

ὅσοι γνωστὰ τὰ ἀποτελέσματα τῆς χημικῆς ἀναλύσεως τῶν προβείων καὶ αἰγείων βουτύρων ἐκείνης παραγωγῆς περιφερείας, ἵνα δύνανται νὰ συγκριθῇ τὸ ἐξεταζόμενον πρὸς ἀγνὰ βούτυρα τῆς αὐτῆς περιφερείας.

Ἐπιβάλλεται ἐπίσης πρὸς ἀποφυγὴν συγχύσεως τῶν διαφόρων νοθευδῶν, ὅπως δι' ἕκαστον εἶδος βουτύρου δηλοῦται ἐκτὸς τοῦ ὀνόματος τῆς περιφερείας, ἐξ ἧς προέρχεται, καὶ τὸ εἶδος τοῦ γάλακτος, ἐξ οὗ παρεσκευάσθη (ἀγελάδος, βουβάλου, προβάτων, αἰγῶν καὶ αἰγοπροβάτων), εἴτε τοῦτο προέρχεται ἐκ τῆς ἡμεδαπῆς εἴτε ἐκ τῆς ἀλλοδαπῆς.

RÉSUMÉ

Pour que le beurre soit en Grèce considéré comme exempt de matière grasse étrangère, il a été provisoirement décidé en 1926 par un comité compétent qu'il devait donner les constantes suivantes: Indice Reichert-Meissl 26, indice de saponification 227, indice de Polenske 3, et indice de butyro-réfractomètre à 40°, 41-44. Ces constantes nous les avons trouvées toutes les fois que nous avons examiné du beurre fait avec du lait des différentes familles de l'espèce bovine. Mais depuis, nous avons eu connaissance de reproches formulés par les intéressés relativement aux beurres de quelques provinces de notre pays; ces beurres notamment ne donneraient pas les constantes ci-dessus et quoiqu'ils soient naturellement purs, on les considère comme falsifiés au moyen graisses étrangères. Il est vrai qu'en Grèce le beurre de lait de vache n'est en usage que comme de beurre de table, tandis qu'on consomme en général comme beurre de cuisine celui qui est fait avec du lait de brebis et de chèvre et quelquefois de buffle femelle. Et bien que des études très appréciées ne soient pas encore faites sur les beurres préparés en Grèce, nous avons décidé de nous rendre en personne, vers la fin du mois de Juin 1932, à la campagne, et notamment dans la région entre Corinthe et Nauplie pour préparer nous même des échantillons authentiques de beurre de lait de brebis et de chèvre que nous avons ensuite examinés dans le laboratoire de bromatologie à l'École Polytechnique Nationale. Les résultats de nos recherches figurent dans les tableaux du texte.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ βενζοϊκοῦ ὑδροαργύρου ἐν ἰσοτονικοῖς διαλύμασιν*, ὑπὸ Γ. Ν. Θώμη. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἑμ. Ἑμμανουήλ.

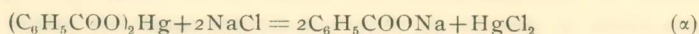
Ἀσχολούμενοι συστηματικῶς ἐπὶ τοῦ ποσοτικοῦ ἐλέγχου σειρᾶς φαρμακευτικῶν φυσιγγίων, εὐρισκόμεθα συχνάκις εἰς τὴν ἀνάγκην, ὅπως μελετήσωμεν ἰδίαις μεθόδους προσδιορισμοῦ τῶν ἐν διαλύσει ἐμπεριεχομένων φαρμάκων, λόγῳ τοῦ ἀνεφαρμόστου

* G. N. THOMIS. — Dosage rapide du benzoate de mercure en solution isotonique.

τοῦ πλείστου τῶν ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀπαντωσῶν μεθόδων, ὡς ἐκ τῶν ἐιδικῶν συνθηκῶν, ὑφ' ἧς εὗρηνται αἱ πρὸς προσδιορισμὸν οὐσίαι, ἢ λόγῳ τοῦ πολυπλόκου καὶ ἀνακριβοῦς αὐτῶν. Ἐν τῇ παρούσῃ ἀνακοινῶσαι περιγράφομεν διὰ βραχέων μελέτην ἡμῶν, ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ βενζοϊκοῦ ὑδραργύρου.

Πρότερον ἐφηρμόζομεν διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀλάτων τοῦ ὑδραργύρου ἐν γένει τὴν σταθμικὴν ὡς HgS μέθοδον, δι' ἧς μετὰ τὸν καθορισμὸν τῶν συνθηκῶν ἀραιώσεως, ὀξύτητος, θερμοκρασίας, χρόνου καὶ τρόπου διαβιβάσεως τοῦ ὑδροθείου, ἐλαμβάνομεν ἄριστα ἀποτελέσματα.

Ἴνα ἀπλοποιήσωμεν καὶ ἐπιταχύνωμεν τὴν ἐργασίαν προσηνατολίσκαμεν τὰς ἡμετέρας ἐρεύνας πρὸς τὴν ὀγκομετρίαν, βασισθέντες ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι παρουσία φυσιολογικοῦ ὄρρου ¹ ὁ ὑδράργυρος δὲν διατελεῖ πλέον ὑπὸ μορφὴν βενζοϊκοῦ ἁλατος, ἀλλ' ὡς ἄχνη ὑδραργύρου:



Οὕτω ἀντὶ τοῦ ὑδραργύρου, ἐπεχειρήσαμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὸ εἰς ἀντίστοιχον μοριακῶς ποσότητα προκύπτον κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντιδράσιν βενζοϊκὸν νάτριον καὶ τοῦτο ἀλκαλιμετρικῶς, ἐπωφελοῦμενοι τῆς ἐξ ὑδρολύσεως ἀλκαλικότητος τοῦ διαλύματος:



Διὰ τὰ πειράματα ταῦτα ἐχρησιμοποιήθη βενζοϊκὸς ὑδράργυρος φαρμακευτικῶς καθαρὸς τοῦ οἴκου Merck, ἀφοῦ πρότερον ἀπηλλάγη τοῦ κρυσταλλικοῦ ὕδατος καὶ τῆς ὑγρασίας διὰ θερμάνσεως μέχρι σταθεροῦ βάρους εἰς τοὺς 105° ².

Ἐχόντες ὑπ' ὄψιν τὴν σταθερὰν ἀφεταιρισμοῦ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος ($6,86 \times 10^{-5}$) ἡσυχολήθημεν ἀρχικῶς ἐπὶ τῆς τιτλοποιήσεως τοῦ μετὰ τοῦ ἀσθενοῦς τούτου ἡλεκτρολύτου ἡνωμένου ἀλάλεος δι' HCl K 10, τῇ βοήθειᾳ καταλλήλων δεικτῶν μεταβαλλόντων χροιάν εἰς pH πλησιάζοντα τὸ εἰς τὴν πυκνότητα ὑδρογονιόντων διαλύματος βενζοϊκοῦ ὀξέος ἐν ταῖς ἡμετέραις συνθήκαις ἀντιστοιχοῦν.

Ἐκ τῶν χρησιμοποιηθέντων δεικτῶν τὸ *κίτριον διμεθυλίον* παρέσχεν ἡμῖν τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα. Ἴνα διατηρηθῇ ὅμως ἐν διαλύσει τὸ ἐλευθερούμενον κατὰ τὴν τιτλοποίησιν βενζοϊκὸν ὀξύ, προσετίθετο εἰς τὸ διάλυμα ἡ ἀναγκαίουσα ποσότης οἶνοπνεύματος, ἀλλ' ἡ παρουσία τοῦ τελευταίου μειοῦσα τὴν σταθερὰν διηλεκτρικοῦ τοῦ ὕδατος ἐπιηρέαζεν, ὡς ἦτο ἐπόμενο, σημαντικῶς τὴν σταθερὰν ἀφεταιρισμοῦ πασῶν τῶν ἐν διαλύσει οὐσιῶν, οὕτως ὥστε ἡ μετὰπτωσις

