

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Ἀνίχνευσις καὶ προσδιορισμὸς ἐλευθέρου ὀξέος εἰς ὄξινα ἄλατα τῆς κινίνης, ὑπὸ *I. Φραγκούλη* καὶ *A. Βασιλείου**.
Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Βέη.

Συνήθως ἡ ἐν τῷ ἐμπορίῳ φερομένη κινίνη ἐλέγχεται, προκειμένου περὶ κόνεως, ὡς πρὸς τὴν καθαρότητα αὐτῆς, διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ βαθμοῦ Kerner ὡς καὶ τῶν ποιοτικῶν αὐτῆς ἀντιδράσεων. Ἡ εἰς σακχαρόπηκτα ἢ δισκία φερομένη κινίνη ἐλέγχεται διὰ τοῦ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀντιστοιχοῦντος πρὸς τὸ ἄλας τῆς κινίνης ἀλκαλοειδοῦς, προσέτι δὲ διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ὀξέος καὶ τῆς σχέσεως αὐτοῦ πρὸς τὸ εὐρεθὲν σταθμικῶς ἀλκαλοειδές. Πλὴν τούτων καὶ τοῦ βαθμοῦ καθαρότητος κατὰ Kerner ἐπὶ τοῦ ἀποχωρισθέντος ἀλκαλοειδοῦς ἐκτελοῦνται καὶ ἕτεροι προσδιορισμοὶ ἀφορῶντες τὴν καλὴν αὐτῆς βιομηχανικὴν παρασκευήν, ὡς ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος διὰ τὴν διάσπασιν τῶν σακχαροπήκτων ἐν ὕδατι θερμοκρασίας 37°, ἡ ἀνίχνευσις ἐν τῇ τέφρᾳ ἀνοργάνων ὀξέων κλπ.

Διὰ τὴν ἐξεύρεσιν τῆς σχέσεως μεταξὺ ἀλκαλοειδοῦς καὶ ὀξέος λαμβάνεται ὡς βᾶσις τὸ διὰ τῆς σταθμικῆς μεθόδου εὐρεθὲν ἀλκαλοειδές καὶ τὸ ἐπίσης διὰ σταθμικῆς μεθόδου λαμβανόμενον, προκειμένου περὶ θεϊκῶν ἀλάτων, ἢ δι' ὀγκομετρικῆς κατὰ Volhard προκειμένου περὶ ὕδροχλωρικῶν ἀλάτων, ὀξύ.

Ἐπειδὴ ὅμως πάντοτε ὁ σταθμικὸς προσδιορισμὸς τοῦ ἀλκαλοειδοῦς δὲν εἶναι ἀπολύτως ἀκριβής, ἀλλὰ κατὰ μεγάλην προσέγγισιν, ἀναλόγως τῶν ὄρων τῆς ἐκτελέσεως τῆς ἀναλύσεως, τῆς βιομηχανικῆς κατασκευῆς τῶν σακχαροπήκτων, τῆς καθαρότητος τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἄλατος (ξένα συγγενῆ ἀλκαλοειδῆ), ἕνεκα τούτου ἡ προκύπτουσα σχέσις μεταξὺ ἀλκαλοειδοῦς καὶ ὀξέος δυνατὸν νὰ μὴ εἶναι ἡ πραγματικὴ τοιαύτη, ἀλλ' ἡ κατὰ προσέγγισιν.

Σκοπὸς ἐπομένως τῆς παρούσης ἐργασίας μας εἶναι νὰ ὑποδείξωμεν μέθοδον ἀκριβῆ καὶ ταχεῖαν προσδιορισμοῦ τῆς περισσεΐας τοῦ τυχόν ὑπάρχοντος ἐλευθέρου ὀξέος ἐπιτυγχάνοντες συγχρόνως καὶ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἠνωμένου ὀξέος καὶ ἐξ αὐτοῦ τοῦ ἀντιστοίχου ἀλκαλοειδοῦς.

