

ΕΠΙ ΤΩΝ ΙΩΔΙΟΥΧΩΝ ΤΕΤΡΑΚΥΛΛΑΡΣΩΝΙΩΝ
ΚΑΙ ΤΙΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΥΤΩΝ



ΥΠΟ

ΛΕΑΝΔΡΟΥ Π. ΚΑΠΑΤΟΥ

ΕΠΙ ΤΩΝ ΙΩΔΙΟΥΧΩΝ ΤΕΤΡΑΚΥΛΛΑΡΣΩΝΙΩΝ ΚΑΙ ΤΙΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΥΤΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τὸ ἀρσενικὸν καὶ τὸ ἀντιμόνιον ἀνήκοντα εἰς τὴν ὁμάδα τοῦ ἀζώτου σχηματίζουν τὴν πέμπτην στήλην εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν στοιχείων κατὰ Mendeljeff.

Ἔχουν φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητες αἱ ὁποῖαι τὰ κατατάσσουν μεταξὺ τῶν ἀμετάλλων καὶ τοῦ μετάλλου βισμούθιου. Τὰ μέλη τῆς κυρίας ὁμάδος τοῦ ἀζώτου σχηματίζουν ὑδρογονούχους ἐνώσεις τῆς μορφῆς $Me H_3$. Τὰ ὑδρογόνα δύνανται ν' ἀντικατασταθῶσι δι' ἀλκυλίων, τὰ δὲ μέλη τῆς δευτερευούσης ὁμάδος τῆς πέμπτης στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, δὲν σχηματίζουν ὑδρογονούχους ἐνώσεις ὅπως καὶ δὲν ἐνοῦνται ἀπ' εὐθείας μετὰ ὀργανικῶν ῥιζῶν. Τὰ ὀργανικὰ παράγωγα τοῦ ἀρσενικοῦ καὶ τοῦ ἀντιμονίου δὲν εὑρίσκονται εἰς τὴν φύσιν, εἶναι ἀποκλειστικῶς προϊόντα τῆς ὀργανικῆς συνθέσεως.

Ὁ L. C. Cadet de Gassicourt (1) κατὰ τὰς ἐρεῦνας του ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ὀξέων ἐπὶ τοῦ ὀρυκτοῦ Cobolt πρῶτος καὶ ὄλως τυχαίως ἐπέτυχεν ἔνωσιν τοῦ ἀρσενικοῦ μετ' ὀργανικῶν ῥιζῶν.

Δι' ἀποστάξεως ἀρσενικῶδους ὀξέος μετ' ὀξεικοῦ καλίου λαμβάνει κατ' ἀρχὰς « ἓνα ὑγρὸν χρωματισμένον ἀναδίδον ὀσμὴν σκοροῶδου, εἶτα ἓνα ὑγρὸν καστανέρουθρον, τὸ ὁποῖον πληροῖ τὴν φιάλην διὰ πυκνοῦ νέφους ».

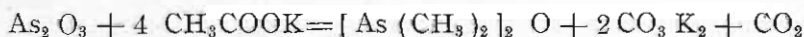
Ἀμφότερα τὰ ὑγρά ταῦτα ἐρχόμενα εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸν ἀέρα αὐταναφλέγονται. Τὸ προῖον τοῦτο εἶναι γνωστὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα ἀρσενικῶδες ἀμιζον ἔλαιον τοῦ Cadet. Ἡ περιεργὸς ιδιότης τῆς αὐταναφλέξεως ἐκίνησε τὸ ἐνδιαφέρον πολλῶν ἐρευνητῶν, καὶ ἀργότερον παρεσκευάσθη τὸ ὡς ἄνω ὑγρὸν ἀλληλοδιαδόχως ὑπὸ τῶν χημικῶν τῆς Dijon Guyton de Morveau, Hugues Maret καὶ François Durande. (2)

Ὁ Louis Jacques Thénard (3) εὔρεν ὅτι κατὰ τὴν ἀπόσταξιν παρήγετο ἀνθρακικὸν ὄξυ καὶ ὑδρογανάνθρακες, εἰς δὲ τὸ κέρας ἀπέμενε ἀνθρακικὸν κάλι καὶ κρύσταλλα, ἀρσενικῶδους ὀξέος.

Δι' ὀξειδώσεως διὰ χλωρίου παρετήρησεν, ὅτι ὑφίστατο μερικὴν ἀπανθράκωσιν, εἰς τὸ ὑπόλειμμα διεπίστωσε παρουσίαν μεταλλικοῦ ἀρσενικοῦ ὀξέος. Συνεπέρανε δ' ἐκ τούτου ὅτι τὸ ὑγρὸν συνίσταται ἐκ μιᾶς συμπλόκου ἐνώσεως ὀξυαρσενικῶδους καὶ ἐνὸς ἐλαίου τοῦ ὁποίου δὲν καθορίζει ἀκριβέστερον τὴν σύστασιν. Τὸ δὲ ἀποπνικτικὸν τῆς ὀσμῆς ὅσον καὶ τὸ εὐφλεκτον ἀπέδωσεν εἰς τὴν ὀξειδωσιν τῆς κατωτέρας στιβάδος τοῦ ὑγροῦ.

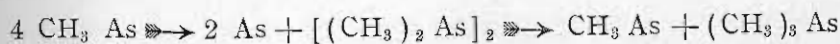
Παρὰ τὰ ὡς ἄνω ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα ἢ σύνθεσις τοῦ ὑγροῦ παρέμεινε ἄγνωστος. Ὁ Robert Wilhelm Bunsen (4) ἐργαζόμενος ἐπὶ μίαν ἑξαετίαν (1837-43) ἀποδίδει εἰς τὸ ὑγρὸν τοῦ Cadet τὸν τύπον $As(CH_3)_2$, τὸ ὁποῖον «ἀλκαρσίνην» ὀνομάζει. Διαπιστώνει ὅτι τὰ δύο ἀποστάγματα συνωδεύοντο μετ' ἀρκετῆς ποσότητος μεταλλικοῦ ἀρσενικοῦ, τὰ δὲ ἀέρια ἀποτελοῦντο ἐκ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, μεθανίου καὶ αἰθανίου. Ἡ ἀνωτέρα στιβάς ἦτο διάλυμα ἀλκαρσίνης, ἀρσενικῶδους ὀξέος, ἀκετόνης καὶ ὕδατος. Ἐν συνεχείᾳ ὁ Berzelius ὑποθέτει ὅτι ἡ ἀλκαρσίνη περιέχει καὶ ὀξυγόνον. Ὁ Bunsen (5) ἐπεβεβαίωσεν τὴν ὑπόθεσιν τοῦ Berzelius ὅστις ἐθεώρει τὴν ἔνωσιν ταύτην ὡς τὸ ὀξειδίου τῆς ὀξείας $C_4H_{12}As_2$ τὴν ὁποίαν καὶ ὠνόμασε λόγῳ τῆς δυσαρέστου αὐτῆς ὀσμῆς κακωδύλιον.

Ὁ J. B. Dumas (6) ἐπεβεβαίωσε τὴν παρὰ τοῦ Bunsen δοθεῖσαν σύστασιν. Αἱ παρατηρήσεις αὗται ἐπεξετάθησαν παρὰ τοῦ A. von Baeyer ὁ ὁποῖος διευκρίνισε τὴν φύσιν τοῦ ὑγροῦ καὶ ἀπέδειξεν ὅτι τοῦτο συνίσταται ἐκ δύο συστατικῶν ἐκ τῶν ὁποίων τὸ μὲν ἐν εἶναι ὀξειδίου τοῦ κακωδυλίου τῆς συνθέσεως $As_2C_4H_{12}$, τὸ δὲ ἕτερον εἶναι ἐλεύθερον κακωδύλιον τοῦ ὁποίου ὁ ἐμπειρικὸς τύπος εἶναι AsC_2H_6 , ἀλλὰ τοῦ ὁποίου ὅμως ἡ πυκνότης τοῦ ἀτμοῦ ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν μοριακὸν τύπον $As_2C_4H_{12}$. Ἡ κάτωθι ἀντίδρασις παριστάνει τὴν ἀντίδρασιν τῆς ἀποστάξεως.

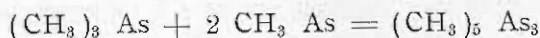


Συνωδεύεται καὶ ὑπὸ μεταλλικοῦ ἀρσενικοῦ προερχομένου ἐκ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ ἀρσενικῶδους ὀξέος, ἢ δὲ ἀποσύνθεσις τοῦ ὀξεικοῦ καλίου παράγει μεθάνιον καὶ ὑδρογονάνθρακα. Εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ ὀξειδίου τοῦ κακωδυλίου ὀφείλεται ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἐλευθέρου κακωδυλίου, καὶ εἰς τὸ τελευταῖον τοῦτο τὸ εὐφλεκτον τοῦ ἐλαίου τοῦ Cadet. Καίτοι εὐφλεκτον εἰς τὸν ἀέρα τὸ κακωδύλιον δύναται νὰ ὀξειδωθῇ ἄνευ ἀποσύνθεσεως διὰ ἠπίας διοχετεύσεως ὀξυγόνου ἢ τῆ προσθήκῃ ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου. Ὑπὸ τοὺς ὄρους τούτους σχηματίζεται ἀρχικῶς ὀξειδίου κακωδυλίου ὡς καὶ οὐσία τις λίαν εὐδιάλυτος ἔχουσα ἰδιότητα ὀξέος, ἢ ὁποία εἶναι τὸ κακωδυλικὸν ὀξύ. Ὁ Bunsen ὠνόμασε τὸ ὀξύ τοῦτο «Alkargen» ὡς παραγόμενον ἐκ τοῦ ὀξυγόνου καὶ τῆς ἀλκαρσίνης.

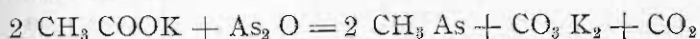
Αἱ ἔρευναι τῶν Frankland, Kolbe, Cahours, Landolt καὶ Baeyer διευκρίνησαν τὴν ἔσωτερικὴν σύστασιν τοῦ κακωδυλίου τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἀτόμων τρισθενοῦς ἀρσενικοῦ συνδεδεμένων μετὰ δύο ὀργανικῶν ῥιζῶν, ἕκαστον. Ἐσχάτως οἱ Valeur καὶ Gaillot (7) ἐμελέτησαν τὸ μηχανισμόν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ ἐλαίου τοῦ Cadet. Κατὰ τοὺς ἐρευνητὰς τούτους τὰ πητικὰ μέρη δφεύονται εἰς τὴν ὑπαρξιν ἀρσενομεθανίου, CH_3As . Τὸ κακωδύλιον καὶ ἡ τριμεθυλαρσίνη σχηματίζονται συμφώνως τῇ κατωτέρῳ ἀντιδράσει.



Τὰ ἐν τῷ ὑγρῷ εὐρισκόμενα προϊόντα μετὰ ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως σχηματίζονται κατὰ τὰς κάτωθι ἐξισώσεις:



Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ ἀρσενικῶδες ὄξυ ἀνάγεται πρὸς ὑποξειδίον, τὸ ἀρσενομεθάνιον παράγεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.

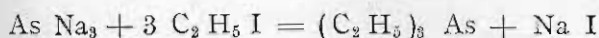


ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

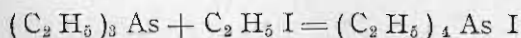
1. Ἐπίδρασις τῶν ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἀρσενικοῦ καὶ τῶν κρμάτων αὐτοῦ.

Ὁ von Baeyer παρεσκεύασε σειρὰν ἐνώσεων τοῦ ἀρσενικοῦ τοῦ τύπου R As H_2 , $\text{R}_2 \text{As H}$ καὶ $\text{R}_3 \text{As}$.

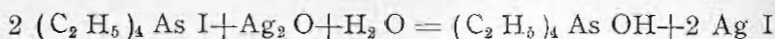
Αἱ ἐνώσεις αὗται ἀνταποκρίνονται πρὸς τὰς μοναλκυλαρσίνας διαλκυλαρσίνας καὶ τριαλκυλαρσίνας. Εἰς τὰς τελευταίας ὑπάγονται αἱ τεταρταγενεῖς ἐνώσεις τῶν τετραλκυλαρσωνίων. Ὁ H. Landolt (8) διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἰωδιούχου αἰθυλίου ἐπὶ κράματος ἀρσενικοῦ — νατρίου AsNa_3 , ἔλαβε μίγμα ἀποτελούμενον ἐκ διαιθυλ—, καὶ τριαιθυλαρσίνης. Δι' ἀποστάξεως ἐχώρισε τὴν διαιθυλαρσίνην ἐκ τῆς τριαιθυλαρσίνης.



Ἡ τριαιθυλαρσίνη μετὰ τοῦ ἰωδιούχου αἰθυλίου ἐνοῦται ἤδη εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν καὶ δίδει τὸ ἰωδιούχον τετρααιθυλαρσώνιον.



Τὸ ὑγρὸν ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου ἐπιτρέχει τὴν ἀπομόνωσιν τῆς βάσεως.

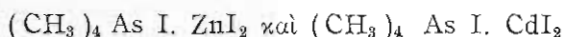


Οἱ Cahours καὶ Riche (9) δι' ἐπιδράσεως ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τοῦ κράματος ἀρσενικοῦ νατρίου καὶ ἀποστάξεως τῆς ληφθείσης μάζης ἐν ῥεύματι διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἔλαβον ἰωδιοῦχον μεθύλιον, μικρὰν ποσότητα πυκνοῦ ὑγροῦ, ἐν δὲ τῇ ἀποστακτικῇ φιάλῃ ἐσχηματίσθη κρυσταλλική τις οὐσία.

Τὸ πυκνὸν ὑγρὸν συνίσταται ἐκ δύο οὐσιῶν, ἐκ τῆς τριμεθυλαρσίνης ἀποσταζούσης εἰς 120° καὶ τοῦ κακωδυλίου ἀποσταζόντος εἰς 165°-170°. Ἡ κρυσταλλικὴ οὐσία ἦτο ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον τὸ ὁποῖον παρεσκευάσθη ὑπὸ τῶν ἰδίων ἐρευνητῶν δι' ἀναμίξεως τῆς τριμεθυλαρσίνης μετὰ τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου.

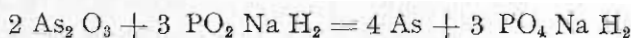
Ἀντὶ τοῦ κράματος ἀρσενικοῦ—νατρίου ἢ ἀρσενικοῦ—καλίου οἱ ὡς ἄνω ἐρευνηταὶ ἐμελέτησαν ἐπίσης ὑπὸ τοὺς ἰδίους ὄρους τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἀρσενικοῦ. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἀρσενικοῦ ἐπέτυχον διπλῆν ἔνωσιν τριῖωδιούχου ἀρσενικοῦ καὶ ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου τοῦ τύπου $(CH_3)_4 As I. As I_3$. Ἡ ἔνωσις αὕτη θερμαινομένη μετὰ πυκνοῦ διαλύματος καυστικοῦ καλίου, διασπᾶται πρὸς ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον, ἀρσενικῶδες κάλιον καὶ ὕδωρ, ἐνῶ ἀποσταζομένη μετὰ στερεοῦ καυστικοῦ καλίου σχηματίζεται τριμεθυλαρσίνη.

Οἱ Cahours καὶ Riche (9) χρησιμοποιοῦντες κρᾶμα ἀρσενικοῦ—ψευδαργύρου ἢ ἀρσενικοῦ—καδμίου, ἐπέτυχον διπλὰς ἐνώσεις τοῦ τύπου:



Διὰ βρασμοῦ μετὰ πυκνοῦ διαλύματος καυστικοῦ καλίου, διασπῶνται αἱ ἐνώσεις αὗται πρὸς ἰωδιοῦχον κάλιον, ὀξειδίου ψευδαργύρου ἢ ὀξειδίου καδμίου καὶ ἰωδιοῦχον τετρααιθυλαρσώνιον, κατὰ δὲ τὴν ἀπόσταξιν μετὰ στερεοῦ καυστικοῦ καλίου δίδουν τριμεθυλαρσίνην.

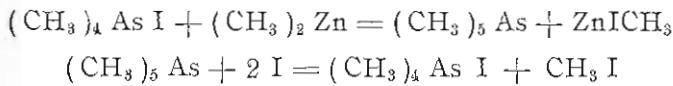
Ὁ Auger (10) ἐμελέτησε βραδύτερον τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀλογονούχων ἀλκυλίων ἐπὶ τοῦ ἀμόρφου ἀρσενικοῦ λαμβανομένου διὰ καθιζήσεως ὑδροχλωρικοῦ διαλύματος ἀρσενικώδους ὀξέος ὑπὸ ὑποχλωριούχου κασσιτέρου ἢ ὑποφωσφορώδους ἄλατος.