¹ Αἱ φύσιγγες βενζοϊκοῦ ὑδραργύρου ἐμπεριέχουσι καὶ NaCl, ὅπερ συντελεῖ εἰς τὴν διάλυσιν τοῦ δυσδιαλύτου ἄλλως ἅλατος τούτου τοῦ Hg, καθιστῶν ταῦτο χρόνως ἰσοτονικὸν τὸ δι' ἐνέσεις προριζόμενον ὑγρὸν.

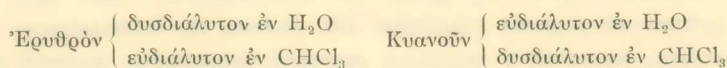
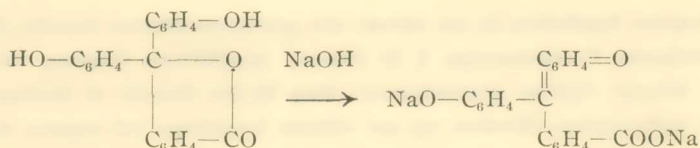
² Τὰ περιγραφησάμενα πειράματα ἐγένοντο ἐκ παραλλήλου καὶ ἐπὶ βενζοϊκοῦ νατρίου καθαρῶ, τῶν ἀποτελεσμάτων πιστοποιησάντων τὸ ποσοτικὸν τῆς ἀνωτέρω ἀντιδράσεως (α). Κατ' οὐσίαν ὅθεν, ἡ ἐν τέλει τοῦ παρόντος προτεινομένη μέθοδος ἀφορᾷ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βενζοϊκοῦ νατρίου.

τῆς χροιάς τοῦ κιτρίνου διμεθυλίου, ὡς καὶ πάντων τῶν χρησιμοποιηθέντων δεικτῶν, ἀπέβαινε, παρουσία οἰνοπνεύματος, ἔτι ἀσαφεστέρα ἢ ἐν ὕδατικῷ περιβάλλοντι (ἀσχέτως τοῦ εἰδικοῦ δι' ἓνα ἕκαστον δείκτην «λάθους οἰνοπνεύματος», ὅπερ θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ καὶ ληφθῇ ὑπ' ὄψει), καθισταμένης ἀδυνάτου τῆς κατ' εὐθειαν ἐκτιμήσεως τοῦ πέρατος τῆς τιτλοποιήσεως. Ἡ παραβολὴ τῆς τελικῆς χροιάς τοῦ τιτλοποιηθέντος ὑγροῦ πρὸς διάλυμα κεχρωσμένον ρυθμιστικοῦ μίγματος καταλλήλου pH, καθιστᾷ τὴν ἀλκαλιμέτρησιν ἐφικτήν, ἀλλ' ἐν τῇ προκειμένῃ περιπτώσει ἡ παρασκευὴ παρομοίου κεχρωσμένου τεχνητοῦ μάρτυρος ὠρισμένου pH, δὲν εἶναι εὐκόλος, καθότι ἐκτὸς τῆς πυκνότητος εἰς ὕδρογονιόντα δέον νὰ εἶναι ἐκ τῶν προτέρων γνωστὴ ἡ κανονικότης τοῦ διαλύματος οὐχὶ μόνον εἰς βενζοϊκὸν ὑδράργυρον ἀλλὰ καὶ εἰς χλωριούχον νάτριον ἢ ἕτερον τυχὸν ἐνυπάρχον ἄλας, πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ ἐκ τῆς ἐπιρρείας τῶν οὐδετέρων ἡλεκτρολυτῶν γνωστοῦ ἐπὶ τοῦ δείκτου λάθους («Salzfehler»), σημαντικοῦ ἰδία ἐν τῇ περιπτώσει τοῦ κιτρίνου διμεθυλίου.

