

χημα ὅτι ὁ κ. Κουγέας εὔρε καὶ διεφύλαξε διὰ τὴν Ἑλλάδα ἄλλο χρυσόβουλλον, παλαιότερον μάλιστα τοῦ πρὸς Ραγουζανούς. Τὸ δεύτερον τοῦτο χρυσόβουλλον ἀναφέρεται εἰς τοὺς υἱοὺς τοῦ περιφήμου φιλοσόφου Γεμιστοῦ ἢ Πλήθωνος. Ὁ κ. Κουγέας ὑπομνηματίζει τὸ χρυσόβουλλον καὶ ἐξετάζει ὄλα τὰ σχετικὰ πρὸς αὐτὸ ζητήματα κατὰ τρόπον ὑποδειγματικόν.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ

ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ: Περὶ δημοσίας οἰκονομίας τοῦ Μεγάλου Ἀλεξάνδρου κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη τοῦ βίου του καὶ τῆς δημοσιονομικῆς ὀργανώσεως τῆς νέας αὐτοκρατορίας, ὑπὸ κ. Α. Ἀνδρεάδου.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ.—Σύνθεσις χρωμοθειοκυανιούχων περιπλόκων βαρέων μετάλλων.—Α.\*, ὑπὸ κ. Δ. Μ. Τσαμαδοῦ. Ἀνεκoinώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Τὸ χρωμοθειοκυανιοῦχον κάλιον  $3\text{KCNS} \cdot \text{Cr}(\text{CNS})_3$  καὶ αἱ ἀντίστοιχοι ἐνώσεις Νατρίου, Ἀμμωνίου ὡς καὶ αἱ τῶν βαρίου, ἀργύρου καὶ μολύβδου παρεσκευάσθησαν τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Roesler<sup>1</sup>, ἄλλαι μὲν διὰ θερμάνσεως μέχρι βρασμοῦ ἄλατος χρωμίου μετὰ τῶν ἀντιστοίχων θειοκυανιούχων ἀλάτων ἄλλαι δὲ δι' ἀντιδράσεως διπλῆς ἐναλλαγῆς.

Διάφοροι κατόπιν ἐρευνηταὶ (Magnanini<sup>2</sup>, Speransky<sup>2</sup> κλπ.) καθώρισαν διὰ τῶν συνήθων φυσικοχημικῶν μεθόδων (χρυσσκοπίας, ἀγωγιμότητος κλπ.) τὴν σύστασιν τῶν ἐν λόγῳ ἀλάτων, εὔρον δὲ ὅτι ταῦτα ἀνταποκρίνονται εἰς τὸν γενικὸν τύπον  $[\text{M}_3^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]]$ .

Ὁ Roesler ἐπιχειρήσας νὰ λάβῃ διὰ διπλῆς ἐναλλαγῆς καὶ ἄλλας ἐνώσεις ἀναφέρει ἐν τῇ σχετικῇ ἐργασίᾳ αὐτοῦ<sup>1</sup> ὅτι διαλύματα τῶν: Cd, Co, Ni, Mn καὶ Fe οὐδεμίαν μετὰ τοῦ  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  παρέχουσιν ἀντίδρασιν.

Μεταξὺ τῶν ὑδρολυομένων μεταλλικῶν ἐνώσεων ἀναφέρει μόνον ὅτι τὰ ἄλατα τοῦ κασσιτέρου σχηματίζουσι βραδέως λευκὸν ὑπόστημα. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ὑφ' ἃς ἐπειραματίσθη ὁ Roesler (ὕδατικά διαλύματα) τὰ μὲν ἄλατα τῶν μετάλλων Bi, Sb, Sn ὑφίστανται ὑδρόλυσιν καὶ συνεπῶς ὁ σχηματισμὸς ἀντιστοίχων ἐνώσεων μετὰ

\* D. M. ISAMADOS.—Synthesis of Chromosulfocyanide complexes of heavy metals.—I

<sup>1</sup> Ann. der Chemie, 141, 1867, σ. 188 καὶ ABBEG - AUERBACH, 4, 1, σ. 110.

<sup>2</sup> ABBEG - AUERBACH, 4, 1, σ. 110.

τοῦ  $K_3[Cr(CNS)_6]$  καθίσταται λίαν δυσχερῆς ἢ καὶ ἀδύνατος, τὰ δὲ τῶν ὑπολοίπων μετάλλων σχηματίζουνσι προφανῶς εὐδιαλύτους ἐνώσεις καὶ ἐπομένως οὐδὲν παράγεται ὑπόστημα.