Τὸ ὡς ἄνω ληφθὲν ἄμορφον ἀρσενικὸν εἶνε οὐσία λίαν δραστική. Τὸ ἰωδιοῦχον μεθύλιον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ἀμόρφου ἀρσενικοῦ ἐν τῇ συνήθῃ θερμοκρασίᾳ σχηματίζον ὡς κύριον προϊὸν ἰωδιοῦχον τετρααιθυλαρσώνιον καὶ μικρὰν ποσότητα κακωδυλίου. Ἡ ἀνάλογος ἐπίδρασις τοῦ ἰωδιούχου

αίθυλιον γίνεται ολική μόνον εφόσον θερμανθῆ τὸ μίγμα ἐπὶ 24 ὥρον, ὁπότε σχηματίζεται τριῖωδιοῦχον ἀρσενικὸν ἰωδιοῦχον τετρααιθυλαρσώνιον καὶ ἰωδιοῦχος αἰθυλαρσίνη. Σημειωτέον ὅτι δὲν σχηματίζεται ἰωδιοῦχος διαιθυλαρσίνη.

Ὁ Cahours (11) τῇ ἐπιδράσει τοῦ ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσώνιου ἐπὶ τοῦ διμεθυλψευδαργύρου ἀπέδειξεν ὅτι σχηματίζεται πενταμεθυλαρσίνη ἢ ὅποια τῇ ἐπιδράσει ἰωδίου μεταβάλλεται ἐκ νέου πρὸς ἰωδιοῦχον μεθύλιον καὶ ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον.



Προσπάθειαι μὴ στεφθεῖσαι ὅμως ὑπὸ ἐπιτυχίας ἐγένοντο πρὸς παρασκευὴν ἀναλόγων ἐνώσεων τοῦ ἀζώτου καὶ τοῦ φωσφόρου. Τελευταίως οἱ Friedrich καὶ Marvel (12) ἵνα ἐλέγξουν τὸ ἀποτέλεσμα τοῦ Cahours ἐμελέτησαν τὴν ἐπίδρασιν τῶν λιθιοακυλίων ἐπὶ τῶν βρωμιούχων τετραακυλαρσώνιων ἀλλὰ δὲν ἠδυνήθησαν ὅμως νὰ πιστοποιήσουν ἀμέσως ἢ ἐμμέσως τὸν σχηματισμὸν πενταακυλαρσινῶν.

2. Ἐπίδρασις ἰωδιούχων ἀκυλίων ἐπὶ τοῦ κακωδυλίου.

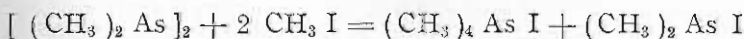
Ὁ Cahours (9) εἰς μελέτην του ἐπιστοποίησε τὴν ταυτότητα τῶν ἰδιοτήτων μεταξὺ τοῦ κακωδυλίου καὶ τοῦ ὑγροῦ ὕδρογονούχου φωσφόρου. Τὰ ἄτομα τοῦ ἀρσενικοῦ τοῦ κακωδυλίου ὡς μὴ ὄντα κεκορσεμένα δύνανται νὰ ἐνωθοῦν μετ' ἄλλων μορίων, ὀξέων μεθυλίου, αἰθυλίου ἢ ἀπλῶν στοιχείων, ὅπως τὸ ὀξυγόνον, τὸ θεῖον, τὸ χλώριον καὶ τὸ ἰώδιον, οὕτως ὥστε νὰ σχηματισθοῦν ἐνώσεις τοῦ τύπου As X_5 .

Κατὰ τὰς ἐργασίας τοῦ Baeyer, τὸ κακωδύλιον δύναται νὰ δεσμεύσῃ ἀξαναούσας ποσότητας χλωρίου μέχρι σχηματισμοῦ τοῦ $(\text{CH}_3)_2 \text{As Cl}_3$.

Τὸ αὐτὸ συμβαίνει διὰ τὸ ἰώδιον καὶ τὸ βρώμιον. Αἱ ἐνώσεις τοῦ ἀνωτέρου τύπου δὲν εἶναι σταθεραί. Διὰ θερμάνσεως διασπῶνται



καὶ μεταπίπτουν πρὸς σταθερωτέρας ἐνώσεις τοῦ τύπου As X_3 . Τὸ ἰωδιοῦχον μεθύλιον κατὰ τὸν Cahours δρᾷ ὀξυμετῶς ἐπὶ τοῦ κακωδυλίου σχηματίζον ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον καὶ ἰωδιοῦχον κακωδύλιον.



Τὸ βρωμιούχον μεθύλιον ἐπιδρᾷ κατ' ἀνάλογον τρόπον.

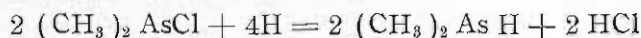
Ἡ ἐπίδρασις τοῦ χλωριούχου, βρωμιούχου καὶ ἰωδιούχου αἰθυλίου

δίδει ανάλογα αποτελέσματα. Δι' επιδράσεως τῶν ιωδιούχων ἀμυλίου καὶ ἀλλυλίου ἐπὶ τοῦ κακωδύλιου ὁ Cahours ἔλαβε τὰ ιωδιούχα διμεθυλδιαλκυλαρσώνια καὶ διμεθυλδιαλλυλαρσώνια.

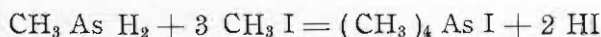
3. Ἐπίδρασις ιωδιούχων ἀλκυλίων ἐπὶ προϊόντων ἀναγωγῆς.

Αἱ πρόοδοι εἰς τὴν τεχνικὴν τῶν ἀναγωγῶν ἐπέτρεψαν τὴν ἀπομόνωσιν τῶν πρωτοταγῶν ἀλκυλαρσινῶν $RAsH_2$ ἢ δευτεροταγῶν τοιοῦτων R_2AsH καὶ ἑνὸς προϊόντος εἰς τὸ ὁποῖον τὸ ἀρσενικὸν εὐρίσκεται ἰσχυρῶς συνδεδεμένον μεθ' ἑνὸς ἀλκυλίου $[CH_3As]_x$.

Ὁ Palmer (13) ἐπέτυχε δι' ἀναγωγῆς τῆς διμεθυλχλωραρσίνης ν' ἀπομονώσῃ τὴν διμεθυλαρσίνην. Ὀλίγα ἔτη βραδύτερον ἀπεμόνωσε ἐπίσης δι' ἀναγωγῆς μετὰ κόνεως ψευδαργύρου καὶ μίγματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀλκοόλης τὴν μεθυλαρσίνην. Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἀπεμόνωσε καὶ τὴν μονοφαινυλαρσίνην. Ὁ Dehn (14) ἐπέτυχε τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἀναγωγὴν τοῦ χλωριούχου κακωδύλιου εἰς δύο φάσεις. Κατὰ πρῶτον σχηματίζεται κακωδύλιον εἶτα δὲ διμεθυλαρσίνη:



Τὸ κακωδύλιον δύναται νὰ ἀπομονωθῇ κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον τῆς ἀναγωγῆς. Ὁ Dehn πιστεύει ὅτι σχηματίζονται ἐνδιάμεσα προϊόντα $CH_3As=AsCH_3$ ἀλλὰ δὲν ἠδυνήθη νὰ ἀπομονώσῃ ταῦτα. Αἱ πρωτοταγεῖς ἀρσῖναι θερμαινόμεναι μετὰ τῶν ιωδιούχων ἀλκυλίων δίδουν ιωδιούχα ἀρσώνια τεταρτογενῆ:



Ἡ πρώτη ἀλκυλαρσίνη ἀπεμονώθη ὑπὸ τοῦ Palmer, οἱ Dehn καὶ Wilcox (15) παρεσκεύασαν τὴν διμεθυλαρσίνην δι' ἀναγωγῆς τοῦ ἀκαθάρτου κακωδύλιου ἥτοι τοῦ ἐλαίου τοῦ Cadet μετὰ μίγματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, καὶ ἀλκοόλης καὶ ἀμαλγαμομένου ψευδαργύρου.

Αἱ ἀλειφατικά δευτερογενεῖς ἀρσῖναι ἀντιδρῶν μετὰ τῶν ιωδιούχων ἀλκυλίων μετὰ τὴν ἰδίαν εὐκολίαν. Ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν τῆς ἀντιδράσεως σχηματίζεται ἡ ἔνωσις $R_2R'AsHI$, ὅσάκις ἐπιδρῶ ἓν μόριον ιωδιούχου ἀλκυλίου, ἐνῶ μετὰ δύο μορίων ιωδιούχων ἀλκυλίου, λαμβάνομεν τὸ ιωδιούχον ἀρσώνιον $R_2R'AsR'I$.



Ὁ Auger (16) τὸ 1904 δι' ἀναγωγῆς τοῦ μεθυλαρσενικοῦ ὀξέος ὑπὸ μίγματος ὑποφωσφορώδους καὶ θειικοῦ ὀξέος ἔλαβεν ἔλαιον ὑψηλοῦ σημείου ζέσεως 190° εἰς 13 χμ. τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὸ μεθυλαρσενικὸν ἢ ἀρσενομεθάνιον. Ἐναντι τῶν ὀξειδωτικῶν μέσων τὸ μεθυλαρσενικὸν παρουσιάζει τὰς ιδιότητες τῆς μεθυλαρσίνης ἀλλὰ διαφέρει κατὰ τοῦτο ὅτι πολυμερίζεται εὐκόλως εἰς ἀδιάλυτον κόνιν τύπου $[\text{CH}_3 \text{As}]_x$. Τὸ πολυμερὲς ἐλήφθη ἐπίσης δι' ἀναγωγῆς μεθυλαρσενικοῦ ὀξέος κατὰ τὸν Bougault μεθ' ὑδροχλωρικοῦ ἀντι τοῦ θειικοῦ ὀξέος. Τὸ προϊόν ἀναγωγῆς ἀποσταζομένου ἐν ἀτμοσφαίρᾳ ὑδρογόνου διασπᾶται ποσοτικῶς πρὸς τριμεθυλαρσίνην καὶ μεταλλικὸν ἀρσενικόν.

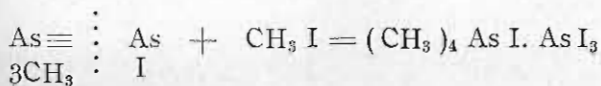
Κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν αὐτὴν τὸ μεθυλαρσενικὸν ὁμοιάζει πρὸς τὸ ἀρσενοβενζόλιον τὸ ὁποῖον θερμαινόμενον διασπᾶται πρὸς τριφαινυλαρσίνην καὶ ἀρσενικόν. Ὁ Auger θερμαίνων τὸ ἐλαιῶδες ὑγρὸν μετὰ ἰωδιούχου μεθυλίου ἔλαβε ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον καὶ ἰωδιοῦχον μεθυλαρσίνην. Ὁ Bertheim (17) δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιοῦχου μεθυλίου ἐπὶ τῶν ἀρσενοπαραγῶγων ἔλαβε ταυτοχρόνως τεταρτογενὲς ἰωδιοῦχον ἀρσώνιον καὶ ἰωδιοῦχον πρωτοταγοῦς ἀρσίνης. Ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως παριστάνεται ὡς κάτωθι:

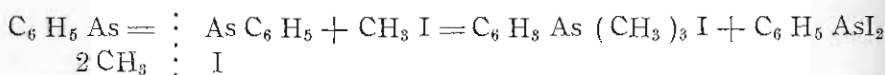
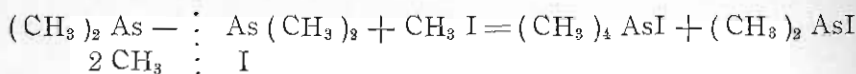
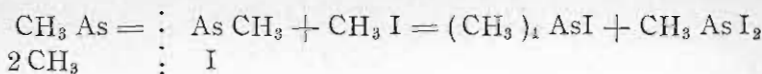


Ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν θὰ ἔπρεπε νὰ παραχθῆ διμεθυλαρσινυλαρσίνην $\text{Ar} (\text{CH}_3)_2 \text{As}$ ἢ ὁποία μετὰ περισσείας ἰωδιοῦχου μεθυλίου σχηματίζει τὸ τεταρτογενὲς ἰωδιοῦχον ἀρσώνιον.

Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἰωδιοῦχου μεθυλίου λαμβάνει χώραν εἰς δύο φάσεις ἐν τῇ ἀρχῇ προστίθεται μέρος τοῦ ἰωδιοῦχου μεθυλίου ἀντιστοιχοῦν πρὸ τὸ ἥμισυ τοῦ μορίου τοῦ ἀρσενοπαραγῶγου καὶ τὸ ὁποῖον προκαλεῖ τὴν διάσπασιν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ.

Ἡ διάσπασις τοῦ ἀρσενοπαραγῶγου εἶναι θεωρητικῶς ἐνδιαφέρουσα καθόσον παριστάνει τὴν ἐνδιάμεσον ἀντίδρασιν μεταξὺ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιοῦχου μεθυλίου ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἀρσενικοῦ ἀφ' ἑνὸς καὶ τοῦ κακωδύλιον ἀφ' ἑτέρου. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ Bertheim παρέχει ἐπίσης τὴν πρώτην εἰκόνα τῆς ἐσωτερικῆς συστάσεως τοῦ μεθυλαρσενικοῦ. Ὡς εἶδομεν ὁ Auger δι' ἐπιδράσεως ἀρσενομεθανίου ἐπὶ ἰωδιοῦχου μεθυλίου ἔλαβε τὸ ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον καὶ ἰωδιοῦχον μεθυλαρσίνην. Αἱ κάτωθι ἀντιδράσεις παριστάνουν τὴν πορείαν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιοῦχου μεθυλίου ἐπὶ ἀρσενικοῦ καὶ τῶν παραγῶγων αὐτοῦ.

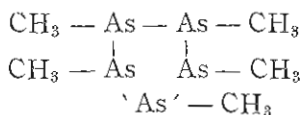




Κατόπιν μοριακού προσδιορισμοῦ τοῦ μεθυλαρσενικοῦ διὰ τῆς κρυσκοπικῆς μεθόδου ἐντὸς βενζολίου καὶ ἐν ἀτμοσφαιρᾷ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὁ Auger ἀπέδωσε μετ' ἐπιφυλάξεως εἰς τὴν οὐσίαν ταύτην τὸν ἐξῆς τύπον $[\text{CH}_3 \text{ As}]_4$ μοριακοῦ βάρους 360, ἐνῶ τὸ εὐρεθὲν ἐκυμαίνεται μεταξὺ 300 καὶ 340. Ὁ ὡς ἄνω ἐρευνητὴς παρατήρησε ὅτι ἡ διαφορὰ ὠφείλετο εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος κατὰ τὸν κρυσκοπικὸν προσδιορισμόν.

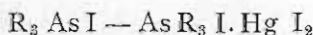
Ὁ Bertheim (18) ἀποδίδει εἰς τὸ μεθυλαρσενικὸν τὸν τύπον $\text{CH}_3 \text{ As} = \text{As CH}_3$ ἀνταποκρινόμενον πρὸς τὸ ἄρσενομεθάνιον.

Οἱ Steinkopf, Schmidt καὶ Smie (19) τὸ 1928 ἐπανέλαβον τὸν κρυσκοπικὸν προσδιορισμόν τοῦ μεθυλαρσενικοῦ μελετήσαντες προηγουμένως τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀδρανῶν ἀερίων ἐπὶ κρυσκοπικῶν προσδιορισμῶν. Αἱ μετρήσεις ἐντὸς νιτροβενζολίου δίδουν τιμὰς κυμαινομένας μεταξὺ 463 καὶ 468, εἰς δὲ τὸ βενζόλιον 463-469. Αἱ τιμαὶ αὗται ἀνταποκρίνονται πρὸς τὸν τύπον $[\text{CH}_3 \text{ As}]_5$ μοριακοῦ βάρους 450 εἰς τὸν ὁποῖον οἱ ὡς ἄνω ἐρευνηταὶ ὑποθέτουν ὅτι τὰ πέντε ἄτομα τοῦ ἄρσενικοῦ σχηματίζουν κλειστὴν ἄλυσσον. Εἶνε οὕτω ἡ ἔνωσις αὕτη ὁ πρῶτος ἀντιπρόσωπος τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ὁ παρουσιάζων πυρῆνα ἀποτελούμενον ἐκ πέντε ἀτόμων ἄρσενικοῦ.



