

Τόσον διὰ τὰς πρώτας, ὅσον καὶ διὰ τὰς δευτέρας, ὑπάρχει θεμελιῶδες κριτήριο, ὀφειλόμενον εἰς τὸν κ. P. Montel, (Leçons sur les familles normales, P. Montel, 1927, σ. 61, 67).

Ἐσχάτως ὁ Valiron εἰς ὑπόμνημά του (*An. de l'École Normale*, 1930, Mars, σ. 82) ἀνέφερε γνώρισμα (συνθήκη ἀναγκαία), ἵνα ἡ $f(z)$ εἶναι ἡμικανονικὴ τάξεως q , τῇ βοηθείᾳ τῶν τιμῶν ἃς ἡ $f(z)$ λαμβάνει ἐντὸς τοῦ (Δ) .

Ἐν τῇ παρούσῃ ἀνακοινώσῃ ἐκτίθενται δύο προτάσεις ἀφορῶσαι τὰς τοιαύτας συναρτήσεις, προτάσεις, ἀποτελοῦσαι, διὰ μὲν τὰς ἡμικανονικὰς οἰκογενείας τάξεως $q > 0$ συνθήκην ἀναγκαίαν διὰ δὲ τὰς κανονικὰς (ἀντιστοιχοῦσας εἰς $q = 0$) συνθήκην ἱκανὴν καὶ ἀναγκαίαν.

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Περὶ ἀπλοῦ τρόπου χημικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς πραγματικῆς ὀξύτητος τοῦ γλεύκου,* ὑπὸ κ. Ν. Χ. Ρουσοπούλου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Ζέγγελη.

Ὁ τρόπος οὗτος βασίζεται ἐπὶ τῆς ἀναστροφῆς τῆς σακχαρόζης, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς πραγματικῆς ὀξύτητος τοῦ γλεύκου· ἀλλ' ἀντὶ μετρήσεων ταύτης, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα, πρὸς λήψιν τῆς μέσης τιμῆς τῆς σταθερᾶς ἀναστροφῆς, ἀναλόγου, ὡς γνωστόν, πρὸς τὴν συμπύκνωσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, κατὰ τὸν περὶ οὗ ὁ λόγος τρόπον, ἀρκούμεθα εἰς τὴν μέτρησιν τοῦ ἀνεστραμμένου σακχάρου, ἐντὸς χρονικοῦ τινος διαστήματος, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ γλεύκου ἀφ' ἑνός, καὶ ὑπὸ δεκάτου κανονικοῦ διαλύματος τρυγικοῦ ὀξέος, λαμβανομένου ὡς προτύπου, ἀφ' ἑτέρου, ὑπὸ συνθήκας θερμοκρασίας μεταβλητᾶς ἀλλὰ τὰς αὐτὰς καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις.

Οὕτω, δὲν ἔχομεν ἀνάγκην θερμοστάτου οὐδ' ἐπιβλέψεως τινος κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀναστροφῆς, ὡς ἐπίσης δὲν ἔχομεν ἀνάγκην προσδιορισμοῦ τοῦ ἀνεστραμμένου σακχάρου μετὰ διάφορα χρονικὰ διαστήματα.

Τὴν ἀρχὴν τῆς μεθόδου ἐνεπνεύσθημεν ἐκ προγενεστέρως ἡμῶν ἐργασίας.

Ὡς γνωστόν αἱ σταθεραὶ τῆς ταχύτητος ἀναστροφῆς αἱ χρησιμεύουσαι πρὸς μέτρησιν PH ἀνάλογοι πρὸς τὰ ἰόντα ὑδρογόνου εἶναι ὡσαύτως ἀνάλογοι καὶ πρὸς τὰς σταθερὰς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τῶν ὀξέων τῶν διδόντων τὰ ἰόντα ταῦτα.

Ἄλλ' αἱ μεταβολαὶ τῆς σταθερᾶς διαστάσεως ὀξέος τινὸς μετὰ τῆς θερμοκρασίας παρέχονται ὑπὸ τοῦ τύπου τοῦ Van't Hoff.