Κατ' ἀκολουθίαν, ἐὰν ἀποφευχθῆ μὲν ἀφ' ἐνὸς ἢ ὑδρόλυσις ἀφ' ἑτέρου δὲ αἱ ἀντιδράσεις τελεσθῶσιν εἰς διαλυτικὸν μέσον, ἐν ᾧ τὰ σχηματιζόμενα σώματά εἰσιν ἀδιάλυτα, θὰ ἦτο ἴσως δυνατόν νὰ ληφθῶσι τὰ ἀντίστοιχα ἄλατα πάντων τῶν βαρέων μετάλλων, ὧν τὰ ἄλατα ὑδρολύονται ἢ σχηματίζουνσιν, ὑπὸ τὰς συνθήκεις συνθήκας, μετὰ τοῦ  $K_3[Cr(CNS)_6]$  εὐδιαλύτους ἐνώσεις.

Ἐπὶ τῶν σκέψεων τούτων ἐρειδόμενοι καὶ ψηλαφητὶ ἐργασθέντες εὕρομεν ὅτι ἕνια τῶν ὑπὸ τοῦ Roesler ἀναφερομένων κατιόντων, ἅτινα ἐθεωρήθησαν παρ' αὐτοῦ ὡς μὴ δυνάμενα νὰ παράσχωσιν ἀντιδράσεις μετὰ τοῦ  $K_3[Cr(CNS)_6]$ , ἐνοῦνται μετὰ τῆς περιπλόκου ρίζης  $[Cr(CNS)_6]'''$  εἰς περιβάλλον θειικοῦ ὀξέος. Οὕτω παρεσκευάσαμεν τὰ ἀντίστοιχα ἄλατα τῶν: Bi, Sb, Sn, As καὶ Cd, ἐξ ὧν περιγράφονται ἐνταῦθα τὰ τῶν δύο πρώτων μετάλλων.

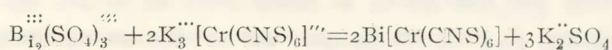
α') Ἐνώσεις βισμούθιου. — Περὶ τὰ 0,3 γρ.  $BiCl_3$  διαλύομεν εἰς 3,5 κ. ἐ. πυκνοῦ  $H_2SO_4$  (ἔστω καὶ διὰ θερμάνσεως μέχρι τελείας διαλύσεως τοῦ  $BiCl_3$  καὶ ἀποδιώξεως τοῦ ἐκλυομένου  $HCl$ ). Μετὰ τὴν ψύξιν ἀραιούμεν, μετὰ προσοχῆς, τὸ διάλυμα δι' 175 κ. ἐ. ὕδατος, ἀφίεμεν ἐκ νέου πρὸς ψύξιν, προσθέτομεν περὶ τὸ γραμμάριον καθαρῶ  $K_3[Cr(CNS)_6]$  διαλελυμένου εἰς ὄσφ τὸ δυνατόν μικροτέραν ποσότητα ὕδατος (πρὸς ἀποφυγὴν ἀραιώσεως τοῦ διαλύματος) καὶ ἀναδεύομεν ζωηρῶς. Μετὰ παρέλευσιν ὀλίγων λεπτῶν τῆς ὥρας σχηματίζεται κρυσταλλικὸν ὑπόστημα χρώματος κεραμερύθρου· ἀφίεμεν αὐτὸ νὰ καταπέση τελείως, διηθοῦμεν, πλύνομεν ἐπιμελῶς δι' ὕδατος καὶ ξηραίνομεν τὸ προϊόν πρῶτον μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου καὶ εἶτα ἐντὸς ξηραντήρος ὑπεράνω  $H_2SO_4$ . Ἐὰν ἡ εἰς  $H_2SO_4$  πυκνότης τοῦ διαλύματος εἶναι μεγαλειτέρα, ἦτοι ἄνω τῶν 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, ἡ ἀντίδρασις τελεῖται ἀποτόμως, τὸ προκύπτον ὑπόστημα εἶναι ἄμορφον ἢ κοκκῶδες καὶ ἔχει χρῶμα ἀνοικτότερον τοῦ προηγουμένου. Εἰς διαλύματα, ὧν ἡ πυκνότης εἰς  $H_2SO_4$  εἶναι μικροτέρα, ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ βραδέως.

Οἱ ἐκ τῆς ἀναλύσεως τοῦ οὕτω λαμβανομένου προϊόντος προκύπτοντες ἀριθμοὶ δεικνύουσιν ὅτι ἡ ἔνωσις αὕτη ἀνταποκρίνεται πρὸς τὸν τύπον  $Bi[Cr(CNS)_6]$ .

