

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

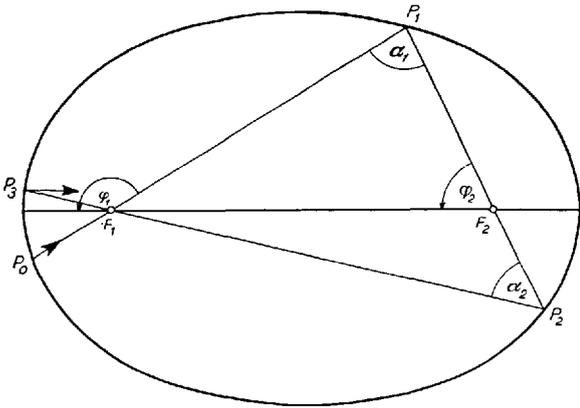
Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Über einen Ausnahmefall des Wiederkehrsatzes von Poincaré

Bei der Untersuchung der Stabilität des Planetensystems fand POINCARÉ<sup>1</sup> den folgenden Satz, der für die *statistische Mechanik* von grundlegender Bedeutung geworden ist:

*Eine inkompressible Flüssigkeit befinde sich in einem Raum von beschränktem Volumen in einer stationären Bewegung. Durchläuft ein Teilchen zur Zeit  $t = 0$  den Punkt  $P_0$ , so ist es «unendlich wahrscheinlich», daß das Teilchen im Laufe seiner Bewegung immer wieder in beliebige Nähe des Punktes  $P_0$  gelangen wird.*

Wie schon POINCARÉ selbst und später auch HADAMARD und CARATHÉODORY<sup>2</sup> bemerkt haben, läßt sich der Begriff «unendlich wahrscheinlich» mit Hilfe des LEBESGUESchen Maßes sauber fassen: die Punkte, für die *keine* Wiederkehr im Sinne des Satzes stattfindet, bilden eine Menge vom Maße 0.



Bekanntlich läßt sich der Wiederkehrsatz auf ein abgeschlossenes mechanisches System anwenden, dessen Phasenraum endlich ist. Er besagt, daß der Phasenpunkt des Systems im Laufe der Bewegung immer wieder der ursprünglichen Lage beliebig nahekommen muß. Ausnahmen können stattfinden. Aber die Ausnahmepunkte des Phasenraumes bilden eine Menge vom Maße 0.

In der vorliegenden Mitteilung möchten wir auf eine solche Ausnahme zurückkommen, die von G. D. BIRKHOFF<sup>3</sup> in einem größeren Zusammenhang gestreift wurde. Das Beispiel besitzt den Vorteil, daß es sich, wie wir zeigen werden, mit einfachen Hilfsmitteln darlegen läßt:

Vorgelegt sei ein Billard, das von einer Ellipse begrenzt wird. Die punktförmig vorausgesetzte Kugel bewege sich auf dem horizontalen Tisch reibungsfrei, so daß sie am Rande unendlich oft reflektiert wird. Im Laufe ihrer Bewegung wird die Kugel nach dem Wiederkehrsatz jeder Phase immer wieder beliebig nahekom-

men. Eine Ausnahme bilden aber die Bahnen durch die Brennpunkte der Ellipse. Wir behaupten nämlich: *Wenn die Kugel durch einen Brennpunkt der Ellipse läuft, so konvergiert ihre Bahn gegen die große Achse der Ellipse.*

Zum Beweis nehmen wir an, die Bahn beginne in einem Punkte  $P_0$  der Ellipse, der wie in der Figur außerhalb der großen Achse liegen möge.

Die Kugel laufe von  $P_0$  aus durch den einen Brennpunkt  $F_1$ . Im Punkte  $P_1$  der Ellipse werde sie reflektiert. Daraufhin muß die Kugel, einer bekannten Eigenschaft der Ellipse zufolge, den andern Brennpunkt  $F_2$  passieren. Die nächste Reflexion erfolge im Punkte  $P_2$ , worauf die Kugel von neuem durch  $F_1$  läuft, usw.

Mit  $\varphi_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) bezeichnen wir den Winkel, um den man das  $n$ -te Bahnstück  $P_{n-1}P_n$  im positiven Sinne drehen muß, bis es mit der großen Achse zusammenfällt. Die Winkel  $\varphi_n$  liegen offenbar alle im Intervall  $0 \leq \varphi_n < \pi$ .