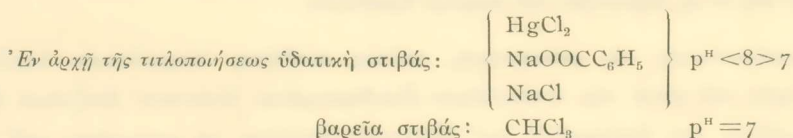
Παρακάμπτοντες τὰς μειονεκτικὰς ταύτας συνθήκας ἐφημέροσαμεν ἐκχύλισιν συστηματικὴν τοῦ κατὰ τὴν τιτλοποίησιν ἐλευθερουμένου ἑκάστοτε βενζοϊκοῦ ὀξέος δι' ἀναταράξεως τοῦ διαλύματος μετ' ὀργανικοῦ διαλύτου μὴ μιγνυμένου μεθ' ὕδατος ὡς λ. χ. τοῦ χλωροφορμίου, ἀναχωροῦντες ἐκ τοῦ ἐξῆς ἐπαληθευθέντος περαιτέρω πειραματικῶς συλλογισμοῦ: Ἐφ' ὅσον ὑπάρχει περίσσεια βενζοϊκοῦ νατρίου ἐν τῷ τιτλοποιουμένῳ διαλύματι, τὰ ἐκ τῆς ὑδρολύσεως τοῦ ἁλατος τούτου προκύπτοντα ὑδροξυλιόντα, ἐπηρεάζοντα τὴν φυσικοχημικὴν ἐξίσωσιν $K_{\text{tw}} = [H']^2$ τοῦ ὕδατος, προσδίδουσι τῇ ὕδατικῇ σιβάδι ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν. Ὁ ἐν διαλύσει δείκτης ἐξακολουθῶν ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει νὰ εὔρηται ὑπὸ μορφὴν ἁλατος νατρίου, ἄρα ἐν τελείῳ ἀφεταιρισμῷ, χρωματίζει τὴν ὕδατικὴν σιβάδα διὰ τῆς χαρρακτηριστικῆς τοῦ ἀνιόντος αὐτοῦ χροιάς, τὸ δὲ χλωροφόρμιον παραμένει ἄχρουν· ἀλλ' ἐνθὺς ὡς συμπληρωθῇ ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ βενζοϊκοῦ ἁλατος, ἐλαχίστη περισσειὰ HCl ἀποσυνθέτει καὶ τὸ ἄλας-δείκτην, σχηματιζομένων οὕτω μορίων ἐκ τοῦ ὀξέος-δείκτου μὴ ὑποκειμένων σχεδὸν εἰς ἀφεταιρισμὸν καὶ δυσδιαλύτων ἐν ὕδατι. Αἱ ἀναταράξεις τῶν δύο ὑγρῶν τὰ ἀκέραια ταῦτα μέρη τοῦ ὀξέος-δείκτου μεταπηδῶσιν εἰς τὴν βαρύτεραν σιβάδα, ἅτε πλέον ἐνδιάλυτα ἐν χλωροφορμίῳ, χρωματίζοντα τὸν διαλύτην τοῦτον διὰ τῆς δευτέρας τοῦ δείκτου χροιάς τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τὸ μὴ ἀφεταιρισθὲν αὐτοῦ μόνιον.

