

αἰῶνος π. Χ. Ἡ πόλις περιεβάλλετο διὰ τείχους λιθίνου, τὸ ὅποῖον κατεστράφη εἰς χρόνους ἀγνώστους χάριν πιθανῶς τῶν ἀναγκῶν τῆς ὑστέρας πόλεως. Ἐκ τῶν ἀσβεστολίθων τοῦ τείχους οἱ σωθέντες δεικνύουσιν αὐτὸ ὄχι μὲν καθαρῶς ἰσοδομικὸν ἀλλὰ ῥέπον πρὸς τὸν τρόπον τούτον.

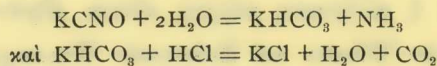
Σ. ΚΟΥΓΕΑ.—*Ὁ ἀντίκτυπος τοῦ Δημητριακοῦ πολέμου ἐπὶ τῶν Ἀθηναίων.*

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΜΗ ΜΕΛΟΥΣ

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Ἐπίδρασις τοῦ κυανικοῦ καλίου ἐπὶ ἀρσενικοῦ, ἀντιμονίου, καὶ κασσιτέρου, ὑπὸ Ἰουλ. Δαλιέτου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμ. Ἐμμανουήλ.

Ἐν τῇ παρούσῃ μελέτῃ ἠρευνήθη ἡ ἐπίδρασις τοῦ κυανικοῦ καλίου ἐπὶ τῶν ἀλάτων τῶν τριῶν στοιχείων ἀρσενικοῦ, ἀντιμονίου καὶ κασσιτέρου.

Γνωστὸν τυγχάνει ὅτι τὰ κυανικὰ ἄλατα ἐν ὕδατικῷ διαλύματι ὑφίστανται διάσπασιν πρὸς ὄξινον ἀνθρακικὸν ἄλας — ὅπερ παρουσιάζει ἄλλων ἰσχυροτέρων ὀξέων διασπᾶται περαιτέρω — καὶ ἀμμωνίαν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Ἡ ἐκλυομένη αὕτη ἀμμωνία, τρόπον τινὰ ἐν καταστάσει γενέσεως, ἐπιδρᾷ ἐντονώτερον ἐπὶ ἀλάτων μετάλλων προκαλοῦσα τελείαν καθίζησιν ὑπὸ σύγχρονον σχηματισμὸν μικροκρυσταλλικοῦ ἰζήματος. Ἡ ἐπίδρασις αὕτη ἐδοκιμάσθη καὶ ἐπὶ τῶν ἀλάτων κασσιτέρου, ἀντιμονίου καὶ ἀρσενικοῦ.

1. Ἐπίδρασις κυανικοῦ καλίου ἐπὶ ἀλάτων δισθενοῦς κασσιτέρου.—

Δι' ἀναμείξεως ὕδατικοῦ διαλύματος κυανικοῦ καλίου μετὰ διαλύματος SnCl_2 παρατηρεῖται κατ' ἀρχὰς θόλωσις τοῦ μείγματος, διὰ θερμάνσεως ὅμως καταπίπτει ὑπὸ ἀφθονον ἐκλυσιν CO_2 τὸ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ οὐχὶ ὑπὸ τὴν συνήθη ζελατινώδη αὐτοῦ μορφήν· τούναντίον μάλιστα τοῦτο εἶναι κοκκῶδες, διηθεῖται καλῶς καὶ ἐκπλύνεται εὐχερῶς διὰ θερμοῦ ὕδατος.