Ἡ διὰ γνωστῆς δυνάμεως διαλύματος ἀλκάλεος διάσπασις τῶν ἀλάτων τῆς διθεικῆς ἢ διυδροχλωρικῆς κινίνης δύναται νὰ χωρισθῇ εἰς δύο φάσεις.

Πρώτη φάσις τῆς διασπάσεως εἶναι ἡ δέσμευσις τοῦ τυχόν ὑπάρχοντος ἐλευθέρου ὀξέος καὶ ἐν συνεχείᾳ τοῦ ἡμίσεος τοῦ ἠνωμένου ὀξέος, ἡ μετατροπὴ δηλ. τῆς διθεικῆς ἢ διυδροχλωρικῆς τοιαύτης εἰς θειικὴν ἢ ὕδροχλωρικὴν.

Δευτέρα φάσις εἶναι ἡ δέσμευσις τοῦ ἑτέρου ἡμίσεος τοῦ ἠνωμένου ὀξέος διὰ συγχρόνου ἀποβολῆς τοῦ ἀλκαλοειδοῦς τῆς κινίνης.

* J. FRANGOULI und A. VASSILIOU. — Untersuchung und Bestimmung freier Säure in Säuresalzen des Chinins.

κ.έ. θά δεσμευθῶσιν 15 κ.έ. διὰ τὴν πρώτην φάσιν Α Β Γ Δ καὶ 10 διὰ τὴν δευτέραν Ε Ζ, θά περισσεύσωσι δὲ ὡς ἐλεύθερον ἄλκαλι Η Θ 5 κ.έ. ἀντιστοιχοῦντα πρὸς τὸ ἀρχικῶς ὑπάρχον ἐλεύθερον ὀξύ Α. Β.

Εἰς τὸ προκύψαν ἀλκαλικὸν τότε διάλυμα προσθέτομεν σταγόνας φαινολοφθαλεΐνης καὶ ὀγκομετροῦμεν αὐτὸ ἐν θερμῷ διὰ $N/_{10}$ ὀξέος μέχρις ἀποχρωματισμοῦ καὶ τὸ εὐρεθὲν ποσὸν ἀνάγομεν ἐπὶ τῆς ὅλης ληφθείσης οὐσίας.

Προκειμένου περὶ σακχαροπῆκτων ἢ δισκίων, κωνιοποιοῦμεν 50 τοιαῦτα, κατεργαζόμεθα τρις διὰ 30 κ.έ. πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, διηθοῦντες ἐκάστοτε, ξηραίνομεν εἶτα, διαλύομεν ἐν ὕδατι θερμοκρασίας 60°, φέρομεν τὸ προκύψαν διάλυμα ἐν ὀγκομετρικῇ φιάλῃ τῶν 500 κ.έ., συμπληροῦμεν μετὰ τὴν ψύξιν μέχρι τῆς γραμμῆς, διηθοῦμεν καὶ ἐκ τοῦ διηθήματος λαμβάνομεν 25 κ.έ. ἐκτελουμένης κατὰ τὰ λοιπὰ τῆς ἐργασίας ὡς ἀνωτέρω.

Ἐπὶ χημικῶς καθαρῷ ἄλατος διθειϊκῆς κινίνης Merck εὐρέθη διὰ τῆς ὡς ἄνω μεθόδου ποσὸν ὀξέος ἠνωμένου πρὸς δέκα γραμμάρια οὐσίας 1,7885 γρ. ἀντιστοιχοῦν πρὸς 9,997 γρ. ἄλατος διθειϊκῆς κινίνης.

Ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος ἐγένετο σταθμικὸς προσδιορισμὸς τοῦ ἀλκαλοειδοῦς καὶ δι' ἀναγωγῆς τούτου εἰς ἄλλας ἐπὶ 10 γρ. οὐσίας εὐρέθη 9,996 γρ. διθειϊκῆς κινίνης.

