

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. Καραντίαση καὶ Αἰκ. Στάθη**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Ζέγγελη.

Τὸ δις ἔνυδρον χλωριοκασσιτερώδες κάλιον  $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}^2]$  παρεσκευάσθη 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 ὄγκομετρικὸν 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 ὄγκομετρικὸν 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 ὄγκομετρικῶν 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 ἑτέραν ὄγκομετρικὴν μέθοδον<sup>5</sup> βασιζομένην ἐπὶ τῆς ἀνα-

\* TR. KARANTASSIS et CAT. STATHI.—Emploi du stannodiatétra-chlorure 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.

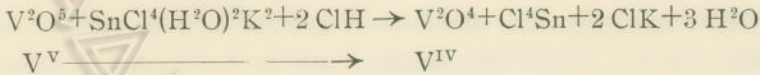
<sup>3</sup> IRRERA L. *Annali di Chimica applicata* vol. 23. Fasc. 7, p. 346, 1933.—RAGNO MICHELE, *Annali di Chimica applicata*, vol. 24, Fasc. 5. 1934.—VOYATZAKIS, *Em. Bul. Soc. Chim. France*, 5<sup>e</sup> Serie, t. 1, p. 1356, 1934.—ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΙΣ, *Em. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν*, 9, σ. 108, 1934.

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

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

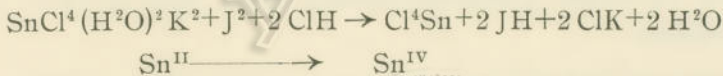
γωγής τών ενώσεων του βαναδίου υπό υποχλωριώδους κασσιτέρου (Cl<sup>2</sup>Sn)· ή μέθοδος όμως αύτη δέν δίδει άκριβή άποτελέσματα λόγω τής άσταθείας του άλατος.

Η ύφ' ήμών προτεινομένη μέθοδος συνίσταται εις τήν άναγωγήν του πεντασθενούς βαναδίου (V<sup>V</sup>) προς τετρασθενές τοιοϋτον (V<sup>IV</sup>) υπό του δις ένύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου [SnCl<sub>4</sub>(H<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>K<sup>2</sup>] κατά τήν ακόλουθον εξίσωσιν:



Η άναγωγή λαμβάνει χώραν έν άτμοσφαίρα διοξειδίου του άνθρακος και παρουσία πυκνού ClH, προς άποφυγήν όξειδώσεως του SnCl<sup>4</sup>(H<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>K<sup>2</sup> υπό του έν τῷ ύδατι διαλελυμένου όξυγόνου και ύδρολύσεως του σχηματισθέντος κασσιτεριου άλατος.

Η περίσσεια του μη όξειδωθέντος SnCl<sup>4</sup>(H<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>K<sup>2</sup> προσδιορίζεται δια 0,1 η διαλύματος ιδίου κατά τήν εξίσωσιν:



*Τρόπος εκτέλεσεως τής μεθόδου*

Παρασκευάζεται διάλυμα γνωστής περιεκτικότητας εις V<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, δια διαλύσεως 2 gr V<sup>2</sup>O<sup>5</sup> έντός πυκνού SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> και άραιώσεως μέχρις ενός λίτρου.

Έκ του διαλύματος τούτου λαμβάνονται ώρισμένα κυβ. έκ., άραιώνονται δι' όλίγου ύδατος και όξινίζονται δια 20 κ. έ. πυκνού ClH. Εις τό οϋτω ληφθέν μείγμα προστίθενται μετά προσοχής και κατά μικράς ποσότητας 2 gr. CO<sup>3</sup>HNa διαλυθέντα έντός 200 κ. έ. ζέοντος άπεσταγμένου ύδατος.

Προστίθενται είτα 0,8<sup>g</sup>1873 έκ του SnCl<sup>4</sup>(H<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>K<sup>2</sup>.

Η άναγωγή συντελείται έντός 2-3' και τουτο έμφάνεται έκ τής άλλαγής τής χροιάς του διαλύματος. Η περίσσεια του SnCl<sup>4</sup>(H<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>K<sup>2</sup> όγκομετρείται δια 0,1η διαλύματος ιδίου.

