

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

ΥΠΟ

ΤΡΥΦΩΝΟΣ ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ

ΤΑΚΤΙΚΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΑΙ

ΛΕΑΝΔΡΟΥ ΚΑΠΑΤΟΥ

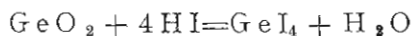
ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ

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

I

Τὸ τετραϊωδιοῦχον 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 ἐξαχνούται 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 ὑδροϊωδίου :



Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἑξισώσεως ταύτης παρεσκευάσαμεν τὸ τετραϊωδιοῦχον Γερμάνιον κατὰ τὴν μέθοδον τῶν I. Bardet καὶ A. Tchakirian (8).

Τὸ λαμβανόμενον τετραϊωδιοῦχον 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 ὑδροϊώδιον. Ἐπεδιώξαμεν νὰ παρασκευάσωμεν διαφόρους ἐνώσεις τοῦ τετραϊωδίουχου 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 (ἐνθα R εἶναι μέταλλον ἢ ὀργανικὴ ρίζα), τὰ ἀποτελέσματα ὅμως ἦσαν ἀρνητικά.

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

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

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

Δι' επιδράσεως ὑγρᾶς ἢ αερίου άμμωνίας ἐπὶ μεταλλικῶν άλάτων ἢ τῶν οργανικῶν διαλυμάτων αὐτῶν άπεμονώθησαν ένώσεις περιέχουσαι ὀκτὼ μόρια άμμωνίας.

Υπὸ πολλῶν συγγραφέων αἱ ένώσεις αὗται διατυποῦνται ὡς τυπικαὶ σύμπλοκοι ένώσεις. Ἡ διατύπωσις ὡς συμπλόκου, ἥτις ἐπιβάλλει τὸν αριθμὸν ὀκτὼ μοριακῆς συντάξεως, δυσκόλως δικαιολογεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν άσταθῶν ένώσεων, ὅπως αἱ τοῦ Τιτανίου καὶ Ἀσβεστίου [$\text{Ti} \cdot 8\text{NH}_3$] Cl_4 καὶ [$\text{Ca} \cdot 8\text{NH}_3$] Cl_2 . Ἐπίσης συζητεῖται, ἐὰν ὁ τύπος [$\text{Ba} \cdot 8\text{NH}_3$] Br_2 (Joannis) (3) ανταποκρίνεται πρὸς τὴν πραγματικότητα, καθότι ἐὰν ἐκτεθῆ εἰς τὸν αέρα ἢ οὐσία αὕτη, ἡ άμμωνία ἐλευθεροῦται δλοκληρωτικῶς.

Τὸ ἄλλας τοῦ Ζιρκονίου [$\text{Zr} \cdot 8\text{NH}_3$] 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 αριθμὸν μορίων άμμωνίας.

Ὁ Chauvenet άργότερον (5) περιέγραψε μίαν ὀκταμῖνιν τοῦ Θορίου [$\text{Th} \cdot 8\text{NH}_3$] Cl_4 ἄλλ' ἢ πειραματικὴ ἀπόδειξις τῆς ὑπάρξεώς της δὲν εἶναι ἐπαρκής.

Οἱ Ephraim καὶ Schmidt (6) διοχετεύσαντες άμμωνίαν εἰς διάλυμα τετραϊωδιούχου Κασσιτέρου ἐντὸς θειούχου άνθρακος παρεσκεύασαν τὴν ἑξῆς ένωσιν [$\text{Sn} \cdot 8\text{NH}_3$] I_4 .

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

Ἡ επίδρασις τῆς πυριδίνης ἐπὶ τοῦ GeI_4 δὲν ἀπέδωκεν 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 κινολείνης ἀπέδωκεν ένώσεις μετὰ τοῦ GeI_4 ἐνθα ὁ αριθμὸς τῶν μορίων τῆς οργανικῆς βάσεως ἔξαορτάται 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 ἀνθρακος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου διαλύεται. Ἡ περίσσεια τοῦ οξειδίου τοῦ Γερμανίου ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως. Τὸ χλωροφορμικὸν διάλυμα ἔξατμιζόμενον ἐγκαταλείπει κανονικοὺς ὀκταεδρικοὺς κρυστάλλους πορτοκαλλιοχρούς ἐκ GeI_4 .

Τὸ προϊὸν ἀναλυθὲν εὐρέθη καθαρὸν. Ἔχει σημεῖον τήξεως 145° .

2. ΤΕΤΡΑΓΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΑΜΜΩΝΙΑ

Διαβιβάζομεν ρεῦμα ἀμμωνίας ἐπιμελῶς ξηραίνομενον δι' ἀσβέστου καὶ καυστικοῦ καλίου εἰς διάλυμα τετραϊωδιούχου Γερμανίου ἐντὸς τετραχλωριούχου ἀνθρακος, ὅποτε σχηματίζεται ἀμέσως ἴζημα 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	Ἐπολογισθὲν
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 ὀρυθητικῆς ἀντιδράσεως, μάζαν λευκὴν ἀποτελουμένην ἀπὸ πρισματικοὺς κρυστάλλους διαλυτοὺς ἐν ὕδατι καὶ ἀδιαλύτους εἰς ἀνυδρὸν αἰθέρα, ὁ ὁποῖος ὅμως προσβάλλει αὐτοὺς βραδέως. Τὸ προϊὸν ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν τύπον: $\text{GeI}_4 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

	Εὐρεθὲν	Ἐπολογισθὲν
I %	59.30	59.71
Ge %	8,12	8,53

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

4. ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΔΙΑΙΘΥΛΑΜΙΝΗ

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

	Ἐύρεθὲν	Ἐυλογισθὲν
Ge %	5.54	5.57

5. ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΤΡΙΑΙΘΥΛΑΜΙΝΗ

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

	Ἐύρεθὲν	Ἐυλογισθὲν
I %	47.53	46.70
Ge %	6.98	6.68

6. ΤΕΤΡΑΪΩΔΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΑΝΙΛΙΝΗ

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

	Ἐύρεθὲν	Ἐυλογισθὲν
I %	53.35	53.40
Ge %	7.39	7.61

7. ΤΕΤΡΑ-ΓΕΡΜΑΝΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ Ο-ΤΟΛΟΥΓΔΙΝΗ

Ἐργαζόμενοι, ὅπως ἀνωτέρω, δι' ἀναμίξεως διαλυμάτων ο-τολουϊδίνης καὶ τετραγερμανίουχου Γερμανίου εἰς CCl_4 λαμβάνομεν οὕτω ἕξιμα 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).

	Εὐρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
I %	47.01	47.45
Ge %	5.70	5.93

8. ΤΕΤΡΑ-ΓΕΡΜΑΝΙΟΥΧΟΝ ΓΕΡΜΑΝΙΟΝ ΚΑΙ ΚΙΝΟΔΕ-Ι-ΝΗ.

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

	Εὐρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
I %	27.50	27.10
Ge %	3.71	3.88

Διὰ τὰ ἀναλύσωμεν τὰ ὡς ἄνω προϊόντα διαλύομεν ταῦτα εἰς θεικὸν ὀξύ 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) Ephraïm und Schmidt, B. 1909, 42, 3856.
- 7) Δημητρίου, Πρακτικά, 1927, 496.
- 8) Karantassis et Capatos, C. R. 1913, 193, 1187.

Ἐργαστήριον Γενικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης