

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή: Λεωνίδας Ζέρβας, Μιχ. Δέφνερ, Γ. Μ. Δρίκος, Εύαγ. Μπόμπος, Χρ. Σταυρίδης, Ἄγγ. Δημητρίου Ἀ. Παπαδημητρίου

Χρησιμοποίησις τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ μολυβδαινίου*

ὑπὸ ΤΡ. ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ καὶ ΑΙΚ. ΣΤΑΘΗ

Τὸ δις ἐνυδρον χλωριοκασσιτερώδες κάλιον $[SnCl_4(H_2O)_2K_2]$ παρεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ Rammselsberg καὶ ἐμελετήθη ὑπὸ τοῦ Marignac καὶ G. M. Richardson (*).

Τὸ ἅλας τοῦτο προετάθη τὸ πρῶτον ὑφ' ἐνὸς ἐξ ἡμῶν, πρὸς προσδιορισμὸν τῆς δυνάμεως τῶν διαλυμάτων τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ τοῦ ἰωδίου (**).

Βραδύτερον ἐχρησιμοποιήθη τοῦτο ἐπιτυχῶς πρὸς ὄγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ χρωμίου καὶ τῶν χρωμικῶν ἀλάτων τοῦ διχλωριούχου ὕδραργύρου τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ σιδήρου (**).

Νομίζομεν ὅτι δυνάμεθα νὰ προτείνωμεν νέαν μέθοδον πρὸς ὄγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου καὶ μολυβδαινίου, βασιζομένην ἐπὶ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου $[SnCl_4(H_2O)_2K_2]$, τοῦ ὁποίου τὴν παρασκευὴν καὶ τὰς ἰδιότητας εἴχομεν λεπτομερῶς μελετήσει.

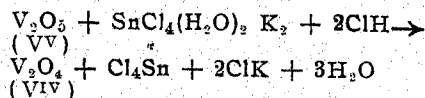
Α'. Προσδιορισμὸς Βαναδίου.

Ἐκ τῶν ἐν χρήσει ὄγκομετρικῶν μεθόδων πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ βαναδίου ἀναφέρομεν τὴν ὑπὸ τοῦ Hartmann† προταθεῖσαν μέθοδον στηριζομένην ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς ἐνώσεων βαναδίου διὰ διοξειδίου τοῦ θείου (SO_2) καὶ θειώδους νατρίου (Na_2SO_3). Ἡ μέθοδος εἶναι ἐπακριβής ἀλλὰ μειονεκτεῖ ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ἐκτελέσεως.

Ἀναφέρομεν ἐπίσης ἑτέραν ὄγκομετρικὴν

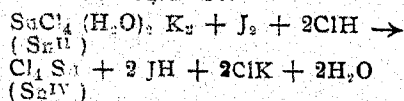
μέθοδον (**), βασιζομένην ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς τῶν ἐνώσεων τοῦ βαναδίου ὑπὸ ὑποχλωριώδους κασσιτέρου (Cl_2Sn), ἡ μέθοδος ὅμως αὕτη δὲν δίδει ἀκριβῆ ἀποτελέσματα λόγω τῆς ἀσταθείας τοῦ ἁλτος.

Ἡ ὑφ' ἡμῶν προτεινομένη μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ πεντασθενοῦς βαναδίου (V^V) πρὸς τετρασθενῆ τοιοῦτον (V^{IV}) ὑπὸ τοῦ δις ἐνύδρου χλωριοκασσιτερώδους καλίου $[SnCl_4(H_2O)_2K_2]$, κατὰ τὴν ἀκόλουθον ἐξίσωσιν:



Ἡ ἀναγωγή λαμβάνει χώραν ἐν ἀτμοσφαιρῇ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ παρουσίᾳ πυκνοῦ ClH , πρὸς ἀποφυγὴν ὀξειδώσεως τοῦ $SnCl_4(H_2O)_2K_2$ ὑπὸ τοῦ ἐν τῷ ὕδατι διαλελυμένου ὀξυγόνου καὶ ὑδρολύσεως τοῦ σχηματισθέντος κασσιτερικοῦ ἁλτος.

Ἡ περίσσεια τοῦ μὴ ὀξειδωθέντος $SnCl_4(H_2O)_2K_2$ προσδιορίζεται διὰ 0,1*n* διαλύματος ἰωδίου κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Τρόπος ἐκτελέσεως τῆς μεθόδου.

