

15. FUCHS Th., Die Pliocänbildungen von Zante und Corfu. Aus d. LXXV Bde d. Sitzber. d. k. Akademie d. Wissenschaften, Abth. 1 März, Heft 1 Taf.
16. LLUEGA F. G., Los numulitidos de España. Madrid, 1929.
17. Forameniferi PADANI., Terziario e Quaternario. Agip. Mineraria. Milano, 1957.
18. RENZ C., Stratigraphie Griechenlands. Institute for Geology and Subsurface Research. Athens, 1955.
19. SALVATORI U., I coralli ed i foraminiferi del Miocene inferiore di M. Curlo (Voghera). Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia, Vol. LXII, No 2.
20. SANTINI L., Studi stratigrafici sul terziario subalpino Lombardo. Nota VII. Studio stratigrafico e micropaleontologico delle formazioni marnosoarenacee della gonfolite di Como. Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia. Vol. LXII, 4.
21. WADE ARTHUR., The Geology of Zante and its ancient oilfield.

ΧΗΜΕΙΑ.—Σύνθεσις έτεροπλόκων εκ Χρωμιοθειοκυανιούχου Συμπλόκου και Συμπλόκων δι' άμμωνίας ένίων μετάλλων, υπό Δ.Μ. Τσαμαδοῦ †, και Σ. Α. Βραχνοῦ*. Ἀνεκοινώθη υπό τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Ὁ Roesler¹ ἐν συνεχείᾳ τῆς παρασκευῆς καθαροῦ θειοκυανιούχου χρωμίου $\text{Cr}(\text{CNS})_3$ και τῆς μελέτης τῶν ιδιοτήτων αὐτοῦ παρεσκεύασεν ἄλατα τοῦ συμπλόκου ἀνιόντος $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$, ὡς τὰ τοῦ καλίου, νατρίου, ἀμμωνίου, βαρίου, ἀργύρου και μόλυβδου, τὰ μὲν πρῶτα διὰ θερμάνσεως μέχρι βρασμοῦ ἄλατος χρωμίου μετὰ τῶν ἀντιστοίχων θειοκυανιούχων ἀλάτων, ἄλλα δὲ δι' ἀντιδράσεως διπλῆς ἀντικαταστάσεως.

Ἐρευνηταὶ ἀσχοληθέντες ἐν συνεχείᾳ μὲ τὰ ἄλατα ταῦτα, ὡς οἱ Magnanini², Speransky³, Rosenheim και Cohn⁴, εὔρον ὅτι εἶναι σύμπλοκα τοῦ γενικοῦ τύπου: $\text{M}^+[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ προσδιορίσαντες δι' ἀντιδράσεων και τῶν συνήθων φυσικοχημικῶν μεθόδων (κρυσκοπίας, ἀγωγιμότητος κλπ.) τὴν σύστασιν αὐτῶν.

Περαιτέρω ὁ Roesler προσεπάθησε νὰ ἐπεκτείνῃ τὴν σειρὰν τῶν παραγώγων τοῦ συμπλόκου τούτου ἀνιόντος δι' ἀντιδράσεων διπλῆς ἀντικαταστάσεως, ὡς μετὰ διαλυμάτων ἀλάτων τῶν Cd, Co, Ni, Mn και Fe, ἀλλ', ὡς ἐν τῇ σχετικῇ ἐργασίᾳ του ἀναφέρεται, δὲν κατόρθωσε, χρησιμοποιοῦσας ὡς ἀντιδραστήριον διάλυμα:

* † D. M. TSAMADOS and S. A. VRACHNOS, *Synthesis of bi-complexes, from chromosulphocyanide complexes and ammonia complexes of certain metals.*

¹) Ann. de Chemie 141, 1867, σ. 185. και Abbig - Auerbach 4, 1, σ. 109-110.

²) Gazz. Chim. Ital. 25, 11, 1895, 373.

³) J. Russ. Chem. Ges. [4], 28, 1896, 329 και Ref. Z. Phys. Chem. 23, 1896, 556.

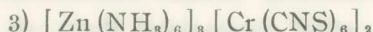
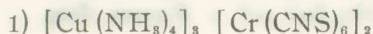
⁴) Z. Anorg. Chem. 27, 1901, 293 και Cohn - Diss. Berlin 1901.

$K_3[Cr(CNS)_6]$. Μόνον με άλατα του κασσιτέρου εύρεν ότι σχηματίζεται βραδέως λευκόν υπόστημα.

