

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Εἰς δύο προηγουμένας ἀνακοινώσεις γενομένας εἰς τὴν Ἀκαδημίαν τῶν Ἐπιστημῶν τῶν Παρισίων κατὰ μῆνα Αὐγούστου καὶ Νοέμβριον 1927 καὶ δημοσιευθείσας εἰς τὰ Comptes-rendus ἀνεκοίνωσα νέαν γενίκευσιν τοῦ περιφήμου θεωρήματος τοῦ κ. PICARD συνισταμένην εἰς τὴν ἑξῆς ἰδέαν.

Μήπως δυνάμεθα ν' ἀντικαταστήσωμεν τὴν συνάρτησιν e^z διὰ ἄλλης ἀκεραίας συναρτήσεως $w = \varphi(\zeta)$ καὶ ἐπομένως τὸν λογάριθμον διὰ τῆς $\zeta = f(u)$, ἀντιστρόφου τῆς συναρτήσεως $w = (z)$;

Ἀνεκοίνωσα εἰς τὴν Ἀκαδημίαν τῶν Παρισίων ὅτι ἐπέτυχον τούτου καὶ ἐξέθεσα εἰς τὴν πρώτην μου ἀνακοίνωσιν σχετικὸν θεώρημα, τὸ ὁποῖον διετύπωσα κατὰ τρόπον γενικώτερον ἐν τῇ δευτέρᾳ μου ἀνακοινώσει.

Κατόπιν παρετήρησα ὅτι τινὲς ἐκ τῶν συναρτήσεων τούτων, αἵτινες ἀντικαθιστῶσι τὴν e^z , καὶ τὰς ὁποίας καλῶ **πυρῆνας** (pouaui) ἐπιτρέπουσι νέαν γενίκευσιν καὶ τελειοποίησιν τοῦ θεωρήματός μου, τὴν ὁποίαν ἐκθέτω ἐν τῇ παρούσῃ ἀνακοινώσει μου.

Τὸ νέον μου θεώρημα διατυπῶται ὡς ἑξῆς :

Θεώρημα. — Ἐὰν ὑπάρχωσι δύο πολυώνυμα $P_1(\zeta)$ καὶ $P_2(\zeta)$ τοιαῦτα ὥστε αἱ συναρτήσεις

$$f[\sigma(z) - P_1(z)] = H_1(z), \quad f[\sigma(z) - P_2(z)] = H_2(z)$$

νὰ εἶναι ἀκεραῖαι, τὰ δύο πολυώνυμα $P_1(z)$ καὶ $P_2(z)$ διαφέρουσι κατὰ σταθερὰν ποσότητα, καθὼς καὶ αἱ συναρτήσεις $N[H_1(z)]$ καὶ $N[H_2(z)]$, ὅπου $\int e^{N(z)} dz$ εἶναι ὁ πυρῆν καὶ $\sigma(z)$ τυχοῦσα ἀκεραία συνάρτησις.

Τὸ θεώρημα τοῦτο ἰσχύει καὶ ὅταν τὰ πολυώνυμα P_1 καὶ P_2 ἀντικατασταθῶσιν ὑπὸ δύο ἀκεραίων συναρτήσεων ἀπειρισμοῦ μικροτέρου τοῦ τῆς $e^{N(z)}$.

ΝΟΜΙΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ: Περὶ τῆς σημασίας τῶν νομισματικῶν ὑστεροσῆμων, ὑπὸ κ. Γεωργίου Π. Οἰκονόμου.*

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ. — Περὶ τοῦ φωσφορικοῦ Ἀντιμονίου, ὑπὸ κ. Σ. Μ. Χόρς. — Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ἐνωσις Ἀντιμονίου μετὰ τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος δὲν ἔχει μέχρι σήμερον παρασκευασθῆ. Παλαιότερον ὁ BRANDES (1831) διαλύσας ὀξείδιον τοῦ Ἀντιμονίου ἐν ὕδαρῃ φωσφορικῇ ὀξεῖ ἔλαβε διάφορα σώματα ἀμφιδόλου συστάσεως ὡς τὸ

* Θὰ δημοσιευθῇ εἰς ἐπόμενον τεῦχος.

($2\text{Sb}_2\text{O}_3$, $3\text{P}_2\text{O}_5$) και διὰ κατεργασίας αὐτοῦ μεθ' ὕδατος τὰ ($2\text{Sb}_2\text{O}_3$, P_2O_5) και $[4\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5]$.

