

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. KEMPF. — Frequenzmesser, ETZ, 190, S. 9 und ETZ, 1904, S. 44.
2. FRAHM. — Frequenzmesser, ETZ, 1905, S. 264.
3. PAUL LA COUR. — Das Tonrad, 1878 und RAYLEIGH, Phil. Mag. 13,330, 1907.
4. CAMPELL. — Proc. Phys. Soc. 37,97, 1925.
5. F. KOHLRAUSCH. — Lehrbuch d. Prakt. Physik, 1927, S. 638.
6. KRAUSS - JAHN. — Messungen an elektrischen Maschinen, S. 112, 1920. — LINCKH u. R. VIEWEG. — Arch. f. Elektrot. 23,77, 1929.
7. H. SIMON u. R. SUHRMANN. — Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung, S. 189, 1932.
8. W. SCHÄFFER und G. LUBSZYNSKI. — ENT, 213 (1931) und F. SCHRÖTE und G. LUBSZYNSKI, Physik Z. 31,898 (1931).
9. P. GÖRLICH. — Zur Frequenzabhängigkeit der Sperrschichtphotozellen, Phys. Ztschr. 14 (1933).
10. L. BERGMANN u. L. KRÜGEL. — Phys. Ztschr. 35 (1931), 177-179.
11. B. LANGE. — Die Photoelemente und ihre Anwendung, 1 Teil, S. 110, 1936.
12. DUDDELL. — The Electrician, 46, 2. 69, 310, 1900.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—'Επί τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἀκετόνης εἰς μικρὰ ποσὰ ἐν οἴνοπνεύματι παρουσίᾳ ἀλδεϋδῶν*, ὑπὸ Ἰωάννου Γ. Μεγαλοικονόμου. Ἀνεκρινώθη ὑπὸ κ. Κ. Βέη.

Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν μετουσιωμένου οἴνοπνεύματος ἐν οἴνοπνεύματι ἐφαρμόζεται ἡ γνωστὴ ἀντίδρασις τῆς ὁμάδος CH_3CO δι' ἀνιχνεύσεως τῆς εἰς τὸ μετουσιωμένον οἴνοπνευμα ἐνεχομένης ἀκετόνης, ὡς ἐξῆς.

Φέρονται ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος 2 κ. ἐ. τοῦ πρὸς ἐξέτασιν οἴνοπνεύματος προστίθενται τέσσαρες σταγόνες προσφάτως παρασκευασθέντος διαλύματος νιτροπρωσσικοῦ νατρίου 5%, 4 σταγόνες διαλύματος καυστικοῦ νατρίου 36 Βέ καὶ 10 σταγόνες πυκνοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ ἀναταράσσεται κατόπιν ὁ δοκιμαστικὸς σωλῆν

Ἡ ὑπαρξίς τῆς ἀκετόνης ἀποδεικνύεται ἐκ τοῦ ἐρυθροῦ χρωματισμοῦ¹.

Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς γνωστῆς ταύτης μεθόδου μόνιμος ἐρυθρὸς χρωματισμὸς πέραν τῶν δύο λεπτῶν παραμένει εἰς μίγμα περιέχον πλεόν τοῦ 5% μετουσιωμένου οἴνοπνεύματος καὶ μέχρις ἐνὸς λεπτοῦ εἰς μίγμα περιέχον 2,5% μετουσιωμένον οἴνοπνευμα.

Ἐν τούτοις παρουσιάζεται περίπτωσις καθ' ἣν ὅταν τὸ οἴνοπνευμα ἐνέχει

* JOHANN G. MEGALOKONOMOS. — Über die Bestimmung von Aceton in kleinen Mengen, im Alkohol, bei Gegenwart von Aldehyden. Aus der Abteilung des chemischen Laboratoriums des Staates in Kandia. (Ἐκ τοῦ ἐν Ἡρακλείῳ Παραρτήματος τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους).

¹ Alcools par M. Louis Calvet 1911, p. 199.

