

των μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, ἐν ᾧ ὅμως ἡ μεγίστη ἀπώλεια Α δέον νὰ θεωρηθῇ ὡς μεταβαλλομένη μετὰ τοῦ χρόνου κατὰ τὸν αὐτὸν βασικόν, νόμον.

Τὸ τοιοῦτον ἐξηγεῖται, ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἐνεργὸς στιδᾶς, δι' ἧς διενεργεῖται ἡ ἐξάτμισις, δὲν διατηρεῖται σταθερῶς ὡς εἰς τὴν φυσικὴν ἀποξήρανσιν, εἰς τὸ μέγιστον τῆς ἀποξηράνσεως, ὑπὸ τοὺς ὅρους ταύτης, ἀλλ' ἀντιθέτως ὑδαρεστέρα κατ' ἀρχὰς μόνον σὺν τῇ παρελεύσει τοῦ χρόνου φθάνει συμφώνως πρὸς τὸν ὡς ἄνω νόμον τὸ ἐν λόγῳ μέγιστον.

Ἡ ἀποξήρανσις ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἐν περιωρισμένῳ χώρῳ καὶ ἄνωθεν χλωριούχου ἀσβεστίου ἔρχεται οὕτω νὰ ἐνισχύσῃ τὴν ἐν ἀρχῇ ἐκτεθεισάν ἐξήγησιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀποξηράνσεως τῆς Κορινθιακῆς.

ΕΛΑΦΟΛΟΓΙΑ.— Ἀνίχνευσις ἐλαχίστων ποσῶν βαναδίου εἰς γαίας καὶ πετρώματα διὰ ὑδροχλωρικῆς π. φαινυλενοδιαμίνης*, ὑπὸ κ. Δημ. Κατακουζηνοῦ. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐ. Ἐμμανουήλ.

Ἐλάχιστα ποσὰ βαναδίου ἀνιχνεύονται διὰ πολλῶν ἀντιδραστηρίων ὑδροχημικῶς, ἡ εὐαισθησία δὲ τῶν ἀντιδράσεων τούτων δὲν ὑπερβαίνει τὸ 1:100000.

Ἡ π. φαινυλενοδιαμίνη ἀντιδρῶσα μεθ' ἀλάτων τοῦ βαναδίου σχηματίζει βαθέως κεχρωσμέναις ἐνώσεις, εἰς τρόπον ὥστε αὐξανομένης τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος εἰς βαναδικὸν ἄλας νὰ ἔχωμεν ἐντονώτερον χρωματισμὸν καὶ ἀντιστρόφως.

Παρατηρήσαμεν δὲ ὅτι ἐξόχως ἀραιὰ διαλύματα ἀνοργάνων βαναδικῶν ἀλάτων ἀντιδρῶντα ἐν ψυχρῷ μετὰ διαλύματος 0,5% π. φαινυλενοδιαμίνης παρέχουσιν τὰ ἐξῆς φαινόμενα:

ΠΙΝΑΞ Α. — Εἰς οὐδέτερον διάλυμα

10 κ. ε. Διαλύματος NH ₄ VO ₃ περιέχουσιν ἄλας		Φαινόμενα παρατηρούμενα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν
1 0,010 γρ.	ἐν ψυχρῷ	ἕξιμα χρώματος σκοτεινοῦ
2 0,005	»	χρωματισμὸν σκοτεινῶς πράσινον
3 0,001	»	» πράσινον
4 0,0001	»	» πρασινοκίτρινον
5 0,000015	»	» ἐντόνωξ κίτρινον
6 0,000010	»	» κίτρινον
7 0,000005	»	» κίτρινον ἀσθενῆ ἀλλὰ σαφῆ.

* D. KATAKOUSINOS.—Recherche des traces de vanadium par p. phénylendiamine.

Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 31 Ὀκτωβρίου 1929.

Ἐν θερμῷ παρατηροῦνται τὰ αὐτὰ φαινόμενα τὰ παρεχόμενα ὑπὸ τοῦ πίνακος ἀλλὰ μὲ αὐξήσαν ταχύτητα ἀντιδράσεως.