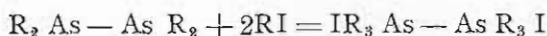
Κατὰ τὸν Auger ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τοῦ μεθυλαρσενικοῦ δίδει ἰωδιούχον τετραμεθυλαρσένιον.

Οἱ Partheil, Amort καὶ Gronover (20) δι' ἐπιδράσεως τῶν ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἐπὶ τοῦ ἄρσενικούχου ὑδραργύρου $\text{As}_2 \text{ Hg}_3$ παρεσκεύασαν κρυσταλλικὰ σώματα τὰ ὁποῖα ἐξέλαβον ὡς διπλὰ ἅλατα ἰωδιούχου ὑδραργύρου καὶ ἐνώσεων ἐξάλκυλαρσενίων.



Ὁ Mannheim (21) παρεσκεύασε τὰ ἰωδιούχα τετραακυλαρσώνια διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Cahours τῇ ἐπιδράσει τῶν ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἀρσενικοῦ καὶ ἐκ τῶν ἀπομονωθέντων ἰωδιούχων τετραακυλαρσωνίων ἐσχημάτισε τὰ διπλὰ ἄλατα τοῦ ἰωδιούχου ὑδραργύρου. Ἐκ τούτων προκύπτει ὅτι αἱ ἐνώσεις τῶν ὡς ἄνω ἐρευνητῶν δὲν ἦσαν παρὰ διπλὰ ἄλατα τοῦ ἰωδιούχου ὑδραργύρου μετὰ τῶν κανονικῶν ἰωδιούχων τετραακυλαρσωνίων.

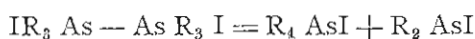
Οἱ Steinkopf καὶ Schwen (22) ἐπεχείρησαν νὰ παρασκευάσωσι τὰ ἰωδιούχα ἐξαακυλαρσώνια τῇ ἐπιδράσει δύο μορίων ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τοῦ κακωδύλιου, κατὰ τὴν ἀκόλουθον ἀντίδρασιν.



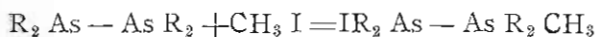
Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω ἐμελετήθη παρὰ τῶν Cahours καὶ Riche. Ἡ ἀντίδρασις ἦτο ὀρμητικὴ ἐλαμβάνετο δὲ ἰωδιούχον ἀρσώνιον καὶ ἐν μόριον δευτεροταγοῦς ἀρσίνης. Οἱ Steinkopf καὶ Schwen ἵνα καταστήσουν τὴν ἀντίδρασιν ἠπιωτέραν ἐχρησιμοποίησαν τὴν τετραφαινυλδιαρσίνην ἢ ὁποία δρᾷ ὡς ἀρωματικὸν κακωδύλιον, δὲν ἔλαβον ὅμως τὰ ἀναμενόμενα ἐξαακυλδιαρσώνια, ἀλλὰ ὅπως οἱ Cahours καὶ Riche τὰ τεταρτογενῆ ἄλατα τῶν ἀρσωνίων. Ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ τοῦ κακωδύλιου καὶ τῶν ἰωδιούχων ἀλκυλίων λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν κάτωθι ἐξίσωσιν:



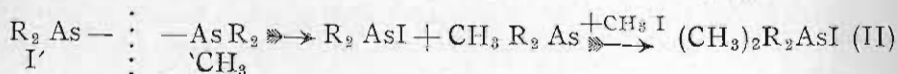
Οἱ ὡς ἄνω ἐρευνηταὶ ἀποκλείουν τὴν δυνατότητα ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ ἐξαακυλδιαρσωνίου τὸ ὁποῖον θὰ διεσπᾶτο κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον, εἰν τυχὸν ἐσχηματίζετο.



Οἱ Steinkopf καὶ Schwen ὑποθέτουν ὅτι τὸ κακωδύλιον προσλαμβάνει δύο μόρια ἰωδιούχου ἀλκυλίου. Ἡ προσθήκη αὕτη γίνεται ὡς συνήθως εἰς διάφορα στάδια, πρῶτον προστίθεται τὸ ἐν μόριον

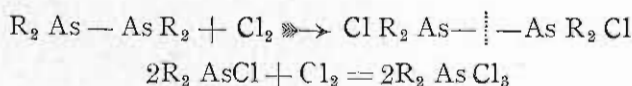


σχηματίζεται τότε μία ἐνδιάμεσος ἐνωσις μετὰ δύο ἀτόμων τετρασθενοῦς ἀρσενικοῦ. Τοιαύτη ἐνωσις εἶνε ἀσταθῆς. Δύο ἐνδεχόμενα εἶναι πιθανά, ἢ θὰ προσκολληθῇ ἐν μόριον ἰωδιούχου μεθυλίου, ὁπότε σχηματίζεται τὸ ἐξαμεθυλδιαρσώνιον, ἢ ἡ ἐνωσις ἀποσυντίθεται πρὸς ἰωδιούχον κακωδύλιον προῖόν σταθερόν, καὶ πρὸς τριτοταγῆ ἀρσίνην ἢ ὁποία τῇ προσθήκῃ δευτέρου μορίου ἰωδιούχου μεθυλίου δίδει τὸ ἀντίστοιχον τεταρτογενὲς ἄλας.

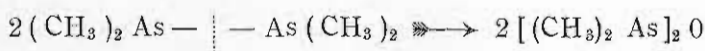
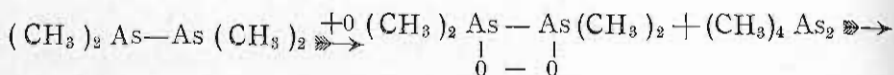


Ἡ ἔνωσις μετὰ τοῦ τετρασθενοῦς ἀρσενικοῦ διασπᾶται χωρὶς νὰ δυνηθῇ αὕτη νὰ προσλάβῃ νέον μόριον ἰδιοῦχου μεθυλλίου ὅπως δὲ ἀπεδείχθη μόνον ἡ ἀντίδρασις II δύναται νὰ λάβῃ χώραν.

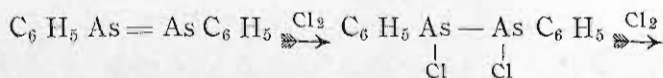
Ἡ ὑπόθεσις τῶν ἐρευνητῶν τούτων περὶ τοῦ ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ τετρασθενοῦς ἀτόμου ἀρσενικοῦ ἐπέτρεψεν τὴν ἐξήγησιν σειρᾶς ἀντιδράσεων ἀποσυνθέσεως τῶν κακωδυλίων, τῶν ἀρσενοπαραγωγῶν, ὡς καὶ τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ κακωδυλίου ὑπὸ τῶν ἀλογόνων, τὰ ὁποῖα σχηματίζουν μόνον καὶ τρισυλογονοῦχους δευτεροταγεῖς ἀρσίνας κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον.

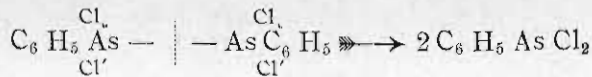


Ἐπίσης ἡ ὀξειδῶσις τοῦ κακωδυλίου δύναται νὰ ἐξηγηθῇ διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἐνδιαμέσου ἐνώσεως μετὰ τετρασθενοῦς ἀτόμου ἀρσενικοῦ. Κατὰ τὴν θεωρίαν τῆς αὐτοξειδώσεως τοῦ Engler προστίθεται κατὰ πρῶτον ἓν μόριον ὀξυγόνου σχηματιζομένου ὑπεροξειδίου. Τὸ ὑπεροξείδιον τοῦτο περιέχει τετρασθενῆ ἀρσενικόν. Δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ τοῦ ὑπεροξειδίου, δευτέρου μορίου κακωδυλίου τὸ ὁποῖον ἐνεργεῖ ὡς δέκτης, τὸ ὑπεροξείδιον ἀποδίδει τὸ ἥμισυ τοῦ ὀξυγόνου καὶ σχηματίζει οὕτω τὸ ὀξείδιον τοῦ κακωδυλίου.

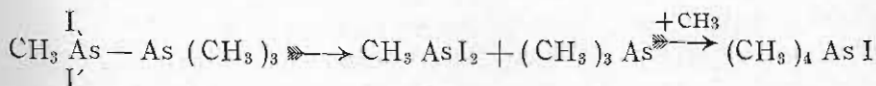
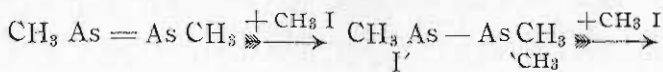


Παρουσία περισσεύει ὀξυγόνου τὸ κακωδύλιον μεταβάλλεται ἐξ ὀλοκλήρου πρὸς ὑπεροξείδιον τὸ ὁποῖον δι' ἀποτόμου ἀποσυνθέσεως αὐταναφλέγεται. Εἰς τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς ὑπάγεται ἡ μετατροπὴ τῶν ἀρσενοπαραγωγῶν ὑπὸ τῶν ἀλογόνων πρὸς ἀρυλαρσινυλογονίδια.

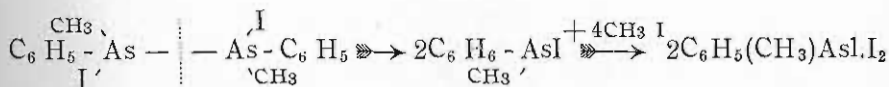
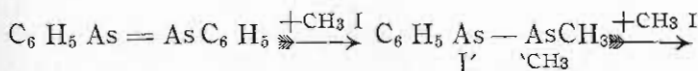




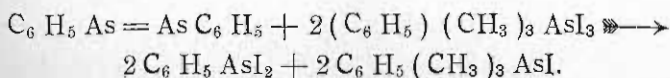
Εἶδομεν ὅτι κατὰ τὸν Auger τὸ ἰωδιούχον μεθύλιον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ἀρσενομεθανίου ὅποτε παράγεται ἡ ἰωδιούχος μεθυλαρσίνη καὶ ἰωδιούχον τετραμεθυλαρσώνιον. Ἐὰν ὑποθεθῆ ὡς δυνατὴ ἡ ὑπαρξίς τετρασθενοῦς ἀρσενικοῦ ἢ ἀντίδρασις θὰ λάβῃ χώραν ὡς ἑξῆς :



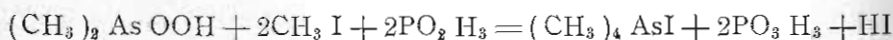
Θεωρητικῶς εἶναι δυνατὴ καὶ κατὰ τρόπον ἀσύμμετρον ἢ προσθήκη δευτέρου μορίου ἰωδιούχου μεθυλίου, ὅποτε ὡς προϊόντα ἀποσυνθέσεως τῆς ἐνδιαμέσου ἐνώσεως θὰ ἔχωμεν δύο μόρια ἰωδιούχου δευτεροταγοῦς ἀρσίνης. Τοῦτο πράγματι συμβαίνει ὡς ἀπέδειξεν ὁ Bertheim κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τοῦ ἀρσενοβενζολίου. Ὡς προϊόντα ἀντιδράσεως ἐλάμβανε τὴν διιωδιούχον φαινυλαρσίνην, τὸ ἰωδιούχον τριμεθυλαρσώνιον ὡς καὶ τὸ τρισιωδιούχον παράγωγον τῆς τετρατογενοῦς ταύτης βάσεως. Τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὑπεριωδιούχου ἐξήγησεν ὁ Bertheim ὡς προκαλούμενον τῇ ἐπιδράσει τοῦ κατὰ τὴν σύντηξιν τοῦ σωλήνος παραγομένου ἐλευθέρου ἰωδίου ἐπὶ τοῦ μονοιωδιούχου ἀρσωνίου. Οἱ Steinkopf καὶ Schwen διεπίστωσαν ὅτι ἡ ἐξήγησις αὕτη δὲν ἦτο ἐπαρκής. Κατὰ τὴν ἐπανάληψιν τοῦ πειράματος, παρ' ὅλας τὰς προφυλάξεις ἐσχηματίζετο, ἡ φαινυλιωδιούχος ἀρσίνης, τὸ τρισιωδιούχον τετρατογενές καὶ τὸ ἰωδιούχον ἀρσώνιον. Ὁ σχηματισμὸς τῶν ὑπεριωδιούχων ἐξηγεῖται ὡς ἑξῆς :



Ὁ σχηματισμὸς τοῦ μονοιωδιούχου δύναται νὰ ἐξηγηθῆ κατ' ἀνάλογον τρόπον τῇ συμμετρικῇ προσθήκῃ τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου, πιθανὸν ὅμως νὰ ὀφείλεται ὁ σχηματισμὸς του εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὑπεριωδιούχου ἐπὶ τοῦ ἀρσενοβενζολίου :



Δι' ἀναγωγῆς τῆς διμεθυλγλωραρσίνης ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀπομόνωσις τῆς διμεθυλαρσίνης καὶ διὰ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ μεθυλαρσενικοῦ ἀπομονοῦται ἡ μεθυλαρσίνη καὶ κυκλοπενταμεθυλαρσίνη. Τῇ ἐπιδράσει ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἐπὶ τῶν δι' ἀναγωγῆς τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος τοῦ μεθυλαρσενικοῦ ἢ φαινυλαρσενικοῦ ὀξέος λαμβανομένων προϊόντων σχηματίζονται τὰ τετρακλυλαρσώνια. Ἐν συνεχείᾳ ὁ Auger (23) δι' ἀναγωγῆς τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπέτυχεν ἰωδιούχον τετραμεθυλαρσώνιον κατὰ τὴν ἀκόλουθον ἀντίδρασιν.



Ἀντικείμενον ἐρεῦνης τῆς παρουσίας ἐργασίας εἶναι:

I) Ἡ ἀναγωγή τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος παρουσία ἀνωτέρων ὁμολόγων ἰωδιούχων ἀλκυλίων ὡς καὶ ἡ ἀναγωγή τοῦ διφαινυλαρσενικοῦ ὀξέος παρουσία ἰωδιούχου αἰθυλίου.

II) Ἡ ἀναγωγή τῶν ἀλογονούχων παραγῶγων τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος παρουσία ἰωδιούχων ἀλκυλίων ὡς καὶ τῶν ἰωδιούχων μικτῶν διακλυλαρσυλίων. Ἡ ἀναγωγή τῶν τελευταίων παρουσία ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἄγει πρὸς γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς τῶν ἰωδιούχων τετρακλυλαρσωνίων τῶν ἑξῆς τύπων:



III) Τὴν μέθοδον ἐμμέσου παρασκευῆς διπλῶν ἀλάτων τοῦ Datta καὶ συνεργατῶν του ἢ ὁποία ἐφαρμοσθεῖσα ἐπὶ τῶν ἰωδιούχων τετρακλυλαρσωνίων μᾶς ἐπέτρεψε τὴν ἀπομόνωσιν τῶν διπλῶν ἀλάτων τοῦ μολύβδου, ἀργύρου καὶ βισμούθιου.

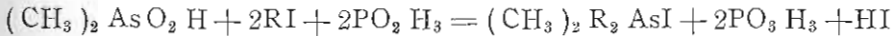
IV) Παρεσκευάσθησαν μικτὰ ὑπεραλογονούχα παράγωγα τοῦ ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου.

Θεωρῶ καθήκον μου νὰ ἐκφράσω τὰς ἀπείρους εὐχαριστίας μου πρὸς τὸν καθηγητὴν κ. Τ. Καραντάσην διὰ τὰς πολυτίμους συμβουλὰς καὶ ὑποδείξεις τὰς ὁποίας μοὶ παρέσχε κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας ταύτης.