Παρασκευάζεται διὰ λύμα γινώστης περιεκτικότητος εἰς V_2O_5 διὰ ὀξείσεως 2 gr. V_2O_5 ἐντὸς πυκνοῦ SO_2H_2 καὶ ὀξείσεως μέχρις ἐνός λίτρου.

Ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦτου λαμβάνονται ὀρισμένα κυβ. ἑκατοστά, ἀραιώνονται ἐν ὀλίγῳ ὕδατος καὶ ὀξυνίζονται διὰ 20 κ.ε. πυκνοῦ ClH . Εἰς τὸ οὗτω ληφθέν μείγμα προστίθενται εἰς προσοχῆς καὶ κατὰ μικρὰς ποσότητας 2gr. CO_2H_2 διαλυθέντα ἐντὸς 200 κ.ε. ζέοντος ἀπενταγμένου ὕδατος.

Προστίθεται εἰς αὐτὰ 0,1873 gr. ἐκ τοῦ $SnCl_4(H_2O)_2K_2$. Ἡ ἀναγωγή συντελεῖται ἐντὸς 2—3' καὶ τοῦτο ἐμπαύεται ἐκ τῆς ἀλλαγῆς τῆς χροῖας τοῦ διαλύματος. Ἡ περίσσεια τοῦ $SnCl_4(H_2O)_2K_2$ ὄγκομετρεῖται διὰ 0,1*n* διαλύματος ἰωδίου.

Τὰ ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα συγκριτικῶς διὰ τῶν ἐν χρήσει ὄγκομετρικῶν μεθόδων ἔχουν ὡς ἀκολούθως.

* Ἀνεσώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Ζέγγηλῃ τῇ 20 3 41 ἐν τῇ Ἀκαδημίᾳ Ἀθηνῶν.

1. G. M. Richardson, Amer. Chem. Jour. 14, 91 (1892).

2. Tr. Karantassis et L. Capatos, Comptes Rendus 194, 1933, (1932).

3. Itr. ta I. Annali di Chimica applicata 23, F. 7 346. (1933) — Regno Michels, Annali di Chimica applicata vol. 24, Fasc. 5, 1934 — Voyatzakis Em. Bul. Soc. Chim. France, 5, Serie, I, 1356, (1934) — Βουατζάκης Ἐμ. Πρακτικὰ Ἀκδημίας Ἀθηνῶν 9, σ. 108, (1934).

4. Hartmann, Zfischr. Analyt. Chemie 66 16, (1925).

5. Narynski et Mdivani, Bul. Soc. Chim. 1908, III, 626

Πίναξ I.

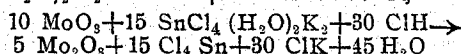
Ληφθέντα κ.έκ. βαναδικού όξεος	Εύρεθείσα ποσότης V ₂ O ₅ Χρησιμοποιηθέντα αναγωγικά μέσα		
	O ₂ S και SO ₃ Na ₂	Cl ₂ Sn	SnCl ₄ K ₂ ·2H ₂ O
I. διάλυμα 2 ^o / ₁₀₀			
10 κ. έκ.	0,01999 → 1,999 ^o / ₁₀₀		0,02000 → 2,000 ^o / ₁₀₀
20 κ. έκ.	0,04006 → 2,003 ^o / ₁₀₀	0,0427 → 2,135 ^o / ₁₀₀	0,04009 → 2,004 ^o / ₁₀₀
30 κ. έκ.	0,06086 → 2,028 ^o / ₁₀₀	0,0643 → 2,14 ^o / ₁₀₀	0,06090 → 2,030 ^o / ₁₀₀
50 κ. έκ.	0,10245 → 2,049 ^o / ₁₀₀	0,1095 → 2,190 ^o / ₁₀₀	0,1030 → 2,050 ^o / ₁₀₀
II. διάλυμα 1 ^o / ₁₀₀			
8 κ. έκ.	0,0800 → 1,00 ^o / ₁₀₀	0,0088 → 1,10 ^o / ₁₀₀	0,00805 → 1,006 ^o / ₁₀₀
30 κ. έκ.	0,13039 → 1,013 ^o / ₁₀₀	0,0330 → 1,10 ^o / ₁₀₀	0,03024 → 1,008 ^o / ₁₀₀
40 κ. έκ.	0,04060 → 1,015 ^o / ₁₀₀	0,04480 → 1,120 ^o / ₁₀₀	0,04105 → 1,012 ^o / ₁₀₀

B. Προσδιορισμός μολυβδαινίου.

Αι πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μολυβδαινίου χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι παρουσιάζουν ἀτελείας. Οὕτως ἡ ὀγκομετρικὴ μέθοδος⁽¹⁾, καθ' ἣν τὸ μολυβδαίνιον ἀνάγεται ὑπὸ Zn καὶ SO₄H₂ δὲν χρησιμοποιεῖται ὡς μὴ ἀκριβῆς.

