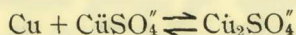


ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ. — Κατάστασις χημικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν ἰόντων τοῦ μονατομικοῦ χαλκοῦ καὶ διατομικοῦ χαλκοῦ παρουσίᾳ μεταλλικοῦ χαλκοῦ*, ὑπὸ **Κ. Θ. Καββασιάδου**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Ζέγγελη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ὁ Bischoff¹ ἤδη ἀπὸ τοῦ 1825 παρετήρησεν ὅτι δι' ἐκπλύσεως μετὰ θερμοῦ ὕδατος τῶν ὑπολειμμάτων τῆς φρύξεως τῶν χαλκοπυριτῶν λαμβάνεται ὑγρὸν περιέχον ὑποθεικὸν χαλκόν.

Ὁ C. Soret πρῶτον καὶ εἶτα οἱ Förster καὶ Blankenberg² παρετήρησαν ὅτι μεταλλικὸς χαλκὸς θερμαινόμενος μετὰ διαλύματος θειικοῦ χαλκοῦ διαλύεται ἐν μέρει ἐξήγησαν τοῦτο παραδεχθέντες τὸν σχηματισμὸν ἄλατος ὑποθεικοῦ χαλκοῦ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



εὔρον δὲ ὅτι ἡ διάλυσις τοῦ χαλκοῦ προχωρεῖ μέχρις ὅτου μία χημικὴ ἰσορροπία ἀποκατασταθῆ μεταξὺ τοῦ μονατομικοῦ καὶ διατομικοῦ χαλκοῦ.

Ὁ Recoura³, ὅστις καὶ πρῶτος παρεσκεύασε τὴν ἔνωσιν Cu_2SO_4 ἐλευθέραν, μελετήσας τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν, εὔρεν ὅτι εἶναι ἐνδόθερμος, ὑπελόγησε δὲ τὴν ἀπορροφωμένην θερμότητα ἀνὰ γραμμομόριον Cu_2SO_4 εἰς 5,2 θερμ.

Πρῶτος ὁ R. Luther⁴ ἐσπούδασε τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν τοῦ ἀνωτέρω συστήματος «μεταλλικὸς χαλκός, θειικὸς χαλκός, ὑποθεικὸς χαλκός» εἰς θερμοκρασίαν 25°C, εὔρε δὲ ὅτι ἡ πυκνότης τοῦ ὑποθεικοῦ χαλκοῦ εἰς διάλυμα N θειικοῦ χαλκοῦ εἶναι $1,67 \times 10^{-4}$ mol. Cu_2SO_4 , διὰ δὲ τὴν σχέσιν $\frac{[\text{Cü}]}{[\text{Cü}]}$ εὔρε τὸν ἀριθμὸν $1,5 \times 10^{-6}$.

Τὸ ἴδιον ἔτος ὁ Abel⁵ ἐσπούδασε τὴν αὐτὴν ἰσορροπίαν εἰς θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου καὶ διὰ τὴν ἀντίστροφον πρὸς τὴν ἀνωτέρω σχέσιν $\frac{[\text{Cü}]}{[\text{Cü}]}$ εὔρε τὸν ἀριθμὸν $0,66 \times 10^{-6}$.

Τὸ ἐπόμενον ἔτος οἱ Bodländer καὶ Storbeck⁶ εὔρον διὰ τὴν σχέσιν $\frac{[\text{Cü}]}{[\text{Cü}]}$ τὴν τιμὴν $1,6 - 2 \times 10^{-6}$.

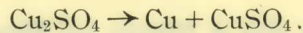
Τέλος ἡ F. Fenwick⁷ λόγῳ τῆς ἀνωτέρω ἀσυμφωνίας ἐρευνήσασα ἐκ νέου τὴν ἰδίαν κατάστασιν ἰσορροπίας καὶ εἰς τὴν ἴδιαν θερμοκρασίαν εὔρε διὰ τὴν σχέσιν $\frac{[\text{Cü}]}{[\text{Cü}]}$ τὴν τιμὴν 1×10^{-6} .