Ἐκ τοῦ προσφάτως παρασκευασθέντος διαλύματος SnCl_2 ἐλήφθησαν 10 κ. ἑ. (0,525% SnCl_2) προσετέθη NaHCO_3 μέχρις ἀσθενῶς ὀξίνου ἀντιδράσεως κατόπιν δὲ ἐφ' ἅπαξ 10 κ. ἑ. διαλύματος KCNO 2% προσφάτως παρασκευασθέντος καὶ τὸ ὅλον ἐθερμάνθη μέχρι βρασμοῦ. Τὸ ἐν τῷ πυθμένι συσσωρευθὲν κοκκῶδες ἴζημα διηθεῖται θερμὸν καὶ ἐκπλύνεται διὰ ζέοντος

* J. DALIETOS.—*Studien über die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Arsen, Antimon u. Zinn.*

ὑδατος. Μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἰζήματος ἐντὸς θερμοῦ ἀραιοῦ HCl, ὀγκομετρεῖται ἀπ' εὐθείας διὰ $\frac{1}{10}$ κ. δ. ἰωδίου μὲ δείκτην ἄμυλον. Δύο ἀλλεπάλληλα πειράματα ἔδωσαν τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα :

1) 0,526% 2) 0,527%

ἐξ οὗ καταφαίνεται ὅτι ἡ μέθοδος ποσοτικῆς προσδιορισμοῦ δισθενοῦς κασσιτέρου διὰ κυανικοῦ καλίου εἶναι ἐφαρμόσιμος.

Ἡ αὐτὴ πλήρης καθίζησις διὰ κυανικοῦ καλίου ἐπιτυγχάνεται καὶ δι' ἀλάτων τετρασθενοῦς κασσιτέρου.

2. Ἐπίδρασις κυανικοῦ καλίου ἐπὶ ἀλάτων τρισθενοῦς ἀντιμονίου. —

20 κ. ἐ. διαλύματος τριχλωριούχου ἀντιμονίου (4,10 γρ. Sb_2O_3 διελύθησαν ἐντὸς πυκνοῦ HCl καὶ ἠραιώθησαν μέχρι 500 κ. ἐ.) ἐμείχθησαν μετὰ NaHCO_3 μέχρις ὀξίνου ἔτι ἀντιδράσεως, μεθ' ὃ προσετέθη τὸ διπλάσιον τοῦ θεωρητικῶς ὑπολογισθέντος KCNO διαλελυμένον ἐντὸς 50 κ. ἐ. ὑδατος. Τὸ καθιζήθην ἴζημα ἦτο λεπτόκοκκον κρυσταλλικόν, διηθήθη καὶ ἐξεπλύθη καὶ μετὰ διάλυσιν ἐντὸς HCl πυκνοῦ ὀγκομετρήθη διὰ $\frac{1}{10}$ κ. δ. βρωμικοῦ καλίου μὲ δείκτην πορτοκαλλόχρουν τοῦ μεθυλίου κατὰ τὴν μέθοδον St-Györy¹.

Μετὰ γενομένους ὑπολογισμοὺς 2 πειράματα ἀπέδωσαν τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα :

α) 4,08 εἰς 500 κ. ἐ. { ἀντὶ τῶν ἐνεχομένων 4,10.
β) 4,07 εἰς 500 κ. ἐ. }

Δέον νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ παρουσία τρυγικοῦ ὀξέος ἢ τρυγικῶν ἀλάτων παρεμποδίζει τὴν καθίζησιν τοῦ ἀντιμονίου διὰ κυανικοῦ καλίου.

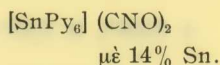
3. Ἐπίδρασις κυανικοῦ καλίου ἐπὶ ἀρσενικῶδους ἁλατος. — Τὸ κυανικὸν κάλιον οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἔχει ἐπὶ τῶν ἀλάτων τοῦ τρισθενοῦς ἀρσενικοῦ, ὅπως ἄλλωστε ἀνεμένετο τοῦτο, γνωστοῦ ὄντος ὅτι τόσον τὰ ἅλατα τοῦ τρισθενοῦς ὅσον καὶ τὰ τοῦ πεντασθενοῦς δὲν παρέχουσιν ἀντίδρασιν μὲ ἀμμωνίαν ἢ μὲ καυστικὸν κάλι.

