

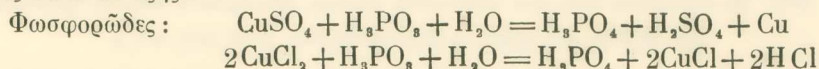
τρικόν αΐλακα διερχόμενον ἀλλὰ κατὰ μακρὰ χρονικά διαστήματα εἰς τὰ διάφορα τμήματα τοῦ κτήματος φερόμενον νερὸ τοῦ ποτίσματος.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ.— Περὶ ἀναγωγῆς ἀλάτων χαλκοῦ ὑπὸ φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους ὀξέος, ὑπὸ **Δ. Νικολαΐδου**. — Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Βέη.

Ἐρευνα τῶν συνθηκῶν, ὑφ' ἧς χωροῦσιν αἱ ὀξειδώσεις τῶν κατωτέρων ὀξέων τοῦ φωσφόρου ὑπὸ ἀλάτων χαλκοῦ, ἐγένετο τὸ πρῶτον (1872) ὑπὸ τοῦ **Rammelsberg**. Κατὰ τοῦτον, φωσφορώδες ὀξύ ἐν περισσεΐα, ἀνάγει τὸν δισθενῆ χαλκὸν εἰς μονοσθενῆ· ἐὰν τὸ ἄλλας χαλκοῦ εὐρίσκεται ἐν περισσεΐα, τότε τόσον τὸ φωσφορώδες ὀξύ, ὅσον καὶ τὸ ὑποφωσφορώδες ὀξύ ἢ τὰ ἄλλα τούτου, ἀνάγουν τὸν χαλκὸν εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν, μετὰ ταυτοχρόνου ἐκλύσεως ὑδρογόνου.

Ἀργότερον (1909) ὁ **Sieverts** ἐπανελάβε τὰ πειράματα τοῦ **Rammelsberg** καὶ ἀντέκρουσε τὸν ἰσχυρισμὸν τούτου, περὶ ἐκλύσεως ὑδρογόνου κατὰ τὴν ἀναγωγήν. Ἐκλυσιν ὑδρογόνου ἔχομεν, ὅταν τὸ ὑποφωσφορώδες εὐρίσκεται ἐν περισσεΐα, καὶ διασπασθῆ τὸ σχηματιζόμενον ὑδρίδιον χαλκοῦ, συνεπεία ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας. Ἐν συνόψει, αἱ διδόμεναι ὑπὸ τοῦ **Sieverts** χημικαὶ ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἑξῆς :



Ἐποφωσφορώδες : $\text{CuSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$ (χαλκὸς ἐν περισσεΐα).

$2\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CuH}$ (ὑποφωσφορώδες ἐν περισσεΐα).

Ὁ **Sieverts** δὲν ἐμελέτησε ποσοτικῶς τὰς δευτερογενεῖς ἀντιδράσεις τῆς ἀναγωγῆς ταύτης, προσκρούσας, ὡς λέγει ὁ ἴδιος, εἰς ἀναλυτικὰς δυσκολίας (διὰ τὴν ἐποχὴν ἐκείνην) κατὰ τὸν κεχωρισμὸν προσδιορισμὸν ὑποφωσφορώδους, φωσφορώδους καὶ φωσφορικοῦ, καὶ ἡ μελέτη του εἶναι ἀτελής, καὶ ἔν τισιν ἐσφαλμένη. Συνεπεία τούτου, ἠρευνήσαμεν τὸ ζήτημα ἀπ' ἀρχῆς, προβάντες ὡς ἐκτίθεται κατωτέρω.