Θεωρητικῶς πάντες οἱ δεῖκται, ὧν τὸ ὄξιον μόνιον τυγχάνει δυσδιάλυτον ἐν ὕδατι, ἔδει κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀρχὴν καὶ τὴν θεωρίαν περὶ δεικτῶν τοῦ W. Ostwald νὰ εἶναι χρησιμοποιήσιμοι. Πρακτικῶς ὅμως τὰ πράγματα ἔχουσιν ἄλλως. Περὶ τῶν αἰτίων καὶ τῆς ἐξηγήσεως τῆς ἀνωμαλίας θέλομεν ἐπανέλθει ἐν καιρῷ, ἀφοῦ συμπληρώσωμεν σχετικὰς ἡμῶν ἐρεῦνας ἐπὶ σειρᾷ δεικτῶν καὶ περιπτώσεων, θέματος γενικωτέρου πλέον ἐνδιαφέροντος.

Κατὰ τὴν ἀπασχολοῦσαν ἡμᾶς εἰδικὴν περίπτωσιν ἐχρησιμοποίησαμεν τὸ κυανοῦν θυμόλης:



Ὁ δείκτης οὗτος ἐμφανίζει καὶ ἐνδιαμέσους τινὰς χροιάς ἀναλόγως τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος ἐν ᾧ εὗρηται εἰς H^+ (Εἰς $\text{pH} < 1,2$ —ἐρυθρόν, εἰς $\text{pH} 1,2-2,8$ —πορτοκαλιόχρουν-κίτρινον, εἰς $\text{pH} 2,8-8$ —κίτρινον, εἰς $\text{pH} 8-9,6$ —πράσινον-κυανοῦν καὶ εἰς $\text{pH} > 9,6$ —κυανοῦν). Ὑπὸ τὰς φυσικοχημικὰς συνθήκας τῶν διαλυμάτων ἡμῶν παρατηροῦνται τὰ ἑξῆς:



Ὁ δείκτης χρωματίζει τὴν ἀνωτέραν (ὕδατικὴν) στιβάδα κίτρινην. Ἡ βαρυτέρα χλωροφορμικὴ παραμένει ἄχρους. Προϊούσης τῆς τιτλοποιήσεως εἰς μὲν τὴν ὕδατικὴν στιβάδα αὐξάνει συνεχῶς ἡ πυκνότης εἰς NaCl , μειουμένης κατὰ λόγον ἀντίστροφον τῆς πυκνότητος εἰς βενζοϊκὸν νάτριον, ἐνῶ τὸ pH παραμένει σχεδὸν σταθερόν, μέχρις οὗ ἐν τέλει φθάσῃ τὴν οὐδετερότητα, εἰς δὲ τὴν χλωροφορμικὴν παραλαμβάνεται τὸ ἐλευθερούμενον ἐκάστοτε βενζοϊκὸν ὀξύ, προσδίδον ταύτῃ ὅλως ἀσθενῇ ὀξύτητα, ἅτε ἐλάχιστα ἀφεταιριζόμενον ἐν τῇ ὀργανικῇ διαλύτῃ.