Ἀσχέτως τῶν ἀνωτέρω ἀσυμφωνιῶν εἶναι ἐνδιαφέρον νὰ ἐρευνηθῆ ἡ ἐν λόγῳ κατάστασις ἰσορροπίας $\text{Cu} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{SO}_4$, ὅχι μόνον εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἀλλὰ καὶ εἰς ὑψηλότερας τοιαύτας. Εἰς τὰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας τὸ ποσὸν τοῦ ὑποθεικοῦ χαλκοῦ τοῦ σχηματιζομένου εἶναι μεγαλύτερον λόγῳ τῆς φύσεως τῆς

* C. TH. KAWASSIADIS. — L'équilibre chimique des ions cuivreux et cuivriques en présence du cuivre métallique.

άντιδράσεως, από δὲ τὴν ποσότητα τοῦ κατὰ τὴν ψύξιν ἀποβαλλομένου μεταλλικοῦ χαλκοῦ θὰ εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ πλέον θετικῶς ἢ ποσότης τοῦ Cu_2SO_4 κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἰσοροπίας.

Τῶντι οἱ Förster καὶ Seidell⁸ παρατήρησαν ὅτι ἐὰν θερμὸν διάλυμα θειϊκοῦ χαλκοῦ μετὰ μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἀφεθῇ πρὸς ψύξιν, ἀποβάλλει μεταλλικὸν χαλκόν, καθότι ὁ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας παραγόμενος ὑποθεικὸς χαλκὸς διασπᾶται ψυχόμενος πρὸς μεταλλικὸν χαλκὸν καὶ θειϊκὸν χαλκὸν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν,



Ἐὰν «α» γραμμομόρια εἶναι τὸ ποσὸν τοῦ ἀποβαλλομένου μεταλλικοῦ χαλκοῦ μετὰ τὴν ψύξιν καὶ «β» γραμμομόρια ἢ ποσότης τοῦ διατομικοῦ χαλκοῦ (ἐπίσης μετὰ τὴν ψύξιν), τότε κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς χημικῆς ἰσοροπίας ἢ ποσότης τοῦ ὑπὸ μορφὴν μονατομικοῦ ἰόντος εὐρισκομένου χαλκοῦ Cu θὰ εἶναι 2α , τοῦ δὲ ὑπὸ μορφὴν διατομικοῦ ἰόντος Cu θὰ εἶναι $(\beta - \alpha)$. Τὸ ὅτι ἢ ποσότης τοῦ Cu θὰ εἶναι 2α καταφανὲς τοῦτο ἐκ τῆς ἀντιδράσεως· τὸ ὅτι δὲ ἢ ποσότης τοῦ Cu θὰ εἶναι $\beta - \alpha$ προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι κατὰ τὴν ψύξιν ἐν μέρος τοῦ CuSO_4 μὲ ποσότητα χαλκοῦ ἴσην ἀκριβῶς πρὸς «α» προέρχεται ἐκ διασπάσεως τοῦ Cu_2SO_4 τοῦ κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς χημικῆς ἰσοροπίας ὑφισταμένου.

Ἐὰν ἐκφράσωμεν τὴν κατάστασιν τῆς χημικῆς ἰσοροπίας διὰ τῆς σχέσεως $\frac{[\text{Cu}_2\text{SO}_4]}{[\text{CuSO}_4]}$ εἰς γραμμομόρια, δι' ὑπολογισμοῦ εὐρίσκεται ὅτι αὕτη ἰσοῦται πρὸς $\frac{\alpha}{\beta - \alpha}$. Χάριν συντομίας ἢ σχέσις αὕτη θὰ ἀναγράφηται ὡς $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}]}$.

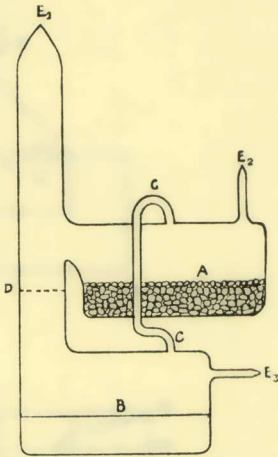
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἐξετελέσθησαν δύο σειραὶ πειραμάτων· πρῶτον εἰς θερμοκρασίαν κάτω τῶν 100°C ἐντὸς θερμοστάτου καὶ δεύτερον εἰς θερμοκρασίαν ἄνω τῶν 100°C ἐντὸς autoclave. Ἐξετελέσθησαν ἐπίσης πειράματα συνεχοῦς κυκλοφορίας θερμοῦ διαλύματος θειϊκοῦ χαλκοῦ εἰς εἰδικὴν συσκευὴν περιέχουσαν μεταλλικὸν χαλκὸν καὶ ψύξεως εἴτα τοῦ διαλύματος οὕτως ὥστε νὰ ὑπάρχη συνεχῆς ἐναπόθεσις μεταλλικοῦ χαλκοῦ. Ἐγένετο ὡσαύτως ἐξέτασις τῶν λαμβανομένων κρυστάλλων διὰ μικροσκοπίου καὶ ἀκτίνων X.