ΑΝΑΓΩΓΗ ΥΠΟ ΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ

Ἐχρησιμοποίησαμεν διάλυμα φωσφορώδους ὀξέος $20 \cdot 10^{-4}$ γραμμαρίων ἀνά κ. ἑ. Ἡ τίτλωσις ἐγένετο ἐπὶ διαλύματος 10 κ. ἑ. Μετὰ τὴν ὀξειδωσιν, προσεδέσαμεν διττανθρακικὸν νάτριον μέχρις ἀλκαλικότητος καὶ ἐτιτλώσαμεν διὰ θειοθειώδους. Ὁ ἰσχυρισμὸς τοῦ **Sieverts** ὅτι ἐπιβάλλεται ἡ χρησιμοποίησις ἀρσενιώδους ὀξέος, ἀπεδείχθη κατὰ τὰς γενομένας ὑφ' ἡμῶν συγκριτικὰς μετρήσεις, ἀβάσιμος. Τὰ διαλύματα ἀλάτων χαλκοῦ περιεῖχον $4 \cdot 10^{-4}$ γραμμάτωμα ἀνά κ. ἑ.

Γενικῶς, ὁ ἀκολουθηθεὶς τρόπος πειραματισμοῦ ἦτο ὁ ἑξῆς : τὸ μίγμα ὀξέος

ἢ ὑποφωσφορώδους ἄλατος καὶ ἄλατος χαλκοῦ ἐθερμαίνεται ἐπὶ ὠρισμένον χρονικὸν διάστημα καὶ εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, ἐντὸς κλειστῆς κωνικῆς φιάλης, συνδεδεμένης ἀφ' ἑνός, μετὰ συσκευῆς παραγωγῆς διοξειδίου ἄνθρακος, ἀφ' ἑτέρου, μετὰ πλυντηρίδων πρὸς ἀπορρόφησιν τούτου καὶ εὐδιομέτρου, πρὸς καταμέτρησιν τοῦ τυχόν ἐκλυομένου ὑδρογόνου. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως, ἐγένετο διήθησις, ἀπομάκρυνσις τοῦ εἰς τὸ διήθημα περιεχομένου χαλκοῦ, καὶ ποσοτικὴ ἀνάλυσις τούτου. Ταυτοχρόνως καθορίζαμεν καὶ τὸν τίτλον ἰωδίου τοῦ διηθήματος καὶ ἀπὸ τῆς διαφορᾶς μεταξὺ ἀρχικοῦ καὶ τελικοῦ τίτλου, ὑπελογίζαμεν τὴν ὀξειδωθεῖσαν ποσότητα ὀξέος, ἣν συνεκρίναμεν πρὸς τὴν ἀναχθεῖσαν καὶ ζυγισθεῖσαν ποσότητα χαλκοῦ. Ὁ λόγος $\text{Cu} : \text{J}$, ὃν ἀποκαλοῦμεν ἐφεξῆς δείκτην ἰωδίου Δ_{J} , ἐχρησιμοποιήθη πρὸς παραβολὴν τῶν μετρήσεων πρὸς τὰ θεωρητικὰ δεδομένα.

Μετρήσεις γενόμεναι εἰς ἀνοικτὴν συσκευήν, ἐπεκύρωσαν τὴν παρατήρησιν τοῦ Sieverts, καθ' ἣν φωσφορῶδες ἢ ὑποφωσφορῶδες ὀξὺ ἀμιγῆς ἄλατος χαλκοῦ, δὲν ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος· ἐλαχίστη πρόσμιξις ἄλατος χαλκοῦ ἀρκεῖ ὅμως, ὅπως προαγάγη καταλυτικῶς τὴν ὀξειδωσιν.

Κατὰ τὰ λοιπὰ διεπιστώσαμεν τὰ ἑξῆς :

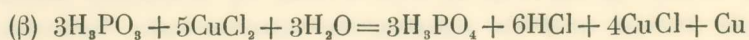
1ον. Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τοῦ φωσφορώδους, δὲν ὑπάρχει ἔκλυσις ὑδρογόνου. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ Rammelsberg, δεόν νὰ θεωρηθῆ ἔσφαλμένη, ὡς μὴ ἐπικυρουμένη ὑπὸ τῆς παρατηρήσεως.