Κατὰ τὸ πέρας τῆς τιτλοποιήσεως, ἐν τῇ ὕδατικῇ στιβάδι δὲν ὑπάρχει πλέον εἰμὴ ἡ ἀρχικὴ ποσότης HgCl_2 , τὸ προκῦψαν χλωριοῦχον νάτριον, τὸ ἤδη ἐνυπάρχον καὶ ἵχνος τι ἰσχυροῦ ὀξέος ἐν περισειῇ. Τὸ pH τῆς ὕδατικῆς στιβάδος εἶναι κατὰ τὴν στιγμὴν ταύτην $< 2,8$. Ἐν τῇ χλωροφορμικῇ ἔχει παραληφθῇ τὸ σύνολον τῶν ἀρχικῶς ἠνωμένων βενζοϊκῶν μορίων, ὥς ἐλευθερον πλέον ὀξὺ καὶ ἐπειδὴ ἐξόχως ἐλάχιστος ἀριθμὸς μορίων εὗρηται ὑπὸ μορφὴν ἰόντων, ἡ ἀντίδρασις τῆς στιβάδος ταύτης εἶναι ἀσθενέστατα ὀξίνη. Ἐπίσης κατὰ τὴν στιγμὴν ταύτην τὸ σύνολον τοῦ προστεθέντος ἐν ἀρχῇ τῆς τιτλοποιήσεως δείκτου εὗρηται ἐν τῇ CHCl_3 ὑπὸ μορφὴν ἀκεραίων ὡσαύτως μορίων ὀξέος-δείκτου, χρωνοῦντων κατὰ συνέπειαν τὴν βαρεῖαν στιβάδα εἰς ἰώδες-ἐρυθροπόν, ἐνῶ ἡ ὕδατικὴ ἔχει τελείως ἀποχρωματισθῇ.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἡ τιτλοποίησις δέον θεωρητικῶς νὰ συνεχισθῇ μέχρις ἀποχρωματισμοῦ τῆς ὕδατικῆς στιβάδος· ἀλλ' ἕτερον ἐνδιαφέρον φαινόμενον, παρατηρηθὲν τυχαίως κατὰ τὰ ἡμέτερα πειράματα καὶ ὀφειλόμενον εἰς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ χρησιμοποιομένου χλωροφορμίου, διευκολύνει ἐξόχως τὴν ἐκτίμησιν τοῦ πέρατος τῆς τιτλοποιήσεως, τὸ ἑξῆς: Μετὰ τὴν ἐκάστοτε προσθήκην νέας ποσότητος ὀξέος ἀναδεύεται ἰσχυρῶς τὸ περιέχον τὰ δύο ὑγρά δοχεῖον καί, ἐφ' ὅσον ὑπάρχει εἰσέτι βενζοϊκὸν

¹ LUBS-CLARK J. of the Washington Acad. of Sc, 6, σ. 480.

νάτριον, τὸ προκϋπτον γαλάκτωμα ἐμφανίζει ὑποκιτρίνην χροιάν. Ἐὰν τὸ χρησιμοποιοῦμενον χλωροφόρμιον εἶναι ἀσθενῶς ἀλκαλικόν, τότε ἐλάχιστον ἔχνος ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος πέραν τῆς θεωρητικῶς ἀπαιτουμένης ποσότητος προσδίδει μὲν ἀποτόμως εἰς τὸ κατὰ τὴν ἀνατάρραξιν σχηματιζόμενον γαλάκτωμα ροδίνην ἀπόχρωσιν, ἀλλ' αὕτη ἐξαφανίζεται εὐθὺς ὡς διαυγασθῶσιν αἱ δύο στιβάδες, ἐπανεμφανιζομένη κατὰ πᾶσαν ἀνατάρραξιν τῶν ὑγρῶν, ὧν ἐν τούτοις κεχωρισμένως εἶναι σχεδὸν ἄχρουν τὸ ἐλαφρότερον, σαφῶς δὲ κίτρινον τὸ βαρύτερον, λόγῳ τῆς μνησθείσης ἀσθενοῦς ἀλκαλικότητος. Τὸ ἐκ πρώτης ὄψεως περιέργον τοῦτο φαινόμενον ἐξηγεῖται εὐκόλως, ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψει ἡ ἐξόχως μεγάλη ἐπιφάνεια ἐπαφῆς, ἥτις δημιουργεῖται μεταξὺ τῶν διαλελυμένων ἐν τῷ χλωροφορμίῳ μορίων δείκτου καὶ τῶν ἐν περισσεΐᾳ ὕδρογονιόντων τῆς ὕδατικῆς στιβάδος κατὰ τὴν ἰσχυρὰν ἀνάδυσιν τῶν μὴ μιγνυμένων ὑγρῶν. Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις τοῦ χρησιμοποιουμένου χλωροφορμίου εἶναι ἀσθενῶς ὀξίνη, δὲν παρατηροῦνται πλέον τὰ ἀνωτέρω φαινόμενα, ἀλλ', ὡς ἤδη ἐλέχθη, κατὰ τὸ πέρας τῆς τιτλοποιήσεως ἀποχρωματίζεται μὲν ἡ ὕδατικὴ στιβάς, ἀντὶ ὅμως κιτρίνου χρώννυται τὸ χλωροφόρμιον εἰς ἰῶδες. Τὰ πολυάριθμα ἡμῶν πειράματα ἀπέδειξαν ὅτι ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ πέρας εἶναι δυσκολώτερον ἐκτιμητέον, ἀπαιτουμένης πρὸς λῆψιν ἀκριβῶν ἀποτελεσμάτων ἀρκετῆς ἐξασκήσεως. Ἐνεκα τούτου συνιστῶμεν τὴν ἐκ τῶν προτέρων τροποποίησιν τῆς ἀντιδράσεως τοῦ χρησιμοποιουμένου χλωροφορμίου ἐκείθεν τοῦ $\text{pH}=7$, διὰ προσθήκης ἔχρους ἀσθενοῦς τινος βάσεως δυσδιαλύτου ἐν ὕδατι, ὡς λόγου χάριν ἀρωματικῆς τινος ἀμίνης. Ἡμεῖς ἐχρησιμοποίησαμεν πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον τὴν κινίνην, προσθέτοντες μίαν σταγόνα χλωροφορμικοῦ διαλύματος 0,4 % βάσεως ἀνὰ 100 γρ. CHCl_3 .