I

ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΚΑΚΩΔΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΥΠΟ ΤΟΥ ΥΠΟΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ
ΟΞΕΟΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΙΩΔΙΟΥΧΩΝ ΑΛΚΥΛΙΩΝ

Ὁ Auger δι' ἀναγωγῆς τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος ἢ τοῦ κακωδυλικοῦ νατρίου ὑπὸ τοῦ ὑποσφωσφορώδους ὀξέος, παρουσία ἰωδιούχου μεθυλίου παρεσκεύασε τὸ ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον. Τὸ τοιοῦτον δύναται ἐπίσης νὰ λάβῃ χώραν καὶ παρουσία ἄλλων ἰωδιούχων ἀλκυλίων. Οὕτω δὲ γενικευομένη ἡ ἀντίδρασις παρίσταται τελικῶς ὡς ἑξῆς:

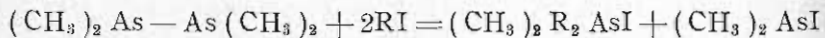


ἐνθα R παριστᾷ μίαν ῥίζαν ἀλκυλίου. Ἐφ' ὅσον ὁμως προχωροῦμεν πρὸς τὰ ἀνώτερα ἰωδιοῦχα ἀλκύλια ἡ ἀντίδρασις καθίσταται δυσκολωτέρα. Διὰ νὰ λάβῃ αὕτη χώραν, πρέπει νὰ θερμάνωμεν ἰσχυρότερον, ἀλλὰ τότε ἀνάγεται τὸ ἰωδιοῦχον ἀλκύλιον, ὅσον δὲ προχωροῦμεν εἰς τὰ ἀνώτερα ἰωδιοῦχα ὁμόλογα ἡ ἀναγωγή γίνεται ἐντονωτέρα, ἔξαφανιζομένου ὁλοῦν τοῦ μεγαλυτέρου μέρους τοῦ ἰωδιούχου ἀλκυλίου.

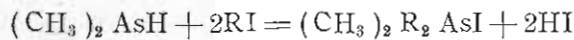
Τὸ τοιοῦτον παρουσιάζεται συνήθως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἰωδιούχου ἰσοπροσυλίου καὶ ἀλκυλίου ὁπότε ἡ ἀπόδοσις εἶναι πενιχρά. Τὰ ἰωδιοῦχα τοῦ μεθυλίου, αἰθυλίου, προπύλιου, βουτύλιου δίδουν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Μετὰ τῶν ἰωδιούχων τούτων ἡ συνθετικὴ ἀντίδρασις ὑπερισχύει τῆς ἀναγωγῆς τῶν ἰωδιούχων ἀλκυλίων.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ ἰωδιούχου μεθυλενίου ἀπεμονόσαμεν τὸ ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον τὸ ἰωδιοῦχον μεθυλένιον φαίνεται ὅτι ἀνάγεται καὶ δρᾷ ὡς ἰωδιοῦχον μεθύλιον. Ἐπεδράσαμεν διαδοχικῶς διὰ τῶν κάτωθι ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἐπὶ τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος ἰωδιοῦχον αἰθύλιον, προπύλιον κανονικόν, ἰσοπροπύλιον, βουτύλιον κανονικόν, ἰσοαμύλιον, ἀλλύλιον καὶ μεθυλένιον καὶ ἐλάβομεν μὲ ἱκανοποιητικὰς ἀποδόσεις τὰ ἑξῆς ἰωδιοῦχα ἀλκυλαρσώνια διμεθυλ-δι-π-προπύλιον, διμεθυλ-δι-π-βουτύλιον, διμεθυλ-δι-ισοαμύλιον, τὰ ὡς ἄνω ἰωδιοῦχα ἐλήφθησαν καὶ παρ' ἄλλων ἐρευνητῶν, ἀλλὰ διὰ μεθόδων αἱ ὁποῖαι δὲν εἶναι παρὰ μέθοδοι σχηματισμοῦ καὶ δὲν δύναται ν' ἀποδώσουν μεγάλας ποσότητας λόγῳ τῆς δυσκολίας τῆς παραγωγῆς τῶν πρώτων ὑλῶν καὶ τῆς εὐφλεκτικότητος αὐτῶν.

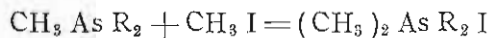
Οἱ Cahours καὶ Riche βραδύτερον δὲ ὁ Dehn ἀπεμόνωσαν πρῶ-
τοι τὰ ὡς ἄνω διμεθυλδιακκυλαρσώνια τῇ ἐπιδράσει τῶν ἰωδιούχων ἄλ-
κυλίων ἐπὶ τοῦ κακωδυλίου, συμφώνως τῇ ἀντιδράσει :



Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην σχηματίζεται ὡς δευτερεῦον προϊὸν τὸ
ἰωδιούχον κακωδύλιον. Οἱ Dehn καὶ Wilcox (15) ἐπιδρώντες δι' ἰωδιούχων
ἄλκυλίων ἐπὶ τῶν διμεθυλαρσινῶν ἔλαβον τὰ διμεθυλδιακκυλαρσώνια κατὰ
τὴν ἀντίδρασιν :

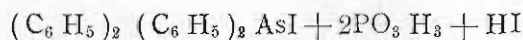
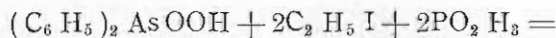


Ἡ διμεθυλαρσίνη δυσκόλως ἀπομονοῦται καθόσον ὀξειδοῦται λίαν
ταχέως καὶ αὐταναφλέγεται παρουσίᾳ ἀέρος. Τὰ ἰωδιούχα ἄλκυλια ἐπιδρῶσι
ἐπὶ τῶν τριτοταγῶν ἄρσινῶν καὶ δίδουν τὰ ἰωδιούχα τεταρτοταγῆ ἄρσώνια.
Ὁ Jones καὶ οἱ συνεργάται (24) αὐτοῦ ἔλαβον τὰ ὡς ἄνω ἄρσώνια τῇ ἐπι-
δράσει τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τῶν μεθυλδιακκυλαρσινῶν $(\text{CH}_3)_2 \text{AsR}_2$
αἱ ὅποια ἐλήφθησαν δι' ἐπιδράσεως τῆς ἰωδιούχου μεθυλαρσίνης ἐπὶ τῶν
ὄργανομαγνησιακῶν.

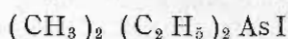


Ἡ ἀναγωγὴ τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος ἢ τοῦ κακωδυλικοῦ νατρίου
διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσίᾳ ἰωδιούχων ἄλκυλίων ἐπιτρέπει
τὴν ἀπ' εὐθείας παρασκευὴν τῶν διμεθυλδιακκυλαρσινῶν ἀναχωροῦντες
ἀπὸ πρῶτην ἕλην εὐκόλως παρασκευαζομένην εἰς ποσότητα ὅσην ἐπιθυ-
μοῦμεν, χωρὶς πρὸς τοῦτο νὰ καταφύγωμεν εἰς ἐνδιάμεσα, προϊόντα τὰ
ὅποια δυσκόλως ἀπομονοῦνται ἢ εἶνε εὐφλεκτα εἰς τὸν ἀέρα ὅπως εἶνε τὸ
κακωδύλιον καὶ ἡ διμεθυλαρσίνη.

Τὸ διφαινυλαρσινικὸν ὀξὺ ἀνάγεται ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὄρους διὰ τοῦ
ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσίᾳ ἰωδιούχου αἰθυλίου καὶ παράγεται τὸ
ἰωδιούχον διφαινυλδιακκυλαρσώνιον τοῦ ὁποίου ἀπόδοσις δὲν εἶναι ἱκανο-
ποιητικὴ.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἰωδιούχα διμεθυλδιαιλυλαρσώνια**1. Ἰωδιούχον διμεθυλδιαιλυλαρσώνιον**

Τὸ ἰωδιούχον διμεθυλδιαιλυλαρσώνιον ἐλήφθη ὑπὸ τοῦ Cahours δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιούχου αἰθυλίου ἐπὶ τοῦ κακωδυλίου εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν.

Διὰ τὰ τὸ παρασκευάσωμεν ἀφίνομεν τὰ ἐπιδράση ὑποφωσφοῶδες ὄξυ ἐπὶ τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος ἢ κακωδυλικοῦ νατρίου, παρουσίᾳ ἰωδιούχου αἰθυλίου.

Πρὸς τοῦτο εἰς φιάλην μετὰ καθέτου ψυκτῆρος θερμαίνομεν ἐπὶ 2 ὥρας ἐπὶ ἀερολούτρον καὶ εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, μίγμα ἐκ 13,8 γρ. κακωδυλικοῦ ὀξέος καὶ 42 γρ. ὑποφωσφοῶδους νατρίου, τὸ ὁποῖον διαλύομεν εἰς τὸ ἐλάχιστον δυνατὸν ποσὸν ὕδατος. Προσθέτομεν 5 κ. ἔ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος πυκνοῦ. Εἰς τὸ μίγμα τοῦτο προσθέτομεν 39 γρμ. ἰωδιούχου αἰθυλίου.

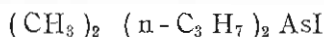
Σχηματίζονται δύο στιβάδες, ἐξακολουθοῦμεν τὰ θερμαίνωμεν μέχρις ὅτου ἡ κατωτέρα ἐλαιώδης στιβάς ἐξαφανισθῇ. Προσθήκη πυκνοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου καθιζάνεται τὸ ἰωδιούχον ἄρσώνιον. Τὸ σχηματισθὲν ἴζημα διαλύεται εἰς θερμὴν ἀλκοόλην καὶ διοχετεύομεν ῥεῦμα διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, διηθοῦμεν τὸ σχηματιζόμενον ἀνθρακικὸν νάτριον. Ἐκ τοῦ διηθήματος τούτου ἀποχωρίζεται, τὸ ἰωδιούχον ἄρσώνιον κρυσταλλούμενον εἰς πρισματικὰς βελόνας αἱ ὁποῖαι θερμαινόμεναι ἄρχονται ἀποσυντιθέμεναι εἰς 242°. Ἀπομονοῦμεν οὕτω 14,5, γρ. ἰωδιούχου διμεθυλδιαιλυλαρσώνιον ἢτοι 50% ἀπόδοσις περίπου τῆς θεωρητικῆς.

Ἀνάλυσις	Ἐῦρεθὲν	Ἐπολογισθὲν
I %	43,5	43,7

2. Καδμιοῖωδιούχον διμεθυλδιαιλυλαρσώνιον

Ἀναμιγνύομεν ἀλκοολικὰ διαλύματα ἰωδιούχου ἄρσωνίου καὶ ἰωδιούχου καδμίου, λαμβάνομεν λευκὸν ἴζημα, θερμαίνομεν τὸ ἀλκοολικὸν μίγμα μέχρι βρασμοῦ, διὰ ψύξεως λαμβάνομεν κρυστάλλους ἀνταποκρινομένους εἰς τὸν ὡς ἄνω τύπον.

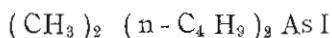
Ἀνάλυσις	Ἐῦρεθὲν	Ἐπολογισθὲν
I %	57,75	58,0

3. *Ίωδιοϋχον διμεθυλ-δι-π-προπυλαρσώνιον*

Τὸ ἰωδιοϋχον διμεθυλ-δι-π-προπυλαρσώνιον ἐλήφθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Dehn (15) δι' ἐπιδράσεως τοῦ κανονικοῦ ἰωδιούχου προπυλίου, ἐπὶ τοῦ κακωδυλίου εἰς κλειστὸν σωλῆνα καὶ εἰς θερμοκρασίαν 140°. Προσφάτως ὑπὸ τῶν Steinkopf καὶ Dudek (30) ἐλήφθη διὰ διαδοχικῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδίου, καὶ τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τοῦ προπυλκακωδυλίου λαμβανομένου δι' ἀποσυνθέσεως τῆς κυκλοπενταπροπυλπενταρσίνης. Θερμαίνομεν ἐπὶ 10 ὥρας εἰς ἀερόλουτρον 6,9 γρ. κακωδυλικοῦ ὀξέος μετὰ 26,5 γρ. ὑποφωσφορώδους νατρίου. Προσθέτομεν 5 κ. ἔ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 50 κ. ε. ὕδατος καὶ 17 γρ. ἰωδιούχου κανονικοῦ προπυλίου. Διοχετεύομεν εἰς τὴν ἀρχὴν ζεῦμα διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Μετὰ τὴν ψύξιν προσθέτομεν πυκνὸν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου, ἀποχωρίζεται ὑγρὸν ἐλαιῶδες τὸ ὁποῖον μετὰ τὴν ψύξιν καὶ παραμονὴν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ εἰκοσιτετράωρον λαμβάνεται εἰς κρυσταλλικὴν μάζαν.

Δι' ἀνακρυσταλλώσεως εἰς ἀλκοόλην λαμβάνομεν κρυστάλλους πρισματικούς. Ἀπόδοσις 7 γρ. ἤτοι 50% τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

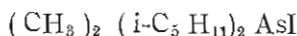
<i>Ἀνάλυσις</i>	<i>Ἐδρεθὲν</i>	<i>Ὑπολογισθὲν</i>
I %	39,9	39,9

4. *Ίωδιοϋχον διμεθυλ-δι-π-βουτυλαρσώνιον*

Ληφθὲν τοῦτο τελευταίως ὑπὸ τοῦ Jones καὶ συνεργατῶν του (24) δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τῆς μεθυλ-δι-π-βουτυλαρσίνης παρεσκευάσθη ὑφ' ἡμῶν, διὰ θερμάνσεως ἐπὶ 2 ὥρας εἰς ἀερόλουτρον, μίγματος ἐκ 13,8 γρ. κακωδυλικοῦ ὀξέος, 52 γρ. ὑποφωσφορώδους νατρίου εἰς τὸ ὁποῖον προσθέσαμεν 5 κ. ἔ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 50 κ. ἔ. ὕδατος καὶ 37 γρ. ἰωδιοϋχον κανονικοῦ βουτυλίου. Διὰ προσθήκης καυστικοῦ πυκνοῦ διαλύματος τὸ ἰωδιοϋχον καταπίπτει. Κρυσταλλοῦμεν εἰς ἀλκοόλην λαμβάνομεν κρυστάλλους μὲ σημεῖον τήξεως 159°-160° ἐνῶ οἱ Jones καὶ οἱ συνεργάται του δίδουν 148°.

Ἀπόδοσις 29 γρ. ἤτοι 80% τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

<i>Ἀνάλυσις</i>	<i>Ἐδρεθὲν</i>	<i>Ὑπολογισθὲν</i>
I %	36,50	36,69

5. *Ίωδιούχον διμεθυλ-δι-ισοαμυλαρσώνιον*

Οι Cahours και Riche (9) τὸ ἔλαβον δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιούχου ἰσοαμυλίου ἐπὶ τοῦ κακωδυλίου.

Θερμαίνομεν ἐπὶ μίαν ὥραν εἰς ἀερόλουτρον 13,8 γρ. κακωδυλικοῦ ὀξέος, 42 γρ. ὑποφωσφορώδους νατρίου 3,5 κ. ἑ. πυκνοῦ HCl καὶ 39,6 γρ. ἰωδιούχου ἰσοαμυλίου. Εἰς τὸ βάθος τῆς φιάλης ἔχομεν δύο ἐλαιώδεις στιβάδας τὰς ὁποίας χωρίζομεν διὰ διαχωριστικῆς χοάνης. Ἡ κατωτέρα στιβάς λαμβάνεται εἰς κρυστάλλους οἱ ὅποιοι εἶνε τὸ ἰωδιούχον ἀρσώνιον, ἐνῶ ἡ ἀνωτέρα ἀποτελεῖται ἐξ ἰσοαμυλικῆς ἀλκοόλης.

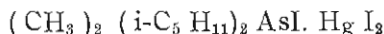
Καθαρίζομεν δι' ἀνακρυσταλλώσεως εἰς ἀλκοόλην τὸ ἰωδιούχον ἀρσώνιον.

Ἀπόδοσις 11 γρ. ἧτοι 35 % τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

Σημεῖον τήξεως 108°-109°.

Ἐκπιθέμενον εἰς τὸν ἀέρα καθίσταται κίτρινον.

<i>Ἀνάλυσις</i>	<i>Ἐύρεθὲν</i>	<i>Ἐυλογισθὲν</i>
I %	34,2	34,13

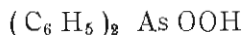
6. *Ἵδραργυροῖωδιούχον διμεθυλ-δι-ισοαμυλαρσώνιον*

Τὸ ἰωδιούχον τοῦτο λαμβάνεται διὰ μίξεως ἀλκοολικῶν διαλυμάτων ἰωδιούχου ὑδραργύρου καὶ ἰωδιούχου διμεθυλ-δι-ισοαμυλαρσώνιον.

Πρισματικοὶ κρυστάλλοι κίτρινοι

Σημεῖον τήξεως 82°.