Πειραματικὸν μέρος. — Πρὸς παρασκευὴν τοῦ ἀπλοῦ ἄλατος ἐπεχειρήσαμεν νὰ διαλύσωμεν τὸ μεταλλικὸν Ἀντιμόνιον ἀπ' εὐθείας εἰς φωσφορικὸν ὀξύ. Πρὸς τοῦτο ἐθερμάνθη κρυσταλλικὸν H_3PO_4 μετὰ κόνεως Ἀντιμονίου. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 330° περίπου ἤρξατο ζωηρὰ ἀντιδράσις ὑπὸ ἀνάπτουζιν ἐντόνου ὀσμῆς ἀντιμονιούχου Ὑδρογόνου, ἐξηκολούθησε δὲ ἡ θέρμανσις μέχρι τῆς θερμοκρασίας τῶν 370° . Τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως μετὰ τὴν ψύξιν ὑπεβλήθη εἰς κατεργασίαν δι' ὕδατος και διηθήθη ἀπὸ τοῦ ἐκ τῆς διαβρώσεως τῆς ὑάλου ἀποβληθέντος SiO_2 , τὸ δὲ διαυγὲς διήθημα ἐβράσθη ἐπὶ μακρόν, ὅτε κατέπεσαν ἐξ αὐτοῦ λευκὰ κρυστάλλια. Ταῦτα μετὰ διήθησιν και ἐπιμελῆ πλύσιν δι' ὕδατος ἐξηράνθησαν εἰς τὸν ἀέρα και ὑπεβλήθησαν εἰς ἀνάλυσιν διαπιστοῦσαν τὸν τύπον 5Sb PO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$:

		εὐρεθὲν	ὑπολογισθὲν	
Οὐσίας	$0,0592$ γρ.: Sb_2S_3	$= 0,0434$	$\text{Sb} = 52,55$	$54,36$
»	$0,0592$ » : $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$= 0,03101$	$\text{P}_2\text{O} = 44,7$	$42,43$
»	$0,1008$ » : H_2O	$= 0,0034$	$\text{H}_2\text{O} = 3,37$	$3,21$

Ἐκ τοῦ πειράματος τούτου καταφαίνεται ὅτι τὸ Ἀντιμόνιον διαλύεται ἐν τῇ μεταφωσφορικῇ ὀξει ἀμέσως ὑπὸ ἔκλυσιν Ὑδρογόνου—ὅπερ ἐν τῇ γεννᾶσθαι προκαλεῖ τὸν ταυτόχρονον σχηματισμὸν SbH_3 —ἐν ᾧ εἰς οὐδὲν ἄλλο ὀξύ διαλύεται ἀπ' εὐθείας (τὸ πυκνὸν H_2SO_4 , ὅπερ ἐν θερμῷ διαλύει τὸ μέταλλον δρᾶ, ὡς γνωστὸν, ὀξειδωτικῶς, τῆς ἀντιδράσεως χωρούσης ὑπὸ ἔκλυσιν SO_2). Τὸ προῖον τῆς διαλύσεως, προφανῶς ὀξινον μεταφωσφορικὸν ἄλας, διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ και διὰ βρασμοῦ ἐνυδατοῦται σχηματίζον τὸ ὀρθοφωσφορικὸν ἄλας.

Κατόπιν τῆς ἐπιτεύξεως τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ ἄλατος τούτου πρὸς εὐχερεστέραν παρασκευὴν του ἐχρησιμοποίησαμεν ὡς πρώτην ὕλην τὸ τριχλωριούχον Ἀντιμόνιον. Διὰ θερμάνσεως περισσείας κρυσταλλικοῦ H_3PO_4 μέχρι τῆς θερμοκρασίας τῶν 214° —ὅτε μεταπίπτει εἰς πυροφωσφορικὸν ὀξύ— και προσθήκης κρυστάλλων SbCl_3 σχηματίζεται λευκὸν ὑπόστημα ὑπὸ ἔκλυσιν τοῦ HCl . Διὰ περαιτέρω θερμάνσεως μέχρι 320° διαλύεται τὸ λευκὸν ὑπόστημα σχηματιζομένου διαυγοῦς πυκνορρεῦστου ὑγροῦ. Τοῦτο μετὰ τὴν ψύξιν διαλύεται τελείως εἰς τὸ ὕδωρ, τὸ δὲ προκύπτον διάλυμα τοῦ ὀξίνου μεταφωσφορικοῦ Ἀντιμονίου διασπᾶται βραδέως μὲν ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ, ἀμέσως δὲ διὰ βρασμοῦ, ἀποβαλλομένου λευκοῦ κρυσταλλικοῦ σώματος, ὅπερ ἀποτελεῖται ἐξ ἐξαγωγικῶν κρυσταλλιδίων. Τοῦτο πλύνεται διὰ θερμοῦ ὕδατος και ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα.