Εν συνεχείᾳ ὁ Δ. Μ. Τσαμαδὸς ἐργασθεὶς εὗρεν ὅτι ἔνια τῶν ὑπὸ τοῦ Roessler ἀναφερομένων κατιόντων, ἅτινα ἐθεωρήθησαν παρ' αὐτοῦ ὡς μὴ δυνάμενα νὰ παράσχωσιν ἀντιδράσεις μετὰ τοῦ $K_3[Cr(CNS)_6]$, ἐνοῦνται μετὰ τῆς συμπλόκου ρίζης $[Cr(CNS)_6]^{''}$ εἰς περιβάλλον θειικοῦ ὀξέος. Οὕτω παρεσκεύασε τὰ ἀντίστοιχα ἄλατα τῶν Bi, Sb, Sn, As καὶ Cd ἐξ ὧν ἐν τῇ ἀνακοινώσει του ἐν τῇ Ἀκαδημίᾳ Ἀθηνῶν τῆς 14 Μαρτίου τοῦ 1929 (Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 4, 1929, σ. 113) περιέγραψε τὰ τοῦ βισμούθιου καὶ ἀντιμονίου.

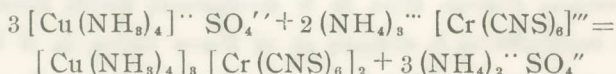
Ἡ παροῦσα ἐργασία ἤψατο ἄλλου τομέως παραγῶγων τῆς ἐν λόγῳ συμπλόκου ρίζης, ἥτοι παρασκευῆς σειρᾶς ἐνώσεων ἐνθα τὸ κατιὸν τοῦ ὡς ἀντιδραστηρίου χρησιμοποιοιθέντος $K_3[Cr(CNS)_6]$ ἀντικατεστάνη ὑπὸ συμπλόκου κατιόντος μετὰλλου μετ' ἁμμωνίας, αἱ δὲ ἐπιτευχθεῖσαι ἐνώσεις εἶναι ἐτερόπλοκοι. Νοοῦνται δὲ διὰ τοῦ ὅρου «ἐτερόπλοκα» ἄλατα σύμπλοκα, τῶν ὁποίων καὶ τὸ κατιὸν εἶναι σύμπλοκον καὶ τὸ ἀνιὸν εἶναι σύμπλοκον.

Οὕτω παρεσκευάσθησαν τὰ ἐτερόπλοκα ἄλατα:



1. Ἐτερόπλοκον ἄλας: $[Cu(NH_3)_4] [Cr(CNS)_6]_2$

Ἀντίδρασις παρασκευῆς:



Τρόπος παρασκευῆς.—Εἰς διάλυμα μετρίως πυκνὸν $(NH_4)_3 [Cr(CNS)_6]$ προστέθη ἄρτι παρασκευασθὲν $[Cu(NH_3)_4] SO_4$ εἰς διάλυμα περιέχον μικρὰν περισσεῖαν ἁμμωνίας τόσον, ὥστε νὰ ὑπάρχῃ πάντοτε περισσεῖα τοῦ ἀντιδραστηρίου $(NH_4)_3 [Cr(CNS)_6]$.

Τότε ἐσχηματίσθη ὀγκῶδες υπόστημα χρώματος ἀνοικτοῦ κυανοῦ. Μετὰ 24 ὥρας ἤρχισεν ὁ σχηματισμὸς εἰς τὸν πυθμέναν τοῦ δοχείου κρυστάλλων, χρώματος σκοτεινοῦ ἰώδους, οἵτινες καθημερινῶς ἐπληθύνοντο. Ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν προσετίθεντο σταγόνες ἁμμωνίας εἰς ἀντικατάστασιν τῆς ἐξατμιζομένης. Μετὰ 12 ἡμέρας ἀπεχύθη τὸ ὑπεράνω ὕγρὸν καὶ ἐχωρίσθησαν οἱ κρύσταλλοι τοῦ ὑπολοίπου ὑποστήματος δι' ἀποχύσεως. Ἐπλύθησαν καλῶς οἱ κρύσταλλοι δι' ὕδατος ψυχροῦ καὶ δι' ἀποχύσεως, κατόπιν μετεφέρθησαν ἐπὶ φύλλων ἡθητικοῦ χάρτου καὶ ἐξηράνθησαν διὰ συμπίεσεως μεταξὺ αὐτῶν. Οἱ καλῶς ξηρανθέντες κρύσταλλοι διὰ τοῦ ἡθητικοῦ χάρτου ἐτέ-

θησαν ἐπὶ δίσκον ἐντὸς ξηραντήρος καὶ κατόπιν ἐντὸς φιαλιδίου ζυγίσεως πωματιζομένου καλῶς.

Ἐκ τῶν κρυστάλλων τούτων ἐλήφθησαν ποσότητες πρὸς προσδιορισμὸν τῶν συστατικῶν τοῦ παρασκευασθέντος σώματος, προέκυψαν δὲ τὰ κατωτέρω ἀποτελέσματα, χρησιμοποιηθεῖσών τῶν ἐν χρήσει μεθόδων ἀναλύσεως.

