

μάλιστα καὶ ἀνεπαρκῶς τρεφομένους ὁ οἶνος εἶναι ἀναγκαῖον συμπλήρωμα τῆς τροφῆς.

Διὰ τῆς διαδόσεως δὲ τῆς χρήσεως τοῦ οἴνου δύναται νὰ προληφθῇ καὶ ἡ ἐξ ἄλλων δηλητηρίων τοξικομανία.

Τελευτῶν δ' ὀφείλω νὰ τονίσω, ὅτι τὸ ζήτημα τοῦ ἀλκοολισμοῦ ἐν Ἑλλάδι πρέπει νὰ ἐπισύρῃ σύντονον τὴν προσοχὴν πάντων τῶν δυναμένων νὰ συμβάλουν καθ' οἶον-δήποτε τρόπον εἰς τὴν περιστολὴν τοῦ κακοῦ τούτου. Διότι ὁ κίνδυνος εἶναι μέγιστος. Ὡς γνωστόν, εἴμεθα φυλὴ πολὺ νευρική. Τὸ νευρικὸν μας σύστημα εἶναι πολὺ εὐαίσθητον καὶ εὐδιέγερτον, ἡ βαλβίς τοῦ ἐρεθισμοῦ εἶναι πολὺ μικρά, ὥστε καὶ ἀσθενέστατα ἔτι ἐρεθίσματα εἶναι ἱκανὰ νὰ προκαλέσουν νευρικὴν διέγερσιν. Ἐρεθίσματα μέτρια καὶ συνήθη δι' ἄλλους λαοὺς εἶναι μέγιστα δι' ἡμᾶς. Ἡ μεγάλη νευρικὴ διεγερσιμότης ἔχει ἀγαθὰ, διότι προκαλεῖ μεγαλουργήματα, ἔχει ὅμως καὶ κακὰ ἀποτελέσματα, τὰς παραφοράς.

Τὸ εὐδιέγερτον δὲ νευρικὸν σύστημα εἶναι ἰδιαζόντως εὐπαθὲς πρὸς τὸ οἰνόπνευμα καὶ τὰ ἄλλα νευροτρόπα δηλητήρια καὶ διὰ τοῦτο πρέπει νὰ προφυλασσώμεθα ἀπὸ τοιούτων βλαβερῶν ἐπιδράσεων πολὺ περισσότερον τῶν ἄλλων λαῶν τῆς Εὐρώπης.

#### RÉSUMÉ

L'alcoolisme augmente et s'étend ces dernières années de façon inquiétante en certaines parties de la Grèce. Ceci est dû à l'abus des boissons alcooliques distillées. La prohibition absolue de toute sorte de boissons alcooliques étant impossible et inefficace, la meilleure façon pour lutter contre l'alcoolisme c'est de répandre l'usage du vin naturel, qui remplacerait les boissons alcooliques nuisibles.

L'usage modéré du vin naturel, loin de nuire, est au contraire utile et salutaire à l'organisme. Pour les paysans et la classe ouvrière en général, dont l'alimentation est insuffisante, le vin est un aliment nécessaire, qui complète une nourriture déféctueuse.

Propager l'usage du vin naturel c'est non seulement combattre l'alcoolisme, mais aussi lutter contre la toxicomanie moderne.

#### ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Sur le dosage du monométhyl- et diméthyl-arsinate de sodium par acidimétrie\***, par *G. N. Thomis*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Ayant appliqué en collaboration avec le Dr. D. Iatridès les principales méthodes de dosage de l'arsenic en combinaison organique, en insistant

\* Γ. Ν. ΘΩΜΗ.—Ἐπὶ τοῦ ὄξεομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ μονο- καὶ διμεθυλαρσινικοῦ νατρίου.

sur celles qui sont spécialement décrites pour les cacodylates et méthylarsinates, nous avons dû aboutir à la conclusion — et ceci indépendamment l'un de l'autre — que toutes les méthodes basées sur la destruction de la molécule organométallique par oxydation humide, laissent à désirer dans le cas de ces deux dérivés de l'arsenic, par suite de la résistance extraordinaire présentée par ces corps vis-à-vis des oxydants les plus énergiques, résistance due à la stabilité bien connue des combinaisons de l'arsenic appartenant à la série grasse.