Τὸ Bi προσδιορίζεται ὡς  $Bi_2S_3$  ἐκ διαλύματος τῆς ἐνώσεως ἐν ἀραιῷ  $HCl$ . Τὸ Cr προσδιορίζεται ἰσδιομετρικῶς εἰς τὸ ἀπὸ τοῦ Bi διήθημα κατόπιν ὀξειδώσεως αὐτοῦ πρὸς  $CrO_4$  διὰ βρωμίου. Εἰς ἕτερον μέρος τῆς οὐσίας προσδιορίζεται τὸ ἄζωτον κατὰ Kjeldahl παρουσίᾳ φαινολοθειικοῦ ὀξέος.

	Εύρεθὲν	Υπολογισθὲν
Οὐσία: 0,0711 γρ. $\text{Bi}_2\text{S}_3 = 0,03$ γρ . . . . . Bi	34,30	34,29%
Οὐσία: 0,2018 γρ. $\text{Cr} = 0,01698$ γρ (9,8 κέ. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ κ/10) . Cr	8,42	8,53%
Οὐσία: 0,1560 γρ. $\text{N} = 0,02129$ γρ (15,2 κέ. $\text{HCl}$ κ/10) . . . N	13,65	13,80%

ἤτοι ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Ἡ ἔνωσις αὕτη τοῦ βισμούθιου σχηματίζει ὀκταεδρικοὺς κρυστάλλους τοῦ κυβικοῦ συστήματος. Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ μὴ ὑδρολυομένη. Ὡσαύτως τὸ προϊόν τοῦτο εἶναι ἀδιάλυτον εἰς οἶνονπνευμα, αἰθέρα, ὀξόνην καὶ τὰ ἄλλα συνήθη ὀργανικὰ διαλυτικά μέσα. Διαλύεται εἰς ἀραιὸν  $\text{HCl}$  ἐν θερμῷ καθὼς καὶ εἰς  $\text{HNO}_3$  ἔνθα διασπᾶται. Ὑπὸ τῆς  $\text{NH}_4\text{OH}$  καὶ τῶν μονίμων ἀλκαλίων διασπᾶται καὶ σχηματίζει ὑπόστημα ἐξ ὑδροξειδίων τοῦ βισμούθιου καὶ τοῦ χρωμίου.

β') Ἐνωσις ἀντιμονίου. — Περὶ τὰ 0,1 - 0,2 γρ.  $\text{SbCl}_3$  (ἢ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) διαλύομεν διὰ θερμάνσεως εἰς 20 κ. ἑ. πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Μετὰ τὴν ψύξιν ἀραιούμεν τὸ διάλυμα διὰ 50 κ. ἑ. ὕδατος καὶ ψύχομεν ἐκ νέου. Εἰς τὸ δι' ὕδατος ἀραιωθὲν διάλυμα προστίθεται ἐν ψυχρῷ πυκνὸν διάλυμα  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  (1 γρ. εἰς 1 περίπτου κ. ἑ.  $\text{H}_2\text{O}$ ) ὑπὸ ζωηρὰν ἀνάδευσιν, ὅποτε μετὰ παρέλευσιν ὀλίγων λεπτῶν σχηματίζεται ἐρυθρὸν μικροκρυσταλλικὸν ὑπόστημα. Ἀφίεμεν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ ὀλίγην ὥραν, ὅπως ἐπιτελεσθῇ πλήρως ἡ ἀντίδρασις, διηθοῦμεν καὶ πλύνομεν ἐκάστοτε δι' ὅσον τὸ δυνατόν μικροτέρας ποσότητος ψυχροῦ ὕδατος (πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ φαινομένου τῆς ὑδρολύσεως) μέχρι ἀπομακρύνσεως τῆς περισσεύσεως τοῦ ἀντιδραστηρίου, τοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καθὼς καὶ τοῦ ἐκ τῆς διπλῆς ἐναλλαγῆς προκύπτοντος  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Μεταφέρομεν εἰτα τὸν ἡθμὸν μετὰ τοῦ ὑποστήματος ἐπὶ πορώδους πινακίου ἐκ πορσελάνης καὶ ξηραίνομεν ἐν ξηραντήρῳ ὑπεράνω θειικοῦ ὀξέος.