$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{Jg}{RT^2} \quad (I)$$

* N. C. ROUSSOPOULOS. — Sur un procédé simple de détermination chimique de l'acidité réelle du moût. — Ἐκ τοῦ Γεωργικοῦ καὶ Βιομηχανικοῦ Ἰνστιτούτου Σταφίδου.

* Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 23 Ὀκτωβρίου.

ἐνθα K ἢ σταθερὰ διαστάσεως εἰς τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν T , q ἢ θερμότης ἰονισμοῦ, εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, καὶ $\frac{J}{R} = \frac{1}{1,987} \approx \frac{1}{2}$.

Ἐπιθέτοντες ὅτι τὸ q μεταβάλλεται μετὰ τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν σχέσιν $q=Q \lambda T$, ἐνθα λ εἷς συντελεστής καταλήγομεν, διὰ $(Q\lambda' - Q\lambda)(T_2 - T_1) = 0$, ἤτοι π.χ. διὰ $\lambda = \lambda' = 0$, εἰς τὸν τύπον

$$\frac{K'}{K} T_1 : \frac{K'}{K} T_2 = e^{\frac{J}{R} (Q' - Q) \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}} \quad (\text{II})$$

Εἰς τὸν τύπον τοῦτον τὴν διαφορὰν τῶν θερμοτήτων ἰονισμοῦ δυνάμεθα, ὡς γνωστὸν, ν' ἀντικαταστήσωμεν διὰ τῆς διαφορᾶς τῶν θερμοτήτων ἐξουδετερώσεως. Εἶναι δὲ γνωστὸν ὅτι εἰς τὴν ἰδιαιτέραν περίπτωσιν τῶν κυριωτέρων ὀξεῶν τοῦ γλεύκου (τρυγικοῦ, μηλικοῦ, κιτρικοῦ), ἡ διαφορὰ αὕτη ἰσοῦται τὸ πολὺ πρὸς 500 θερμοῖδας.

Θεωροῦντες ὅθεν διάστημα θερμοκρασιῶν ἀπὸ 15° - 65° (ἢ τελευταῖα αὕτη εἶναι ἀναγκαῖα εἰς τὰ πειράματα ἀναστροφῆς, ὅπως ἐξασφαλισθῶμεν ἀπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῶν μικροοργανισμῶν, ὡσαύτως δ' ὅπως μὴ ἔχωμεν πολὺ μικρὰν ταχύτητα), λαμβάνομεν ἐκ τοῦ τύπου διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν ὀξεῶν τοῦ γλεύκου :

$$\frac{K'}{K} T_1 : \frac{K'}{K} T_2 = e^{\frac{1}{2} \cdot 500 \cdot \frac{(338 - 288)}{338 \cdot 288}} = e^{0,13} = 2,718^{0,13} = 1,14.$$

Ἦτοι: ὅταν ἡ θερμοκρασία μεταβάλλεται ἀπὸ 15 - 65° (ἀπὸ $T=288$ εἰς $T=338$), ὁ λόγος $\frac{K'}{K}$, τῆς σταθερᾶς διαστάσεως ἑνὸς ἐκ τῶν ὀξεῶν τοῦ γλεύκου ὡς πρὸς ταύτην ἑνὸς ἄλλου δὲν μεταβάλλεται παρὰ ἀπὸ 1 εἰς 1,14 τὸ πολὺ.

Ἄλλ' ὁ λόγος οὗτος ἰσοῦται πρὸς τὸν λόγον τῶν σταθερῶν τῶν ταχυτήτων ἀναστροφῆς τοῦ σακχάρου, οὗτος δὲ ὑπολογίζεται εὐκόλως ἀπὸ τὰ δεδομένα τῆς ἀναστροφῆς.

Ἐπειδὴ δὲ τὸ PH εἶναι ὁ ἐκθέτης, μὲ ἡλλαγμένον τὸ σημεῖον, τῆς δυνάμεως τοῦ 10, ἣτις ἐκφράζει τὴν κατὰ λίτρον συμπύκνωσιν εἰς ἰόντα ὑδρογόνου, βλέπομεν ὅτι τὸ διαπραττόμενον κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ PH λάθος θὰ εἶναι, ὑπὸ τὰς προηγουμένας συνθήκας, πολὺ μικρότερον, ὡς οἱ λογάριθμοι τοῦ 1 καὶ 1,14, τὸ πολὺ.