Nous intéressant du contrôle de la teneur en cacodylate sodique et en arrhénal d'une série de solutions injectables, nous avons préféré envisager la possibilité d'une solution acidimétrique du sujet, profitant de ce que les sels en question s'hydrolysant en solution aqueuse étendue, enrichissent cette dernière en ions hydroxyles.

Déjà A. Astruc et H. Imbert (J. Pharm. Chim. (6). 10. 392) avaient proposé de titrer le cacodylate de soude par un acide décinormal en présence d'hélianthine, méthode adoptée même par le Codex Français. Ayant utilisé cet indicateur, nous avons obtenu des résultats douteux, par suite de son virage très graduel. La teinte « rosâtre » citée comme indiquant la fin de la titration, ne constitue donc qu'un critérium arbitraire, le jugement de cette nuance intermédiaire dépendant exclusivement de l'opinion individuelle de l'expérimentateur.

D'autre part Astruc (C. R. 139. 212) s'étant occupé vers la fin du dernier siècle de la titration d'un nombre d'acides faibles, trouva, en essayant différents indicateurs, que l'acide méthylarsinique se comportait comme un acide monobasique envers l'acide rosolique et le lackmus, nécessitant par contre deux équivalents d'alcali avant qu'il soit neutralisé, si l'on titrait en présence de Bleu Poirier. Mais les observations ci-dessus n'offrent que des renseignements vagues, en ce qui concerne l'état de dissociation de cet acide bibasique, l'auteur ne s'étant point occupé du cas inverse qui nous intéresse ici, c'est-à-dire de l'étude du degré d'hydrolyse du cacodylate alcalin, afin de rechercher l'indicateur permettant le dosage indirect de l'acide méthylarsinique par titration de l'alcali combiné.

Nous avons ainsi entrepris l'étude physicochimique du sujet afin de pouvoir orienter nos expériences analytiques vers la direction où la théorie seule pourrait nous conduire.

*Cacodylate de soude.*—L'acide cacodylique étant le membre moyen dans

la série des produits de méthylation de l'acide arsénique, possède en même temps que le caractère acide du corps dont il dérive, le caractère basique du produit final au maximum méthylé, c'est-à-dire du tetraméthylarsenium, il est par conséquent un ampholyte proprement dit à  $K_H : K_{OH}=10^6$ .

I. von Zawidzki (Ber. 36. 3325) partant d'un point de vue erroné, ainsi que Hantzsch (Ber. 37. 1076. 2705) et Müller-Bauer (C. R. 138. 1099) l'ont démontré, suposait que l'acide diméthylarsinique était un pseudoacide à  $K=4, 2 \times 10^{-7}$ , dont le sel alcalin ne s'hydrolyserait pas, selon cet auteur. Les discussions relatives à ce sujet, figurant dans la littérature d'il y a 30 ans, ont prouvé qu'il n'en est pas ainsi. Quoique très faiblement, le cacodylate de sodium en solution aqueuse s'hydrolyse en augmentant légèrement la quantité d'ions  $OH^-$  présents, l'acide diméthylarsinique n'étant pas un pseudoacide, mais bien un ampholyte à  $K_{OH}$  excessivement faible.

J. Johnston (Ber. 37. 3625) détermina les deux constantes et trouva pour  $K_{OH}$   $3, 8 \cdot 10^{-13}$ , pour  $K_H$   $6, 4 \cdot 10^{-7}$ , chiffre s'approchant de celui qui fut trouvé plus tard par Holmberg, (Ztschr. f. physikal. Chem. 70. 157. 1910)  $K_H=7, 5 \cdot 10^{-7}$ .