<i>Ἀνάλυσις</i>	<i>Ἐύρεθὲν</i>	<i>Ἐυλογισθὲν</i>
Hg %	24,3	24,2
I %	45,7	45,9

7. *Διφαινυλαρσινικὸν ὀξὺ*

Παρεσκευάσαμεν τὸ ὀξὺ τοῦτο δι' ὀξειδώσεως τῆς χλωριούχου διφαινυλαρσίνης διὰ τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Fleury.

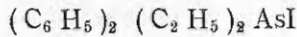
Πρὸς τοῦτο κατεργαζόμεθα 25 γρ. χλωριούχου διφαινυλαρσίνης διὰ 50-60 κ. ἑ. πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Ἡ ὀξειδωσις λαμβάνει χώραν ἐν ψυχρῷ μετ' ἐκλύσεως χλωρίου. Εἰς τὸ τέλος θερμαίνομεν εἰς ἀτμόλουτρον.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐκλύεται ἀφθονος ποσότης νιτρωδῶν ἀτμῶν. Ἀποχωρίζεται ἔλαιον τὸ ὁποῖον διὰ ψύξεως πύγνεται εἰς μάζαν κρυσταλλικὴν ἐκ νιτρικοῦ ἄλατος διφαινυλαρσενικοῦ ὀξέος ἀποσυντίθεται τὸ νιτρικὸν ἄλας διὰ μακρᾶς θερμάνσεως μετὰ 200-250 κ. ἔ. ὕδατος, διὰ ψύξεως λαμβάνομεν τὸ ὄξύ, τὸ ὁποῖον καθαρίζομεν δι' ἐπαναδιαλύσεως εἰς ζέον ὕδωρ.

Λαμβάνομεν οὕτω ὠραίους βελονοειδεῖς κρυστάλλους τῶν ὁποίων τὸ σημεῖον τήξεως εἶναι 173-174°.

Ἀπόδοσις 24 γρ.

8. Ἰωδιοῦχον διφαινυλ-διαθυλαρσώνιον



Τὸ ἰωδιοῦχον τοῦτο παρεσκευάσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ La Coste καὶ Michaélis διὰ θερμάνσεως μίγματος διφαινυλδιαθυλαρσίνης καὶ ἰωδιούχου αἰθυλίου εἰς 100°. Τὸ παρεσκευάσαμεν ὅπως καὶ τὰ προηγούμενα ἰωδιοῦχα ἄρσῶνια. Εἰς 2 γρ. 6 διφαινυλαρσενικοῦ ὀξέος προσθέτομεν 4 γρ. ἰωδιούχου αἰθυλίου καὶ 25 α. ἔ πικνοῦ HCl. Θερμαίνομεν ἐπὶ μίαν ὥραν τὸ μίγμα εἰς ἀερόλουτρον διοχετεύοντες ῥεῦμα διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Μετὰ τὴν ἐξαφάνισιν τοῦ ἰωδιούχου αἰθυλίου ἀποχωρίζομεν τὴν ἐλαιώδη στιβάδα καὶ καταβυθίζομεν διὰ τοῦ καυστικοῦ νατρίου, τὸ ἰωδιοῦχον ἄρσῶνιον. Ἀνακρυσταλλοῦμεν εἰς ὕδωρ.

Ἀπόδοσις 1 γρ. ἰωδιούχου διφαινυλδιαθυλαρσωνίου. ἤτοι 23 % τῆς θεωρητικῆς.

Σημεῖον τήξεως 187-188° Κατὰ τοὺς La Coste καὶ Michaelis 184,° 1.

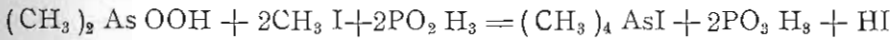
Ἀνάλυσις	Ἐξερθέν	Ἐπολογισθέν
I %	27,3	27,48

II

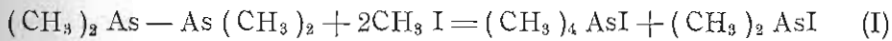
ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΚΑΙ ΙΩΔΙΟΥΧΟΥ ΚΑΚΩΔΥΛΙΟΥ
ΔΙ' ΥΠΟΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ ΟΞΕΟΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΙΩΔΙΟΥΧΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ

Γενική μέθοδος παρασκευής ιωδιούχων τετρακτυλαρσώνιων

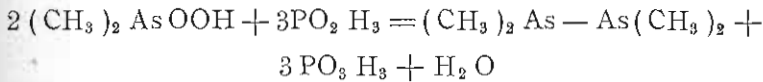
Κατά τὸν Bertheim (18) ἡ ἀντίδρασις τοῦ Auger (16), δηλαδή ἡ ἀναγωγή τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος δι' ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσίᾳ ιωδιούχου μεθυλίου,



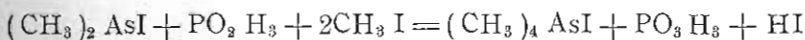
δύναται νὰ ἐξηγηθῆ διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ιωδιούχου μεθυλίου ἢ τοῦ κακωδυλίου τοῦ προερχομένου ἐκ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος καὶ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ Cahours:



Τὸ κακωδύλιον δύναται κατὰ τὸν Auger ν' ἀπομονωθῆ διὰ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος παρουσίᾳ ὑποφωσφορώδους ὀξέος κατὰ τὴν ἐξῆς ἀντίδρασιν:



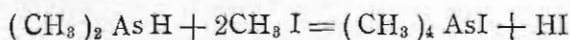
Εἰς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ Auger κατὰ τὴν ἀναγωγήν τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος σημειοῦται πράγματι, κατ' ἀρχὰς σχηματισμὸς κακωδυλίου. Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνῃ χώραν συμφώνως τῇ ἐξισώσει (I) δεόν νὰ σχηματίζεται καὶ ιωδιούχον κακωδύλιον. Κατὰ τὸ τέλος ὅμως τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἀνευρίσκομεν ιωδιούχον κακωδύλιον, διότι τοῦτο ἐξ ἴσου ἀναγόμενον λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Ἐπετύχαμεν τὴν ἀναγωγήν τοῦ ιωδιούχου κακωδυλίου δι' ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσίᾳ ιωδιούχου μεθυλίου μὲ τελικὸν προϊόν τὸ ιωδιούχον τετραμεθυλαρσώνιον κατὰ τὴν ἐξῆς ἀντίδρασιν.



Ἐπίσης ἡ ἀναγωγή τοῦ χλωριούχου κακωδυλίου ἔδωσε λαβὴν εἰς πλείστας ἐρεῦνας.

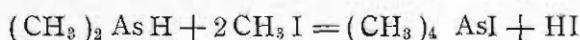
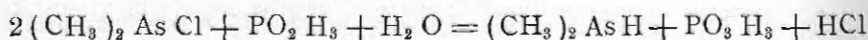
Ἐὸ Dehn (14) ἀνήγαγε ἠλεκτρολυτικῶς τὸ χλωριούχον κακωδύλιον. Ἐἡ ἀναγωγή κατὰ τὸν συγγραφέα γίνεται εἰς δύο στάδια. Εἰς τὸ πρῶτον στάδιον σχηματίζεται κακωδύλιον εἰς δὲ τὸ δεύτερον διμεθυλαρσίνη.

Οἱ Palmer καὶ Dehn (13) ἀνάγοντες τὸ χλωριούχον κακωδύλιον εἰς ὑδροχλωρικὸν περιβάλλον καὶ διὰ ψευδαργύρου ἀπεμονώσαν τὴν διμεθυλαρσίνη. Ἐὸ Dehn ἀφίνων νὰ ἐπιδράσῃ ἰωδιούχον μεθύλιον ἐπὶ τῆς διμεθυλαρσίνης ἐπέτυχεν τὴν παραγωγήν ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



Ἀφίνοντες νὰ ἐπιδράσῃ ἰωδιούχον μεθύλιον ἐπὶ τοῦ χλωριούχου κακωδυλίου εἰς περιβάλλον ὑποφωσφορώδους ὀξέος καὶ παρουσία ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπιτυγχάνομεν ὁμοίως τὴν παρασκευὴν ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου.

Ἐἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ἑξίσωσιν:



Ἐἡ ἀναγωγή τοῦ ἰωδιούχου κακωδυλίου δι' ὑποφωσφορώδους ὀξέος καὶ παρουσία ἰωδιούχου μεθυλίου ἦτο ὀλιγώτερον ταχεῖα τῆς ἀντιστοίχου τοῦ χλωριούχου. Ἐνῶ ἡ ἀντίδρασις εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν συμπληροῦνται εἰς δεκαπέντε λεπτὰ τῆς ὥρας, τοῦναντίον ἡ ἀναγωγή τοῦ ἰωδιούχου κακωδυλίου ἀπαιτεῖ πλέον τῶν δύο ὥρῶν. Ἐἡ ἐπέκτασις τῆς ἀναγωγῆς διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος ἐπὶ τῶν μικτῶν ἰωδιούχων διακχυλαρσινῶν, παρουσία ἰωδιούχου ἀλκυλίου μᾶς δίδει μίαν γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς τῶν τετρακχυλαρσωνίων.

Μερικὰ ἐκ τῶν ἰωδιούχων ἀκχυλαρσωνίων τοῦ τύπου $R_3R'AsI$ παρασκευάσθησαν παρὰ τοῦ Dehn δι' ἐπιδράσεως τῶν ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἐπὶ τῆς πρωτοταγοῦς ἀκχυλαρσίνης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.



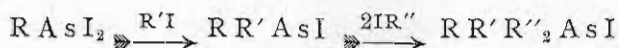
Αἱ πρωτοταγεῖς ἀρσῖναι δυσκόλως ἀπομονοῦνται προσέτι δὲ εἶναι καὶ εὐφλεκτοί. Μέχρι τοῦδε τὰ ἰωδιούχα ἀρσώνια παρασκευάσθησαν γενικῶς δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τῶν μικτῶν ἀρσινῶν κατὰ τὴν κάτωθι ἀντίδρασιν:



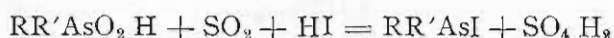
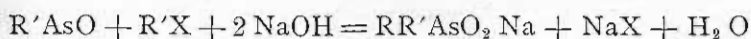
Αἱ μικταὶ αὗται ἀρσῖναι ἐλήφθησαν ἐσχάτως παρὰ τοῦ Jones καὶ συνεργατῶν του δι' ἐπιδράσεως τῶν ἰωδιούχων ἀρσινῶν ἐπὶ τῶν ὀργανο-

μαγνησιακῶν. Ἡ προταθεῖσα γενικὴ μέθοδος τῶν τετρακκυλαρσωνίων ἀπαιτεῖ ἀκόμη μερικὰς διαδοχικὰς πράξεις, παρουσιάζει ὅμως ἀναμφισβήτητα πλεονεκτήματα ἐπὶ τῶν μεθόδων παρασκευῆς τῶν μέχρι τοῦδε προταθέντων. Ἀποφεύγεται διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἡ χρησιμοποίησις τῶν ὀργανομαγνησιακῶν.

Τὸ κάτωθι σχῆμα εἰκονίζει τὴν πορείαν τῆς συνθέσεως τῶν τετρακκυλαρσωνίων κατὰ τὴν προταθεῖσαν μέθοδον:



Αἱ χρησιμοποιούμεναι ὡς πρῶται ὕλαι μικταὶ ἰωδιούχοι διακκυλαρσῖναι παρεσκευάσθησαν διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Wigtan (25) κατὰ τὰς ἐξῆς ἀντιδράσεις:

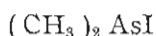


Τὰ τετρακκυλαρσώνια λαμβάνονται ἐν γένει διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου μεθ' ἰκανοποιητικῶν ἀποδόσεων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἰωδιούχα τετρακκυλαρσώνια

1. Ἰωδιούχον κακωδύλιον



Παρεσκευάσθη παρὰ τοῦ Bunsen δι' ἀποστάξεως τοῦ ὀξειδίου τοῦ κακωδυλίου μετὰ πυκνοῦ ὕδροϊωδίου, ἐλήφθη ἐπίσης παρὰ τῶν Cahours καὶ Riche εἰς μικρὰς ποσότητας δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τοῦ κακωδυλίου.

Οἱ Burrows καὶ Turner (29) ἔλαβον αὐτὸ δι' ἀναγωγῆς κακωδυλικοῦ ὀξέος διὰ τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου παρουσία ἰωδιούχου καλίου καὶ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Οἱ Steinkopf καὶ Mieg (26) ἐφήρμοσαν τὴν μέθοδον τοῦ Finkelstein τῆς παρασκευῆς τῶν ἰωδιούχων παραγῶγων ἐκ τῶν χλωριούχων τῆ ἐπιδράσει τοῦ ἰωδιούχου νατρίου διαλελυμένου ἐντὸς ἀκετόνης, τὴν μέθοδον δὲ ταύτην ἠκολουθήσαμεν καὶ ἡμεῖς.

Πρὸς τοῦτο εἰς διάλυμα 31 γρ. ἰωδιούχου νατρίου διαλελυμένου εἰς ξηρὰν ἀκετόνην, προσθέτομεν ὀλίγον κατ' ὀλίγον 25,8 γρ. χλωριούχου κακωδυλίου, ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ τὸ μίγμα μερικὰς ὥρας εἰς ἀτμόσφαιραν διο-

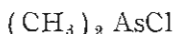
ξειδίου του άνθρακος. Διηθοῦμεν καὶ ἀποστάζομεν τὴν ἀκετόνην. Τὸ ἐπόλειμμα διαλύεται εἰς αἰθέρα, ἐκδιώκομεν τὸν αἰθέρα καὶ ἀποστάζομεν εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ άνθρακος. Σημεῖον ζέσεως 154°.

2. Ἀναγωγή τοῦ ἰωδιούχου κακωδύλιου παρουσία ἰωδιούχου μεθυλίου

Εἰς μίγμα 23,2 γρ. ἰωδιούχου κακωδύλιου καὶ 50 κ. ἑ. ὑποφωσφορώδους ὀξέος 50 %, προσθέτομεν 30 γρ. ἰωδιούχου μεθυλίου, θερμαίνομεν ἐπὶ δύο ὥρας εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ άνθρακος, τὸ ἰωδιούχον κακωδύλιον εξαφανίζεται. Μετὰ τὴν ψύξιν διὰ προσθήκης πυκνοῦ διαλύματος καυστικῆς νατρίου ἀποχωρίζεται τὸ ἰωδιούχον τετραμεθυλαρσάνιον.

Λαμβάνομεν 20 γρ. ἰωδιούχου ἀρσωνίου ἥτοι 70 % τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

3. Χλωριούχον κακωδύλιον



Ὁ Auger παρεσκεύασε τὸ χλωριούχον κακωδύλιον δι' ἀναγωγικῆς ἐπιδράσεως ὑποφωσφορώδους νατρίου ἐπὶ ὕδροχλωρικῆς διαλύματος κακωδυλικῆς ὀξέος. Τὴν μέθοδον δὲ ταύτην ἠκολουθήσαμεν μὲ ἐλαφρὰς τροποποιήσεις. Πρὸς τοῦτο προσθέτομεν 34 γρ. ὑποφωσφορώδους νατρίου διαλελυμένου εἰς 150 κ. ἑ. ὕδροχλωρικῆς ὀξέος. Τὸ ἥμισυ τοῦ διαλύματος τούτου προσθέτομεν εἰς διάλυμα 66 γρ. κακωδυλικῆς ὀξέος διαλελυμένου εἰς 100 κ. ἑ. πυκνοῦ ὕδροχλωρικῆς ὀξέος. Τὸ δεύτερον ἥμισυ προσθέτομεν κατὰ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως.

Κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὑποφωσφορώδους ἢ θερμοκρασία δὲν πρέπει ν' ἀνέλθῃ ἄνω τῶν 50°.

Τὸ χλωριούχον κακωδύλιον ἀποχωρίζεται ὑπὸ μορφὴν ἐλαίου ἐλαφρῶς κίτρινου.

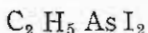
Ἀποχωρίζομεν, πλύνομεν μεθ' ὕδατος τὰ τελευταῖα ἴχνη ὕδροχλωρικῆς ὀξέος ἐξουδετερώνομεν μετ' ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ξηραίνομεν διὰ χλωριούχου ἀσβεστίου καὶ ἀποστάζομεν εἰς ῥεύμα διοξειδίου τοῦ άνθρακος. Ἀπόδοσις 37,6 γρ. χλωριούχου κακωδύλιου.

4. Ἀναγωγή τοῦ χλωριούχου κακωδύλιου παρουσία ἰωδιούχου μεθυλίου.