Ἐπίλυσις. Οὐσίας 0,1506 γρ. : 0,0812 γρ. Sb (13,34 κ. ε. J $\frac{K}{10}$)

» 0,2504 » : 0,12821 » Mg₂P₂O₇

» 0,2022 » : 0,0068 » H₂O

Ἐπιλογισθὲν Sb = 54,36 PO₄ = 42,43 H₂O = 3,21

Ἐύρεθὲν Sb = 53,93 PO₄ = 43,69 H₂O = 3,36

Εἰς τοὺς ἀριθμοὺς τούτους ἀντιστοιχεῖ ὁ τύπος 5 SbPO₄, 2 H₂O

Πρὸς ἐπίτευξιν τῆς ὡς ἄνω ἀντιδράσεως ἀπαιτεῖται περισσεῖα H₃PO₄, τοῦλάχιστον 15 μορίων δι' ἕκαστον μόριον SbCl₃.

Τὸ κατ' ἀμφοτέρους τοὺς ὡς ἄνω τρόπους λαμβανόμενον σῶμα δὲν εἶναι τελείως καθαρὸν, λόγῳ καὶ τῶν ἐν τῇ πρώτῃ ὕλῃ (Sb ἢ SbCl₃) ξένων προσμίξεων καὶ πρὸ πάντων λόγῳ τῆς ἰσχυρᾶς διαθρώσεως τῆς ὑάλου ὑπὸ τοῦ μεταφωσφορικοῦ ὀξέος ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ πειράματος.

Ἴνα ἐπιτύχωμεν τὸν τέλειον καθαρισμὸν τοῦ προϊόντος εἰργάσθημεν ὡς ἑξῆς: θερμαίνομεν τοὺς κρυστάλλους τοῦ φωσφορικοῦ Ἀντιμονίου μετὰ περισεύας διαλύματος (NH₄)₂ HPO₄ τοῦλάχιστον 10 μορίων δι' ἕκαστον μόριον SbPO₄ ὅτε σχηματίζεται διάλυμα διαυγές. Διηθοῦμεν ἀπὸ τῶν ἀδιαλύτων προσμίξεων ἐν θερμῷ, καὶ παρατηροῦμεν ὅτι τὸ διήθημα ψυχόμενον θολοῦται ἀποβαλλομένου ὀλίγου Sb₂O₃, θερμαινόμενον ὁμοῦ διαυγάζεται ἐκ νέου. Διὰ βρασμοῦ ὑπὸ ἀνάδευσιν μέχρις ἀπελάσεως τοῦ ἐνὸς μορίου NH₃ ἀποβάλλονται καλῶς ἐσχηματισμένοι κρύσταλλοι ἐξαγωνικοὶ ἢ φυλλίδια πλακοειδῆ. Τὸ προϊόν διηθεῖται, πλύνεται τελείως δι' ὕδατος ψυχροῦ καὶ ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα.

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ οὕτω κεκαθαρμένου προϊόντος δίδει τὸν τύπον SbPO₄, 2 H₂O

Οὐσίας 0,1780 γρ. : 0,1188 γρ. Sb₂S₃

» 0,1332 » : 0,0586 » Mg₂P₂O₇

» 0,2582 » : 0,0368 » H₂O

Ἐπιλογισθὲν Sb = 48,16 PO₄ = 37,58, H₂O = 14,25

Ἐύρεθὲν Sb = 47,84 PO₄ = 37,54, H₂O = 14,25

Κατὰ τὴν τελευταίαν ταύτην μέθοδον δύναται καὶ ἀπ' εὐθείας νὰ παρασκευασθῇ τὸ φωσφορικὸν Ἀντιμόνιον διὰ κατεργασίας SbCl₃ μετὰ περισεύας ζέοντος διαλύματος (NH₄)₂ HPO₄ τοῦλάχιστον 11 μορίων τούτου δι' ἕκαστον μόριον SbCl₃. Τὸ προκύπτον μίγμα διηθεῖται καὶ τὸ διήθημα βράζεται ὑπὸ ἀνάδευσιν μέχρις ἀπελάσεως τοῦ ἐτέρου μορίου ἀμμωνίας τοῦ (NH₄)₂ HPO₄ ὅτε καταπίπτουσι καθαροὶ κρύσταλλοι συστάσεως SbPO₄, 2 H₂O.

