αἰθέρος. Ἡ ἐν θερμῷ ἐπίδρασις χλωρ. ἀργιλίου ἐπὶ διῖσοαμυλαιθέρ, ἔδωσε προϊόντα καστανοῦ χρώματος, ὧν ἡ εἰς ἀργίλλιον περιεκτικότης ποικίλλει ἀπὸ 6, 11 - 12 %, ἡ δὲ εἰς χλώριον ἀπὸ 4, 37 - 17, 34 %.

Ἐπίδρασις χλωριούχων ἐνώσεων ἀναλόγων ἰδιοτήτων πρὸς τὸ χλωρ. ἀργίλλιον ἐπὶ αἰθέρων ἀναφέρεται ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἢ τοῦ χλωριούχου τιτανίου ἐπὶ διαιθυλαιθέρ, καθ' ἣν σχηματίζεται ἡ ἔνωσις :