En partant de la moyenne de ces deux constantes on pourrait calculer le  $[H]^+$  d'une solution d'acide cacodylique en appliquant la formule concernant les substances amphotères de Walker (Journ. Chem. Soc. 67. 576) mais la  $K_H$  étant ici  $10^6$  fois plus grande que  $K_{OH}$  on peut bien plus commodément calculer la concentration en ions hydrogène avec une approximation suffisante à l'aide de la formule simplifiée  $(H^+)=\sqrt{K \cdot c}$ . On trouve alors pour  $c=0, 5$  p. ex.  $(H^+)=5, 895 \times 10^{-4}$  ou  $P_H=3, 229$ . Expérimentalement nous avons trouvé une valeur très voisine c. à d.  $pH=3, 2$ . Il en résulte que le méthylorange (3,1-4,4), le bleu de bromophénol (3-4,6), l'alizarinesulfonate de soude (3,7-5,2), la Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamine (3,7-5), ainsi que tout autre indicateur virant entre ces limites, conviendraient, d'après ce qu'il a été dit, pour la titration du cacodylate sodique. Mais en examinant les limites du pH entre lesquelles ces indicateurs changent de couleur, on voit que les deux derniers auront atteint leur virage acide maximum un peu avant la décomposition quantitative du cacodylate de sodium, (puisque celle-ci correspond à  $pH$  3,2, tandis que l'alizarinesulfonate et la benzolazo- $\alpha$ -naphthylamine atteignent la couleur propre à leur molécule acide non dissociée déjà vers 3,7). Les résultats obtenus à l'aide de ces indicateurs furent en effet légèrement inférieurs à la théorie. En titrant en présence

de méthyle orange ou de bleu de bromophénol, on doit arrêter l'addition d'acide avant que l'indicateur ait complètement viré. La nuance intermédiaire orangée du méthyle orange, prédisposant mal l'œil de l'expérimentateur atténuée, ainsi qu'il a déjà été dit, la valeur de cet indicateur. Par contre, le bleu de bromophénol attira notre attention par la netteté de son virage du bleu au jaune. En milieu aqueux, si l'on pousse la titration jusqu'au jaune franc ( $\text{pH}=3$ ), on obtient des chiffres dépassant les valeurs calculées. Des résultats théoriques sont atteints si l'on arrête de verser l'acide à un virage verdâtre qu'on pourrait p. ex. comparer à la nuance d'un tampon à  $\text{pH}$  3,2 coloré au bleu de bromophénol. Afin de simplifier le travail, nous avons pensé de modifier l'état de dissociation des substances présentes dans le liquide à titrer par addition d'une quantité convenable d'alcool éthylique. Les résultats furent très satisfaisants, atteignant la théorie pour une concentration déterminée en alcool. Une série d'expériences a démontré que pour même virage jaune du bleu de bromophénol, on obtient des chiffres sensiblement constants, correspondant à 105 % du cacodylate présent si l'on titre en milieu aqueux, à 102,5 % si l'on dilue la prise de son volume d'alcool, à 100 % si le volume d'alcool ajouté est double de celui de la solution aqueuse, et à 98,75 % si ce rapport est de 1 : 4. Nos essais ont enfin démontré que la dilution de l'acide qui servira pour la titration ne doit pas dépasser celle de  $n/5$ , la concentration  $n/2$  étant à conseiller. La présence éventuelle d'électrolytes neutres ( $\text{NaCl}$  p. ex.) est sans influence sur le virage.

10 c.c. d'une solution à 10 % p. ex. de cacodylate de soude ou le contenu mesuré de 10 ampoules à 0,1 gr. de ce sel sont dilués dans une fiole conique de 100 cc par 20 cc d'alcool neutre à 95 %. On ajoute deux gouttes d'une solution alcoolique à 0,2 % de bleu de bromophénol et titre à l'aide d' $\text{HCl}$   $N/2$  en se servant d'une microburette au 50<sup>ème</sup>. Vers la fin, la couleur violacée du liquide change en vert clair passant au jaune par addition d'une ou deux gouttes d'acide. En multipliant le nombre de  $\text{cm}^3$  consommés par 0,10703 on trouve la quantité de  $(\text{CH}_3)_2\text{AS} : \text{O}.\text{ONa} + 3\text{H}_2\text{O}$  présent.