Ferner seien  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  die Winkel zwischen den Bahnstücken in den Punkten  $P_1, P_2, \dots$ . Die Konvergenz der Bahn gegen die große Achse folgt unmittelbar, wenn wir beweisen können, daß

$$\alpha_n \rightarrow 0.$$

Um dies zu zeigen, entnehmen wir dem Dreieck  $F_1F_2P_1$  die Relation  $\varphi_2 = \varphi_1 - \alpha_1$  und entsprechend aus den Dreiecken  $F_1F_2P_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ )

$$\varphi_{n+1} = \varphi_n - \alpha_n.$$

Folglich nehmen die Winkel  $\varphi_n$  wegen  $\alpha_n \geq 0$  monoton ab und streben gegen einen gewissen Grenzwert  $\varphi \geq 0$ . Dies führt zu  $\alpha_n \rightarrow 0$ , womit unsere Behauptung bewiesen ist.

Will man die Überlegung auf  $\varphi_n \rightarrow 0$  zuspitzen, so hat man auf das Dreieck  $F_1F_2P_n$  hinterher den Sinussatz anzuwenden. Es ist zu beachten, daß ein kreisförmiges Billard im Gegensatz zum elliptischen keinen Ausnahmefall zum Wiederkehrsatz enthält.

ED. BATSCHELET

Mathematisches Seminar der Universität Basel, den 2. April 1948.

#### Summary

In an elliptical billiard there exists, in contrast to a circular one, an exception to POINCARÉ's recurrence theorem, in as much as the path of a billiard-ball that goes through a focus of the ellipse converges toward the long axis.

### Application of Partition Chromatography to Mixtures insoluble in Water

(The analysis of fatty acid esters)

In partition chromatography silica gel, starch, and cellulose have been used as a carrier for the stationary water phase, the latter substance being in the form of a paper strip<sup>1</sup>. The passage of a second phase, which is

<sup>1</sup> R. CONSDEN, A. H. GORDON and A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* 38, 224 (1944).

<sup>1</sup> H. POINCARÉ, *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, t. 3, chap. 26, p. 140 ff.

<sup>2</sup> J. HADAMARD, *J. Math.*, 5<sup>e</sup> sér. 3, 331 (1897). - C. CARATHÉODORY, *Sitzungsber. der Preuß. Akad.* (1919), 2. Halbbd., p. 580 ff.

<sup>3</sup> G. D. BIRKHOFF, *Dynamical Systems* (1927), p. 251.

not or only to a limited extent miscible with the first phase, makes it possible to separate various water soluble substances due to their different distribution tendency between the two phases. This has found wide application not only for the analysis of amino acids and peptides, but also of, e.g., organic acids of plants<sup>1</sup>, sugars<sup>2</sup>, creatine<sup>3</sup>, flavine nucleotides<sup>4</sup>, and the lower volatile fatty acids<sup>5</sup>.

In order to make possible a much broader application of the partition chromatography method, BOSCO<sup>6</sup> has suggested the use of cellulose acetate, which has absorbed a certain amount of an organic solvent, as the stationary phase. However, we did not find any examples in the literature.

We attempted to apply the principle of partition chromatography for analysis of the higher fatty acids and used the paper strip modification. Filter paper strips (Schleicher & Schuell, No. 595) are treated with diluted vulcanized rubber latex, dried in air, rinsed with alcohol and acetone, and stored in the latter solvent until use. When the rubber content was approximately 30% on a dry weight basis the strips had not lost their porous structure, thus enabling organic solvents to move along by capillary forces.

Strips prepared in this way serve well for the separation of esters of higher fatty acids as is shown in the following table, where approximate  $R_F$  values for the ethyl esters of six fatty acids in different solvents are recorded. The rubber acts as the stationary "solvent" phase. Moreover, by using a solvent mixture containing a polar and a less polar component, e.g. methanol and benzene, the rubber may also act as a carrier for the less polar solvent by a sort of "salting out" effect. One considerable difficulty which needs to be overcome is the present lack of a suitable colour reaction to trace the ester spots. So far, their detection has been found possible by immersing the dried strips in a solution of Sudan IV in 50% acetone/water for a short period, when the esters become visible as red spots on a slightly less coloured background. To obtain reproducible results the use of perfectly uniform strip material is necessary. As will be seen from the table, the differences between the  $R_F$  values of the esters are so pronounced that separation is fairly easily effected if the necessary precautions are taken. The reproducibility is great enough to enable the different fatty acids to be identified from the  $R_F$  value. For quantitative purposes two parallel runs should be made since losses will occur during staining.