ΕΙΣ ΟΞΕΙΝΟΝ ΑΠΟ ΗCl ΔΙΑΛΥΜΑ

Πειραματισθέντες ἀκολούθως διὰ διαλυμάτων NH_4VO_3 ὀξεινοθέντων δι' HCl (εἶναι ἀδιάφορον τὸ ποσὸν τῆς ὀξύτητος τοῦ διαλύματος) ἐλάβομεν χρωστικὰς ἀντιδράσεις εὐκισθησίας ἀναλόγου πρὸς τὸ οὐδέτερον διάλυμα (βαθὺ ἐρυθρὸν διὰ πυκνὰ διαλύματα καὶ ὑποοδίζον δι' ἀραιὰ τοιαῦτα).

Οἱ χρωματισμοὶ οὗτοι παρέχονται ταχύτερον, ἔταν ἢ ἀντίδρασις τελεῖται ἐν θερμῷ.

Ὁ Gmelin¹ ἀναφέρει παρατηρήσεις τοῦ Fresenius ἐπὶ τοῦ βαναδικοῦ ἀμμωνίου, ὅτι τὸ ἄλας τοῦτο εἰς ὕδατικὸν διάλυμα κατόπιν βρασμοῦ χάνει ἀμμωνίαν καὶ σχηματίζει διαλύματα κιτρίνως κεχρωσμένα, ἐκ τῶν γενομένων ὅμως δοκιμασιῶν τὸ τοιοῦτον συμβαίνει μόνον εἰς πυκνὰ διαλύματα βαναδικοῦ ἀμμωνίου καὶ οὐχὶ εἰς ἀραιότατα τοιαῦτα ἔνθα οὐδεὶς χρωματισμὸς ἀναφαίνεται ἔστω καὶ μετὰ παρατεταμένην ζέσιν.

Ἡ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου τῶν παρεχομένων χρωστικῶν ἀντιδράσεων κατὰ τὴν ἀλληλοεπίδρασιν τῆς π. φαινυλενοδιαμίνης μετὰ ἀνοργάνων βαναδικῶν ἀλάτων ἀπήτησε τὴν μελέτην τῆς συστάσεως τοῦ παραγομένου ἰζήματος, ἵνα καθορίσωμεν τὴν φύσιν τῆς ἐπιτελουμένης ἀντιδράσεως. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ὑποθέτομεν τὰ ἑξῆς:

1) Ὅτι εἶναι δυνατὸν ἡ π. φαινυλενοδιαμίνη νὰ ἐπιδρᾷ ἀναγωγικῶς ἐπὶ τῶν βαναδικῶν ἀλάτων καὶ ἀναλόγως τοῦ ποσοῦ τοῦ περιεχομένου εἰς τὸ διάλυμα βαναδικοῦ ἄλατος καὶ τοῦ ποσοῦ ταύτης νὰ παρέχονται ὀξειδία τοῦ βαναδίου διαφόρου βαθμοῦ ὀξειδώσεως, ὡς λ.χ. συμβαίνει εἰς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ τιτανίου καὶ ἄλλων μετὰ τοῦ H_2O_2 , ὅποτε δεόν νὰ ἀναμένωμεν ὅτι τὸ λαμβανόμενον σῶμα ἔπρεπε νὰ ἀποτελεῖται σχεδὸν ὀλοκληρωτικῶς ἀπὸ τὰ ὀξειδία ταῦτα χωρὶς νὰ ἀνευρίσκωμεν ὀργανικὴν οὐσίαν εἰς τὸ μόριον τοῦ θεωρουμένου σώματος.

2) Ὅτι εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπιτελοῦνται ἀντιδράσεις δι' ἀντικαταστάσεως, ἐν τοιαύτῃ δὲ περιπτώσει τὸ παραγόμενον σῶμα ἐκτὸς τῶν ὀξειδίων τοῦ βαναδίου θὰ ἔπρεπε νὰ περιέχῃ καὶ ὀργανικὴν οὐσίαν.