Εἰς μίγμα 14 γρ. χλωριούχου κακωδύλιου καὶ 28 γρ. ἰωδιούχου μεθυλίου, προσθέτομεν στάγδην 50 κ. ἑ. ὑποφωσφορώδους ὀξέος. Ἡ προσθήκη γίνεται εἰς ῥεύμα διοξειδίου τοῦ άνθρακος. Θερμαίνομεν ἡπίως ἐπὶ ¼ τῆς ὥρας εἰς ἀτμόλουτρον. Τὸ χλωριούχον κακωδύλιον ὡς καὶ τὸ ἰωδιούχον κακωδύλιον εξαφανίζεται. Μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ διαλύματος ἀπο-

χωρίζομεν διὰ προσθήκης διαλύματος καυστικού νατρίου τὸ ἰωδιούχον τετραμεθυλαρώσιον. Ἀπόδοσις : 25 γρ. ἤτοι σχεδὸν τὴν θεωρητικὴν ποσότητα.

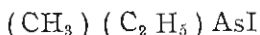
5. Ἰωδιούχος αἰθυλαροίνη



Ὁ Dehn παρεσκευάσεν ταύτην ἐξ αἰθυλαροίνης καὶ ἰωδίου. Ὁ Burrows καὶ Turner δι' ἀναγωγῆς διὰ διοξειδίου τοῦ θείου τοῦ αἰθυλαροινικοῦ ὀξέος καὶ ἰωδιούχου καλίου καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, οἱ Steinkopf καὶ Schwen (26) ἐκ τῆς χλωριούχου αἰθυλαροίνης καὶ ἰωδιούχου νατρίου ἐντὸς ξηρᾶς ἀκετόνης. Τὴν παρασκευάσαμεν ἀκολουθοῦντες τὴν μέθοδον τοῦ Mac-Kenzie καὶ Wood, (27) ἤτοι :

Προσθέτομεν 159 γρ. ἀρσενικώδους ὀξέος εἰς διάλυμα 193 γρ. καυστικοῦ νατρίου ἐντὸς 500 κ. ἑ. ὕδατος τὸ μίγμα δὲ πάλιν χύνεται ἐντὸς 1400 κ. ἑ. ὕδατος ; προσθέτομεν ἐπίσης 250 γρ. ἰωδιούχου αἰθυλίου καὶ ἀλκοόλην μέχρις ὅτου καταστῆ τὸ διάλυμα ὁμοιογενές. Ἀφίνομεν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ ἕξ ἡμέρας. Ἐκδιώκομεν τὴν ἀλκοόλην δι' ἀποστάξεως, ὀξινίζομεν δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, διηθοῦμεν καὶ διοχετεύομεν ἐντὸς τοῦ διηθητήματος δρῦμα διοξειδίου τοῦ θείου, σχηματίζεται οὕτω κίτρινον ἔλαιον ἰωδιούχου μεθυλαροίνης τὸ ὁποῖον λαμβάνεται δι' αἰθέρος, ἐκδιώκομεν τὸν αἰθέρα καὶ ἀποστάζομεν ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν.

6. Ἰωδιούχος μεθυλαιθυλαροίνη

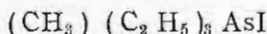


Ἐπὸ τῶν Burrows καὶ Turner (29) παρεσκευάσθη δι' ἀναγωγῆς τοῦ μεθυλαιθυλαροινικοῦ ὀξέος διὰ διοξειδίου τοῦ θείου, παρουσίᾳ ἰωδιούχου καλίου καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Ἐλήφθη κατὰ τὴν ἐξῆς μέθοδον τοῦ Wigen (29). Μίγμα ἰωδιούχου μεθυλίου καὶ ἰωδιούχου αἰθυλαροίνης εἰς ἀλκαλικὸν διάλυμα ἀνάγεται διὰ τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου, ἄφ' οὗ ὀξινισθῆ δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Εἰς μίγμα 225 γρ. ἰωδιούχου αἰθυλαροίνης, 255 κ. ἑ. διαλύματος καυστικοῦ νατρίου 10 N καὶ 300 κ. ἑ. ἀλκοόλης προσθέτομεν ὀλίγον κατ' ὀλίγον 108 γρ. ἰωδιούχου μεθυλίου. Θερμαίνομεν ἕξ ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρῳ. Εἶτα ἀποστάζοντες ἐκδιώκομεν τὴν ἀλκοόλην. Ἀραιοῦμεν δι' ὕδατος διαλύομεν τὰ σχηματιζόμενα ἄλατα, ὀξινίζοντες εἶτα διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, προσθέτομεν ἕτερα 300 κ. ἑ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ διοχετεύομεν διοξείδιον τοῦ θείου ἐπὶ δύο ὥρας περίπου. Παραλαμβάνομεν τὴν σχηματισθεῖσαν ἐλαιώδη στιβάδα μετ' αἰθέρος. Ξηραίνομεν τὸ αἰθερικὸν διάλυμα διὰ χλωριούχου ἀσβεστίου καὶ ἐκδιώκομεν τὸν αἰθέρα. Ἀποστάζοντες

ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν λαμβάνομεν ἔλαιον κίτρινον σημεῖον ζέσεως 62° εἰς 12 χμ.

7. *Ἰωδιούχον μεθυλτριαιθυλαρσώνιον*



Ἐλήφθη παρὰ τοῦ Dehn, διὰ θερμάνσεως ἐπὶ ὀκτὼ ὥρας ἐκ μίγματος ἰωδιούχου αἰθυλίου καὶ μεθυλαρσίνης εἰς 110°. Παρασκευάσαμεν τὸ ἀνωτέρω δι' ἀναγωγῆς τῆς ἰωδιούχου μεθυλαιθυλαρσίνης διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσία ἰωδιούχου αἰθυλίου.

Εἰς μίγμα 4,1 γρ. ἰωδιούχου μεθυλαιθυλαρσίνης καὶ διαλύματος περιέχοντος 9 γρ. ὑποφωσφορώδους νατρίου καὶ 3 κ. ἑ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, προσθέτομεν 6 γρ. ἰωδιούχου αἰθυλίου.

Θερμαίνομεν δύο ὥρας ἐπὶ ἀερολούτρον, κατὰ τὸ διάστημα δὲ τοῦτο ὅλη ἡ ἰωδιούχος ἀρσίνη ἐξαφανίζεται.

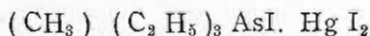
Ἐφοῦ ψυχθῆ τὸ μίγμα, προσθέτομεν διάλυμα πυκνοῦ καυστικοῦ νατρίου, καθιζάνει τὸ ἰωδιούχον ἀρσώνιον.

Ξηραίνομεν τὸ ἴζημα. Διαλύομεν τοῦτο ἐντὸς θερμῆς ἀλκοόλης, ἀφ' οὗ προηγουμένως ἀπομακρύνομεν τὸ καυστικὸν νάτριον διὰ διοχετεύσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἐκ τοῦ διηθήματος κρυσταλλοῦται τὸ ἰωδιούχον μεθυλτριαιθυλαρσώνιον,

Ἀπόδοσις 1.7 γρ. ἢτοι 35 % τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

<i>Ἀνάλυσις</i>	<i>Εὑρεθὲν</i>	<i>Ἐπολογισθὲν</i>
I %	41,45	41,6

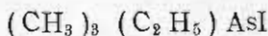
8. *Ἵδραργυροῖωδιούχον μεθυλτριαιθυλαρσώνιον*



Ἀναμιγνύομεν τὰ ἀλκοολικὰ θερμὰ διαλύματα ἰωδιούχου ὑδραργύρου καὶ ἰωδιούχου μεθυλτριαιθυλαρσωνίου. Λαμβάνομεν κρύσταλλα κίτρινα. Σημεῖον τήξεως 66°-67°.

<i>Ἀνάλυσις</i>	<i>Εὑρεθὲν</i>	<i>Ἐπολογισθὲν</i>
Hg ^o /%	32,2	33,06
I %	49,9	50,1

9. *Ἰωδιούχον τριμεθυλαιθυλαρσώνιον*



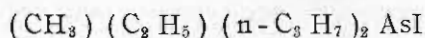
Παρασκευάσθη παρὰ τοῦ Dehn διὰ θερμάνσεως αἰθυλαρσίνης μετὰ περισσεΐας ἰωδιούχου μεθυλίου εἰς ἀτμόσφαιραν ἀνθρακικοῦ ὀξέος. Τὸ ἰω-

διοῦχον τοῦτο παρεσκευάσαμεν ὅπως τὸ προηγούμενον δι' ἀναγωγῆς τῆς ἰωδιούχου μεθυλαιθυλαρσίνης μετὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσία περισσείας ἰωδιούχου μεθυλίου. Εἰς μίγμα 3,5 γρ. μεθυλαιθυλαρσίνης καὶ 7 γρ. ἰωδιούχου μεθυλίου προσθέτομεν διάλυμα πυκνὸν ὑποφωσφορώδους νατρίου 1,5 κ. ἔ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος πυκνοῦ.

Θερμαίνομεν δύο ὥρας ἐπὶ ἀερολούτρου εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀπομονοῦται τὸ ἰωδιοῦχον τριμεθυλαιθυλαρσώνιον ὡς συνήθως.

Ἀπόδοσις 1,8 γρ. ἦτοι 44 % τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

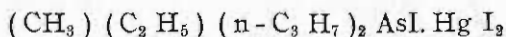
10. Ἰωδιοῦχον μεθυλαιθυλ-δι-η-προπυλαρσώνιον



Δὲν παρεσκευάσθη εἰσέτι. Ἐλήφθη δι' ἀναγωγῆς τῆς ἰωδιούχου μεθυλαιθυλαρσίνης παρουσία ἰωδιούχου κανονικοῦ προπυλίου. Εἰς μίγμα 2,5 γρ. ἰωδιούχου μεθυλαρσίνης καὶ 3.4 γρ. ἰωδιούχου κανονικοῦ προπυλίου, προσθέτομεν πυκνὸν διάλυμα ὑποφωσφορώδους νατρίου περιέχοντος 5 γρ. ἄλατος καὶ 1 κ. ἔ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Κατόπιν θερμάνσεως ἐπὶ δύο ὥρας ἀπομονοῦται κατὰ τὸν ὡς ἄνω τρόπον 0,80 γρ. ἰωδιούχου ἀρσωνίου ἦτοι 24 % περίπου τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

Ἀνάλυσις	Ἐυρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
I %	38,1	38,2

11. Ὑδραργυροῖωδιούχον μεθυλαιθυλ-δι-η-προπυλαρσώνιον

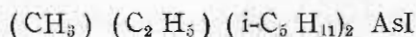


Ἀπομονοῦται δι' ἀναμίξεως τῶν ἀλκοολικῶν διαλυμάτων τῶν συστατικῶν, βελόνα ἑλαφρῶς κίτρινα.

Σημεῖον τήξεως 60°-61°.

Ἀνάλυσις	Ἐυρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
Hg %	25,6	25,5
I %	48,3	48,5

12. Ἰωδιοῦχον μεθυλαιθυλ-δι-η-ισοαμυλαρσώνιον



Παρεσκευάσθη διὰ πρώτην φοράν ὑφ' ἡμῶν. Ἀναμιγνύομεν 5 γρ. ἰωδιούχου μεθυλαιθυλαρσίνης, 8 γρ. ἰωδιούχου ἰσοαμυλίου καὶ πυκνὸν διάλυμα περιέχοντος 10 γρ. ὑποφωσφορώδους νατρίου καὶ 3 κ. ἔ. ὑδροχλω-

ρικού ὀξέος, θερμαίνομεν τὸ μίγμα ἐπὶ δύο ὥρας καὶ εἰς ἀτμόσφαιρα διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

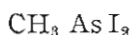
Διὰ προσθήκης πυκνοῦ διαλύματος κανστικοῦ νατρίου ἀποχωρίζεται τὸ ἔλαιον τὸ ὁποῖον πῆγνυται μετὰ εἰκοσιτετράωρον. Ἀνακρυσταλλούμενον εἰς ἀλκοόλην λαμβάνεται εἰς κρυσταλλικὰς βελόνας.

Σημεῖον τήξεως 50°-51°.

Ἀπόδοσις 35 % τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

Ἀνάλυσις	Εὐρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
I %	33,4	32,7

13. Ἰωδιούχος μεθυλαρσίνη

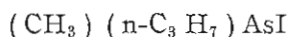


Ἐλήφθη διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Auger δι' ἀναγωγῆς τοῦ μεθυλαρσινικοῦ ὀξέος διὰ τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου παρουσίᾳ ἰωδιούχου καλίου καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Πρὸς τοῦτο διαλύομεν 100 γρ. μεθυλαρσινικοῦ νατρίου καὶ 125 γρ. ἰωδιούχου καλίου ἐντὸς ὀλίγου ὕδατος, προσθέτομεν περίσσειαν ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ διοχετεύομεν ρεῦμα διοξειδίου τοῦ θείου. Τὸ κίτρινον ἔλαιῶδες ὑγρὸν τὸ ὁποῖον ἀποχωρίζεται, κρυσταλλοῦται εἰς βελόνας κτρινας.

Σημεῖον τήξεως 25°.

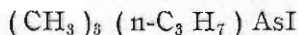
14. Ἰωδιούχος μεθυλ-*n*-προπυλαρσίνη



Αὕτη λαμβάνεται κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Wiggen. Εἰς μίγμα 24 γρ. ἰωδιούχου μεθυλαρσίνης, 25 κ. ἔ. διαλύματος κανστικοῦ νατρίου 10N καὶ 13 γρ. ἰωδιούχου κανονικοῦ προπυλίου προσθέτομεν ἀρκετὴν ἀλκοόλην οὕτως ὥστε νὰ καταστῇ τὸ μίγμα ὁμοιογενές. Θερμαίνομεν ἐπὶ εἴκοσι ἕξ ὥρας ἐπὶ ἀτμολούτρον, ἀποστάζοντες ἐκδιώκομεν τὴν ἀλκοόλην καὶ δι' ἀραιώσεως δι' ὕδατος διαλύομεν τὰ σχηματιζόμενα ἄλατα, δξινίζομεν μετὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὅποτε διοχετεύοντες ρεῦμα διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἀποχωρίζεται κτρινὴ ἔλαιώδης στιβὰς τὴν ὁποίαν ἀποστάζομεν ὑπὸ ἡλατωμένην πίεσιν.

Σημεῖον ζέσεως 84,5°-90° εἰς 12 χμ.

15. Ἰωδιούχον τριμεθυλ-*n*-προπυλαρσώνιον



Παρασκευασθὲν ἐσχάτως ὑπὸ τοῦ Jones καὶ συνεργατῶν του τῇ ἐπιδρασεὶ ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τῆς διμεθυλ-*n*-προπυλαρσίνης ἐλήφθη ὑφ'

ἡμῶν δι' ἀναγωγῆς τοῦ ἰωδιούχου μεθυλ-*n*-προπυλαρσίνης διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους νατρίου παρουσία περισεύας ἰωδιούχου μεθυλίου.

Τὸ κάτωθι μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ δύο ὥρας, 2,5 γρ. ἰωδιούχου μεθυλ-*n*-προπυλαρσίνης 7 γρ. ὑποφωσφορώδους νατρίου 30 κ. ἔ. ὕδατος καὶ 1,5 κ. ἔ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Ἀπομονοῦνται ἐκ τοῦ μίγματος κατὰ τὸν συνήθη τρόπον κρύσταλλα πρισματικά.

Σημεῖον τήξεως 211°.

Ἀπόδοσις 1 γρ. ἤτοι 35 % τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

Ἀνάλυσις	Ἐδρεθὲν	Υπολογισθὲν
I %	43,7	43,8

16. Ὑδραργυριωδιούχον τριμεθυλ-*n*-προπυλαρσώνιον

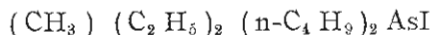


Λαμβάνεται δι' ἀναμίξεως τῶν ἀλκοολικῶν διαλυμάτων ὑδραργύρου καὶ ἰωδιούχου τριμεθυλ-*n*-προπυλαρσώνιον. Ἀποχωρίζονται κρύσταλλα ἐλαφρῶς κίτρινα.

Σημεῖον τήξεως 146°.

Ἀνάλυσις	Ἐδρεθὲν	Υπολογισθὲν
Hg %	27,1	26,9
I %	50,9	51,1

17. Ἰωδιούχον μεθυλδαιθυλ-*n*-προπυλαρσώνιον

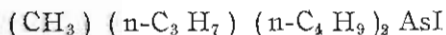


Μίγμα 2,6 γρ. ἰωδιούχου μεθυλ-*n*-προπυλαρσίνης, 7 γρ. ἰωδιούχου αἰθυλίου καὶ διάλυμα περιέχοντος 7 γρ. ὑποφωσφορώδους νατρίου καὶ 1,5 κ. ἔ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος θερμαίνεται ἐπὶ δύο ὥρας. Ἀπομονοῦται ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου κατὰ τὸν ὡς ἄνω τρόπον τὸ ἰωδιούχον ἄρσώνιον ἀνακρυσταλλοῦται εἰς ἀλκοόλην.

Λαμβάνομεν 1,7 γρ. ἰωδιούχου μεθυλδαιθυλ-*n*-προπυλαρσώνιου ἤτοι 42 % τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

Ἀνάλυσις	Ἐδρεθὲν	Υπολογισθὲν
I %	39,7	39,8

18. Ἰωδιούχον μεθυλ-*n*-προπυλ-δι-*n*-βουτυλαρσώνιον



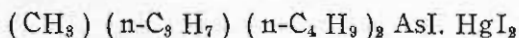
Λαμβάνεται ὅπως τὸ προηγούμενον διὰ θερμάνσεως ἐπὶ δύο ὥρας μίγμα 2 γρ. μεθυλ-*n*-προπυλαρσίνης, 6 γρ. ἰωδιούχου *n*-βουτυλίου, 7 γρ.

ύποφωσφορώδους νατρίου, 30 κ. έ. ύδατος και 1,5 κ. έ. ύδροχλωρικοϋ ό-
ξέος. Τη προσθήκη διαλύματος καυστικοϋ νατρίου αποχωρίζεται έλαιον τό
όποιον κατόπιν ψήξεως πύγνεται. Ανακρυσταλλοϋται όπως συνήθως εις
άλκοόλην.

Σημεϊον τήξεως 152°-153°.

<i>Ανάλυσις</i>	<i>Εύρεθέν</i>	<i>Υπολογισθέν</i>
I %	33,8	33,92

19. Υδραργυροϊωδιοϋχον μεθυλ-η-προπυλ-η-βουτυλαρσώνιον



Ελήφθη δι' αναμίξεως των άλκοολικων διαλυμάτων και συστατικων,
κρύσταλλα βελονοειδη έλαφρως κίτρινα.

Σημεϊον τήξεως 46°.

<i>Ανάλυσις</i>	<i>Εύρεθέν</i>	<i>Υπολογισθέν</i>
Hg %	24,0	24,2
I %	45,9	46,0

III

ΔΙΠΛΑ ΑΛΑΤΑ ΙΩΔΙΟΥΧΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ, ΑΡΓΥΡΟΥ, ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ ΚΑΙ ΙΩΔΙΟΥΧΩΝ ΤΕΤΡΑΚΥΛΑΡΣΩΝΙΩΝ

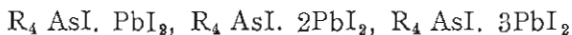
Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διπλῶν ἀλάτων τοῦ Μολύβδου, Ἀργύρου καὶ Βισμούθιου μετὰ τῶν ἰωδιούχων τετρακυλαρσωνίων ἐχρησιμοποίησαμεν γενικὴν μέθοδον προταθεῖσαν παρὰ τοῦ Datta καὶ συνεργατῶν (28) αὐτοῦ, ἡ ὁποία συνίσταται εἰς τὴν διπλὴν ἀντικατάστασιν τῶν ἀλογονούχων ἀλκαλίων ἢ τῶν ἀλογονούχων ὀργανικῶν βάσεων διὰ τινος μεταλλικοῦ ἀλατος. Ἡ μέθοδος αὕτη δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ ἰδίως διὰ τὴν παρασκευὴν διπλῶν ἀλάτων, τὰ ὁποῖα δὲν δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ἀπ' εὐθείας λόγῳ τῆς ἀδρανείας τῶν συστατικῶν ἢ τῆς δυσδιαλυτότητος αὐτῶν, ὅπως ἐπὶ παραδείγματι, ἡ παρασκευὴ τῶν διπλῶν ἀλογονούχων ἀλάτων τοῦ ἀργύρου καὶ ἀλογονούχων τετρακυλαμμωνίων.

Τὰ ἀλογονούχα ἀλατά τοῦ Ἀργύρου εἶναι ἀδιάλυτα εἰς τὰ διαλύματα τῶν ἀλογονούχων ἀλκαλίων τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ διὰ τὸν ἰωδιοῦχον μόλυβδον.

Χρησιμοποιοῦντες τὴν ἔμμεσον μέθοδον παρεσκευάσαμεν τὰ διπλᾶ ἀλατά ἰωδιούχου μολύβδου, ἀργύρου ἢ βισμούθιου καὶ τῶν βάσεων τετρακυλαμμωνίων.

1. Διπλᾶ ἀλατά τοῦ Μολύβδου

Οἱ Datta καὶ συνεργάται του ἔλαβον διπλᾶ ἀλατά τῶν βάσεων τετρακυλαρσωνίων τοῦ τύπου $3R_4NI \cdot 2PbI_2$, $R_4NI \cdot PbI_2$, $3R_4NI \cdot 2PbI_2$ εἰς κατάστασιν ἄμορφον. Ἀκολουθοῦντες τὴν μέθοδον αὐτὴν, καὶ χρησιμοποιοῦντες βάσεις ἀρσωνίου ἐλάβομεν τοὺς ἑξῆς τύπους ἀλάτων



εἰς κρυσταλλινὴν κατάστασιν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1. Μολυβδοῖωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον



Εἰς νεοκροεσμένον διάλυμα ἰωδιούχου ἄλκυλαρσωνίου προσθέτομεν πικνὸν διάλυμα νιτρικοῦ μολύβδου ἢ ὀξεικοῦ μολύβδου. Ἀνακινοῦμεν συ-

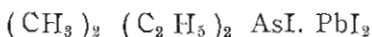
νεχῶς ὁπότε σχηματίζεται ἴζημα ἀφθονον χρώματος κιτρίνου. Διηθοῦμεν καὶ διαλύομεν τὸ ἴζημα εἰς πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ θερμὸν. Ἐξατμίζομεν εἰς ἀτμόλουτρον, μετὰ τὴν ψῦξιν λαμβάνομεν ἑλαφρῶς κίτρινα βελονοειδῆ πρίσματα. Πλύνομεν διὰ μίγματος ἄλκοόλης καὶ αἰθέρος καὶ ξηραίνομεν.

Τὸ προϊόν εἶναι διαλυτὸν εἰς ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ ἐν θερμῷ ἄνευ ἀποσυνθέσεως, εἰς καυστικὸν νάτριον, τὸ νιτρικὸν ὀξὺ τὸ καθιζάνει ἐκ τοῦ διαλύματος, δι' ὕδατος ἀποσυντίθεται ἐν βρασμῷ ἀποχωριζομένου ἰωδιούχου μολύβδου.

Ἀποσυντίθεται εἰς τοὺς 240° καὶ τήκεται κατὰ τοὺς 274°-275°.

Ἀνάλυσις	Ἐυρεθὲν	Ἐπολογισθὲν
Pb %	27,5	26,9
I %	50,7	50,6

2. Μολυβδοῖωδιούχον διμεθυλδιαθυλαρσώνιον



Τὸ ἄλας τοῦτο ἐλήφθη εἰς κατάστασιν κιτρίνου ἰζήματος διὰ προσθήκης εἰς πυκνὸν διάλυμα ἰωδιούχου διμεθυλδιαθυλαρσωνίου διάλυμα νιτρικοῦ μολύβδου. Ἀνακινοῦμεν ζωηρῶς κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἁλατος. Διηθοῦμεν καὶ πλύνομεν διὰ μίγματος ἄλκοόλης καὶ αἰθέρος. Λαμβάνομεν κόνιν κιτρίνην ἀποσυντεθειμένην δι' ὕδατος ἐν βρασμῷ.

Σημεῖον τήξεως 254°-255°.

Ἀνάλυσις	Ἐυρεθὲν	Ἐπολογισθὲν
Pb %	27,5	26,9
I %	50,7	50,6

3. Μολυβδοῖωδιούχον διμεθυλ-δι-η-προπυλαρσώνιον



Ἐλήφθη ὡς ἴζημα χρώματος κιτρίνου διὰ προσθήκης διαλύματος νιτρικοῦ μολύβδου εἰς διάλυμα ἰωδιούχου διμεθυλ-δι-η-προπυλαρσωνίου. Διηθοῦμεν, τὸ σχηματιζόμενον ἴζημα, ἀνακρυσταλλοῦται εἰς ὕδωρ εἰς βελόνας ἑλαφρῶς κιτρίνας. Τὰ κρύσταλλα θερμαινόμενα διασπῶνται καὶ τήκονται εἰς 202°-203°.

Ἀνάλυσις	Ἐυρεθὲν	Ἐπολογισθὲν
Pb %	33,5	33,4
I %	51,0	51,1

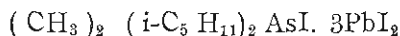
4. Μολυβδοϊωδιούχον διμεθυλ-δι-π-βουτυλαρσώνιον



Τὸ ἄλας τοῦτο λαμβάνομεν ὅπως καὶ ἀνωτέρω διὰ μίξεως διαλύματος νιτρικοῦ μολύβδου καὶ τοιούτου ἰωδιούχου διμεθυλ-δι-π-βουτυλαρσώνιου. Κρυσταλλοῦμεν εἰς ζέον ὕδωρ. Κρυσταλλοὶ πρισματικοὶ κιτρίνου χρώματος. Σημεῖον τήξεως 218°-219°.

Ἀνάλυσις	Ἐύρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
Pb %	33,0	32,6
I %	49,8	50,0

5. Μολυβδοϊωδιούχον διμεθυλ-δι-ἰσοαμυλαρσώνιον



Ἐλήφθη καὶ τὸ ἄλας τοῦτο διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου ὅπως τὰ ἀνωτέρω εἰς κατάστασιν κιτρίνου ἰζήματος, τὸ ὅποιον ἀνακρυσταλλοῦται εἰς ζέον ὕδωρ, εἰς βελόνας κιτρίνας.

Σημεῖον τήξεως 235°.

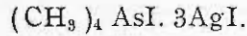
Ἀνάλυσις	Ἐύρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
Pb %	35,4	35,3
I %	50,6	50,5

Διὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν ἀλάτων τούτων διαλύομεν εἰς καυστικὸν νάτριον καταβυθίζομεν τὸν μολύβδον ὡς θειοῦχον, ὀξειδοῦμεν διὰ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ ζυγίζομεν τὸν μολύβδον ὡς θειϊκόν. Τὸ ἰώδιον προσδιορίζεται εἰς τὸ διήθημα.

2. Διπλᾶ ἄλατα Ἀργύρου

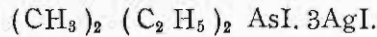
Τὰ διπλᾶ ἄλατα τοῦ ἀργύρου καὶ τῶν ἰωδιούχων τεταρτοταγῶν βάσεων ἐλήφθησαν διὰ τῆς ἀμέσου μεθόδου, δι' ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδιούχου ἀργύρου ἐπὶ διαλυμάτων ἰωδιούχων ἀλκαλίων καὶ ἰωδιούχου πυριδίνης. Πρῶτος ὁ Stroholm ἔλαβε διπλοῦν ἄλας ἀργύρου καὶ τετρααιθυλαμμωνίου διὰ προσθήκης διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου εἰς διάλυμα τετρααιθυλαμμωνίου. Βραδύτερον οἱ Rasik Lal Datta καὶ Ghosh ἔλαβον μερικὰ διπλᾶ ἰωδιούχα ἄλατα διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου. Ἀκολουθοῦντες τὴν ἀνωτέρω μέθοδον ἐλάβομεν τὰ διπλᾶ ἄλατα τῶν ἰωδιούχων τετραμεθυλαρσώνιων καὶ διμεθυλδισαιθυλαρσώνιου τοῦ τύπου $R_4AsI. 3AgI$ ἐνῶ μὲ τὰ ἄλατα τῶν τετρακυλαμμωνίων ἐλήφθησαν παρὰ τῶν ἀνωτέρω ἐρευνητῶν τοιαῦτα τοῦ τύπου $R_4NI. 2AgI$ καὶ $2R_4NI. 3AgI$.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1. *Άργυροϊωδιούχον τετραμεθυλαρσώνιον*

Εἰς πυκνὸν διάλυμα τοῦ τετραμεθυλαρσωνίου προσθέτομεν στάγδην διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου ἀνακινοῦντες συνεχῶς. Καταπίπτει κίτρινον ἕζημα τὸ ὁποῖον μετ' ὀλίγον μεταβάλλεται εἰς λευκόν. Διηθοῦμεν, ξηραίνομεν εἰς πυριατήριον. Λαμβάνομεν οὕτω λευκὴν κόνιν ἢ ὁποία τήκεται εἰς 261°-262°.

<i>Ἀνάλυσις</i>	<i>Ἐδρεθὲν</i>	<i>Ὑπολογισθὲν</i>
Ag %	33,3	33,4
I %	52,3	52,5

2. *Άργυροϊωδιούχον διμεθυλδισουλφαρσώνιον*

Λαμβάνομεν τοῦτο τῆ ἐπιδράσει διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου ἐπὶ πυκνοῦ διαλύματος ἰωδιούχου διμεθυλδισουλφαρσωνίου ὡς λευκὴν κόνιν.

Σημεῖον τήξεως 180°-181°.

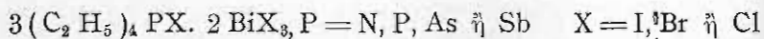
<i>Ἀνάλυσις</i>	<i>Ἐδρεθὲν</i>	<i>Ὑπολογισθὲν</i>
Ag %	32,3	32,6
I %	51,1	51,0

Ἰδιότητες. Τὰ ὡς ἄνω διπλᾶ ἅλατα τοῦ ἀργύρου διασπῶνται τῆ ἐπιδράσει τοῦ βράζοντος ἀραιοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, ὁπότε ἀποχωρίζεται ἰωδιούχος ἄργυρος. Διὰ θερμάνσεως μετὰ διαλύματος ἰωδιούχου ἀρσωνίου, λαμβάνομεν ἐπίσης ἰωδιούχον ἄργυρον.

Τὰ ἅλατα ταῦτα εἶναι διαλυτὰ εἰς κυανοῦχον κάλι ἐκ τῶν διαλυμάτων τούτων τὸ νιτρικὸν ὀξὺ καθιζάνει ἰωδιούχον ἄργυρον.

3. *Διπλᾶ ἅλατα τοῦ Βισμουθίου*

Δι' ἐπιδράσεως τῶν τριωδιούχων τετρακυλαμμωνίων, φωσφονίων, ἀρσωνίων καὶ στιβονίων ἐπὶ διαλύματος βισμουθιοϊωδιούχου καλίου ὁ Jörgensen παρασκεύασε ἐνώσεις τοῦ ἑξῆς τύπου:



Ὁ Datta (28) καὶ οἱ συνεργάτου του, διὰ τῆς ἐμμέσου μεθόδου παρασκευῆς διπλῶν ἁλάτων, ἐπέτυχον δι' ἐπιδράσεως νιτρικοῦ βισμουθίου

ἐπὶ τῶν ἰωδιούχων τετρακυλλαμμωνίων διπλᾶ ἄλατα τοῦ βισμούθιου τοῦ ἐξῆς τύπου $R_4 NI \cdot BiI_3$.

Συμφώνως πρὸς τὴν μέθοδον ταύτην δι' ἐπιδράσεως διαλύματος νιτρικοῦ βισμούθιου ἐπὶ τῶν ἰωδιούχων τετρακυλλαρσωνίων θὰ ἔπρεπε νὰ λάβωμεν τὰ ἀντίστοιχα διπλᾶ ἄλατα τοῦ ὡς ἄνω τύπου τοῦ Datta ἀλλὰ ἐλήφθησαν τοιαῦτα τοῦ τύπου τοῦ Jørgensen: $3R_4 AsI \cdot 2BiI_3$.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1. Βισμούθιοἰωδιούχον τετραμεθυλαρσώνιον



α) Εἰς διάλυμα ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου προσθέτομεν τοιοῦτον νιτρικοῦ βισμούθιου καταπίπτει ἴζημα πορτοκαλλιόχρουν. Διηθοῦμεν, πλύνομεν δι' ὕδατος καὶ ξηραίνομεν εἰς 105° .

Λαμβάνομεν οὕτω κόκκιν καστανέρυθρον.

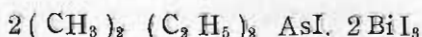
Ἀνάλυσις	Ἐυρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
Bi %	21,0	21,2
I %	58,1	58,2

β) Εἰς διάλυμα ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου προσθέτομεν τοιοῦτον βισμούθιοἰωδιούχου καλίου. Λαμβάνομεν ἴζημα πορτοκαλλιόχρουν, θερμαίνομεν τὸ μίγμα καὶ δξινίζομεν δι' ὕδροχλωρικοῦ δξέος μέχρι διαλύσεως τοῦ ἰζήματος. Διηθοῦμεν ἐν θερμῷ.

Ἐκ τοῦ διηθήματος ἀποχωρίζονται ἑξαγωνικοὶ κρύσταλλοι καστανέρυθροι.

Ἀνάλυσις	Ἐυρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
Bi %	21,3	21,2
I %	58,1	58,2

2. Βισμούθιοἰωδιούχον διμεθυλδιδιοθυλαρσώνιον



Λαμβάνεται ὅπως προηγουμένως δι' ἀναμίξεως διαλύματος νιτρικοῦ βισμούθιου μετὰ διαλύματος ἰωδιούχου διμεθυλδιδιοθυλαρσωνίου, κόκκιν καστανέρυθρος.

Ἀνάλυσις	Ἐυρεθὲν	Ὑπολογισθὲν
Bi %	20,0	19,7
I %	55,73	55,7

IV

ΠΟΛΥΑΛΟΓΟΝΟΥΧΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΒΑΣΕΩΝ ΑΡΣΕΝΙΩΝ

Τὰ ἀλκάλια καὶ αἱ ἀλκαλικαὶ γαῖαι καὶ μερικὰ ἄλλα μέταλλα, σχηματίζουν ἐνώσεις περιεχούσας μεγαλύτερον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀλογόνων τῶν ἀνταποκρινομένων πρὸς τὸ σθένος τοῦ μετάλλου.

Αἱ ἀκνύλ-ἢ ἀρυλαμμωνιακαὶ βάσεις σχηματίζουν ἐπίσης πολυαλογονούχους εἴτε πολυϊωδιούχους ἐνώσεις. Αὗται παρουσιάζουν πλείστους τύπους, τριϊωδιούχους πενταϊωδιούχους, ἑπταϊωδιούχους καὶ ἑννεαϊωδιούχους. Μεταξὺ δὲ τῶν πολυϊωδιούχων ἀρσωνίων γνωρίζομεν τριϊωδιούχα καὶ ἓνα παράδειγμα ἑννεαϊωδιούχου $(\text{CH}_3)_2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{AsI}_9$ παρασκευασθὲν παρὰ τῶν Steinkopf καὶ Schwen.

Οἱ ἐρευνῆται οὗτοι ἐπεχείρησαν νὰ παραγάγουν διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἰωδιούχου μεθυλίου ἐπὶ τῶν χλωριούχων, βρωμιούχων καὶ κυανιούχων δευτεροταγῶν ἀρσινῶν ἰωδιωχλωροπαραγάγα τῶν τεταρτογενῶν βάσεων τοῦ ἀρσενικοῦ τῶν κάτωθι τύπων.



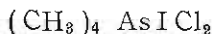
Οἱ ὡς ἄνω Steinkopf καὶ Schwen ἔλαβον εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις τριϊωδιούχα, τοῦ χλωρίου καὶ τοῦ βρωμίου ἀντικαθισταμένου διὰ τοῦ ἰωδίου.

Ἐκ τῶν πολυαλογονούχων ἐνώσεων μετὰ μικτῶν ἀλογόνων αἱ ἐνώσεις τοῦ τύπου MeICl_4 εἶναι αἱ πολυπληθέστεροι.

Σχηματίζονται ἐκ τοῦ χλωριούχου ἄλατος καὶ τοῦ χλωριούχου ἰωδίου ἢ δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ τοῦ ἰωδιούχου ἄλατος. Διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ χλωρίου ἐπὶ τοῦ ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου δὲν κατέστη δυνατὴ ἡ ἀπομόνωσις τοῦ τετραχλωσιῶδιούχου ἀρσωνίου, ἀλλὰ μόνον τοῦ διχλωροϊωδιούχου καὶ τριχλωροϊωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου. Ἡ ἐπίδρασις τοῦ βρωμίου ἐπὶ τοῦ ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου μᾶς ἐπέτρεψε τὴν ἀπομόνωσιν διβρωμοϊωδιούχου καὶ τετραβρωμοϊωδιούχου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1. Διχλωροϊωδιούχον τετραμεθυλαρσωνιον



Εἰς διάλυμα ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου ἐντὸς μεθυλικῆς ἀλκοόλης διοχετεύομεν ὄξιμα χλωρίου. Κατ' ἀρχὰς ἀποβάλλεται ἰώδιον, τὸ ὁ-

ὁποῖον ἐπαδιαλύεται μετὰ περισσείας χλωρίου. Δι' ἔξατμίσεως τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, λαμβάνομεν κίτρινα κρύσταλλα διαλυτὰ εἰς μεθυλικήν, αἰθυλικήν ἀλκοόλην καὶ ὄξικόν ὄξύ. Σημεῖον τήξεως 121°-122°.

^{Ἀνάλυσις}	^{Ἐύρεθὲν}	^{Ἐπολογισθὲν}
Cl %	21,25	21,31

2. Τριχλωροῖωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον

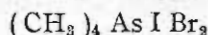


Εἰς χλωροφόρμιον ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὐρίσκονται κρύσταλλα ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου ἐν αἰωρήσει, προσθέτομεν ὀλίγους κρυστάλλους τριχλωριούχου ἰωδίου. Διὰ διοχετεύσεως ἐντὸς τοῦ ὡς ἄνω μίγματος ρεύματος χλωρίου, καθίσταται τοῦτο καστανόχρουν. Διὰ τῆς περαιτέρω διοχετεύσεως χλωρίου ἡ ἀπόχρωσις μεταβάλλεται εἰς κίτρινην.

Διηθοῦμεν. Ἡ λαμβανομένη κρυσταλλικὴ μάζα διαλύεται εἰς θερμὸν κρυσταλλικὸν ὄξύ περιέχον τριχλωριούχον ἰώδιον. Εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο διοχετεῦομεν ρεῦμα χλωρίου, ὁπότε ἀποχωρίζονται χρυσοκίτρινοι πρισματικοὶ κρύσταλλοι. Σημεῖον τήξεως 158-159°.

^{Ἀνάλυσις}	^{Ἐύρεθὲν}	^{Ἐπολογισθὲν}
Cl %	28,6	28,8

3. Διβρωμοῖωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον

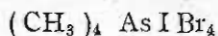


Εἰς διάλυμα ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου ἐντὸς ἀπολύτου ἀλκοόλης, προσθέτομεν διάλυμα βρωμίου ἐντὸς ἀπολύτου ἀλκοόλης, σχηματίζεται ἴζημα ἐκ βελονῶν κίτρινερυθρῶν.

Διηθοῦμεν, ξηραίνομεν ἐπὶ πορώδους πλακός. Σημεῖον τήξεως 113°.

^{Ἀνάλυσις}	^{Ἐύρεθὲν}	^{Ἐπολογισθὲν}
Br %	38,2	37,48

4. Τετραβρωμοῖωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον



Δι' ἐπιδράσεως ἀτμῶν βρωμίου ἐπὶ ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου κρυσταλλοποιημένου, τὸ ἰωδιοῦχον μεταβάλλεται εἰς ὑγρὸν ἐρυθρὸν τὸ ὁποῖον πηγνυται εἰς μακρὰς πρισματικὰς ἐρυθρὰς βελόνας.

Σημεῖον τήξεως. 116-117°.

^{Ἀνάλυσις}	^{Ἐύρεθὲν}	^{Ἐπολογισθὲν}
Br %	54,5	54,9

Εἰς τὰς ὡς ἄνω πολυαλογονούχους ἐνώσεις τὸ ὀξειδωτικὸν ἀλογόον, προσδιορίζεται διὰ προσθήκης εἰς τὸ πολυαλογονοῦχον, περισσείας διαλύματος ἰωδιούχου καλίου καὶ ὀγκομετρήσεως τοῦ ἀποβαλλομένου ἰωδίου διὰ διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τὰ παρατιθέμενα κυριώτερα ἀποτελέσματα ἐν τῇ ἐργασίᾳ ταύτῃ δύνανται νὰ συνοψισθοῦν ὡς ἑξῆς :

1. Ἡ ἀναγωγή τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσία ἰωδιούχων ἀλκυλίων ἐπιτρέπει τὴν παρασκευὴν μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀπόδοσιν τῶν ἰωδιούχων διμεθυλδαιθυλ-, διμεθυλ-δι-π-προπυλ-, διμεθυλ-δι-π-βουτυλ-, διμεθυλ-δι-ἰσοαμυλαρσωνίων ἅτινα ἐλαμβάνοντο μέχρι τοῦδε ἀποκλειστικῶς διὰ μεθόδων μὴ δυναμένων νὰ ἐφαρμοσθῶσι εἰς τὴν παρασκευὴν μεγάλων ποσοτήτων.

2. Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου ταύτης διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἰωδιούχων διαρυλδιαλκυλαρσωνίων δὲν ἐστέφθη ὑπὸ ἐπιτυχίας. Διὰ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ διφαινυλαρσινικοῦ ὀξέος παρουσία τοῦ ἰωδιούχου αἰθυλίου παρεσκευάσθη τὸ ἰωδιοῦχον διφαινυλδαιθυλαρσώνιον μὲ ἀπόδοσιν μὴ ὑπερβαίνουσα τὰ 23 %.

3. Ἡ ἀναγωγή τοῦ ἰωδιούχου καὶ χλωριούχου κακωδυλίου διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσία ἰωδιούχου μεθυλίου εἶναι πολὺ ταχύτερα τῆς τοῦ κακωδυλικοῦ ὀξέος ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὄρους. Ἡ ἀπόδοσις εἰς ἰωδιοῦχον τετραμεθυλαρσώνιον ἀνέρχεται εἰς περίπου 70 % τῆς θεωρητικῆς ποσότητος.

4. Ἡ ἀναγωγή τῶν μικτῶν ἰωδιούχων διαλκυλαρσυλίων, παρασκευασθέντων κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Wigren διὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος παρουσία τῶν ἰωδιούχων ἀλκυλίων μᾶς δίδει μίαν γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς τῶν ἰωδιούχων τετραλκυλαρσωνίων.

Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης παρεσκευάσαμεν τὰ κάτωθι ἰωδιοῦχα τετραλκυλαρσώνια.

Ἰωδιοῦχον τριμεθυλαρσώνιον.

Ἰωδιοῦχον μεθυλτριαιθυλαρσώνιον ὡς καὶ τὸ ὕδραργυροῖωδιοῦχον διπλοῦν ἄλας.

Ἰωδιοῦχον τριμεθυλ-π-προπυλαρσώνιον ὡς καὶ τὸ ὕδραργυροῖωδιοῦχον διπλοῦν ἄλας.

Τὰ κάτωθι ἰωδιοῦχα τετραλκυλαρσώνια δὲν εἶχον παρασκευασθῆναι μέχρι τοῦδε.

Ἰωδιοῦχον μεθυλαιθυλ-δι-π-προπυλαρσώνιον ὡς καὶ τὸ ὕδραργυροῖωδιοῦχον διπλοῦν ἄλας.

Ἰωδιοῦχον μεθυλαιθυλ-δι-ἰσοαμυλαρσώνιον.

Ίωδιοϋχον μεθυλδιαθυλ-*n*-προπυλαρσώνιον.

Ίωδιοϋχον μεθυλ-*n*-προπυλ-*δι-n*-βουτυλαρσώνιον ὡς καὶ τὸ διπλοῦν ὑδραγυροΐωδιοϋχον ἄλας.

5. Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς ἐμέσου μεθόδου παρασκευῆς διπλῶν ἀλάτων τοῦ Datta ἐπὶ τῶν ἰωδιούχων διμεθυλδιαθυλακκυλαρσώνιων παρασκευάσθησαν τὰ διπλᾶ ἄλατα τοῦ ἰωδιούχου μολύβδου καὶ τῶν ἰωδιούχων τετραμεθυλ-, διμεθυλδιαθυλ-, διμεθυλ-*n*-προπυλ-, διμεθυλ-*δι-n*-βουτυλ-, διμεθυλ-*δι-ἰσοαμυλαρσώνιον*. Τὰ δύο πρῶτα μέλη διασπῶνται διὰ τοῦ ὕδατος καὶ κρυσταλλοῦνται εἰς ὑδροχλωρικὸν περιβάλλον, ἐνῶ τὰ βαρύτερα εἶναι σταθερότερα καὶ δύνανται νὰ κρυσταλλωθοῦν ἐντὸς ὕδατος.

6. Παρεσκευάσθησαν κατὰ τὴν ὡς ἄνω μέθοδον τοῦ Datta τὰ διπλᾶ ἄλατα τῶν ἰωδιούχων τετραμεθυλ-, διμεθυλδιαθυλαρσώνιον τοῦ ἰωδιούχου ἀργύρου, ὡς ἐπίσης καὶ τὰ τοιαῦτα τοῦ ἰωδιούχου βισμούθιου.

7. Ἐμελετήθη ἡ ἐπίδρασις τοῦ χλωρίου ὡς καὶ τοῦ βρωμίου ἐπὶ τοῦ ἰωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου, κατέστη δυνατὴ ἡ ἀπομόνωσις τῶν ἐξῆς μικτῶν πολυαλογονούχων τοῦ διχλωριοΐωδιούχου καὶ τοῦ τριχλωριοΐωδιούχου ὡς ἐπίσης τοῦ διβρωμοΐωδιούχου καὶ τοῦ τετραβρωμοΐωδιούχου τετραμεθυλαρσωνίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. L. C. Cadet de Gassicourt.—Mémoires de Mathématique et de Physique présentés à l'Académie des Sciences. Tome troisième. 1760 p. 623.
2. Guy de Morveau, H. Maret J. F. Durande Eléments de Chimie théorique et pratique 1778 vol. III p. 37.
3. L. J. Thénard. Annales de chimie 30 Vendémiaire An XII (1804) 52-54.
4. R. W. Bunsen Pogg. Ann. 1837. 40. 219-42. 145.
5. R. W. Bunsen Pogg. Ann. 1842. 14.46 1843. 46, 1-48.
6. J. B. Dumas. Annales 1838. 27. 138.
7. Valeur et Gaillot. C. R. 185. 956-58 (1928)
8. H. Landolt. Annalen 89. 301. 92-365.
9. Cahours et Riche, Annalen 92-364; 122. 192-221.
10. Auger C. R. 145 808-811 (1907)
11. Cahours. Annalen 122, 337 (1862).
12. Friedrich, Marvel, J. Amer. Soc. Soc. 52. 376-84.
13. Palmer. B. 27. 1378 (1894) A. Palmer W. Dehn B. (1901) 34, 3594.
14. W. Dehn. Amer. Chem. J. 33. 101-53 (1905).
15. Dehn, Wilcox. Amer. Chem. J. 35. 1-54.
16. Auger, C. R. 138. 1705 (1904).
17. Bertheim B. 271-277 (1914).
18. Bertheim. Handbuch der organischen Verbindungen (1913) σ. 32.
19. Steinkopf, Schmidt, Smie. B. 59. 2463-69 (1926).
20. Partheil, Amort, Gronover — Archi. Pharm. (1899) 126 B. 31. 596 (1899).
21. Mannheim, Annalen 341. 182 (1905).
22. Steinkopf und Schwen, B. 54; 1437 (1921).
23. Auger. C. R. 142. 1151-1153 (1906).
24. Jones, Dyke, Davies, Griffiths, Webb. J. Chem Soc. 2284-2293 (1932).
25. Wigren. - Journ. prakt. Chem. 126. 223-32 (1930)
26. Steinkopf Mieg. B. 53. 1013 (1920).
27. Mac Kenzie, Wood J. Chem. Soc. 117. 406-15 (1920).
28. Datta, Sen. J. Amer. Soc. 39. 750-759 (1917).
29. Burrows, Turner J. Chem. Soc. 117. 1373. (1920).
30. Steinkopf Dudek B. 61. 1906 (1908).