ποσότητά τινα *άλδεύδης* λόγω *άτελοῦς καθαρισμοῦ*, ἔχομεν μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ *όξεικοῦ* *όξέος* *ζωηράν* κάπως *έρυθράν* *χρωσιν* *άλλοιουμένην* ἐπὶ τὸ *άνοικτότερον* *ταχύτερον* πρὸς τὴν *κιτρίνην*, ἢ εἰς *οἰνόπνευμα* *ένέχον* *μετουσιωμένον* *τοιούτον* εἰς *ποσοστὸν* *τοιούτον* *δίδον* τὸν αὐτὸν *άρχικόν* *τόνον* *χροιάς*. Ὁ χρόνος *διαρκείας* τῆς *χρώσεως* *έξαρτᾶται* ἐκ τοῦ *ποσοῦ* τῆς *ένεχομένης* *άλδεύδης*. Ἐν τῇ *περιπτώσει* αὐτῇ *καθίσταται* *δυσχερής* ἂν *μὴ* *άδύνατος* ἡ *γνωμάτευσις* *διὰ* τὴν *άνίχνευσιν* *μικρῶν* *ποσοτήτων* *μετουσιωμένου* *οἰνοπνεύματος* *βάσει* τῆς *γνωστῆς* *μεθόδου*.

Ἐπὶ τοῦ σημείου τούτου *έφηρμόσαμεν* ὡς ἐκ τῶν *άναγωγικῶν* *ιδιοτήτων* τῶν *άλδευδῶν* τὸ *άντιδραστήριον* *Tollens*¹ *παρασκευαζόμενον* *διὰ* *διαλύσεως* 3 γρ. *νιτρικοῦ* *άργύρου* εἰς 30 γρ. *άμμωνίας* *ειδικοῦ* *βάρους* 0,923 εἰς ὃ *προστίθεται* *διάλυμα* 3 γρ. *καυστικοῦ* *νατρίου* εἰς 30 γρ. *ύδατος*.

Πρὸς τοῦτο *έλήφθη* *οἰνόπνευμα* *ένέχον* *άλδεύδας* *έξ* *άτελοῦς καθαρισμοῦ* *καὶ* *καθαρόν* *οἰνόπνευμα* εἰς ὃ *προσετέθη* *άκεταλδεύδη* ἐν *άναλογίᾳ* 1% *καὶ* εἰς *άμφοτέρα* *τὰ* *δείγματα* *προσετέθησαν* ἂνὰ 50 κ.έ. *δείγματος* 15 κ.έ. *άντιδραστήριου* *Tollens* *άφέθησαν* ἐπὶ *ήμισειαν* *ώραν* *καὶ* *ύπεβλήθησαν* εἰς *άπόσταξιν* *προσεκτικᾶ* *λόγῳ* τῶν *έκκρηκτικῶν* *ιδιοτήτων* τοῦ *άναγομένου* *άργύρου*, *συνελέγη* δὲ *άπόσταγμα* *μέχρι* 50 κ.έ. *έξ* *άμφοτέρων* τῶν *δειγμάτων*. Πρὸ τῆς *άποστάξεως* *έλέγχεται* ἡ *έπάρκεια* τοῦ *άντιδραστήριου*.

Ἐπειδὴ ἡ *άμμωνία* *έπιδρᾶ* *έλαφρῶς* ἐπὶ τῆς *εὐαισθησίας* τῆς *άντιδράσεως* τῆς *άκετόνης* *τὰ* *οὔτω* *ληφθέντα* *άποστάγματα* μετὰ τὴν *προσθήκην* *άραιοῦ* *θειικοῦ* *όξέος* *μέχρις* *έλαφρῶς* *όξίνης* *άντιδράσεως*, *ύπεβλήθησαν* ἐκ *νέου* εἰς *άπόσταξιν* *μέχρι* *συμπληρώσεως* *όγκου* 50 κ.έ.. *Εἰς* *άμφοτέρα* *τὰ* *δείγματα* ἡ *άντίδρασις* τῆς *άκετόνης* *άπέβη* *άρνητικῇ*.