Ἐκ τῶν δύο τούτων ὑποθέσεων ἀναχωροῦντες προέβημεν εἰς τὴν ἀνάλυσιν τοῦ παραγομένου ἰζήματος κατόπιν ἀντιδράσεως τῆς π. φαινυλενοδιαμίνης καὶ τοῦ βαναδικοῦ ἀμμωνίου μετὰ ξήρασιν τούτου εἰς 90° καὶ εὗρομεν τοὺς ἑξῆς ἀριθμοὺς:

ΠΙΝΑΞ Β

	Τέφρα %	V_2O_5 % εὐρε- θὲν εἰς τέφραν	Ὄργανικὴ οὐσία %	Παρατηρήσεις
1	37,98	37,80	62,02	Τὸ παραγόμενόν ἰζημα ἐλήφθη δι' ἀντι- δράσεως 1 μορίου π. φαινυλενοδιαμίνης καὶ 1 μορ. NH_4VO_3
2	37,81	37,72	62,19	

¹ GMELIN, 94, Vanadin (Berzelius).

Ἐκ τῶν ἄνω ἀριθμῶν προκύπτει ὅτι τὸ λαμβανόμενον σῶμα εἶναι ὀργανικὴ ἔνωσις περιέχουσα εἰς τὸ μόνιον αὐτῆς βαναδίον καὶ συνεπῶς οἱ παρεχόμενοι χρωματισμοὶ δὲν ὀφείλονται εἰς ἀναγωγὴν τῶν βαναδικῶν ἀλάτων καὶ παροχγὴν ὀξειδίων αὐτοῦ ὑπὸ τῆς π. φαινυλενοδ~~θ~~αμίνης.

Τὴν ἀκριβῆ σύστασιν τοῦ παραγομένου σώματος, τὰς σταθεράς αὐτοῦ, τὰς ιδιότητάς του κλπ. ἐπιφυλασσόμεθα νὰ ἀνακοινώσωμεν εἰς προσεχῆ ἡμῶν μελέτην.

Τεχνικὴ τῆς ἀνίχνευσεως τοῦ βαναδίου εἰς ἐδάφη καὶ πετρώματα.

Τὰ ἄλατα τοῦ βαναδίου ἐπιδρῶν ποικιλοτρόπως ἐπὶ τῶν διαφόρων φυτικῶν ὀργανισμῶν, ἐξ οὗ καὶ ἡ μεγίστη σημασία αὐτοῦ εἰς τὴν γεωργίαν. Οὕτως εὐρέθη ὅτι διάφορα ποσὰ τῶν ἀλάτων αὐτοῦ ἄλλοτε μὲν ἐνεργοῦν βλαπτικῶς ἐπὶ τοῦ φυτοῦ, ἄλλοτε δὲ ὄχι. Εἰς ἀνακοινώσεις τοῦ καθηγητοῦ τοῦ Τόκιο Suzuki¹ εὐρίσκομεν ὅτι διαλύσεις 0,01% θειικοῦ βαναδίου, βλάπτουσι τὴν κριθήν, πολλαὶ δὲ περιπτώσεις στειρώσεως ἐδαφῶν εἰς τοῦτο ὀφείλουσι τὴν αἰτίαν των, ἐξ οὗ καὶ ἡ σπουδαιότης ἦν ἔχει ἡ ἀνίχνευσις τοῦ βαναδίου εἰς τὰ ἐδάφη· ὡς ἀναφέρεται εἰς τὴν γεωργικὴν βιβλιογραφίαν ἡ ἄμπελος καὶ τὰ τεύτλα ἀπλήστως ἀντλοῦσιν ἐκ τοῦ ἐδάφους τὸ τυχὸν εὐρίσκόμενον βαναδίον, ἀναλύσεις δὲ γινόμεναι εἰς τὴν ἐπαρχίαν Mendosa τῆς Ἀργεντινῆς ἐπὶ τῆς τέφρας τεύτλων μικρᾶς ἀποδόσεως ἀπέδειξαν ὅτι ἐπὶ ποσοῦ 0,63% τέφρας τὰ 38,22% ἦσαν V₂O₅.

Ἡ ἀνίχνευσις τοῦ βαναδίου ἐπὶ τῶν ἐδαφῶν καὶ πετρωμάτων γίνεται ὡς ἀκολούθως:

5 γραμ. ἐδάφους πετρώματος ἢ μεταλλεύματος καλῶς κονιοποιηθέντος συντήκονται μετὰ εἴκοσι γραμ. Na₂CO₃ καὶ 3 γραμ. NaNO₃ (ἐὰν πρόκειται περὶ ἐδάφους, τότε πρέπει πρὸ τῆς συντήξεως νὰ κατακαύσωμεν αὐτὸ πρὸς καταστροφὴν τῆς ὀργανικῆς ὕλης).