Παρουσία καὶ ἐλαχίστης ὑγρασίας τὸ προϊόν τοῦτο διασπᾶται ὑδρολυόμενον. Πρὸς πλήρη ἀπομάκρυνσιν καὶ τῶν ἐλαχίστων ἰχνῶν ὑγρασίας ξηραίνομεν τὸ ὑπόστημα μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου, ὅποτε ἡ ἔνωσις διατηρεῖται κάλλιστα ἐντὸς ξηραντήρος ὑπεράνω θειικοῦ ὀξέος.

Ἐπιστῶμεν ὡσαύτως τὴν προσοχὴν ἐπὶ τῶν ὡς ἄνω ἀναλογιῶν, διότι ἡ ἀλλαγὴ τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος εἰς  $\text{H}_2\text{SO}_4$  συντελεῖ τὰ μέγιστα τόσφ εἰς τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως ὅσφ καὶ εἰς τὴν μορφήν τῶν λαμβανομένων ὑποστημάτων. Ἐχομεν δὴ καὶ ἐν τῇ προκειμένῃ περιπτώσει φαινόμενα ἀνάλογα πρὸς τὰ τοῦ βισμούθιου. Ἐπὶ πλέον εἰς διαλύματα, ὧν ἡ πυκνότης εἰς  $\text{H}_2\text{SO}_4$  εἶναι μικροτέρα, οὐδεμίαν τελεῖται καταφανῆς ἀντίδρασις, μετὰ πάροδον δὲ ὀλίγης ὥρας τὸ περίπλοκον ἄρχεται ὑδρολυόμενον.

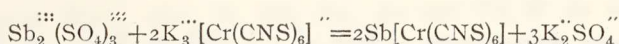
Συμφώνως πρὸς τὰ ἐκ τῆς ἀναλύσεως προκύπτοντα ἀποτελέσματα ἢ ὡς ἀνωτέρω λαμβανομένη ἔνωσις ἀνταποκρίνεται πρὸς τὸν τύπον :



Τὸ ἀντιμόνιον προσδιορίζεται ὀγκομετρικῶς διὰ διαλύματος J K/50 κατόπιν καταθυθίσεως αὐτοῦ ἀπὸ διαλύματος ἐν ἀραιῷ HCl ὡς Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> καὶ ἀναδιαλύσεως τῆς θειούχου ἐνώσεως εἰς HCl. Τὸ χρώμιον καὶ τὸ ἄζωτον προσδιορίζονται ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐνώσεως τοῦ βισμούθιου.

	Εὐρεθὲν	Ῥπολογισθὲν
Οὐσία: 0,0691 γρ. Sb=0,015513498 γρ (12,74 κέ. J K/50) .. ..Sb	22,45	22,54 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Οὐσία: 0,1446. Cr=0,013953 γρ (8,05 κέ. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> K/10) ..Cr	9,64	9,62 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Οὐσία: 0,0659 γρ : N=0,001019 γρ (7,28 κέ. HCl K/10) .. ..N	15,47	15,55 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Οὐσία: 0,0568 γρ. H <sub>2</sub> O=0,0103 γρ .. .. . . . . .H <sub>2</sub> O	3,34	3,30 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>

ἦτοι ἢ ἀντίδρασις χωρεῖ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Ἡ ἔνωσις αὕτη κρυσταλλοῦται ἐπίσης εἰς τὸ κυβικὸν σύστημα, ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον δὲ οἱ κρύσταλλοι φαίνονται ἀνθραειδῶς διατεταγμένοι. Διαλύεται ἐλάχιστα εἰς τὸ ὕδωρ ἔνθα καὶ ὑδρολύεται. Ἡ ὑδρόλυσις ἐπιταχύνεται διὰ βρασμοῦ. Εἰς HCl καὶ HNO<sub>3</sub> διαλύεται διασπωμένη. Ὡσαύτως τὸ προϊόν τοῦτο εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὸν εἰς δξόνην καὶ ὀλίγον διαλυτὸν εἰς οἶνόπνευμα 96<sup>0</sup>. Θερμαινόμενον ἄνω τῶν 100<sup>0</sup> ἀποσπντίθεται.

#### SUMMARY

Potassium Chromosulfocyanide: 3KCN, Cr(CNS)<sub>3</sub> and the similar Sodium. Ammonium as well as Ba, Ag and Pb compounds were originally prepared by Roesler, some by bringing to boil a solution of a Chromium salt with the corresponding sulfocyanide salt, others by a double exchange reaction.

Roesler in attempting the formation of other compounds and especially of the hydrolysing metallic compounds mentions in his note only that the Tin salts form slowly a white precipitate.