Ἐν ταῖς λεπτομερεΐαις ἡ προτεινομένη μέθοδος ἀνάγεται εἰς ἀπλὴν ἀλκαλιμέτρειαν, ἐκτελουμένην ἐντὸς κωνικῆς φιάλης μετ' ἐσμυρισμένου πώματος. Ἀφοῦ ληφθῇ ἀκριβῶς ὁ ὄγκος (Α) τοῦ περιεχομένου 10 φυσιγγῶν τῶν 0,02 ἢ 20 τῶν 0,01, φέρεται τὸ διάλυμα ἐντὸς τῆς ρηθείσης κωνικῆς φιάλης, προστίθενται 2 ὄγκοι χλωροφορμίου ἐνέχοντος ἔχνος ὀργανικῆς τινος βάσεως, ὡς κινίνης, ἀνιλίνης κλπ., προστίθενται 3 σταγόνες κυανοῦ θυμόλης (0,1 % οἶνον.) καὶ τιτλοποιεῖται τὸ ὑγρὸν μέσῳ διαλύματος $\text{K}/10 \text{ HCl}$, πωματιζομένης ἐκάστοτε τῆς φιάλης καὶ ἀναταρασσομένων ἰσχυρῶς τῶν δύο ὑγρῶν, μέχρις οὗ τὸ σχηματιζόμενον γαλάκτωμα προσλάβῃ σαφῶς ροδίνην ἀπόχρωσιν. (Ἐν ἀρχῇ τῆς τιτλοποιήσεως τὸ προκϋπτον γαλάκτωμα εἶναι σαφῶς κίτρινον· ὅταν περὶ τὸ τέλος ἡ χροιά μεταβληθῇ εἰς πορτοκαλιόχρουν, ἡ προσθήκη τοῦ ὀξέος γίνεται στάγδην μέχρις ἐμφανίσεως ἰώδους ροδιζούσης ἀποχρώσεως).

Συνιστᾶται προκαταρκτικὴ τιτλοποίησις προσανατολισμοῦ

$$\frac{n \times 0,02213}{A} = \gamma\rho. (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Hg} \text{ ἀνύδρου κατὰ κ. ἐκ.}$$

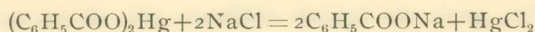
$$\frac{n \times 0,023}{A} = \gamma\rho. (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} \text{ κατὰ κ. ἐκ.}$$

n —κ. ἐκ. καταναλωθέντος $\text{K}/10$ διαλύματος HCl .