2ον. Ἡ διδομένη ὑπὸ τοῦ Sieverts γενικὴ ἀντίδρασις διὰ τὸ φωσφορῶδες

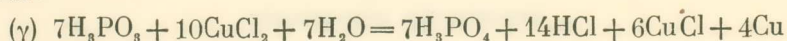


μὲ θεωρητικὸν $\Delta_{\text{J}} = 1 : 2,00$ ἐπεκυρώθη ὑπὸ τῶν παρατηρήσεων ἡμῶν, διὰ παρατηρηθέντος $\Delta_{\text{J}} = 1 : 2,04 - 1 : 2,11$.

3ον. Ἀντιθέτως, προκειμένου περὶ γλωριούχου χαλκοῦ, ἡ ἀντίδρασις τοῦ Sieverts εἶναι ἔσφαλμένη. Καὶ ἐφ' ὅσον μὲν δὲν ἔχομεν παρατεταμένον βρασμόν, ὥστε νὰ προκύψῃ διάσπασις τοῦ σχηματιζομένου ὑπογλωριούχου χαλκοῦ, ἡ ἀντίδρασις εἶναι :



μὲ θεωρητικὸν $\Delta_{\text{J}} = 1 : 1,20$ ἔναντι τοῦ παρατηρηθέντος τοιούτου $\Delta_{\text{J}} = 1 : 1,23 - 1 : 1,24$. Ἐὰν ὅμως μεσολαβήσῃ ἰσχυρὸς, παρατεταμένος βρασμός, ἡ ἀντίδρασις εἶναι :



μὲ θεωρητικὸν $\Delta_{\text{J}} = 1 : 1,40$ ἔναντι τοῦ παρατηρηθέντος τοιούτου $\Delta_{\text{J}} = 1 : 1,37$. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, εὗρομεν ἐν τῷ ἰζήματι ἐν γραμματόμον μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἐπὶ συνολικῶς πέντε γραμματόμων, εἰς τὴν δευτέραν, δύο γραμματόμα μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἐπὶ συνολικῶς πέντε γραμματόμων.

4ον. Αἱ ἐν παρουσίᾳ σχετικαὶ μᾶζαι ὀξέος καὶ ἄλατος εἶναι ἄνευ ἐπιδράσεως ἐπὶ τῆς ὀλοκληρώσεως τῆς ἀναγωγῆς τοῦ ἄλατος ἢ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ὀξέος, ἥτις ὀλοκληρώσιν οὐδέποτε πραγματοποιεῖται.

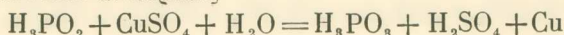
ΑΝΑΓΩΓΗ ΥΠΟ ΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ φωσφορώδη, τὰ ὑποφωσφορώδη ἄλατα ἀνάγουν ἄλατα χαλκοῦ καὶ εἰς οὐδέτερον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Ὁξεινον περιβάλλον ἐπιταχύνει τὴν ἀναγωγὴν, ἄνευ ἐτέρου. Κατόπιν τούτου, μετεχειρίσθημεν κατὰ τὰς δοκιμὰς διάλυμα ὑποφωσφορώδους νατρίου, περιέχον $4 \cdot 10^{-4}$ γραμμομόρια ἀνὰ κ. ἑ. Τὰ χρησιμοποιηθέντα διαλύματα χαλκοῦ, καὶ ἡ συσκευὴ πειραματισμοῦ, ἦσαν ὡς προηγουμένως.

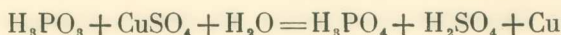
Διὰ τὸ ὑποφωσφορῶδες ὄξυ ἢ τὰ ἄλατα τούτου, ἡ πορεία τῆς ἀναγωγῆς ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν σχετικῶν μαζῶν τῶν ἀντιδραστηρίων. Διακρίνομεν ὡς ἐκ τούτου δύο περιπτώσεις :

Α. Περίσσεια ἄλατος χαλκοῦ.