Παρόμοιαι *δοκιμαί* *έγένοντο* ἐπὶ *πολλῶν* *δειγμάτων* *οἰνοπνεύματος* *διαφόρου* *βαθμοῦ* *καθαρότητος*, μετὰ δὲ τὴν *προσθήκην* τοῦ *όξεικοῦ* *οὔδεμία* *έρυθρά* *χρωσιν* *έμφανίζεται* *παραμένοντος* τοῦ *περιεχομένου* τοῦ *σωλήνος* *άνοικτοκιτρίνου*. *Κατὰ* τὴν *έκτέλεσιν* τῆς *άντιδράσεως* *παρετηρήθη* ὅτι *κατὰ* τὴν *προσθήκην* τῶν 4 *σταγόνων* τοῦ *διαλύματος* τοῦ *καυστικοῦ* *νατρίου* τὸ *περιεχόμενον* τοῦ *σωλήνος* *εἶναι* *κίτρινον*, *ένῳ* εἰς τὸ *άρχικόν* *άλδεύδοῦχον* *οἰνόπνευμα* εἰς τὸ *σημεῖον* τοῦτο *παρατηρεῖται* *βαθυκιτρίνη* *έως* *κεραμόχρους* *χροιά*.

Ἐδοκιμάσθη ἡ *έπίδρασις* τοῦ *άντιδραστήριου* *Tollens* ἐπὶ *διαλύματος* *άκετόνης* 0,5⁰/₁₀₀ εἰς *οἰνόπνευμα* ἐπὶ 5 ὥρας *καὶ* 24ωρον, εἰς *άμφοτέρας* δὲ τὰς *περιπτώσεις* ἡ *άντίδρασις* τῆς *άκετόνης* *άπέβη* *άπολύτως* ἡ *αὐτῇ* ὡς ὁ *τύπος*.

Ἐπομένως *έφ'* ὅσον τὸ *έξεταζόμενον* *οἰνόπνευμα* *έχει* *ύποστῆ* τὴν ὡς ἄνω *κατεργασίαν* *θὰ* *δίδη* *κατὰ* τὴν *έκτέλεσιν* τῆς *άντιδράσεως* *άκετόνης* *έρυθράν* *χροιάν* *μόνον*

¹ Tollens, Ber. 15, 1635, 1882.

όταν υπάρχει ακετόνη, πλὴν τῆς περιπτώσεως λίαν ἀτελῶς καθαρισθέντος οἴνοπνεύματος ὅποτε εἶναι δυνατὸν νὰ ἔχωμεν μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος ἀσθενεστάτην ἐμφάνισιν ροδίνης χροιάς καὶ ἥτις ἐξαφανίζεται ἐντὸς πέντε δευτερολέπτων.

Περαιτέρω προέβημεν εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν οἴνοπνεύματος ἐνέχοντος 0,05 ‰ ακετόνην τῇ βοήθειᾳ στήλης Perigès, συνελέγη δὲ τὸ πλεῖστον τῆς ακετόνης εἰς τὸ πρῶτον ἀπόσταγμα μέχρι 10 ‰ τὸ δὲ ὑπόλοιπον ἀπὸ 10-20 ‰ ἀποστάγματος τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου. Οὕτω δυνάμεθα δι' ἐνὸς τοιοῦτου ἐμπλουτισμοῦ νὰ ἀνιχνεύσωμεν πολλὴ μικρὰς ποσότητος μετουσιωμένου οἴνοπνεύματος ἐκτελοῦντες τὴν ἀντίδρασιν ακετόνης μετὰ κατεργασίαν δι' ἀντιδραστηρίου Tollens καὶ ἐπὶ τοῦ πρώτου ἀποστάγματος 10 ‰ ἐπὶ τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου, χαρακτηριζομένης θετικῆς τῆς ἀντιδράσεως ἐφ' ὅσον παραμένει ροδίνη χρῶσις διαρκείας πέραν τῶν 10 δευτερολέπτων ἀπὸ τῆς προσθήκης τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος.

Οὕτω διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς ὡς ἄνω μεθόδου ἔχομεν ἐμφάνισιν μονίμου ροδίνης χροιάς χαρακτηριστικῆς εἰς οἴνοπνευμα ἐνέχον 0,5 ‰ μετουσιωμένον τοιοῦτον, ἥτις παραμένει σαφῆς ἐπὶ ἥμισυ λεπτὸν τῆς ὥρας, ἥτοι διὰ ποσότητα 0,0062 ‰ ακετόνης.

ZUSAMMENFASSUNG

Die übliche Reaktion für den Nachweis von Aceton, wird durch Zusatz von 4 Tropfen einer frisch bereiteten Lösung bestehend aus 5 ‰ Nitroprussidnatrium, 4 Tropfen einer Lösung von 36 Bé Natronlauge und 10 Tropfen Eisessig in 2 c. cm. des zu untersuchenden Alkohols, ausgeführt.