Ἡ ἐν χρήσει σταθμικὴ μέθοδος, καθ' ἣν τὸ μολυβδαίνιον καθιζάνεται ἐκ τῶν διαλυμάτων του ὑπὸ (CH₃COO)₂Pb καὶ ὑπολογίζεται ὡς MoO₄Pb, εἶναι μὲν ἀκριβῆς ἀλλὰ μειονεκτεῖ ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ἐκτελέσεως.

Ἡ ὑφ' ἡμῶν προτεινομένη μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ μολυβδαινίου ὑπὸ τοῦ δις ἐνύδρου χλωροκακασιτερώδους καλλίου SnCl₄(H₂O)₂K₂ κατὰ τὴν ἀκόλουθον ἐξίσωσιν:



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

Τρόπος ἐκτελέσεως τῆς μεθόδου.

Διαλύεται 1 gr. MoO₃ ἐντὸς πυκνοῦ SO₄H₂ καὶ ἀραιοῦνται μέχρις ἐνὸς λίτρου. Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνονται ὀρισμαῖνα κ. έκ. ἀραιοῦνται δι' ὀλίγου ὕδατος καὶ δέννιζονται ὑπὸ πυκνοῦ ClH. Προστίθενται μετὰ προσοχῆς καὶ κατὰ μικρὰς ποσότητας 2gr. CO₂HNa διαλυθέντα ἐντὸς 200 κ. έκ. περίπου ζέοντος ὕδατος ἀπεσταγμένου. Προστίθενται εἰς 0,1873 gr. ἐκ τοῦ SnCl₄(H₂O)₂K₂.

Ἡ ἀναγωγὴ συντελεῖται ἀμέσως, ἡ δὲ περίσσεια τοῦ SnCl₄(H₂O)₂K₂ ὀγκομετρεῖται διὰ διαλύματος 0,1 n. ἰωδίου.

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

Πίναξ II.

Ληφθέντα κ.έκ. διαλύματος 1 ^o / ₁₀₀	Εύρεθείσαι ποσότητες MoO ₃	
	Σταθμ. προσδιορισμὸς ὡς MoO ₄ Pb	Μέθοδ. ὀγκομετρ. ἀναγωγικ. μέσον Sn Cl ₄ K ₂ 2H ₂ O
10 κ. έκ.	0,01000 → 1,000 ^o / ₁₀₀	0,01003 → 1,003 ^o / ₁₀₀
20 >	0,02002 → 1,001 >	0,02014 → 1,007 >
30 >	0,03003 → 1,002 >	0,02941 → 0,980 >
40 >	0,0401 → 1,002 >	0,03912 → 0,978 >
50 >	0,0502 → 1,004 >	0,0489 → 0,978 >

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 ταχύτητός τῆς ὡς καὶ τῆς σταθερότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου ἄλατος [SnCl₄(H₂O)₂K₂], καὶ τῆς εὐκόλου παρασκευῆς του ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ. Ἡ ἀκρίβεια τῆς μεθόδου ταύτης αὐξάνεται εἰς ἀραιὰ διαλύματα ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν ἀναφερομένων προσδιορισμῶν.

RESUMÉ

Tr. Karantassis et Cat. Stathi.—*Emploi du stannochlorure de Potassium dans le dosage volumétrique du Vanadium et du Molybdène.*

Le stannochlorure de potassium [SnCl₄(H₂O)₂K₂] préparé d'abord par Rammelsberg et étudié par Marignac et Richardson, a été proposé par Karantassis et Capatos pour le titrage des solutions de MnO₄K et des 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 doné d'une extrême stabilité, qualités dont 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 CO₂, 2g. de bicarbonate de sodium dissous dans 200c.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 0,1 n 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.

1. Werncke. Z. Anal. Chem. 14. I, 1875—Pisani C. R. 59, 301, (1864).