The formation of such compounds with K<sub>3</sub>[Cr(CNS)<sub>6</sub>] from water-solutions, the condition under which Roesler was working, is very difficult if not impossible, given that the salts of Bi, Sn, Sb are subject to hydrolysis.

Consequently if we avoid the hydrolysis we would likely withdraw the corresponding salts of such heavy metals, the salts of which hydrolyse.

Based on the above we found that we can combine the complexe root [Cr(CNS)<sub>6</sub>]<sup>'''</sup> with some of the positive ions mentioned by Roesler and considered by him as not reacting with the K<sub>3</sub>[Cr(CNS)<sub>6</sub>]. Thus working

in sulfuric acide vehicle we prepared the corresponding salts of Bi, Sb, Sn, As and Cd and describe by the present the compounds of Bi an Sb.

a) *Bismuth compound.* We dissolve  $\text{BiCl}_3$  in conc. sulfuric acid and diluted with water to a 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration. To this diluted solution we add an excess of a concentrated water solution of c. p.  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  and we precipitate a brick-red compound of the formula  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ . This salt crystallises in octaedres of the cubic system. It is not soluble in water and in the ordinary organic solvents. Does not hydrolyse.

b) *Antimony compound:* We dissolve  $\text{SbCl}_3$  or  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and dilute with the necessary amount of water to a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration of 28,5%. We add under continuous stirring a conc. water solution of  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$  and form a red crystalline precipitate corresponding to the formula:  $\text{Sb}[\text{Cr}(\text{CNS})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

This compound crystallises also in the cubic system. It is slightly soluble in water hydrolysing.

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως BELLIER \*, ὑπὸ κ. **I. Γ. Μεγαλοικονόμου.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Διὰ τὴν ἀπόδειξιν τῆς νοθείας ἢ τῆς ἀγνότητος ἐλαιολάδου τινὸς προβαίνει τις εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν σταθερῶν. Ἀλλὰ διὰ τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν σταθερῶν καὶ μόνον δὲν δύναται πάντοτε νὰ πιστοποιηθῇ ἂν δεῖγμα τι ἐλαίου εἶναι ἀγνὸν ἢ νοθευμένον, καθ' ὅσον ὡς ἐκ τῶν μεγάλων ὀρίων, ἐν οἷς κυμαίνονται αἱ σταθεραὶ τοῦ ἀγνοῦ ἐλαιολάδου, εἶναι δυνατὸν νὰ παρασκευασθῇ μίγμα ἀγνοῦ ἐλαιολάδου μετὰ σπορελαίου τινός ἐν μικρᾷ ἀναλογίᾳ, τοῦ ὁποῦ αἱ σταθεραὶ νὰ κυμαίνωνται ἐντὸς τῶν παραδεχομένων ὀρίων τοῦ ἀγνοῦ ἐλαιολάδου. Πρὸς τοῦτο πιστοποιεῖται ἡ παρουσία τῶν σπορελαίων διὰ διαφόρων χρωστικῶν ἀντιδράσεων κυρίως δὲ διὰ τῆς ἀντιδράσεως Bellier. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐκτελεῖται ὡς ἑξῆς: 1 μέρος ὄγκου ἐλαίου ἀναταράσσεται ἐπὶ 5 δευτερόλεπτα μετὰ 1 μέροςος ὄγκου κεκορεσμένου ἐν ψυχρῷ διαλύματος ρεσορκίνης ἐν βενζολίῳ (1,5:1000) καὶ 1 μέροςος ὄγκου νιτρικοῦ ὀξέος (εἰδικοῦ βάρους 1,40). Παρατηρεῖται ἡ ὄψις τῆς ἄνω σιβάδος, ἣτις ἐπὶ παρουσίᾳ σπορελαίου χρωματίζεται ἀμέσως ἰόχρους, ἐνίοτε δὲ μετὰ πάροδον 1 λεπτοῦ περίπου ὡς εἰς περιπτώσεις μικρᾶς νοθείας καὶ ἐπὶ σπορελαίων ἐκτεθέντων ἐπὶ μακρὸν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἡλιακοῦ φωτός. Ἐπομένως ἂν δεῖγμά τι ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς χημικῆς ἐξετάσεως εἶναι ὑποπτον ὡς νοθευμένον καὶ δίδει τὴν

\* I. G. MEGALOOIKONOMOS. — Quelques remarques sur la réaction de Bellier.

Ἀνακοίνωσις ἐκ τοῦ Κεντρικοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου τοῦ Ἰπουργείου Ἐσωτερικῶν.