*Arrhénal.* — La littérature étant pauvre en tout ce qui concerne les constantes physicochimiques de l'acide monométhylarsinique, nous avons procédé à la détermination de la concentration en ions hydrogène d'une série de solutions d'arrhénal pur, avant et après addition d'une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique afin de fixer d'avance le  $\text{pH}$  limite jusqu'auquel on devrait pousser la titration. Nous avons trouvé à l'électrode

de quinhydrone une valeur de pH 5,5 comme indice correspondant dans les conditions de nos expériences à la concentration en ions  $H^+$  que possède la solution qu'on titre au moment de la décomposition de la demimolécule de l'arrhénal présent par l'acide chlorhydrique. Trois indicateurs ont été essayés: l'azolithmine (pH 5-8), le pourpre de brome-crésol (5,2-6,8) et le bleu de brome-thymol (6-7,6). De ces indicateurs, le pourpre de brome-crésol nous offrit, comme il était à prévoir, des résultats concordant avec les chiffres théoriques. L'azolithmine vire un peu trop tard à (pH 5 au lieu de 5,5), tandis que le bleu de brome-thymol atteint sa teinte jaune (pH 6) avant la décomposition de la demi-molécule du méthylarsinate dissodique.

En poussant la titration jusqu'à virage acide maximum de ces deux indicateurs, nous avons obtenu, en effet, des chiffres dépassant de 0,8% la théorie avec le premier, et inférieurs de 0,7% à l'aide du second, fait en parfait accord avec nos remarques sur l'état de dissociation de la solution du méthylarsinate acide.

Nous conseillons donc l'emploi du pourpre de brome-crésol pour le dosage de l'arrhénal, qu'on titrera de préférence à l'aide d' $HCl_{n/2}$  jusqu'à virage franchement vert. La présence de sel marin est sans influence sur l'exactitude de la méthode. 1 c.c.  $HCl_{n/2}=0,137$  g.  $CH_3AsO_3Na_2 + 5H_2O$ .

#### ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τοῦ ἐν ὀργανικῇ ἐνώσει ἀρσενικοῦ, δι' ὀξειδώσεως τοῦ μορίου δι' ὑγρᾶς ὁδοῦ, ἤγαγεν εἰς ἀνακριβῆ ἀποτελέσματα ἐν τῇ περιπτώσει τοῦ κακοδμυλικοῦ νατρίου καὶ τῆς ἀρρενάλης. Ἡ ὀξυμετρικὴ μέθοδος μὲ δεῖκτον ἡλιανθίνης διὰ τὴν τιτλοποίησιν διαλυμάτων κακοδμυλικοῦ νατρίου δίδει ἀμφίβολα ἀποτελέσματα, λόγῳ βαθμιαίας μεταπτώσεως τῆς χροιοῦ τοῦ δείκτου, διὰ τὴν ἀρρενάλην ἀφ' ἐτέρου οὐδεμίᾳ ὀξεομετρικῇ μέθοδῳ ἔχει προταθῆ. Σχετικὴ ἡμῶν μελέτη ἀπέδειξεν ὅτι ἡ χρησιμοποίησις κυανοῦ βρωμοφαινόλης (pH 3-4,6) ἐπὶ διαλύματος κακοδμυλικοῦ νατρίου ἡραιωμένου διὰ διπλασίου ὄγκου οἰνοπνεύματος 95<sup>0</sup> (τελικὸν pH 3,2) καὶ πορφυροῦ βρωμοκρεζόλης (pH 5,2-6,8) ἐπὶ ὑδατικῶν διαλυμάτων ἀρρενάλης (τελικὸν pH 5, 5) ἄγει εἰς ἄριστα ἀποτελέσματα. Εἰς ἀμοιότρομας τὰς περιπτώσεις συνιστᾶται διὰ τὴν τιτλοποίησιν ἡμικανονικὸν διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.