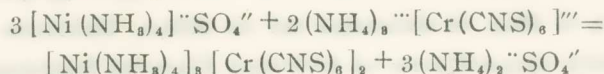
	Εὐρεθὲν	Υπολογισθὲν
1) Χαλκὸς (Cu)	15,90 %	15,91 %
2) Χρῶμιον (Cr)	8,60 %	8,69 %
3) Ἀμμωνία (NH ₃)	16,45 %	17,09 %
4) Ἀζωτον ὀλικὸν	27,23 %	28,11 %

Τὰ ὡς ἄνω ληφθέντα ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως τοῦ προϊόντος ἐπιβεβαιοῦν τὸν δοθέντα χημικὸν τύπον ὡς καὶ τὴν ἀντίδρασιν παρασκευῆς του.

Τὸ προϊόν τοῦτο σχηματίζει κρυστάλλους τοῦ τριγωνικοῦ συστήματος, χρώματος ἰώδους καὶ εἶναι ἀδιάλυτον εἰς ὕδωρ, τὸ οἰνόπνευμα καὶ τὸν αἰθέρα. Ὑπὸ τῶν πυκνῶν ὀξέων διασπᾶται, τάχιστα ἐν θερμῷ, σχηματιζομένων τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων.

2. Ἐτερόπλοκον ἄλας: [Ni(NH₃)₄]₃ [Cr (CNS)₆]₂

Ἀντίδρασις παρασκευῆς:



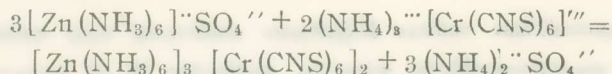
Τρόπος παρασκευῆς. — Οὗτος εἶναι ἐντελῶς ἀνάλογος πρὸς τὸν ἀνωτέρω περιγραφέντα, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι τὸ χρησιμοποιηθὲν διάλυμα συμπλόκου τοῦ νικελίου ἐλήφθη διὰ προσθήκης μεγάλης περισσεύας ἀμμωνίας εἰς διάλυμα ἁλατος νικελίου. Τὸ σχηματισθὲν ὑπόστημα ἦτο χρώματος κυανοπρασίνου, οἱ δὲ σχηματισθέντες, εἰς ἱκανὴν ποσότητα μετὰ 15 ἡμέρας, ἰώδεις κρύσταλλοι, ἀπεχωρίσθησαν, ἐπλύθησαν καὶ ἐξηράνθησαν, ὡς ἀνωτέρω.

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως τοῦ προϊόντος τούτου ἔχουν ὡς ἑξῆς:

	Εὐρεθὲν	Υπολογισθὲν
1) Νικέλιον (Ni)	15,40 %	14,93 %
2) Χρῶμιον (Cr)	8,73 %	8,80 %
3) Ἀμμωνία (NH ₃)	17,19 %	17,30 %

Τὰ ὡς ἄνω ληφθέντα ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως τοῦ προϊόντος ἐπιβεβαιοῦν τὸν δοθέντα χημικὸν τύπον ὡς καὶ τὴν ἀντίδρασιν παρασκευῆς του.

Καὶ τὸ προϊόν τοῦτο σχηματίζει κρυστάλλους ἰώδεις. Εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, τὸ οἰνόπνευμα καὶ τὸν αἰθέρα. Διαλύεται δὲ ὑπὸ τῶν πυκνῶν ὀξέων διασπώμενον εἰς τὰ ἀντίστοιχα ἅλατα.

3. *Ετερόπλοκον άλας*: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]_3 [\text{Cr}(\text{CNS})_6]_2$ *Άντίδρασις παρασκευής*:

Τρόπος παρασκευής.—Είναι τελείως άνάλογος πρὸς τοὺς άνωτέρω περιγραφέν-
τας, με τήν διαφοράν, καί ἐδῶ, ὅτι τὸ χρησιμοποιηθὲν διάλυμα τοῦ συμπλόκου τοῦ ψευ-
δαργύρου ἐλήφθη διὰ τῆς προσθήκης μεγάλης περισσεύας άμμωνίας εἰς διάλυμα ἄλα-
τος ψευδαργύρου. Τὸ σχηματισθὲν ὀγκῶδες ὑπόστημα ἦτο χρώματος άνοικτοῦ ἔρυ-
θροῦδους, οἱ ληφθέντες κρύσταλλοι, μετὰ παραμονήν 10-12 ἡμερῶν, ἀπεχωρίσθησαν,
ἐπλύθησαν καί ἐξηράνθησαν κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον.

Τὰ άποτελέσματα τῆς άναλύσεως τοῦ προϊόντος τούτου ἔχουν ὡς ἐξῆς:

	Εύρεθὲν	Υπολογισθὲν
1) Ψευδάργυρος (Zn)	15,30 %	15,04 %
2) Χρώμιον (Cr)	8,08 %	7,98 %
3) Άμμωνία (NH ₃)	22,60 %	23,52 %

Τὰ ὡς άνω ληφθέντα άποτελέσματα τῆς άναλύσεως τοῦ προϊόντος ἐπιβεβαιοῦν
τὸν δοθέντα χημικὸν τύπον ὡς καί τήν αντίδρασιν παρασκευῆς του.