Bei Gegenwart von Aceton tritt eine Rotfärbung auf.

Diese Reaktion tritt jedoch auch bei Gegenwart von Aldehyden ein. Da manchesmal der Nachweis von denaturiertem Spiritus in kleinen Mengen, in unvollkommen rektifiziertem Aethylalkohol, bei Gegenwart von Aldehyden beeinträchtigt wird, haben wir in Anbetracht der reduzierenden Eigenschaften der Aldehyden, das Tollens'sche Reagenz¹, wie nachstehend, zu diesem Zwecke geprüft.

In 50 c. cm. des zu prüfenden Alkohols werden ungefähr 15 c. cm. von diesem Reagenz zugefügt. Man lässt eine halbe Stunde stehen, prüft auf Überschuss des Reagenzier nach und destilliert schliesslich aufmerksam, wegen Bildung von Knallsilber, zum ursprünglichem Volum ab.

Dem Destillat wird verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugefügt und von neuem mit Hilfe einer Deniges'schen Säule destilliert.

Vom Verlauf dieses neuen Destillates wird eine Menge, ungefähr 10 ‰

¹ Dieses Reagenz wird durch Lösen von 3 gr. Silbernitrat in 30 gr. Ammoniak von spez. Gewicht 0,923, welchem eine Lösung von 3 gr. Natriumhydroxyd in 30 gr. Wasser, zugefügt wird, hergestellt.

des ursprünglichen Volumens, zum Nachweis des Acetons genommen.

Beim Auftreten einer Rotfärbung, welche eine Zeit lang von über 10 Sekunden bestehen bleibt, schliesst man für die Gegenwart von Aceton auf, weil bei unvollkommen rektifiziertem Alkohol, durch Zusatz von Eisessig, nur eine Rosafärbung auftritt, welche im Verlauf von 5 bis 10 Sekunden verschwindet.

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ.—Sur un paradoxe mécanique*, par *Maurice Fréchet*.

Ἀνεκρινώδη ὑπὸ κ. Π. Ζεοβοῦ.

Une réciproque inexacte.—Nous avons fait observer ailleurs¹ que la réciproque d'une propriété classique du wronskien est inexacte. A cet effet, nous avons donné¹ un exemple rappelé plus loin, montrant que le wronskien

$$\delta [y_1, y_2, \dots, y_n] = \begin{vmatrix} y_1 & y_2 & \dots & y_n \\ \frac{dy_1}{dx} & \frac{dy_2}{dx} & \dots & \frac{dy_n}{dx} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{d^{n-1}y_1}{dx^{n-1}} & \frac{d^{n-1}y_2}{dx^{n-1}} & \dots & \frac{d^{n-1}y_n}{dx^{n-1}} \end{vmatrix}$$

de n fonctions y_1, y_2, \dots, y_n peut-être nul en tout point d'un intervalle I , sans qu'il existe des constantes non toutes nulles C_1, C_2, \dots, C_n telles que l'on ait $C_1 y_1(x) + \dots + C_n y_n(x) = 0$ sur *tout* l'intervalle I ⁽²⁾. Et, bien que la réciproque ait un sens en supposant seulement l'existence en chaque point de I des dérivées qui figurent dans le wronskien, nous avons montré qu'on peut choisir l'exemple parmi des fonctions indéfiniment dérivables. Au contraire la réciproque deviendrait exacte¹ si l'on supposait les y holomorphes sur I .

Une exception cinématique.—Pourtant cette réciproque inexacte est utilisée fréquemment, par exemple, en Mécanique. On y admet généralement que si un point mobile (x, y) obéit dans un plan à la loi des aires et si sa vitesse initiale est nulle ou passe par le centre des aires ce mobile reste nécessairement sur la droite qui joint le centre des aires à la position ini-

* MAURICE FRÉCHET.—Ἐπὶ ἐνὸς μηχανικοῦ παραδόξου.

¹ Sur la limitation des conséquences de l'évanouissement d'un wronskien, *Bulletin mathématique des Facultés des Sciences*, 1937.

² Voir aussi: J. HADAMARD, Cours d'Analyse, t. II, 1930, p. 364.—P. APPELL-S. DAUTHEVILLE, Précis de Mécanique, Paris, 1918, p. 234.