Συσκευή.—Πρὸς σπουδὴν τῆς χημικῆς ἰσοροπίας ἐσχεδιάσθη ἢ ἐν τῇ εἰκόνι 1 συσκευὴ κατασκευασθεῖσα ἀπὸ ἕλιν Pyrex. Εἰς τὸν χῶρον A τίθεται ὁ μεταλλικὸς χαλκὸς καὶ τὸ διάλυμα τοῦ θειϊκοῦ χαλκοῦ. Εἴτα συντήκονται τὰ ἄκρα E_1 , E_2 , E_3 καὶ ἡ συσκευὴ τοποθετεῖται εἰς τὸν θερμοστάτην ἢ εἰς τὸ autoclave καὶ στερεοῦται κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε τὸ διάλυμα νὰ παραμένῃ εἰς τὸν χῶρον A κατὰ τὸν χρόνον τῆς θερμάνσεως. Ἡ θέρμανσις εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν θερμοκρασίαν ἐπιτυγχάνεται δι' εἰδικῶν ρυθμιστῶν ἢ διάρκειαι τοῦ πειράματος ἀυξάνεται βαθμιαίως μέχρις ὅτου

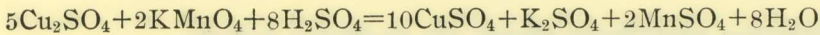
καταστῆ προφανές ὅτι ἐπετεύχθη κατάστασις ἰσορροπίας. Εἰς τὸ τέλος τοῦ πειράμα-
τος τὸ autoclave ἐτίθετο εἰς κεκλιμένῃ θέσιν οὕτως ὥστε τὸ διάλυμα τὸ περιεχό-
μενον εἰς τὸν χώρον Α νὰ μετατοπίζεται εἰς τὸν χώρον Β, τῆς μετατοπίσεως ὑποβοη-
θουμένης διὰ τοῦ σωληνίσκου CC. Εἰς τὸ σημεῖον D εἶναι
συντετηγμένον διάτρητον ἔλασμα λευκοχρύσου ὅπως συγ-
κρατῆ τεμάχια μεταλλικοῦ χαλκοῦ, ἅτινα τυχὸν θὰ
ἔφθανον μέχρις ἐκεῖ. Μετὰ τὴν ψύξιν ἐξήγητο ἡ συσκευή
ἐκ τοῦ autoclave ἢ τοῦ θερμοστάτου, τὰ ἄκρα E₁, E₂,
E₃, ἐθραύοντο καὶ ἐλαμβάνετο τὸ περιεχόμενον διαχωρι-
ζομένου τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἀπὸ τοῦ διαλύματος. Ὁ
μεταλλικὸς χαλκὸς καὶ τὰ ἰόντα τοῦ διατομικοῦ χαλκοῦ
ἐπροσδιορίζοντο ποσοτικῶς.

Ἐξετελέσθησαν πειράματα εἰς θερμοκρασίας 50°, 75°
(θερμοστάτης), 105°, 125°, 150°, 175° καὶ 200° (auto-
clave). Τὸ διάλυμα τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ, ὅπερ ἐχρησιμο-
ποιήθη ἦτο κεκορεσμένον εἰς 20° (0,82 N), ὁ δὲ χαλκὸς
κοκκώδης, ἠλεκτρολυτικὸς, ἐξόχως καθαρὸς.



Εἰκ. 1.