Τά έπιτευχθέντα άποτελέσματα συγκριτικώς δια τών έν χρήσει όγκομετρικών μεθόδων έχουν ως ακόλουθως:

1 <sup>ον</sup> Μέθοδος HARTMANN	Δια 20 κ.έ. διαλύματος 2 % V <sup>2</sup> O <sup>5</sup> εϋρέθησαν 0,040006 V <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ήτοι 2.0003 %
	» 50 » .. .. . 0.10245 » » 2. 049 %
2 <sup>ον</sup> Μέθοδος δια SnCl <sup>2</sup>	» 20 » .. .. . 0.0427 » » 2. 135 %
	» 50 » .. .. . 0.1095 » » 2. 19 %
3 <sup>ον</sup> Μέθ. δια SnCl <sup>4</sup> (H <sup>2</sup> O) <sup>2</sup> K <sup>2</sup>	» 10 » .. .. . 0.020003 » » 2.0003 %
	» 20 » .. .. . 0.04009 » » 2. 004 %
	» 30 » .. .. . 0.06090 » » 2. 03 %
	» 50 » .. .. . 0.1030 » » 2. 06 %

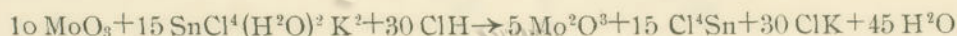
1ον Μέθοδος HARTMANN	Διά 40 κ.έ. διαλύματος 1% <sub>00</sub> V <sup>2</sup> O <sup>5</sup> εύρεθη ..	0.04060	>	>	1. 015 % <sub>00</sub>
2ον Μέθοδος διά Cl <sup>2</sup> Sn	> 40 > .. .. .	0.04480	>	>	1. 12 % <sub>00</sub>
3ον Μέθ. διά SnCl <sup>4</sup> (H <sup>2</sup> O) <sup>2</sup> K <sup>2</sup>	> 8 > .. .. .	0.00805	>	>	1. 006 % <sub>00</sub>
	> 30 > .. .. .	0.03024	>	>	1. 008 % <sub>00</sub>
	> 40 > .. .. .	0.0405	>	>	1. 012 % <sub>00</sub>

## B. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

Αί προς προσδιορισμόν τοῦ μολυβδαίνιου χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι παρουσιά-  
ζουν ἀτελείας. Οὕτω ἡ ὄγκομετρικὴ μέθοδος,<sup>1</sup> καθ' ἣν τὸ μολυβδαίνιον ἀνάγεται ὑπὸ  
Zn καὶ SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> δὲν χρησιμοποιεῖται ὡς μὴ ἀκριβῆς.

Ἡ ἐν χρήσει σταθμικὴ μέθοδος, καθ' ἣν τὸ μολυβδαίνιον καθιζάνεται ἐκ τῶν  
διαλυμάτων του ὑπὸ (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> Pb καὶ ὑπολογίζεται ὡς MoO<sup>4</sup>Pb, εἶναι μὲν ἀκριβῆς,  
ἀλλὰ μειονεκτεῖ ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ἐκτελέσεως.

Ἡ ὑφ' ἡμῶν προτεινομένη μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ μολυβδαί-  
νιου ὑπὸ τοῦ δις ἐνύδρου χλωριωκοασπιτερώδους καλίου SnCl<sup>4</sup>(H<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>K<sup>2</sup> κατὰ τὴν  
ἀκόλουθον ἐξίσωσιν:



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

## Τρόπος ἐκτελέσεως τῆς μεθόδου

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

Ἡ ἀναγωγὴ συντελεῖται ἀμέσως, ἡ δὲ περίσσεια τοῦ SnCl<sup>4</sup>(H<sup>2</sup>O)<sup>2</sup>K<sup>2</sup> ὄγκομε-  
τρεῖται 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% <sub>00</sub> MoO <sup>4</sup> εὔρεθη	0.02002 MoO <sub>3</sub>	ἦτοι	1.001 % <sub>00</sub>
[Pb MoO <sup>4</sup> ]	> 50 > .. .. .	0.0502	>	1.004 % <sub>00</sub>
2ον Μέθ. διά SnCl <sup>4</sup> (H <sup>2</sup> O) <sup>2</sup> K <sup>2</sup>	> 10 > .. .. .	0.0100328	>	1.0032 % <sub>00</sub>
	> 20 > .. .. .	0.020139	>	1.0066 % <sub>00</sub>
	> 30 > .. .. .	0.02941	>	0.980 % <sub>00</sub>
	> 40 > .. .. .	0.0391168	>	0.977 % <sub>00</sub>

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

**Συμπέρασμα.** Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων, ἡ ὕφ' 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 ἄλατος  $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}^2]^{2-}$  καὶ τῆς εὐκόλου παρασκευῆς του ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ.

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

## RÉSUMÉ

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. Ζέγγελη.

Τὸ πρὸς ἀποδηλητηρίωσιν τοῦ καπνοῦ ὕφ' ἡμῶν χρησιμοποιούμενον παρασκευάσμα, τὸ ὁποῖον ἐκαλέσαμεν *ἀντινικότην*, ἔχει ὡς βάσιν τὴν ὀπτικῶς ἀδρανῆ ἄλλοτροπίαν 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.*