4. Ἐπίδρασις κυανικοῦ καλίου καὶ πυριδίνης ἐπὶ ἀλάτων κασσιτέρου καὶ ἀντιμονίου. — α: ἐπὶ ἀλάτων κασσιτέρου. Διὰ προσθήκης εἰς 10 κ. ἐ. σχεδὸν ἐξουδετερωθέντος διαλύματος SnCl_2 , διαλύματος κυανικοῦ καλίου καὶ πυριδίνης ἐλήφθη λευκὸν λεπτοκοκκῶδες ἴζημα, ὅπερ μετὰ διήθησιν ἀφέθη πρὸς ξήρανσιν. Ἀποφεύγεται ἀπολύτως ἡ θέρμανσις, καθ' ὅσον ἡ ἐνδιαμέσως σχηματιζομένη κυανικὴ ἔνωσις τοῦ Sn εἶναι λίαν ἀσταθῆς καὶ εὐκόλως διασπᾶται ἀποδίδουσα NH_3 , CO_2 καὶ $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Ἐκ τοῦ ληφθέντος ξηροῦ ὑπολείμματος 0,1098 γρ. ἐξητμίσθησαν τρεῖς μετὰ σταγόνων HNO_3 τὸ δὲ προκύψαν SnO_2 ἐζυγίσθη.

Ἐλήφθησαν 0,0194 SnO_2 ἀντιστοιχοῦντα εἰς 0,0156 γρ. Sn ἢτοι 14,15% Sn. Ὅμοίως ἐκ

¹ Zeitschrift f. analytische Chemie, 32, 1893, σ. 415.

0,3935 γρ. ουσίας ελήφθησαν 0,0705 γρ. SnO_2 αντιστοιχούντα εις 0,0555 γρ. Sn ήτοι 14,10% Sn. Ἄρα ἐπρόκειτο περὶ ἐνώσεως ἀντιστοιχοῦσης εις τὸν τύπον

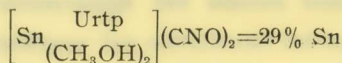
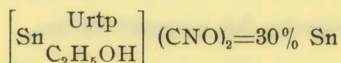
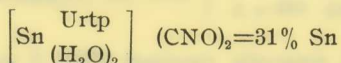


β: ἐπὶ ἀλάτων τρισθενοῦς ἀντιμονίου.

Λόγω τοῦ ἀσταθοῦς τοῦ ἐνδιαμέσως σχηματιζομένου $\text{Sb}(\text{CNO})_3$ δὲν ἐπετεύχθη ὁ σχηματισμὸς τῆς ἀναλόγου συμπλόκου ἐνώσεως. Παρὰ τὴν παρουσίαν τῆς πυριδίνης ἐλαμβάνετο πάντοτε ἡ σταθερὰ ἔνωσις $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Τὰ ἄλλατα τοῦ ἀρσενικοῦ δὲν σχηματίζουν ἀδιάλυτον ἔνωσιν οὔτε παρουσίαν πυριδίνης.

5. Ἐπίδρασις οὐροτροπίνης καὶ κυανικοῦ καλίου ἐπὶ ἀλάτων Sn. — Δι' ἀντικαταστάσεως τῆς πυριδίνης ἐν τῷ προηγουμένῳ πειράματι διὰ τῆς οὐροτροπίνης (ἑξαμεθυλενοτετραμίνης, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) λαμβάνονται σύμπλοκοι ἐνώσεις, ὧν ἡ μονιμότης καὶ ἡ ἀδιαλυτότης εἶναι σημαντικῶς μεγαλύτεραι τῶν ἀπλῶν κυανικῶν ἐνώσεων. Εἰς 0,09 γρ. οὐσίας ληφθείσης διὰ προσθήκης εις διάλυμα ἄλατος κασσιτέρου, κυανικοῦ καλίου καὶ οὐροτροπίνης καὶ ἡπίας θερμάνσεως μετ' ἀλοόλης εὑρέθησαν 0,0338 γρ. $\text{SnO}_2=0,0266$ γρ. Sn ήτοι 29,55% Sn.