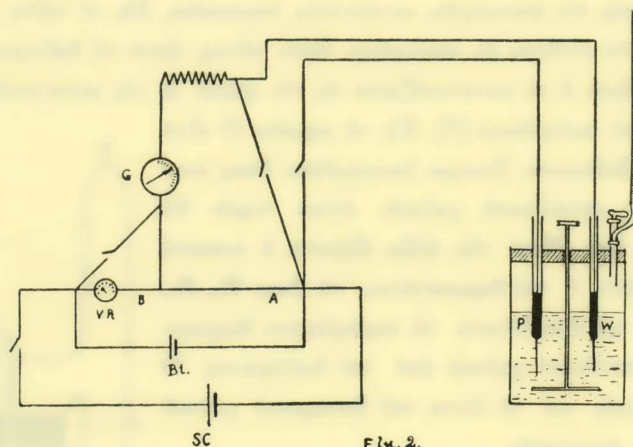
Ἀναλυτικαὶ μέθοδοι.—Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ
Cuἰ ἐχρησιμοποιήθη, ἢ τε ἠλεκτρολυτικὴ καὶ ἡ ὀγκομετρικὴ μέθοδος. Εἰς τὰ πειρά-
ματα ὅμως τῶν κάτω τῶν 100°C τὸ ποσὸν τοῦ ἀποβαλλομένου χαλκοῦ ἦτο ἐλάχι-
στον καὶ παρέστη ἀνάγκη ἀμέσου προσδιορισμοῦ τοῦ Cu₂SO₄ δι' ὀξειδώσεως τούτου
πρὸς CuSO₄ διὰ διαλυμάτων KMnO₄ γνωστῆς δυνάμεως καὶ ἐξουδετερώσεως εἴτα
τῆς περισεύας τούτου διὰ κανονικοῦ διαλύματος ἐναμμωνίου θειικοῦ σιδήρου.



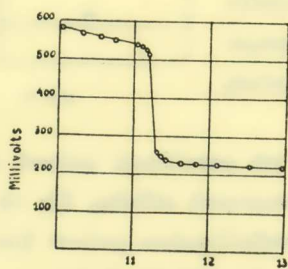
Καθὼς ὅμως εἰς τὸ διάλυμα ὑπῆρχε περίσσεια ἰόντων χαλκοῦ τούτο ἦτο κεχρω-
σμένον βαθέως κυανοῦν οὕτως ὥστε νὰ καθίσταται ἀδύνατος ἡ ἐκτίμησις τοῦ τέλους
τῆς ἀντιδράσεως. Ἐνεκα τούτου ἐγένετο χρῆσις τῆς ἠλεκτροδυναμομετρικῆς μεθόδου
(potentiometric titration). Εἰς τὴν εἰκόνα 2 παρίσταται τὸ χρησιμοποιηθὲν ποτεν-
σιόμετρον καὶ ἡ συσκευή ὀγκομετρήσεως, αἱ δὲ εἰκόνες 3 καὶ 4 δεικνύουσι τὴν πορείαν
μιας τοιαύτης ὀγκομετρήσεως.

Μία ἀπότομος μετάπτωσις τοῦ δυναμικοῦ κατὰ μέσον ὄρον 250 μιλλιβόλτ δει-
κνύει ἐναργῶς τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως.

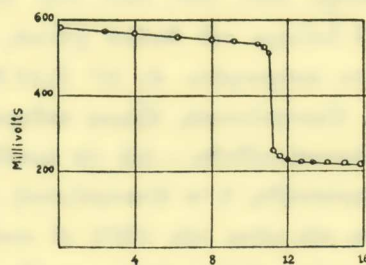
Ὅλως ἰδιαιτέραι προφυλάξεις ἐλήφθησαν ὥστε νὰ μὴ ἐπέλθῃ ὀξείδωσις τοῦ
Cu₂SO₄ καθ' ὃν χρόνον ἐγένετο ἡ μεταφορὰ ἀπὸ τῆς συσκευῆς εἰς τὸ δοχεῖον τῆς
ὀγκομετρήσεως.



Εικ. 2.

cc $\frac{N}{1000}$ FeSO₄

Εικ. 3.

cc $\frac{N}{1000}$ FeSO₄

Εικ. 4.

Κατωτέρω παρατίθενται πίνακες τῶν εὐρεθέντων ἀριθμῶν.

ΠΙΝΑΞ Ι

Θερμοκρασία	κ. ἐκ. διαλύματος	κ. ἐκ. KMnO ₄	% Cu ₂ SO ₄	% CuSO ₄	$\frac{[Cu]}{[Cu]}$
50°C	α) 15	10,6	0,00188	10,2251	$1,721 \times 10^{-4}$
	β) 19,2	17,5	0,00254	10,1710	$2,45 \times 10^{-4}$
	γ) 18,1	15,1	0,00231	10,1789	$2,29 \times 10^{-4}$
75°C	α) 16,2	6,1	0,04272	10,1523	$4,16 \times 10^{-3}$
	β) 15,8	6,9	0,05123	10,2460	$5,12 \times 10^{-3}$
	γ) 17,3	8,1	0,05321	10,1821	$5,28 \times 10^{-3}$