Τὰ προηγουμένα εἶναι τελείως σύμφωνα, πρὸς ὅ,τι γνωρίζομεν περὶ τῆς μεταβολῆς τῆς σταθερᾶς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τῶν ὀξεῶν τοῦ γλεύκου μετὰ τῆς θερμοκρασίας.

Πράγματι, προκειμένου περὶ τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος π.χ. αἱ σταθεραὶ αὐτοῦ διαστάσεως εἶναι ἀντιστοίχως εἰς 20° καὶ 76° $8,96 \times 10^{-4}$ καὶ $9,7 \times 10^{-4}$ ἢ πρώτη, καὶ $7,46 \times 10^{-5}$ ἢ $2,7 \times 10^{-5}$ ἢ δευτέρα.

Ὡς ἐν παραδείγματι τοῦ τρόπου ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου δίδομεν τὴν μέτρησιν τοῦ PH ἑνὸς δεκάτου κανονικοῦ διαλύματος κιτρικοῦ ὀξέος ἐν σχέσει πρὸς τοιοῦτον τρυγικοῦ :

Εἰς δύο ὠγκομετρημένας φιάλας τῶν 100 κυβ. ἐκ., διελύθησαν ἐν ὕδατι 10 gr. σακχαρόζης, κατόπιν δὲ προσετέθησαν ἀντιστοίχως 0,750 καὶ 0,700 γραμμάρια τρυγικοῦ καὶ κιτρικοῦ ὀξέος, καὶ μετὰ πλήρη διάλυσιν τὸ περιεχόμενον τῶν φιαλῶν συνεπληρώθη μέχρι τοῦ στομάματος. Τὰ σακχαροῦχα δεκατο-κανονικὰ διαλύματα τὰ οὕτω ληφθέντα ἐτοποθετήθησαν τότε εἰς μικρὸν πυριαντήριον Wiesnegg, περὶ τοὺς 75°, ἐπὶ μίαν ὥραν καὶ ἐν τέταρτον, μεθ' ὃ ἐξήχθησαν, ἀφέθησαν νὰ ψυχθῶσι βραδέως εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν τοῦ ἐργαστηρίου

παραπλεύρως τὸ ἐν τοῦ ἄλλου, καὶ ὑπεβλήθησαν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σακχάρου· διὰ τὴν ἀναστροφὴν τῶν διαλυμάτων ἐχρησιμοποιήθησαν μικραὶ Erlenmeyer τῶν 125 κυβ. ἐκ., φέρουσαι δις διάτρητον πῶμα, διὰ τῆς μιᾶς τῶν ὀπῶν τοῦ ὁποίου διήρχετο τεμάχιον ὑαλίνου ἀναδευτήρος, διὰ τῆς ἄλλης δὲ τεμάχιον τριχοειδοῦς σωλῆνος.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σακχάρου 10 κυβ. ἐκ. ἠραιώθησαν εἰς 250 κυβ. ἐκ., καὶ ἐπὶ 20 κυβ. ἑκατοστῶν τοῦ ἀραιωθέντος διαλύματος προσδιορίσθη τὸ σάκχαρον κατὰ Bertrand· ἐχρησιμοποιήθησαν οὕτω ἀντιστοίχως 5,35 καὶ 4,7 κυβ. ἐκ. διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, οὔτινος ἕκαστον κυβ. ἐκ. ἀντεστοίχει πρὸς 10,1 χιλιοστά τοῦ γραμμαρίου χαλκοῦ.

Οὕτω εὐρίσκομεν ὡς PH τοῦ δεκάτου - κανονικοῦ διαλύματος κитρικῆς ὀξέος τοῦ παραδείγματος ἡμῶν $PH = 2,26$ ἀντὶ 2,25 διὰ χρωματομετρικῆς μεθόδου.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ γλεύκους ἐργαζόμεθα, κατ' ἀνάλογον τρόπον. (βλ. περίληψιν γαλλιστί.)

