

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ

ΕΠΕΤΗΡΙΣ

ΕΚΔΙΔΟΜΕΝΗ ΥΠΟ ΤΗΣ

ΣΧΟΛΗΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ

ΚΑΙ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΤΟΜΟΣ ΠΡΩΤΟΣ

ΕΝ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 1932

ΠΕΡΙ ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΥ ΓΕΡΜΑΝΙΟΥ
ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΜΙΝΩΝ ΕΠ' ΑΥΤΟΥ

Υ Π Ο

ΤΡΥΦΩΝΟΣ ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ

ΤΑΚΤΙΚΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Κ Α Ι

ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΚΑΠΑΤΟΥ

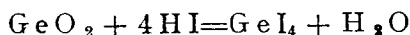
ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ

ΠΕΡΙ ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΥ ΓΕΡΜΑΝΙΟΥ
 ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ ΤΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ
 ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΜΙΝΩΝ ΕΠ' ΑΥΤΟΥ

I

Τὸ τετραῖωδιοῦχον Γερμάνιον παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Winkler καὶ τῶν Dennis καὶ Hance (1) τῇ ἐπιδράσει ἀτμῶν Ἰωδίου ἐπὶ μεταλλικοῦ Γερμανίου. Ἡ ἔνωσις τοῦ Γερμανίου μετὰ τῶν ἀτμῶν τοῦ Ἰωδίου ἀρχίζει νὰ λαμβάνῃ χώραν εἰς 212°, καθίσταται δὲ ζωηρὰ εἰς 360°.

Τὸ σχηματιζόμενον GeI_4 ἔξαχνούται ἢ δὲ περίσσεια τοῦ Ἰωδίου ἐκδιώκεται ὑπὸ ρεύματος διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀπαιτεῖ μεταλλικὸν Γερμάνιον, ἐπομένως εἶναι δαπανηρά. Κατ' ἀνάλογον τρόπον τῆς παρασκευῆς τοῦ GeCl_4 ἐκ τῶν GeO_2 καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (Tabern, Orndorff, καὶ Dennis) (2) δύναται νὰ παρασκευασθῇ τὸ GeI_4 ἐκ τοῦ GeO_2 , καὶ ὑδροῖωδίου :



Ἐπὶ τῇ βίσει τῆς ἐξισώσεως ταύτης παρεσκευάσαμεν τὸ τετραῖωδιοῦχον Γερμάνιον κατὰ τὴν μέθοδον τῶν I. Bardet καὶ A. Tchakirian (8).

Τὸ λαμβανόμενον τετραῖωδιοῦχον Γερμάνιον δὲν εἶναι ὑγροσκοπικόν. Προσβαλλόμενον βραδέως ὑπὸ τοῦ ὕδατος σχηματίζει διάλυμα. Διαλύεται εἰς C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 , καὶ βραδέως εἰς CH_3OH , εἶναι δὲ ἀδιάλυτον εἰς ὑδροῖωδιον. Ἐπεδιώξαμεν νὰ παρασκευάσωμεν διαφόρους ἐνώσεις τοῦ τετραῖωδιούχου Γερμανίου μετὰ RbI , CsI , $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ καὶ $(\text{CH}_3)_4\text{AsI}$, ἀναλόγως πρὸς τὰς τοῦ GeF_4 τοῦ τύπου GeF_6R_2 ἢ πρὸς τὰς τοῦ SnI_4 τοῦ τύπου SnI_6R_2 (ἔνθα R εἶναι μέταλλον ἢ ὄργανικὴ ρίζα), τὰ ἀποτελέσματα ὅμως ἦσαν ἀρνητικά.

Χαρακτηριστικὸν τῶν ἀλογονοπαραγῶγων τῶν τετρασθενῶν μετάλλων εἶναι ἡ τάσις αὐτῶν πρὸς σχηματισμὸν ἐνώσεων προσθήκης μετ' ἀσνήθους μεγάλου ἀριθμοῦ μορίων ἀμμωνίας.

Δι' επιδράσεως αερίου άμμωνίας επί του GeI_4 , προσβάλλεται τοῦτο βροαδέως καὶ μεταβάλλεται εἰς κόνιν λευκὴν (Dennis καὶ Hance (1).

Δι' επιδράσεως ξηρᾶς άμμωνίας ἐπὶ διαλύματος τετραϊωδιούχου Γερμανίου εἰς τετραχλωριούχον άνθρακα λαμβάνομεν κόνιν λευκὴν, ἣτις άνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον $\text{GeI}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

Δι' επιδράσεως ύγρᾶς ἢ αερίου άμμωνίας ἐπὶ μεταλλικῶν άλάτων ἢ τῶν ὀργανικῶν διαλυμάτων αὐτῶν άπεμονώθησαν ένώσεις περιέχουσαι ὀκτῶ μόρια άμμωνίας.

Υπὸ πολλῶν συγγραφέων αἱ ένώσεις αὐταὶ διατυποῦνται ὡς τυπικαὶ σύμπλοκοι ένώσεις. Ἡ διατύπωσις ὡς συμπλόκου, ἣτις ἐπιβάλλει τὸν άριθμὸν ὀκτῶ μοριακῆς συντάξεως, δυσκόλως δικαιολογεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν άσταθῶν ένώσεων, ὅπως αἱ τοῦ Τιτανίου καὶ Ἀσβεστίου $[\text{Ti} \cdot 8\text{NH}_3] \text{Cl}_4$ καὶ $[\text{Ca} \cdot 8\text{NH}_3] \text{Cl}_2$. Ἐπίσης συζητεῖται, ἐάν ὁ τύπος $[\text{Ba} \cdot 8\text{NH}_3] \text{Br}_2$ (Joannis) (3) άνταποκρίνεται πρὸς τὴν πραγματικότητα, καθότι ἐάν ἐκτεθῆ εἰς τὸν άέρα ἢ οὐσία αὐτῆ, ἡ άμμωνία ἐλευθεροῦται ὀλοκληρωτικῶς.

Τὸ άλας τοῦ Ζιρκονίου $[\text{Zr} \cdot 8\text{NH}_3] \text{Cl}_4$ παρασκευασθὲν ὑπὸ τῶν Staehler καὶ Denk (4) ἔξ αἰθερικοῦ διαλύματος χλωριούχου Ζιρκονίου παρουσιάζει σταθερότητα καὶ δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς πραγματικὴ σύμπλοκος ένωσις. Ὁκταμῖναι τοῦ Δημητρίου, Σαμαρίου καὶ Νεοδημίου ἐπιστοποιήθησαν ὡς ένδιάμεσα προϊόντα διασπάσεως άνωτέρων ένώσεων περιεχουσῶν μεγάλον άριθμὸν μορίων άμμωνίας.

Ὁ Chauvenet άργότερον (5) περιέγραψε μίαν ὀκταμῖνιν τοῦ Θορίου $[\text{Th} \cdot 8\text{NH}_3] \text{Cl}_4$ άλλ' ἡ πειραματικὴ άπόδειξις τῆς ύπάρξεώς της δὲν εἶναι ἐπαρκῆς.

Οἱ Ephraïm καὶ Schmidt (6) διοχετεύσαντες άμμωνίαν εἰς διάλυμα τετραϊωδιούχου Κασσιτέρου ἐντὸς θειούχου άνθρακος παρεσκεύασαν τὴν ἔξῃς ένωσιν $[\text{Sn} \cdot 8\text{NH}_3] \text{I}_4$.

Ἐκτὸς τῆς επιδράσεως τῆς άμμωνίας ἐπὶ τοῦ τετραϊωδιούχου Γερμανίου ἐμελετήθη ἡ επίδρασις καὶ διαφόρων άλειφατικῶν καὶ άρωματικῶν βάσεων ὡς καὶ τῆς κινολεΐνης.

Ἡ επίδρασις τῆς πυριδίνης ἐπὶ τοῦ GeI_4 δὲν άπέδωσεν άποτέλεσμα, μὲ SnI_4 τοῦναντίον ὁ Δημητρίου (7) άπεμόνωσεν εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα τὴν ένωσιν $\text{SnI}_4 \cdot 2\text{Py}$ ὁ δὲ Pfeiffer τὴν ένωσιν $\text{SnI}_4 \cdot 5\text{Py}$ καὶ οἱ Cooper καὶ Wardlaw εἰς βενζόλιον τὴν ένωσιν $\text{SnI}_4 \cdot 2,5\text{Py}$ (Py =πυριδίνη). Ἡ επίδρασις τῶν άμινῶν καὶ τῆς κινολεΐνης άπέδωκεν ένώσεις μετὰ τοῦ GeI_4 ἐνθα ὁ άριθμὸς τῶν μορίων τῆς ὀργανικῆς βάσεως ἔξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσεως τῆς χρησιμοποιηθείσης βάσεως.