ΠΙΝΑΞ ΙΙ
Πειράματα 105° C

	16 ώραι	24 ώραι	36 ώραι	48 ώραι	56 ώραι	64 ώραι	72 ώραι
κ. έκ.	—	22,5	21,0	20,3	21,6	21,0	24,0
Μεταλλικ. χαλκός	—	0,0087	0,0111	0,0155	0,0182	0,0193	0,0237
Cu %	—	0,0387	0,0528	0,0766	0,0842	0,0921	0,0951
Cü	—	1,1698	1,0541	1,0129	1,0721	1,0440	1,1789
Cü %	—	5,1992	5,0104	4,9897	4,9736	4,9718	4,9124
$\frac{[Cu]}{[Cü]}$	—	0,0074	0,0110	0,0158	0,0175	0,0189	0,0197

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ
Πειράματα 125° C

	4 ώραι	8 ώραι	16 ώραι	24 ώραι	36 ώραι	48 ώραι	56 ώραι	72 ώραι
κ. έκ.	40	45,5	22,8	17,6	21,2	20,7	—	20
Μεταλλικ. χαλκός	0,0299	0,0803	0,0620	0,0582	0,0738	0,0694	—	0,0701
Cu %	0,0748	0,1760	0,2721	0,3309	0,3482	0,3469	—	0,3502
Cü	0,7011	0,7390	0,8767	0,6583	0,7682	0,6763	—	0,6769
Cü %	4,2540	4,0593	3,8453	3,1405	3,6238	3,3817	—	3,3847
$\frac{[Cu]}{[Cü]}$	0,0171	0,0450	0,0761	0,0972	0,1063	0,1143	—	0,1154

ΠΙΝΑΞ ΙV
Πειράματα 150° C

	4 ώραι	8 ώραι	16 ώραι	24 ώραι	36 ώραι	48 ώραι	56 ώραι	72 ώραι
κ. έκ.	21,2	24,6	20,8	20,2	19,6	20,6	—	23,7
Μεταλλικ. χαλκός	0,0267	0,0319	0,0698	0,1042	0,1023	0,1069	—	0,1246
Cu %	0,1258	0,2070	0,3359	0,5162	0,5222	0,5192	—	0,5259
Cü	0,7638	0,7672	0,7154	0,6914	0,6482	0,6762	—	0,7860
Cü %	3,6028	3,5255	3,4827	3,4227	3,3121	3,2826	—	3,3206
$\frac{[Cu]}{[Cü]}$	0,0362	0,0624	0,1036	0,1776	0,1877	0,1879	—	0,1882

ΠΙΝΑΞ V
Πειράματα 175° C

	4 ώραι	8 ώραι	16 ώραι	24 ώραι	36 ώραι	48 ώραι	56 ώραι	72 ώραι
κ. έκ.	20,6	21	20,8	21,8	22,2	22,4	—	21,5
Μεταλλικ. χαλκός	0,0476	0,0697	0,0898	0,1140	0,1231	0,1302	—	0,1286
Cu %	0,2312	0,3321	0,4318	0,5231	0,5548	0,5816	—	0,5986
Cü	0,9034	0,7992	0,7187	0,6853	0,6980	0,7222	—	0,7053
Cü %	4,3857	3,8059	3,4556	3,1456	3,1443	3,2244	—	3,2807
$\frac{[Cu]}{[Cü]}$	0,0555	0,0936	0,1429	0,2018	0,2143	0,2201	—	0,2232

ΠΙΝΑΞ VI

Πειράματα 200° C

	4 ώραι	8 ώραι	16 ώραι	24 ώραι	36 ώραι	48 ώραι	56 ώραι	72 ώραι
κ. έκ.	21,6	21,3	22,5	20,3	21,9	22,4	—	24,1
Μεταλλικ. χαλκός	0,0709	0,1048	0,1513	0,1506	0,1634	0,1680	—	0,1814
Cu %	0,3282	0,4920	0,6724	0,7421	0,7461	0,7502	—	0,7528
Cü	0,9685	0,7173	0,7849	0,7216	0,7922	0,8140	—	0,8675
Cü %	4,4838	3,3675	3,4886	3,5553	3,6174	3,6339	—	3,5994
$\frac{[Cu]}{[Cü]}$	0,0799	0,1711	0,2378	0,2550	0,2581	0,2601	—	0,2644