Τὰ κατὰ τὴν ἀπλὴν ταύτην ἀλκαλιμετρικὴν μέθοδον ἀποτελέσματα εἶναι ὅλως ἱκανοποιητικὰ τόσον ἐπὶ καθαροῦ βενζοϊκοῦ νατρίου ὅσον καὶ ἐπὶ τῆς εἰδικῆς ἐν προκειμένῳ περιπτώσεως διαλυμάτων βενζοϊκοῦ ὑδραργύρου ἐν φυσιολογικῷ ὄρρῳ, προκύπτουσι δὲ θεωρητικοὶ ἀριθμοί, ἐὰν ὁ συντελεστὴς διορθώσεως τοῦ χρησιμοποιουμένου ὀξέος ὑπολογισθῇ βάσει τιτλοποιήσεως διαλύματος NaOH K/10 τῇ βοηθείᾳ κυανοῦ θυμόλης συμφώνως τῇ περιγραφείσῃ, παρουσίᾳ χλωροφορμίου, τεχνικῇ.

RÉSUMÉ

La méthode proposée repose sur le fait qu'en solution isotonique (NaCl) le benzoate de mercure se trouve comme HgCl_2 , tandis que par double décomposition l'acide benzoïque passe à l'état de son sel alcalin:



Ce dernier est dosé par alcalimétrie suivant un procédé simple, indépendamment de la concentration du milieu en ions hydrogène. On détermine le volume A de la solution contenue dans 10 ampoules à 0,02 gr. ou 20 ampoules à 0,01 gr., on transvase dans un Erlenmeyer bouchant à l'éméri, on ajoute 2 volumes de CHCl_3 contenant une trace d'une base faible insoluble dans l'eau, telle que l'aniline p. ex. ou la quinine (afin de rendre sa réaction légèrement alcaline), on verse 3 gouttes d'une solution alcoolique à 0,1 % de bleu de thymol et l'on titre par de l' HCl n/10 en agitant fortement les deux liquides après chaque addition d'acide, jusqu'à ce que l'émulsion qui se forme au moment de l'agitation vire du jaune au rose franc.

$$\frac{n \times 0,023}{A} = \text{gr. } (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} \text{ par c.c.}$$

ΑΛΓΕΒΡΑ. — Περὶ ἐνὸς προβλήματος τοῦ κ. *Κ. Μαλτέζου**, ὑπὸ *Θ. Βαροπούλου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Μαλτέζου.

1. Ὁ κ. Μαλτέζος εἰς τὸ ὑπόμνημά του «περὶ μιᾶς ἀξιοσημειώτου ὀριζούσης», δημοσιευθὲν εἰς τὸ πρῶτον τεῦχος τῆς ἐπιστημονικῆς Ἐπετηρίδος τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (1932), καθὼς καὶ εἰς τὸ Δελτίον τῆς Ἑλληνικῆς Μαθηματικῆς Ἑταιρείας (1933), μελετᾷ μίαν ἀξίαν λόγου κατηγορίαν ὀριζουσῶν, ὧν τὰ στοιχεῖα ἐξαρτῶνται ἐκ παραμέτρου τινὸς μ , καὶ τῶν ὁποίων ἡ τιμὴ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς περιεχομένης παραμέτρου.

Ὁ κ. Μαλτέζος ἀφοῦ ἀπέδειξε εἰς τὸ ὑπόμνημά του, τὴν ἀνεξαρτησίαν ταύτην ἐκ τῆς παραμέτρου μ , ἔθηκε τὸ ζήτημα τῆς εὐρέσεως γενικωτέρως κατηγορίας ὀριζουσῶν, αἵτινες ἔχουσι τὴν ιδιότητα τοῦ ἀνεξαρτήτου ἐκ τῆς μ .

* TH. VAROPOULOS. — Sur un problème de M. Maltézos.