II

1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΓΩΔΙΟΥΧΟΥ ΓΕΡΜΑΝΙΟΥ

Τοποθετείται περίσσεια οξειδίου του Γερμανίου μετά πυκνού υδροϊωδίου (πυκνότητος 1,7) ἐντὸς κάψης καὶ θερμαίνεται τὸ μίγμα ἐπὶ τριῶρον εἰς ἀτμόλουτρον, καλυπτομένης τῆς κάψης δι' ὑάλου ὥρολογίου. Μετὰ τὰς τρεῖς ὥρας ἔξατμίζεται τοῦτο μέχρι ξηροῦ.

Τὸ σχηματισθὲν τετραϊωδιούχον Γερμάνιον κατεργάζεται ἀκολούθως μετὰ χλωροφορμίου ἢ τετραχλωριούχου ἄνθρακος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου διαλύεται. Ἡ περίσσεια τοῦ οξειδίου τοῦ Γερμανίου ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως. Τὸ χλωροφορμικὸν διάλυμα ἔξατμιζόμενον ἐγκαταλείπει κανονικοῦς ὀκταεδρικοῦς κρυστάλλους πορτοκαλλιόχρους ἐκ GeI_4 .

Τὸ προϊόν ἀναλυθὲν εὐρέθῃ καθαρόν. Ἔχει σημεῖον τήξεως 145° .

2. ΤΕΤΡΑΓΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑ

Διαβιβάζομεν ρεῦμα ἀμμωνίας ἐπιμελῶς ξηραίνομενον δι' ἀσβέστου καὶ καυστικῆς καλίου εἰς διάλυμα τετραϊωδιούχου Γερμανίου ἐντὸς τετραχλωριούχου ἄνθρακος, ὅποτε σχηματίζεται ἀμέσως ἕξημα λευκὸν μικροκρυσταλλικόν. Ἀποστραγγίζομεν καὶ ξηραίνομεν ἀκολούθως τοῦτο εἰς τὸν ἀέρα. Ἡ οὕτως λαμβανομένη κόνις εἶναι διαλυτὴ εἰς τὸ ὕδωρ. Ἀναλυθεῖσα ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον: $\text{GeI}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

	Εὐρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
I %	71.51	70.87
Ge %	9.72	10.13

3. ΤΕΤΡΑΓΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΑΙΘΥΛΑΜΙΝΗ

Ἐὰν ἐπὶ ξηροῦ GeI_4 ἀφήσωμεν νὰ ἐπιδράσῃ ἀνυδρὸς αἰθυλαμίνη, λαμβάνομεν, κατόπιν ὀρμητικῆς ἀντιδράσεως, μάζαν λευκὴν ἀποτελουμένην ἀπὸ πρισματικοῦς κρυστάλλους διαλυτοῦς ἐν ὕδατι καὶ ἀδιαλύτου εἰς ἀνυδρὸν αἰθέρα, ὁ ὁποῖος ὅμως προσβάλλει αὐτοὺς βραδέως. Τὸ προϊόν ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον: $\text{GeI}_4 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

	Εὐρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
I %	59.30	59.71
Ge %	8,12	8.53

Ἐὰν ἀφ' ἑτέρου εἰς διάλυμα GeI_4 ἐντὸς τετραχλωριούχου ἄνθρακος προστεθῆ αἰθυλαμίνη σχηματίζεται ἕζημα ἐπαναδιαλυόμενον εἰς περίσσειαν βάσεως. Ἐὰν ἀφήσωμεν ἐν ἡρεμίᾳ τὸ διάλυμα, τὸ ἕζημα τοῦτο ἐπανασχηματίζεται, ἐὰν ὅμως ἐξατμίσωμεν τὸ διαλυτικὸν ὑγρὸν, τότε λαμβάνομεν κρυστάλλους τῆς αὐτῆς μὲ τοὺς προηγουμένους συνθέσεως.

4. ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΔΙΑΙΘΥΛΑΜΙΝΗ

Ἐὰν διάλυμα διαιθυλαμίνης εἰς τετραχλωριούχον ἄνθρακα προστεθῆ ἐντὸς διαλύματος τετραϊωδιούχου Γερμανίου, σχηματίζεται λευκὸν κρυσταλλικὸν ἕζημα ἀποτελούμενον ἀπὸ μικρᾶς βελόνας διαλυτᾶς ἐν ὕδατι. Τὸ προϊόν τοῦτο ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον: $\text{GeI}_4 \cdot 10 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