Τὸ φωσφορικὸν Ἀντιμόνιον διαλύεται ἐλάχιστα εἰς τὸ ὕδωρ ἐκ δὲ τοῦ προκύ-
πτοντος διαλύματος δι' ἐξατμίσεως ἐν οὐχὶ μεγάλη θερμοκρασίᾳ ἀποβάλλεται ἐκ
νέου τὸ σῶμα χωρὶς νὰ ὑδρολυθῇ. Εἰς τὸ οἶνόπνευμα 96° τὸ σῶμα εἶναι τελείως
ἀδιάλυτον.

ΧΗΜΕΙΑ.—Τὸ βάμμα ἰωδίου, αἱ ἀλλοιώσεις καὶ ἡ νόθευσις αὐτοῦ.—Εἰδι-
καὶ παρατηρήσεις διὰ τὸ ἐκ μετουσιωμένου οἶνοπνεύματος βάμμα
ἰωδίου*, ὑπὸ κ.κ. Γεωργ. Θ. Πανοπούλου καὶ Ἰωάν. Μεγαλοικονό-
μου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κωνστ. Βέη.

ΤΟ ΕΚ ΚΑΘΑΡΟΥ ΟΙΝΟΠΝΕΥΜΑΤΟΣ ΒΑΜΜΑ ΙΩΔΙΟΥ
ΚΑΙ ΑΙ ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΑΥΤΟΥ

Μέχρι πρὸ ὀλίγου τὸ βάμμα ἰωδίου παρεσκευάζετο διὰ διαλύσεως 10 γρ.
καθαροῦ ἰωδίου εἰς 90 γρ. καθαροῦ οἶνοπνεύματος 96°, ἐσχάτως ἕμως ἐτροποποιήθη
διὰ διαλύσεως 6,5 γρ. καθαροῦ ἰωδίου καὶ 2,5 γρ. ἰωδιούχου καλίου εἰς 91 γρ. οἶνο-
πνεύματος καθαροῦ 90°.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ ἐν τῷ καθαρῷ οἶνοπνεύματι διαλυόμενον ἰώδιον ἐπιδρᾷ
προϊόντος τοῦ χρόνου σχηματιζομένου ὑδροϊωδίου καὶ ἰωδιούχου αἰθυλίου¹. Οὕτω
κατὰ τὴν χημικὴν ἐξέτασιν βάμματος ἰωδίου μὴ προσφάτου παρατηρεῖται λίαν
φυσικῶς ἀφ' ἑνὸς μὲν ἐλάττωσις τοῦ ἐλευθέρου ποσοῦ ἰωδίου ἀφ' ἑτέρου δὲ σχημα-
τισμὸς σημαντικοῦ ποσοῦ ὑδροϊωδίου καὶ μικρᾶς ποσότητος ἰωδιούχου αἰθυλίου,
χαρακτηριζομένου ἐκ τῆς ἐστερωδους αὐτοῦ ὁσμῆς. Ἡ ἐπομένη γραφικὴ παράστα-
σις I παριστᾷ τὴν ἀλλοίωσιν ἣν ὑφίσταται τὸ ἐκ καθαροῦ οἶνοπνεύματος βάμμα
ἰωδίου κατὰ τὴν παραμονὴν παρασκευασθὲν ὑφ' ἡμῶν. Ἡ καμπύλη α παριστᾷ τὴν
ἐλάττωσιν τοῦ ἐλευθέρου ποσοῦ ἰωδίου, ἡ δὲ β τὸ ποσὸν τοῦ περιεχομένου ἰωδίου
ἐν τῷ ἀναπτυσσομένῳ ὑδροϊωδίῳ.

Ἐκ τῆς ἔναντι γραφικῆς παραστάσεως ἐμφαίνεται ὅτι ἐφ' ὅσον τὸ βάμμα
παραμένει ἐπὶ τοσοῦτον αὐξάνει τὸ ποσὸν τοῦ ὑδροϊωδίου οὕτως ἡ ἐπίδρασις εἶναι
λίαν βλαβερὰ διὰ πᾶσαν χρῆσιν τοῦ βάμματος. Τὸ φῶς οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἐξασκεῖ
ἐπὶ τοῦ βάμματος ἰωδίου κατὰ τὴν διατήρησιν αὐτοῦ. Τὴν τοιαύτην παρατήρησιν
γενομένην ὑπὸ τοῦ C. H. LAWALL² ἐπιστοποιήσαμεν καὶ ἡμεῖς παρασκευάσαντες

* GEORG PANOPOULOS und JOHANN MEGALOIKONOMOS.—Die Jodtinktur Ver-
änderungen und Ihre Verfälschung. Spezielle Bemerkungen über die aus denatu-
rierten Alkohol hergestellte Jodtinktur.

¹ Beilstein. B. I. S. 304.

² Annales de Pharm. et de Chimie 1908. 27, p. 72.