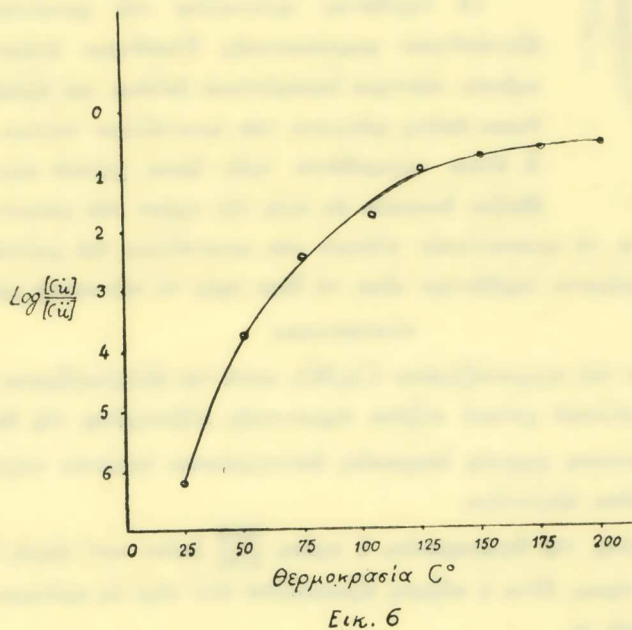
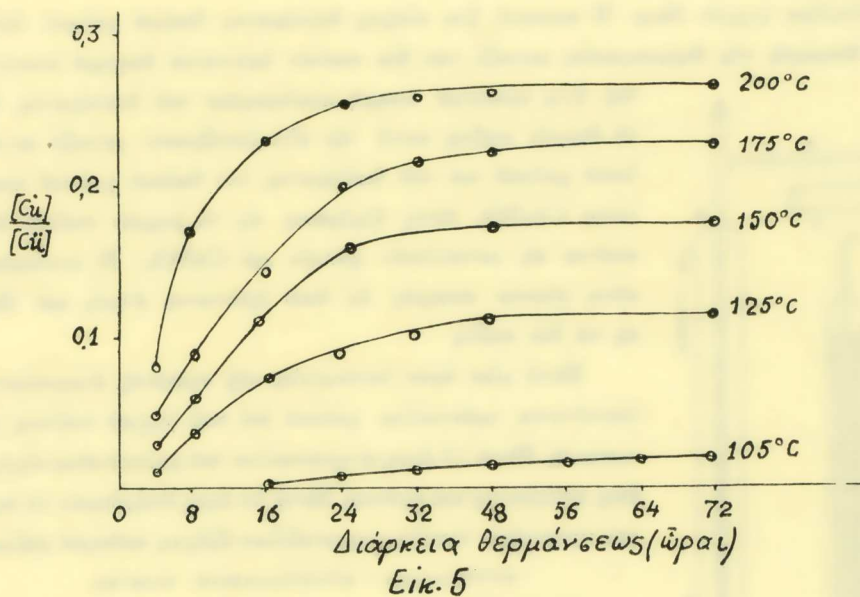
Κατωτέρω παρατίθεται ή σχέσις $\frac{[Cu]}{[Cü]}$ διά τās διαφόρους θερμοκρασίας και κατὰ τήν κατάστασιν τής χημικής ισορροπίας.

ΠΙΝΑΞ VII

Θερμοκρασία	$\frac{[Cu]}{[Cü]}$	$\text{Log}_{10} \frac{[Cu]}{[Cü]}$	$\text{Log}_{10} \frac{[Cu]}{[Cü]}$
25°c	$6,6 \times 10^{-7}$	$\bar{7},8195$	-6,1805
50°c	$2,0 \times 10^{-4}$	$\bar{4},3010$	-3,6990
75°c	$4,5 \times 10^{-3}$	$\bar{3},6532$	-2,3468
105°c	$1,97 \times 10^{-2}$	$\bar{2},2934$	-1,7056
125°c	$1,15 \times 10^{-1}$	$\bar{1},0606$	-0,9394
150°c	$1,88 \times 10^{-1}$	$\bar{1},2741$	-0,7259
175°c	$2,22 \times 10^{-1}$	$\bar{1},3463$	-0,6537
200°c	$2,64 \times 10^{-1}$	$\bar{1},4216$	-0,5784

Έπι τή βάσει τών άνωτέρω πινάκων δυνάμεθα νά παρακολουθήσωμεν τήν πορείαν του φαινομένου σχηματίζοντες καμπύλας. Έάν έπι του άξονος X τοποθετήσωμεν τόν χρόνον διαρκείας του πειράματος και έπι του άξονος Y τήν σχέσιν $\frac{[Cu]}{[Cü]}$ λαμβάνομεν τās καμπύλας τής χημικής ισορροπίας διά τās διαφόρους θερμοκρασίας (εικ. 5).

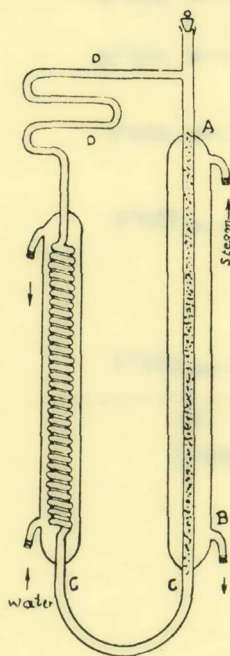
Έάν ήδη έπι του άξονος X τοποθετήσωμεν τήν θερμοκρασίαν και έπι του άξονος Y τήν σχέσιν $\text{Log}_{10} \frac{[Cu]}{[Cü]}$ λαμβάνομεν τήν καμπύλην τής χημικής ισορροπίας διά τās θερμοκρασίας 25° C (σημ. Abel) μέχρι 200° C (εικ. 6).



ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα διὰ τὰ πειράματα ταῦτα συσκευή (εἰκ. 7) ἐσχεδιάσθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Denham⁸. Χαλκὸς κοκκώδης ἐτέθη εἰς τὸ δεξιὸν σκέλος τῆς συσκευῆς AB περίξ τοῦ ὁποῖου ἐκυκλοφορεῖ ἀτμός (steam jacket) εἰς δὲ τὸ ἀριστερὸν σκέλος

ἐκυκλοφόρει ψυχρὸν ὕδωρ. Ἡ συσκευή ἦτο πλήρης διαλύματος θειικοῦ χαλκοῦ. Λόγω τῆς διαφορᾶς τῆς θερμοκρασίας μεταξύ τῶν δύο σκελῶν ὑφίσταται διαφορὰ πυκνότητος ἣτις προκαλεῖ συνεχῆ κυκλοφορίαν τοῦ διαλύματος. Εἰς τὸ θερμὸν σκέλος κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν μεταξύ μεταλλικοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ διαλύματος τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ παράγεται Cu_2SO_4 ὅστις ἐρχόμενος εἰς τὸ ψυχρὸν σκέλος διασπᾶται εἰς μεταλλικὸν χαλκὸν καὶ CuSO_4 . Ἡ κυκλοφορία αὕτη γίνεται συνεχῶς ἐφ' ὅσον ὑφίσταται ἀτμὸς καὶ ὕδωρ εἰς τὰ δύο σκέλη.



Εἰκ. 7.

Μετὰ μίαν ὥραν λειτουργίας τῆς συσκευῆς ἀναφαίνονται λεπτότατοι κρύσταλλοι χαλκοῦ ἐπὶ τοῦ ψυχροῦ σκέλους τῆς συσκευῆς. Μετὰ 12 ὥρας οἱ κρύσταλλοι τοῦ χαλκοῦ εἶναι εὐμεγέθεις, στίλβοντες καὶ ἄφθονοι. Μετὰ 24 ὥρας ἐλήφθησαν 15 περίπου γραμμάρια τοιούτων κρυστάλλων ἐξόχως καθαροῦ χαλκοῦ.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ — ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΝ ΠΛΕΓΜΑ

Οἱ ληφθέντες κρύσταλλοι τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ ἐξητάσθησαν μικροσκοπικῶς. Εὐρέθησαν ἀνήκοντες εἰς τὸ κυβικὸν σύστημα (πρισματικαὶ βελόνας καὶ ἐξάεδρα). Ἐλήφθησαν ἐπίσης φάσματα τῶν κρυστάλλων τούτων δι' ἀκτίνων X ἅτινα συγκριθέντα πρὸς ὅμοια χαλκοῦ κοινοῦ οὐδεμίαν ἔδειξαν διαφορὰν ὡς πρὸς τὴν σχέσιν τῶν φασματικῶν γραμμῶν, οὕτως ὥστε τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα τῶν κρυστάλλων τοῦ χαλκοῦ τῶν κατὰ τὰ ἀνωτέρω πειράματα ληφθέντων εἶναι τὸ ἴδιον πρὸς τὸ τοῦ κοινοῦ χαλκοῦ.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

1. Τὸ ποσὸν τοῦ σχηματιζομένου Cu_2SO_4 κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν διαλύματος CuSO_4 καὶ μεταλλικοῦ χαλκοῦ αὐξάνει σημαντικῶς αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας.