Συμπέρασμα: Ὁ ἀνωτέρω ἀπλοῦς τρόπος χημικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ PH συνίσταται εἰς τὴν μέτρησιν τῆς μερικῆς ἀναστροφῆς, ὑπὸ μεταβλητὰς ἀλλὰ τὰς αὐτὰς συνθήκας θερμοκρασίας, καὶ ἐντὸς τοῦ αὐτοῦ χρονικοῦ διαστήματος, 10 γρ. σακχαρόζης, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ γλεύκους ἀφ' ἐνός, καὶ δεκάτου κανονικοῦ τρυγικοῦ ὀξέος, ὡς προτύπου, ἀφ' ἑτέρου, εἶτα δὲ εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ PH ἐπὶ τῇ βάσει τῆς μετρήσεως ταύτης.

Ἐχει τὰ ἐξῆς πλεονεκτήματα: Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν αὐτοῦ δὲν ἀπαιτεῖ οὔτε θερμοστάτην, οὔτε ἰδιαίτεράν ἐπίβλεψιν, γίνεται διὰ τῶν στοιχειωδωδεστέρων μέσων καὶ ἀντιδραστηρίων ἐνός ἐργαστηρίου, ὡς ἐκ τῆς θερμοκρασίας δ' εἰς ἣν ἐργαζόμεθα δὲν ἀπαιτεῖ τὴν προσθήκην διατηρητικῶν οὐσιῶν εἰς τὸ γλεύκος, καὶ μολονότι ἀσφαλέςτερος εἶναι ἐξ ἴσου ἀκριβῆς ὅσον καὶ αἱ χρωματομετρικαὶ μέθοδοι· δι' ἕνα προσδιορισμὸν δὲν χρειάζονται, παρὰ τρεῖς προσδιορισμοὶ σακχάρου, καὶ οὗτοι ἄνευ καθάρσεως (défécation).

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 2, 1927, σ. 464 - 472.

F. BOURION, *Thermochimie*, Paris, 1924, σελ. 204.

Tables Annuelles internationales de constantes et données numériques, Paris, 6, deuxième partie, 1928, σ. 968.

I. M. KOLTHOFF, *La détermination colorimétrique de la concentration des ions hydrogène*, trad. fr., Paris, 1926, σ. 21.

J. VENTRE, *Du rôle de l'acidité réelle dans la préparation et conservation des vins*, Paris, 1925, σ. 42.

RÉSUMÉ

Le procédé pratique de détermination chimique du PH du moût, que nous préconisons, consiste à intervertir partiellement, vers 65 - 75° sous des conditions de température pouvant varier, mais identiques dans les deux cas, et sous un volume total de 100^{cm}3, 10^{gr} de saccharose par le moût

à examiner d'un côté, et par de l'acide tartrique, en solution déci-normale, prise comme étalon, de l'autre.

Le PH à 35° cherché est donné par la formule suivante:

$$PH = 2,19 - \log \frac{\log \frac{A}{A-x'}}{\log \frac{A}{A-x}} - \log \frac{100}{94}$$

où 2,19 est le PH correspondant (à 35°) à l'acide tartrique déci-normale, A, l'équivalent en sucre inverti de 10^{gr} de saccharose soit 10^{gr}, 526, x et x' les quantités de sucre inverti, formées au bout du même temps et 94: 100 un coefficient de correction. Une formule comme la précédente est rigoureusement valable lorsque la température d'inversion reste constante, et les acides sont monobasiques.

Le procédé est basé sur ce que l'influence de la température sur le rapport des constantes de dissociation des acides du moût, est faible.

Pour le dosage du sucre nous nous servons de la méthode Bertrand (d'après les indications de Canals-Maguenne), avec filtration au Schott, et addition de 20^{gr} de sulfate d'ammonium au réactif ferrique de cet auteur, afin de stabiliser, vis à vis de l'action oxydante de l'air, l'ion ferreux formé.

Le procédé n'exige pas de thermostat, ni aucune surveillance particulière, et peut être exécuté au moyen des réactifs et de l'appareillage les plus ordinaires: il ne réclame que trois déterminations de sucre (sans défécation) dont un pour le sucre inverti existant déjà dans le moût.

K. A. Kç