Οἱ ληφθέντες κρύσταλλοι τοῦ προϊόντος τούτου ἔχουν χρῶμα ἔρυθροῦδες·
εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ, τὸ οἶνόπνευμα καί τὸν αἰθέρα, διαλύονται δὲ ὑπὸ τῶν
πυκνῶν ὀξέων, ὅποτε σχηματίζονται τὰ αντίστοιχα ἄλατα διὰ διασπάσεως τῆς οὐσίας.

Παρατήρησις.—Ὡς άντιδραστήριον ἐχρησιμοποιήθησαν ἐπανειλημμένως διαλύ-
ματα τόσον $\text{K}_3 [\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ ὥσον καί $(\text{NH}_4)_3''' [\text{Cr}(\text{CNS})_6]'''$ ἀδιαφόρως.

SUMMARY

Roesler, Magnanini, Speransky and Rosenheim and Cohn have pre-
pared and studied the salts of the anion complex $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]'''$. They have
prepared salts of the general formula $\text{M}'_3 [\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ with the cations
 NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ba^{++} , Ag^+ and Pb^{++} .

D. Tsamados later on prepared salts with Bi and Sb in a sulfuric
acid ambient.

The present work refered to another category of products, deriving
from the radical $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]'''$ which combined with metal cations ammo-
nia-complexes, for the formation of bi-complexes salts. Bi-complexes salts
are called complex salts having complex cation and anion.

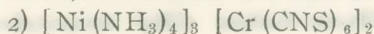
Thus the following bi-complexes were prepared:



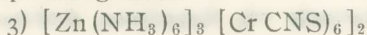
To a solution of a medium concentration $(\text{NH}_4)_3''' [\text{Cr}(\text{CNS})_6]'''$, newly

prepared $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}\text{SO}_4^{--}$ was added in a solution containing a small excess of ammonia, in order to have always an excess of the reagen. A precipitate was formed having a light blue colour. From this precipitate were formed within 12 days crystals of dark violet colour, which after separating them, washing, drying E.T.C. and analysing, proved correspond to the following formula:

These crystals have a violet colour. They are of the triangular system. They are insoluble in water, alcohol and ether. They are soluble in conc. acids, dissociated into the corresponding salts.



Are prepared in the same way as the above (1), by adding in an excess of solution of $(\text{NH}_4)^{+++}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{---}$ a solution of an ammonia complex of nickel salt. Crystals of violet colour are formed, insoluble in water, alcohol and ether. They are dissolved in conc. acids and are dissociated to the corresponding salts.



They are prepared in the same way as the above (1) and (2), by adding in an excess of solution of $(\text{NH}_4)_3^{+++}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{---}$ a solution of an ammonia complex of zinc salt. Crystals of red violet colour are formed. There are insoluble in water, alcohol and ether. They are soluble in conc. acids, dissociated to the corresponding salts.

Remarks

As reagens were repeatedly used solutions of $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ or $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ indifferently.

ΧΗΜΕΙΑ.— Συμβολή εις την μελέτην τοῦ μαγγανικοῦ ὀξέος, ὑπὸ **Κ. Ι.**

Ἀσκητοπούλου, Α. Γ. Γαληνοῦ καὶ Ι. Κ. Κοντογιαννάκου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Θεωρητικὸν μέρος.— Τὸ ἐλεύθερον μαγγανικὸν ὀξύ, H_2MnO_4 , καὶ ὁ ἀνυδρίτης αὐτοῦ, τὸ τριοξειδίου τοῦ μαγγανίου, MnO_3 , προερχόμενα ἐκ τῆς ἐξασθενοῦς βαθμίδος σθένους τοῦ μαγγανίου, δὲν εἶναι γνωστά^{1,2,3}. Τοῦναντίον τὰ μαγγανικά ἅλατα ἔχουν ἀπομονωθῆ καὶ μελετηθῆ.

Κατὰ τὴν ὀξύνησιν τῶν μαγγανικῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων σχηματίζεται ἐνδιαμέσως τὸ ἐλεύθερον ὀξύ, τοῦτο ὅμως ὀξειδοῖ ἐν τῷ ὀξίνῳ ὕδατικῷ διαλύματι τὰ πράσινα μαγγανικά ἀνιόντα πρὸς ἰώδη ὑπερμαγγανικά, μεταπίπτον εἰς τὴν τετρα-

* **C. I. ASKITOPOULOS, A. G. GALINOS and I. K. KONTOYIANNAKOS, Beitrag zur Kenntnis der freien Mangansäure.**