	<u>Εὐρεθὲν</u>	<u>Ὑπολογισθὲν</u>
Ge %	5.54	5.57

5. ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΤΡΙΑΙΘΥΛΑΜΙΝΗ

Ἐργαζόμενοι κατὰ τὸν ὡς ἄνω τρόπον λαμβάνομεν ἕζημα ξερυθρὸν, ὅπερ ἀποστραγγιζόμενον καὶ ξηραίνόμενον γίνεται λευκόν. Τοῦτο ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον: $\text{GeI}_4 \cdot 5 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

	<u>Εὐρεθὲν</u>	<u>Ὑπολογισθὲν</u>
I %	47.53	46.70
Ge %	6.98	6.68

6. ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΑΝΙΛΙΝΗ

Μετ' ἀνιλίνης προσφάτως ἀποσταχθείσης καὶ τετραϊωδιούχου Γερμανίου εἰς τετραχλωριούχον ἄνθρακα λαμβάνομεν ἕζημα λευκόν, ὅπερ ξηραίνόμενον δίδει κόνιν λευκὴν ἀσθενῶς κιτρινήν διαλυτὴν εἰς ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ, ἀδιάλυτον δὲ εἰς αἰθέρα καὶ χλωροφόρμιον. Τοῦτο ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον: $\text{GeI}_4 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

	<u>Εὐρεθὲν</u>	<u>Ὑπολογισθὲν</u>
I %	53.35	53.40
Ge %	7.39	7.61

7. ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ Ο—ΤΟΛΟΥΪΔΙΝΗ

Ἐργαζόμενοι, ὅπως ἀνωτέρω, δι' ἀναμίξεως διαλυμάτων ο-τολουϊδίνης καὶ τετραϊωδιούχου Γερμανίου εἰς CCl_4 λαμβάνομεν οὕτω ἕζημα λευκὸν κρυσταλλικὸν ἀποτελούμενον ἀπὸ μικρᾶς βελόνας.

Ἀποστραγγίζοντες καὶ ξηραίνοντες τοῦτο, λαμβάνομεν οὕτω κόνιν λευκὴν καὶ διαλυτὴν ἐν ὕδατι. Τὸ προϊόν τοῦτο ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν ἀκόλουθον τύπον: $\text{GeI}_4 \cdot 6 \text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{NH}_2$ (ο).

	<u>Εὐρεθὲν</u>	<u>Ὑπολογισθὲν</u>
I %	47.01	47.45
Ge %	5.70	5.93

8. ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΚΙΝΟΛΕΪΝΗ.

Ἐργαζόμενοι, ὅπως προηγουμένως, λαμβάνομεν ἕζημα αἱματόχρουν, ὅπερ μετ' ἀποστράγγισιν καὶ ξήρανσιν ἐπὶ θειϊκοῦ ὀξέος καὶ ἐν κενῷ, καθίσταται κίτρινον. Ἡ κίτρινη αὕτη κόνις εἶνε διαλυτὴ εἰς μεθυλικὴν ἄλκοόλην, ἀνταποκρίνεται δὲ εἰς τὸν ἀκόλουθον τύπον: $\text{GeI}_4 \cdot 10 \text{C}_9 \text{H}_7 \text{N}$.

	<u>Εὐρεθὲν</u>	<u>Ὑπολογισθὲν</u>
I %	27.50	27.10
Ge %	3.71	3.88

Διὰ τὸ ἀναλύσωμεν τὰ ὡς ἄνω προϊόντα διαλύομεν ταῦτα εἰς θειϊκὸν ὀξὺ 6 N καὶ καθιζάνομεν τὸ Γερμάνιον ὡς θειοῦχον Γερμάνιον GeS_2 . Τὸ θειοῦχον τοῦτο Γερμάνιον ἀκολούθως ὀξειδοῦμεν διὰ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ ζυγίζομεν εἶτα τὸ σχηματιζόμενον GeO_2 . Εἰς τὸ διήθημα τοῦ θειοῦχου τούτου Γερμανίου προσδιορίζεται τὸ Ἰώδιον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Dennis and Hance, J. Amer. Chem. Soc. 44. 1912, 2854.
- 2) Tabern, Orndorff and Dennis, J. Amer. Chem. Soc. 47. 1925, 2039
- 3) Joannis, C. R. 1891 112, 339.
- 4) Staehler und Denk, B. 1905, 38, 2611.
- 5) Chauvenet, C. R. 1910, 151, 387.
- 6) Ephraim und Schmidt, B. 1909, 42, 3856.
- 7) Δημητρίου, Πρακτικά, 1927, 496.
- 8) Karantassis et Capatos, C. R. 1913, 193, 1187.

Ἐργαστήριο Γενικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης