

la saturation et l'oxydation de l'oxyde de carbon, le Rhodium fut saturé dans 28 heures déjà et l'oxydation fut quantitative. L'oxydation par le platine ne put arriver qu'à 50 %.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.**—Χρησιμοποίησις τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ μολυβδαινίου, \* ὑπὸ *Τρ. Καραντάση καὶ Αἰκ. Στάθη*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Ζέγγελη.

Τὸ δις ἔνυδρον χλωριοκασσιτερῶδες κάλιον  $[\text{SnCl}^4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2]$  παρσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Rammelsberg καὶ ἐμελετήθη ὑπὸ τοῦ Marignac καὶ G. M. Richardson<sup>1</sup>.

Τὸ ἄλλας τοῦτο προστάθη τὸ πρῶτον ὑφ' ἐνὸς ἐξ ἡμῶν, πρὸς προσδιορισμὸν τῆς δυνάμεως τῶν διαλυμάτων τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ τοῦ ἰωδίου<sup>2</sup>.

Βραδύτερον ἐχρησιμοποιήθη τοῦτο ἐπιτυχῶς πρὸς ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ χρωμίου καὶ τῶν χρωμικῶν ἀλάτων τοῦ διχλωριούχου ὕδραργύρου τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ σιδήρου<sup>3</sup>.

Νομίζομεν ὅτι δυνάμεθα νὰ προτείνωμεν νέαν μέθοδον πρὸς ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ μολυβδαινίου, βασιζομένην ἐπὶ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου  $[\text{SnCl}^4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2]$ , τοῦ ὁποίου τὴν παρασκευὴν καὶ τὰς ιδιότητας εἴχομεν λεπτομερῶς μελετήσει.

#### Α. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΝΑΔΙΟΥ

Ἐκ τῶν ἐν χρήσει ὀγκομετρικῶν μεθόδων πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου ἀναφέρομεν τὴν ὑπὸ τοῦ Harthmann<sup>4</sup> προταθεῖσαν μέθοδον στηριζομένην ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς ἐνώσεων βαναδίου διὰ διοξειδίου τοῦ θείου ( $\text{SO}_2$ ) καὶ θειώδους νατρίου ( $\text{Na}^2\text{SO}^3$ ). Ἡ μέθοδος εἶναι ἐπακριβῆς ἀλλὰ μειονεκτεῖ ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ἐκτελέσεως.

Ἀναφέρομεν ἐπίσης ἐτέραν ὀγκομετρικὴν μέθοδον<sup>5</sup> βασιζομένην ἐπὶ τῆς ἀνα-

\* TR. KARANTASSIS et CAT. STATHI.—Emploi du stannodiquotétrachlorure de Potassium dans le dosage volumétrique du Vanadium et du Molybdène.

<sup>1</sup> G. M. RICHARDSON, *Amer. Chem. Jour.* 14, 1892, p. 91.

<sup>2</sup> T. KARANTASSIS ET L. CAPATOS, *Comptes Rendus*, v. 194 p. 1938, 1932.

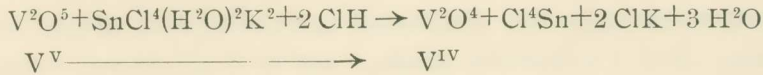
<sup>3</sup> IRRERA L. *Annali di Chimica applicata* vol. 23. Fasc. 7, p. 346, 1933.—RAGNO MICHELE, *Annali di Chimica applicata*, vol. 24, Fasc. 5. 1934.—VOYATZAKIS, EM. *Bul. Soc. Chim. France*, 5e Serie, t. 1, p. 1356, 1934.—ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΙΣ, ΕΜ. *Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν*, 9, σ. 108, 1934.

<sup>4</sup> HARTHMANN, *Ztschr. Analyt. Chemie* 66, S. 16, 1925.

<sup>5</sup> BUL. SOC. CHIM. 1908, III, p. 626.

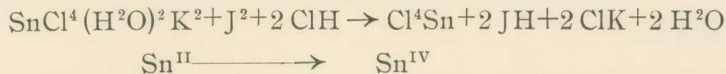
γωγῆς τῶν ἐνώσεων τοῦ βαναδίου ὑπὸ ὑποχλωριώδους κασσιτέρου ( $\text{Cl}^2\text{Sn}$ )· ἡ μέθοδος ὅμως αὕτη δὲν δίδει ἀκριβῆ ἀποτελέσματα λόγῳ τῆς ἀσταθείας τοῦ ἄλατος.

Ἡ ὑφ' ἡμῶν προτεινομένη μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ πεντασθενοῦς βαναδίου ( $\text{V}^V$ ) πρὸς τετρασθενὲς τοιοῦτον ( $\text{V}^{IV}$ ) ὑπὸ τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου  $[\text{SnCl}_4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2]$  κατὰ τὴν ἀκόλουθον ἐξίσωσιν:



Ἡ ἀναγωγὴ λαμβάνει χώραν ἐν ἀτμοσφαίρᾳ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ παρουσίᾳ πυκνοῦ  $\text{ClH}$ , πρὸς ἀποφυγὴν ὀξειδώσεως τοῦ  $\text{SnCl}_4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2$  ὑπὸ τοῦ ἐν τῷ ὕδατι διακελυμένου ὀξυγόνου καὶ ὑδρολύσεως τοῦ σχηματισθέντος κασσιτερινοῦ ἄλατος.

Ἡ περίσσεια τοῦ μὴ ὀξειδωθέντος  $\text{SnCl}_4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2$  προσδιορίζεται διὰ 0,1 n διαλύματος ἰωδίου κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



*Τρόπος ἐκτελέσεως τῆς μεθόδου*

Παρασκευάζεται διάλυμα γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς  $\text{V}^2\text{O}^5$ , διὰ διαλύσεως 2 gr  $\text{V}^2\text{O}^5$  ἐντὸς πυκνοῦ  $\text{SO}^4\text{H}^2$  καὶ ἀραιώσεως μέχρις ἐνὸς λίτρου.

Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνονται ὠρισμένα κυβ. ἐκ., ἀραιῶνται δι' ὀλίγου ὕδατος καὶ ὀξινίζονται διὰ 20 κ. ἐ. πυκνοῦ  $\text{ClH}$ . Εἰς τὸ οὕτω ληφθὲν μείγμα προστίθενται μετὰ προσοχῆς καὶ κατὰ μικρὰς ποσότητας 2 gr.  $\text{CO}^3\text{HNa}$  διαλυθέντα ἐντὸς 200 κ. ἐ. ζέοντος ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Προστίθενται εἴτα 0,8<sup>gr</sup> 1873 ἐκ τοῦ  $\text{SnCl}_4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2$ .

Ἡ ἀναγωγὴ συντελεῖται ἐντὸς 2-3' καὶ τοῦτο ἐμφαίνεται ἐκ τῆς ἀλλαγῆς τῆς χροιάς τοῦ διαλύματος. Ἡ περίσσεια τοῦ  $\text{SnCl}_4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2$  ὀγκομετρεῖται διὰ 0,1n διαλύματος ἰωδίου.

Τὰ ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα συγκριτικῶς διὰ τῶν ἐν χρήσει ὀγκομετρικῶν μεθόδων ἔχουν ὡς ἀκολούθως:

1 <sup>ον</sup> Μέθοδος HARTMANN	Διὰ 20 κ.ἐ. διαλύματος 2 ‰ $\text{V}^2\text{O}^5$ εὐρέθησαν 0,040006 $\text{V}^2\text{O}^5$ ἥτοι 2.0003 ‰
	» 50 » .. .. . 0.10245 » » 2. 049 ‰
2 <sup>ον</sup> Μέθοδος διὰ $\text{SnCl}^2$	» 20 » .. .. . 0.0427 » » 2. 135 ‰
	» 50 » .. .. . 0.1095 » » 2. 19 ‰
3 <sup>ον</sup> Μέθ. διὰ $\text{SnCl}_4(\text{H}^2\text{O})^2\text{K}^2$	» 10 » .. .. . 0.020003 » » 2.0003 ‰
	» 20 » .. .. . 0.04009 » » 2. 004 ‰
	» 30 » .. .. . 0.06090 » » 2. 03 ‰
	» 50 » .. .. . 0.1030 » » 2. 06 ‰

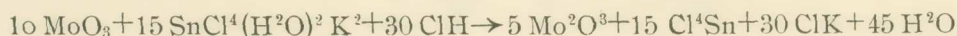
1ον Μέθοδος HARTMANN	Διά 40 κ.έ. διαλύματος 1 % $V_2O_5$ εύρεθη ..	0.04060	»	»	1. 015 %
2ον Μέθοδος διά $Cl^2Sn$	» 40 » .. .. .	0.04480	»	»	1. 12 %
3ον Μέθ. διά $SnCl^4(H^2O)^2K^2$	» 8 » .. .. .	0.00805	»	»	1. 006 %
	» 30 » .. .. .	0.03024	»	»	1. 008 %
	» 40 » .. .. .	0.0405	»	»	1. 012 %

## B. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

Αί πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μολυβδαίνιου χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι παρουσιάζουν ἀτελείας. Οὕτω ἡ ὀγκομετρικὴ μέθοδος,<sup>1</sup> καθ' ἣν τὸ μολυβδαίνιον ἀνάγεται ὑπὸ  $Zn$  καὶ  $SO_4H_2$  δὲν χρησιμοποιεῖται ὡς μὴ ἀκριβῆς.

Ἡ ἐν χρήσει σταθμικὴ μέθοδος, καθ' ἣν τὸ μολυβδαίνιον καθιζάνεται ἐκ τῶν διαλυμάτων του ὑπὸ  $(CH_3COO)_2 Pb$  καὶ ὑπολογίζεται ὡς  $MoO^4Pb$ , εἶναι μὲν ἀκριβῆς, ἀλλὰ μειονεκτεῖ ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ἐκτελέσεως.

Ἡ ὑφ' ἡμῶν προτεινομένη μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ μολυβδαίνιου ὑπὸ τοῦ δις ἐνὺδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου  $SnCl^4(H^2O)^2K^2$  κατὰ τὴν ἀκόλουθον ἐξίσωσιν:



Ἡ ἀναγωγὴ λαμβάνει χώραν ἐν ἀτμοσφαίρᾳ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἐν ὀξίνῳ περιβάλλοντι, ἀκριβῶς ὅπως καὶ εἰς τὸν προαναφερθέντα προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου.

## Τρόπος ἐκτελέσεως τῆς μεθόδου

Διαλύεται 1 gr.  $MoO_3$  ἐντὸς πυκνοῦ  $SO^4H^2$  καὶ ἀραιοῦνται μέχρις ἐνὸς λίτρου. Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνονται ὠρισμένα κ.έ., ἀραιοῦνται δι' ὀλίγου ὕδατος καὶ ὀξινίζονται ὑπὸ πυκνοῦ  $ClH$ . Προστίθενται μετὰ προσοχῆς καὶ κατὰ μικρὰς ποσότητας 2 gr.  $CO^3HNa$  διαλυθέντα ἐντὸς 200 κ.έ. περίπου ζέοντος ἀπεσταγμένου ὕδατος. Προστίθενται εἴτα 0,8<sup>gr</sup> 1873 ἐκ τοῦ  $SnCl^4(H^2O)^2K^2$ .

Ἡ ἀναγωγὴ συντελεῖται ἀμέσως, ἡ δὲ περίσσεια τοῦ  $SnCl^4(H^2O)^2K^2$  ὀγκομετρεῖται διὰ διαλύματος 0,1n ἰωδίου.

Τὰ ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα συγκριτικῶς διὰ τῆς ἐν χρήσει σταθμικῆς μεθόδου καὶ τῆς ὑφ' ἡμῶν προτεινομένης ἔχουν ὡς ἀκολούθως:

1ον Σταθμικὴ μέθοδος	Διά 20 κ.έ. διαλύματος 1 % $MoO^+$ εύρεθη	0.02002 $MoO_3$ ἤτοι 1.001 %		
[ $Pb MoO^4$ ]	» 50 » .. .. .	0.0502	»	» 1.004 %
2ον Μέθ. διά $SnCl^4(H^2O)^2K^2$	» 10 » .. .. .	0.0100328	»	» 1.0032 %
	» 20 » .. .. .	0.020139	»	» 1.0066 %
	» 30 » .. .. .	0.02941	»	» 0.980 %
	» 40 » .. .. .	0.0391168	»	» 0.977 %

<sup>1</sup> WERNCKE, Z. Anal. Chem. 14. I. 1875. — PISANI, C. R. 59, 301, 1864.



**Συμπέρασμα.** Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων, ἡ ὑφ' ἡμῶν προτεινομένη μέθοδος πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ τοῦ μολυβδαινίου παρουσιάζει πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν σταθμικῶν μεθόδων, λόγῳ τῆς ταχύτητος καὶ τῆς ἀκριβείας τῆς. Ἐναντι δὲ τῶν ἐν χρήσει ὀγκομετρικῶν μεθόδων παρουσιάζει πλεονεκτήματα, λόγῳ τῆς ἀκριβείας καὶ τῆς ταχύτητος τῆς ὡς καὶ τῆς σταθερότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου ἁλατος  $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}^2]^{2-}$  καὶ τῆς εὐκόλου παρασκευῆς του ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ.

Ἡ ἀκρίβεια τῆς μεθόδου ταύτης ἀυξάνεται εἰς ἀραιὰ διαλύματα, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν ἀναφερομένων προσδιορισμῶν.

## R É S U M É

Le stannochlorure de potassium  $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}^2]$  préparé d'abord par Rammelsberg et étudié par Marignac et Richardson, a été proposé par Karantassis et Capatos pour le titrage de solutions de  $\text{MnO}_4\text{K}$  et de solutions d'iode.

Après, d'autres chercheurs ont étendu l'emploi de ce sel dans le dosage du chrome dans les chromates du fer, du mercure et du cuivre.

Ce sel est d'une préparation facile et doué d'une extrême stabilité, qualités dont nous nous sommes servis pour le dosage du *vanadium* et du *molybdène*.

Pour le dosage du vanadium on opère comme suit:

La solution vanadique est rendue fortement chlorhydrique. On y ajoute, pour opérer en atmosphère de  $\text{CO}_2$ , 2g. de bicarbonate de sodium dissous dans 200 c.c d'eau distillée et bouillie.

On ajoute dans ce mélange un excès du chlorostannite de potassium. Après réduction complète on titre l'excès par la solution 0,1n d'iode.

Un procédé analogue est employé pour le dosage du molybdène.

Cette méthode est préférable aux méthodes gravimétriques et volumétriques employées jusqu'à présent grâce à sa simplicité et sa précision.

**ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ.**—Ἐρευναι πρὸς ἐντονωτέραν ἀποδηλητηρίωσιν τοῦ καπνοῦ, ὑπὸ **A. Χατζηαργύρη.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Ζέγγελι.

Τὸ πρὸς ἀποδηλητηρίωσιν τοῦ καπνοῦ ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιούμενον παρασκεύασμα, τὸ ὁποῖον ἐκαλέσαμεν *αντινικότην*, ἔχει ὡς βάσιν τὴν ὀπτικῶς ἀδρανῆ ἀλλοτροπίαν τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος, τὸ καλούμενον σταφυλικὸν ὀξύ, *Acidum vinicum racemicum*, *Traubensaure*, τὸ ὀλιγώτερον διαλυτὸν ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς ἄλλας ἰσομερεῖς μορφὰς αὐτοῦ.

Τὸ ὀξύ τοῦτο παρασκευάζεται ἐκ τοῦ κοινοῦ τρυγικοῦ ὀξέος διὰ θερμάνσεως

\* ALFRED HADJI-ARGIRIS.—*Chemische Untersuchungen über stärkere Entgiftung des Tabakrauchs.*