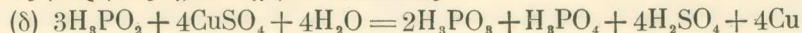
1ον. Οὐδεμίαν ἔκλυσιν ὑδρογόνου παρετηρήσαμεν. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ Rammelsberg ἐλέγχεται συνεπῶς καὶ ἐνταῦθα ὡς ἀνακριβής. Ἄφ' ἐτέρου, ἡ διδομένη ὑπὸ τοῦ Sieverts ἀντίδρασις



εἶναι ἀναντιρρήτως ἡ κυρίως λαμβάνουσα χώραν, παρὰ ταύτην ὅμως ἔχομεν καὶ τὴν δευτερογενῆ



ὡς ἀποδεικνύει ἡ εὐρεθεῖσα πάντοτε ποσότης φωσφορικοῦ ἐν τῷ διηθήματι. Κατὰ τὰς μετρήσεις ἡμῶν ἔχομεν συνολικῶς :



μὲ θεωρητικὸν $\Delta_J = 1:2,00$ ἔναντι παρατηρηθέντος τοιούτου $\Delta_J = 1:2,02-1:2,08$.

2ον. Ἡ ὀξειδώσις τοῦ ὑποφωσφορώδους δὲν εἶναι ὀλοκληρωτική, ὅσον καὶ ἂν αὐξηθῇ ἡ περίσσεια τοῦ ἄλατος χαλκοῦ. Εἰς τὸ διήθημα εὕρομεν πάντοτε ὀρισμένην ποσότητα ὑποφωσφορώδους.

Β. Περίσσεια ὑποφωσφορώδους.

1ον. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι τὸ ὑποφωσφορῶδες εὐρίσκεται ἐν περισσεῖα (2:1) ἔναντι τοῦ χαλκοῦ, ἡ ἀντίδρασις ὀλοκληροῦται, καὶ τὸ διήθημα δὲν περιέχει χαλκόν.

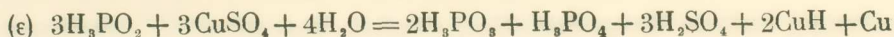
2ον. Εἰς ταπεινὴν θερμοκρασίαν, δὲν παρατηρεῖται ἔκλυσις ὑδρογόνου. Βραχεῖα θέρμανσις ἐν ἀρχῇ τῆς ἀντιδράσεως, δυνατὸν νὰ προκαλέσῃ μικρὰν ἔκλυσιν ὑδρογόνου προερχομένην ἐκ διασπάσεως μέρους τοῦ οχηματισθέντος ὑδριδίου, ἥτις ὅμως εἶναι ἄνευ ἐπιδράσεως ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως.

3ον. Εἰς τὸ ἴζημα, διεπιστώσαμεν πάντοτε τὴν ὑπαρξίν μεταλλικοῦ χαλκοῦ, ὀφειλομένου ἐν μέρει εἰς διάσπασιν τοῦ ὑδριδίου, ἐν μέρει ὅμως καὶ εἰς δευτερο-

γενεῖς ἀντιδράσεις. Συνεπῶς, ἡ διδομένη ὑπὸ τοῦ Sieverts γενικὴ χημικὴ ἐξίσωσις



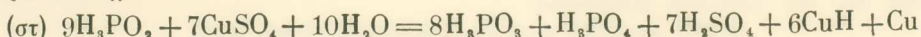
οὐδὲ εἰς τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν τῆς ταπεινῆς θερμοκρασίας ἀνταποκρίνεται, διὰ τὴν ὁποίαν ἔχομεν, κατὰ τὰς παρατηρήσεις ἡμῶν :



μὲ θεωρητικὸν $\Delta_J = 1:2,66$ ἔναντι παρατηρηθέντος τοιοῦτου $\Delta_J = 1:2,68-1:2,71$.