Ester	Approximate $R_F$ Value	
	Methanol	Methanol/ Acetone 1:1
Ethyl stearate . . . .	0.20	0.35
Ethyl palmitate . . . .	0.28	0.60
Ethyl myristate . . . .	0.39	—
Ethyl laurate . . . .	0.49	—
Ethyl oleate . . . .	—	0.52
Ethyl erucate . . . .	—	0.28

<sup>1</sup> J. W. H. LUGG and B. T. OVERELL, *Nature* 160, 87 (1947). – F. A. ISHERWOOD, *Biochem. J.* 40, 688 (1946).

<sup>2</sup> S. M. PARTRIDGE, *Nature* 158, 270 (1946). – A. E. FLOOD, E. L. HIRST, and J. K. N. JONES, *Nature* 160, 86 (1947).

<sup>3</sup> G. A. MAW, *Nature* 160, 261 (1947).

<sup>4</sup> J. L. GRAMMER, *Nature* 161, 349 (1948).

<sup>5</sup> S. R. ELSDEN, *Biochem. J.* 40, 252 (1946).

<sup>6</sup> R. J. BOSCO, *Nature* 159, 342 (1947).

Work is proceeding on further fatty acid esters, on the use of other solvents and of other suitable polymers, on the more sensitive detection of the ester spots, and on the perfection of the method for quantitative analysis of fatty acid esters and lipid constituents.

It is evident that this modification of partition chromatography is very promising in regard to the resolution of mixtures of water-insoluble organic substances in general.

J. BOLDINGH

Research Laboratory Unilever N.V., Zwijndrecht, Holland, April 12, 1948.

#### Résumé

En appliquant du caoutchouc (ou bien un autre polymère) sur le papier filtre, la méthode chromatographique à partition peut être considérablement amplifiée de manière à rendre possible la séparation des substances non solubles dans l'eau. Le caoutchouc représente donc la phase stationnaire, le dissolvant organique, la phase mobile. Il est fait mention de quelques applications de cette méthode pour séparer les différents esters éthyliques des acides gras.

#### Beitrag zur Kenntnis oxydierter Stärke

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde über eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Karbonylgruppen in Oxyzellulose durch Oxydation berichtet.

Zum qualitativen Nachweis von Karboxylgruppen in Oxyzellulose wurden als Reagens aromatische Diamine benützt (Diaminreaktion<sup>2</sup>). Dabei wurden die Diamine von den Karboxylgruppen durch Addition gebunden und nach anschließender Diazotierung und Kuppelung zu Farbstoffen entwickelt.

In Fortsetzung dieser Arbeit befaßte ich mich mit der quantitativen Bestimmung der Karboxylgruppen in der Oxyzellulose. Es wurde Benzidin benützt, welches in analoger Weise gebunden wird. Die gefundenen Werte wurden als *Benzidinzahl* ausgedrückt.

F. MÜLLER<sup>3</sup> bestätigte mit seiner Überprüfung die Angaben HALLERS, daß eine Reihe von bisher bekannten Reaktionen zum Nachweis von Oxyzellulose bei der Bestimmung von oxydierter Stärke nicht anwendbar sind. Viele dieser Reaktionen werden bei Temperaturen ausgeführt, die höher sind als die Quellungstemperatur der Stärke.

Die beiden Methoden: 1. Nachweis von Oxyzellulose mit Hilfe von aromatischen Diaminen und 2. Charakterisierung des Oxydationsgrades durch Bestimmung der Karbonyl- und Benzidinzahl versuchte ich nun auch bei den durch Oxydation modifizierten Stärken anzuwenden. Ich fand, daß die Oxydation zur Bestimmung von Aldehyd- und Ketogruppen bei oxydierten Stärken mit Erfolg benützt werden kann. Gleichzeitig wurde mittels aromatischer Diamine die Anwesenheit von Karboxylgruppen in den oxydierten Stärken nachgewiesen. Auf analoge Art wie bei der Oxyzellulose erfolgte auch bei der oxydierten Stärke die quantitative Bestimmung der Karboxylgruppen durch Feststellung des gebundenen Benzidins.

Einer besonderen Untersuchung wurden auch die Lösungen oxydierter Stärken in kalter Normalnatronlauge unterzogen. In diesen alkalischen Lösungen versuchte ich die Ausfällung der oxydierten Stärke durch Zugabe

<sup>1</sup> M. u. M. KRAJČINOVIC, *J. App. Chem. (Moscow)* 19, 424 (1946).

<sup>2</sup> M. u. M. KRAJČINOVIC, *J. Text. Inst.* 38, t. 11 (1947).

<sup>3</sup> F. MÜLLER, *Helv. chim. acta* 29, 21 (1946).