Ἡ θεωρητικὴ ἑκατοστιαία περιεκτικότης εις Sn τῶν πιθανωτέρων συμπλόκων ἐνώσεων τῆς μορφῆς ταύτης ἐμφαίνεται κατωτέρω :



Συνεπῶς τὸ παρασκευασθὲν σῶμα ἀντεστοίχει εις τὴν ἔνωσιν $\left[\text{Sn} \begin{array}{c} \text{Urtp} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \end{array} \right] (\text{CNO})_2$. Ἀντικαθισταμένου τοῦ ἄλατος Sn διὰ Sb λαμβάνεται τὸ αὐτὸ λεπτοκοκκῶδες ἴζημα ἐξ $\text{Sb}(\text{OH})_3$, ἐνῶ τὰ ἄλλατα ἀρσενικοῦ οὐδὲν παρέχουσιν ἴζημα. Περαιτέρω εις μακρὰν σειρὰν πειραμάτων ἐγένετο ἀπόπειρα πρὸς ἐπίτευξιν διαχωρισμοῦ ἀλάτων κασσιτέρου καὶ ἀρσενικοῦ στηριζομένη ἐπὶ τῆς διαφόρου ἐπίδράσεως κυανικοῦ καλίου ἐπὶ τῶν ἀλάτων τούτων. Εἰς σειρὰν 12 πειραμάτων καθ' ἃ ἀνεμείχθησαν ἀνὰ 10 κ. ἑ. SnCl_2 καὶ AsCl_3 καὶ προσετέθη ἡ ἀναλογοῦσα ποσότης KCNO , ἐμελετήθησαν οἱ ὅροι τῆς καλυτέρας ἀποδόσεως. Πλὴν ὁμως ἐνῶ τὰ ἀποτελέσματα τοῦ SnCl_2 ἦσαν ἀπολύτως ἱκανοποιητικὰ τὰ τοῦ AsCl_3 ἔβαινον διαρκῶς ἐλαττούμενα λόγῳ ταχέως ἐπερχομένης ὀξειδώσεως πρὸς πεντασθενῆ ἔνωσιν τοῦ ἀρσενικοῦ, ἥτις διέφευγε τὴν ὀγκομέτρησιν.

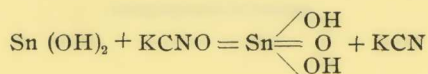
Δέον ἐπίσης νὰ ἀναφερθῇ γενομένη προσπάθεια πρὸς ἐπίτευξιν ποσοτικοῦ διαχωρισμοῦ μεταξὺ ἄλατος κασσιτέρου καὶ ἀντιμονίου στηριζομένη ἐπὶ τῆς διαφόρου συμπεριφορᾶς ἐναντι ἀφθόνου ὕδατος. Ἄλλὰ καὶ ἐνταῦθα τὰ ἀποτελέσματα δὲν ἦσαν

ικανοποιητικά δεδομένου ότι προσθήκη μικρᾶς ποσότητος ὕδατος δὲν ὑδρολύεται μὲν τὸ ἄλας κασσιτέρου ἀλλὰ καὶ δὲν καταπίπτει ποσοτικῶς τὸ ἄλας τοῦ ἀντιμονίου. Ἀντιθέτως διὰ πολλοῦ ὕδατος καταπίπτει ποσοτικῶς τὸ δι' ἀντιμονίου ἄλας, ἀλλὰ συγχρόνως, λόγῳ ἐπερχομένης ὑδρολύσεως, καθιζάνει μερικῶς καὶ τὸ ἄλας τοῦ κασσιτέρου.