4ον. Εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, παρατηρεῖται ἔκλυσις ὑδρογόνου, δυναμένη νὰ ὑπερβῇ εἰς ποσότητα, τὴν ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς πλήρη διάσπασιν τοῦ ὑδριδίου. Καὶ ἐκ τῆς παρατηρήσεως ταύτης συνάγεται ἐπίσης, ὅτι ἡ ἀντίδρασις τοῦ Sieverts εἶναι ἀνακριβής. Ἡ ἔκλυσις τοῦ ὑδρογόνου δυνατὸν ὅμως νὰ προέρχηται καὶ ἐκ μόνης τῆς διασπάσεως τοῦ ὑδριδίου. Εἰς τὸ διήθημα διεπιστώσαμεν πάντοτε τὴν ὑπαρξίν φωσφορικοῦ ὀξέος. Ἐχομεν συνεπῶς δύο περιπτώσεις :

α) Ἐκλυσις ὑδρογόνου (εἰς γραμμάτομα) μικροτέρα ἢ ἴση πρὸς τὸν ἀντιδράσαντα χαλκόν :



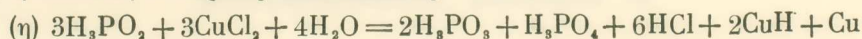
μὲ θεωρητικὸν $\Delta_J = 1:2,86$ ἔναντι παρατηρηθέντος τοιοῦτου $\Delta_J = 1:2,89-1:2,92$.

β) Ἐκλυσις ὑδρογόνου μεγαλειτέρα τῆς ἀντιστοιχούσης πρὸς πλήρη διάσπασιν τοῦ σχηματισθέντος ἀρχικῶς ὑδριδίου, ὀφειλομένη εἰς καταλυτικὴν ἐνέργειαν τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ :



μὲ θεωρητικὸν $\Delta_J = 1:3,20$ ἔναντι παρατηρηθέντος τοιοῦτου $\Delta_J = 1:3,20-1:3,22$.

5ον. Εἰς τὴν περίπτωσιν γλωριούχου χαλκοῦ, σχηματίζεται ὑπογλωριούχος τοιοῦτος. Εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, ὁ ὑπογλωριούχος ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος, ὅταν τοῦτο εὐρίσκεται ἐν ἀρκούσῃ (2:1) περισσειᾷ, σχηματίζων ὑδρίδιον. Δεδομένου, ὅτι καὶ εἰς τὸ διήθημα τοῦτο συνηγήσαμεν φωσφορικό, ἡ συνολικὴ ἀντίδρασις εἶναι πιθανῶς



μὲ θεωρητικὸν $\Delta_J = 1:2,66$ ἔναντι παρατηρηθέντος τοιοῦτου $\Delta_J = 1:2,72$.

Αἱ ἀνωτέρω διδομένα χημικὰ ἀντιδράσεις, τόσον διὰ τὴν ὀξειδωσιν τοῦ φωσφορώδους ὀξέος, ὅσον καὶ τοῦ ὑποφωσφορώδους ἢ τῶν ἀλάτων τούτου ἠλέγχθησαν παραλλήλως πρὸς τὸν δείκτην ἰωδίου, καὶ διὰ τῆς ἐκάστοτε ποσοτικῆς ἀναλύσεως τοῦ διηθήματος καὶ τοῦ ἰζήματος. Αἱ προσδιορισθεῖσαι ποσότητες ὑποφωσφορώδους, φωσφορώδους καὶ φωσφορικοῦ, καὶ αἱ ἐκλυθεῖσαι ποσότητες ὑδρογόνου, εὐρέθησαν συμφωνοῦσαι ἐπαρκῶς ($\pm 3\%$) πρὸς τὰς θεωρητικὰς τοιαύτας.

R É S U M É

La réduction des sels de cuivre par l'acide phosphoreux ou hypophosphoreux et les sels de ce dernier, étudiée par Rammelsberg et Sieverts, présente plusieurs cas négligés ou ignorés par ces auteurs. Nous avons donc repris les expériences, ayant en vue les réactions secondaires accompagnant ces réductions et contrôlé les résultats tant par l'indice d'iode des solutions, que par des dosages des produits formés dans les filtrats et les précipités.