Τὸ τήγμα κατεργαζόμεθα διὰ ζέοντος ὕδατος, τὴν δὲ τυχὸν σχηματισθεῖσαν μαγανικὴν ἔνωσιν ἀνάγομεν διὰ προσθήκης αἰνοπνεύματος καὶ διηθοῦμεν.

Εἰς τὸ διήθημα δυνατὸν νὰ περιέχωνται ἐνώσεις As, P, Mo, Cr, W, V.

Ἐξουδετεροῦμεν τὸ διήθημα διὰ HNO₃, ἐξατμίζομεν σχεδὸν μέχρι ξηροῦ, παραλαμβάνομεν δι' ὕδατος καὶ διηθοῦμεν.

Εἰς τὸ διήθημα προσθέτομεν διάλυμα νιτρικοῦ ὑφουδαργύρου, δι' οὗ παράγεται ἔζημα ἐκ φωσφορικοῦ, ἀρσενικοῦ, χρωμικοῦ, μολυβδαινικοῦ, βολφραμικοῦ, βαναδικοῦ, ὑφουδαργύρου, συμπαρομαρτεῖ δὲ καὶ ποσότης βασικοῦ ἀνθρακικοῦ ὑφουδαργύρου. Ζέομεν, διηθοῦμεν ἐν θερμῷ, ξηραίνομεν τὸ ἔζημα, διαχωρίζομεν αὐτὸ ἐκ τοῦ

¹ Bull. Agr. Tokyo, 5, 1902-1903, p. 513.

ήθμου και πυροῦμεν ἑλαφρῶς εἰς χωνευτήριον λευκοχρόσου. Μετὰ τὴν πύρωσιν συντήκομεν μὲ KNaCO_3 και κατεργαζόμεθα τὸ τήγμα δι' ὕδατος.

Κίτρινον διάλυμα ἐμφαίνει χρώμιον.

Ὁξεινίζομεν διὰ θειϊκοῦ ὀξέος, διαδιβάζομεν H_2S ἐν θερμῷ και ἀποχωρίζομεν τὰ ἔχνη Pt, Mo και As, διηθοῦμεν, ζέομεν διαδιβάζοντες συγχρόνως CO_2 , ἐξατμίζομεν μέχρι ξηροῦ ἐπὶ ἀτμολούτρου και εἰς τὸ ὑπόλειμμα προσθέτομεν 1 κ. ἐ. πυκνοῦ HCl και 5-6 κ. ἐ. ὕδατος. Θερμαίνομεν πρὸς διάλυσιν τοῦ ὑπολείμματος και προσθέτομεν διάλυμα 2-3 κ. ἐ. 0,5% π. φαινυλενοδιαμίνης ὕδροχλωρικῆς.

Χρωματισμὸς ροδόχρους μέχρι βαθέως ἐρυθροῦ ἐμφαίνει παρουσίαν βαναδίου.

RÉSUMÉ

Les solutions concentrées de p. phénylendiamine, réagissant à froid avec des sels de Vanadium, forment des combinaisons de couleurs très foncées.

Ayant exécuté des analyses du produit de la réaction de la p. phénylendiamine avec des sels de Vanadium, nous avons obtenu les résultats suivants: Matière organique 62,02-62,19%, V_2O_3 37,72-37,80%.

De ces résultats nous concluons que, pendant cette réaction, il ne se manifeste pas une déduction du sel de Vanadium et, par conséquent, il ne s'ensuit pas une production des divers oxydes d'une oxydation de degrés différents, mais il se produit une nouvelle combinaison organique contenant du Vanadium dans sa molécule.

Des solutions très étendues de Vanadium ne produisent pas de précipité, pendant la réaction avec p. phénylendiamine mais des colorations qui dans les solutions très étendues sont jaunes, et pour des solutions plus concentrées, vert foncé.

Comme nous venons de le démontrer, la sensibilité de cette réaction arrive jusqu'au point de déceler une quantité de 0,000005gr. de sel de Vanadium contenu dans 10cc d'eau, et en solution neutre. En solution acide par HCl , nous avons une sensibilité analogue, mais des colorations différentes (rose clair pour solutions contenant 0,000005 gr. de sel de Vanadium et rouge sombre pour les solutions concentrées.)

Ces deux cas, exécutés à chaud, augmentent la vitesse de la réaction.