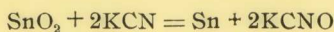
Ἐν ἰδιαιτέρα σειρᾷ πειραμάτων ἐμελετήθη ἡ ἐπίδρασις περισσείας κυανικοῦ καλίου ἐπὶ ἀλάτων κασσιτέρου. Ἡ περίσσεια αὕτη δρᾷ ἀναγωγικῶς ἀποβαλλομένου σὺν τῷ χρόνῳ λεπτοτάτου τεφροχρόου ιζήματος ἐκ μεταλλικοῦ κασσιτέρου. Τὸ αἶτιον τὸ προκαλοῦν τὴν ἀναγωγὴν ταύτην δέον νὰ ἀναζητηθῇ εἰς τὰς ἐξῆς ἀντιδράσεις:

Πρώτη φάσις.— Τὸ κυανικὸν κάλιον ἐπιδρᾷ κατ' ἀρχὰς κανονικῶς ἐπὶ τοῦ ἄλατος τοῦ δισθενοῦς κασσιτέρου σχηματιζομένου τοῦ $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

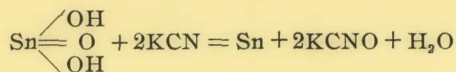
Δευτέρα φάσις.— Τὸ σχηματισθὲν $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ἀντιδρᾷ μετὰ νέου μορίου KCNO ὡς ἐξῆς:



Τρίτη φάσις.— Συμφώνως πρὸς τὴν γνωστὴν ἐξίσωσιν



λαμβάνει χώραν ἡ ἐξῆς ἀντίδρασις:



Μετ' ἄφεσιν ἄλατος δισθενοῦς Sn μετὰ περισσείας KCNO ἐπὶ 48 ὥρας εἶχεν ἐπέλθει ἡ ἀναγωγὴ τῶν 45% περίπου τοῦ ἐνυπάρχοντος κασσιτέρου, μετὰ 8 ἡμέρας τῶν 80% περίπου, ποσοῦ ὅπερ καὶ μετὰ 12 καὶ πλέον ἡμέρας παρέμεινεν, ἐξ οὗ συμπεραίνεται ὅτι ἡ ἀναγωγικὴ ἐπίδρασις τοῦ κυανικοῦ καλίου εἶχε πλέον σταματήσει.

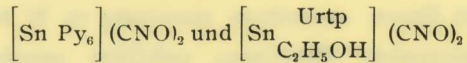
ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wurde allgemein das Verhalten des Kaliumcyanates gegen Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen studiert und zwar:

1. Die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Salze des Arsens, Antimons und Zinns. Der Verfasser hat eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung der zwei letzteren ausgearbeitet. Die Reaktion ist analog der bei der Einwirkung von Ammoniak erhaltenen, nur mit dem Unterschied, dass das entstehende Hydroxyd nicht amorph, sondern feinkrystallinisch und leichtfiltrierbar ist. Die Arsenverbindungen reagieren mit cyansauren Salzen nicht, wie das übrigens zu erwarten war.

2. Die gleichzeitige Einwirkung von Kaliumcyanat und Pyridin einer-

seits, sowie Kaliumcyanat und Urotropin andererseits auf zweiwertiges Zinn, wodurch komplexe Verbindungen des Typus:



entstehen. Bei Antimonverbindungen bleibt diese Reaktion aus, da die dazwischen entstehenden Cyanate sofort zu $\text{Sb}(\text{OH})_3$ gespalten werden.

3. Es wurde versucht eine Trennungsmethode von Sn und As, sowie von Sb und Sn, beruhend auf dem verschiedenen Verhalten der beiden ersten gegen Kaliumcyanat und der beiden letzten gegen Wasser, aufzustellen.

4. Es wurde die reduzierende Wirkung des Kaliumcyanates im Überschusse auf Zinnverbindungen studiert, wobei freies Zinn in Form von feinem grauen Pulver ausgeschieden wird.

K. A. Kε