Nous avons ainsi établi les équations chimiques (α), (β) et (γ) pour H_3PO_3 , indifféremment des masses de réactifs en présence, la dernière réaction ayant lieu lors de la décomposition partielle du chlorure cuivreux formé.

La réaction (δ) a lieu lorsque le sel de cuivre est en excès par rapport à H_3PO_3 . Dans le cas contraire, nous avons la réaction (ϵ) à basse température, et les réactions (σ), (ζ) et (η) à haute température, cette dernière ayant lieu dans le cas d'un dégagement d'hydrogène supérieur à la quantité correspondante à la décomposition complète de l'hydride cuivreux formé.

N. Κλεισιούνη.— Συμβολαί εις τὸν μηχανισμόν τῆς ἐνεργείας τῶν σουλφαναμιδικῶν ἐνώσεων. — 3η Ἀνακ.: Ἡ ἐπίδρασις ἐπὶ τῆς πεψίνης τῆς πιτύας καὶ τῆς οὐρεάσης. — 4η Ἀνακ.: Χημικαὶ καὶ μικροβιολογικαὶ ἔρευναι ἐπὶ τῆς καταναλώσεως τοῦ σακχάρου ὑπὸ τοῦ κολοβακτηριδίου ἐπὶ παρουσίᾳ σουλφαναμιδικῶν ἐνώσεων.

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΙΣ ΖΩΓΡΑΦΙΚΩΝ ΠΙΝΑΚΩΝ

Τὸ πρόεδρος Μέλος τῆς Ἀκαδημίας κ. **Ἐπ. Θωμόπουλος** παρουσίασεν 105 μελέτας τοῦ ἐκ τοῦ ἑλληνικοῦ ὑπαιθρου προσθέσας τὰ ἑξῆς:

Αἱ ἑκατὸν πέντε μελέται ἐκ τῆς ἑλληνικῆς ὑπαιθρου, τὰς ὁποίας ἔχω τὴν τιμὴν νὰ παρουσιάσω πρὸ τῶν ἀξιολόγων μελῶν τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, ἀνήκουν εἰς διαφόρους ἐποχὰς τῆς καλλιτεχνικῆς παραγωγῆς μου, πολλαὶ δὲ ἐξ αὐτῶν ἐχρησίμευσαν εἰς τὴν ἐκτέλεσιν εὐρύτερων συνθέσεων. Κοινὸν γνώρισμα αὐτῶν εἶναι ἡ ἐκ τοῦ φυσικοῦ, καὶ οὐχὶ ἡ κατὰ συνθήκην ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ, δημιουργία μιᾶς ἐκάστης. Τοῦτο δὲ τὸ γνώρισμα, φρονῶ, καθίστησι ταύτας ἐν τῷ συνόλῳ καὶ ἐκάστην ἰδιαίτερος ἀξίας νὰ τύχῃσι τῆς προσοχῆς ὑμῶν, διότι ἀπεικονίζεται καὶ ἐκφράζεται ἐν αὐταῖς ἡ ἀνεξάντλητος εἰς ὄψεις ἑλληνικὴ ὑπαιθρος. Ἐπιτραπήτω μοι δὲ νὰ προσθέσω ὅτι πρὸς τὴν πληθὺν ταύτην τῶν ἀπεικονιζομένων ποικιλιῶν τοῦ αὐτοῦ γενικοῦ θέματος συμβαδίζει καὶ ἡ πολυμορφία τῆς ἐκτελέσεως, παρὰ τὴν ἠθελημένην λιτότητα τῶν τεχνικῶν μέσων.

Τὸ ἑλληνικὸν ὑπαιθρον ἔχει ἐντελῶς ἰδιόζοντα χαρακτῆρα. Πάντες ὅσοι,