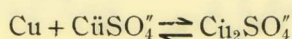
2. Ἡ κατάστασις χημικῆς ἰσορροπίας ἐπιτυγχάνεται τοσοῦτον ταχύτερον, ὅσον ἡ θερμοκρασία εἶναι ὑψηλότερα.

3. Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἡ σχέσις $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}_2]}$ βαίνει κατ' ἀρχάς (25-125°C) αὐξανομένη ἀποτόμως. Εἶτα ἡ αὐξησης ἐξακολουθεῖ ἀλλ' οὐχὶ ὡς πρότερον ἀποτόμως, τείνουσα πρὸς ὄριόν τι.

4. Ἐκ τοῦ πειράματος κυκλοφορίας δεικνύεται ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ παραγωγή ἐξόχως καθαροῦ χαλκοῦ ἐφ' ὅσον διαθέτομεν ἀτμὸν. Δεδομένου ὅτι ὁ τοιοῦτος ἀτμὸς ἐν τῇ βιομηχανίᾳ εἶναι εὐθηνὸς (καμινάερια) θὰ ἡδύνατο ἡ μέθοδος αὕτη νὰ μελετηθῇ διὰ βιομηχανικὰς ἀνάγκας.

RÉSUMÉ

On a recherché l'état d'équilibre chimique dans la formule suivante:



sous des températures 50° - 200° C.

Les résultats de ces recherches sont les suivants:

1.— La quantité de Cu_2SO_4 formée par la réaction de la dissolution de CuSO_4 et de cuivre métallique augmente avec l'élévation de la température.

2.— L'état d'équilibre chimique est obtenu d'autant plus vite que la température est plus élevée.

3.— La température augmentant, la relation $\frac{[\text{Cü}]}{[\text{Cü}]}$ commence de 25° à 125° C par augmenter brusquement.

Puis l'augmentation continue, mais non brusquement, comme auparavant, avec tendance vers une certaine limite.

4.— Les expériences de circulation démontrent que la production d'un cuivre métallique essentiellement pur est possible tant que nous disposons de vapeur. Etant donné que cette vapeur est à très bon marché dans l'industrie (gaz des hauts fourneaux) cette méthode pourrait être étudiée pour les besoins industriels.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. BISCHOFF, *Schweigers's Journ.*, **3**, p. 195, 1825.
2. F. FÖRSTER und BLANKENBERG, *Ber.*, **39**, s. 4429, 1906.
3. J. RECOURA, *Comp. Rend.*, **148**, p. 1106, 1909.
4. R. LUTHER, *Zeit. Phys. Chem.*, **36**, s. 396, 1901.
5. ABEL, *Zeit. Anorg. Chem.*, **26**, s. 412, 1901.
6. BODLÄNDER und STORBECK, *Zeit. Anorg. Chem.*, **31**, s. 458, 1902.
7. F. FENWICK, *Journ. Amer. Ch. Soc.*, **48**, p. 860, 1926.
8. DENHAM, *Journ. Chem., Soc.*, **93**, p. 424, 1908.

RAMSAY LABORATORY OF INORGANIC AND PHYSICAL CHEMISTRY
UNIVERSITY COLLEGE-LONDON.

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΑΣΦΑΛΙΣΤΙΚΑ. — Περί ἐνὸς γενικοῦ τύπου τῆς κοινωνικῆς ἀσφαλίσεως καὶ ἐφαρμογῆς αὐτοῦ εἰς τὸν νόμον 6298 τῆς ἐλληνικῆς κοινωνικῆς ἀσφαλίσεως*, ὑπὸ Νείλου Σακελλαρίου.

§ 1. Ὁ κ. Maurice Fréchet εἰς τὸ ἔργον αὐτοῦ «Sur une formule générale pour le calcul des primes pures d'assurance de la vie»¹ δίδει τὸν ἐξῆς τύπον:

* N. SAKELLARIDU.—*Sur une formule générale de l'assurance sociale et son application à la loi 6298 de l'assurance sociale grecque.*

¹ International Mathematical Congress, Toronto, Canada, 1924 καὶ Publications de l'institut de Math. de l'Université de Strasbourg, 1929.