Ἐπίσης ἐπὶ τοῦ ἰδίου διαλύματος διὰ προσθήκης ὑφ' ἡμῶν περισσεΐας ὀξέος $N/_{10}$ κατὰ σειράν, ἐπὶ 25 κ.έ. διαλύματος ἀνὰ 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.3, 0.2 κ.έ. εὐρέθησαν ἀκριβῶς τὰ οὕτω προστεθέντα ποσὰ κατὰ τὸν προσδιορισμὸν αὐτῶν διὰ τῆς περιγραφομένης μεθόδου.

Ἐπίσης ἐπὶ ἄλατος δισυδροχλωρικῆς κινίνης διὰ τῆς προσθήκης ἀνὰ 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.3, 0.2 κ.έ. περισσεΐας ὀξέος εὐρέθη ἢ προστεθεῖσα περίσσεια διὰ τῆς ὡς ἄνω μεθόδου.

Ἐπὶ ἄλατος ὕδροχλωρικῆς κινίνης, διὰ διαλύσεως ἐν ὕδατι, τῇ προσθήκῃ ἐν αὐτῇ περισσεΐας ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ προσδιορισμοῦ τοῦ ἐναπομείναντος ἐλευθέρου ὀξέος εὐρέθη ἀντίστοιχον ἀλκαλοειδὲς ἐπὶ 10 γρ. οὐσίας 10,01 σταθμικῶς δὲ 9,985.

Ὅμοιοι προσδιορισμοὶ ἐγένοντο καὶ ἐπὶ σακχαροπῆκτων κινίνης καὶ εὐρέθησαν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα :

Ἐπὶ 50 σακχ. διθειϊκῆς κινίνης ποσὸν ἄλατος διὰ τῆς προτεινομένης μεθόδου	9,97 γρ.
Διὰ σταθμικῆς μεθόδου	9,95 γρ.
Ἐπὶ 50 σακχ. δισυδροχλωρικῆς κινίνης ποσὸν ἄλατος διὰ τῆς προτεινομένης μεθόδου	10,02 γρ.
Διὰ τῆς σταθμικῆς μεθόδου	9,98 γρ.

Ἐλεύθερον ὀξύ εἰς ἀμφοτέρω δὲν ἀνευρέθη, ἠλέγχθη ὅμως ἢ ὑφ' ἡμῶν προστεθεῖσα εἰς 25 κ.έ. τῶν διαλυμάτων αὐτῶν περίσσεια 5, 4, 3 καὶ 2 κ.έ. $N/_{10}$ ὀξέος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται :

α. Ὅτι εἶναι δυνατὸν διὰ τῆς προτεινομένης μεθόδου νὰ ἐλεγχθῇ καὶ προσδιορισθῇ ἀκριβέστερον καὶ ταχύτερον ἢ παρουσία ἐλευθέρου ὀξέος εἰς τὰ ἄλατα τῆς κινίνης εἰς

κόνιν, δισκία και σακχαρόπηκτα, δι' αποφυγῆς τῶν σφαλμάτων, εἰς τὰ ὅποια ὑπόκειται ἡ σταθμικὴ μέθοδος.

β. Ὅτι πλὴν τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἐλευθέρου ὀξέος προσδιορίζεται καὶ τὸ ὀλικόν τοιοῦτο καὶ διὰ τῆς ἀφαιρέσεως τοῦ ἐλευθέρου δύναται νὰ προσδιορισθῇ μετὰ πολλῆς ἀκριβείας τὸ ποσὸν τοῦ ἀντιστοιχοῦντος ἀλκαλοειδοῦς καὶ ἐξ αὐτοῦ τοῦ ἄλατος.

γ. Ὅτι τὰ προστιθέμενα πρὸς νοθεῖαν ἀνόργανα ἄλατα τῶν ὀξέων τούτων δὲν δύνανται νὰ παρεμποδίσωσι τὴν ἀκρίβειαν τῆς ἀναλύσεως, ἐνῶ ἀντιθέτως ἡ παρουσία ἰόντων, ἐπὶ παραδείγματι SO_4 , ἀνοργάνων ἀλάτων ἐν τῇ θειϊκῇ κινίνη δυνατὸν κατὰ τὴν σταθμικὴν μέθοδον νὰ παρουσιάσῃ αὐτὴν ὡς διθειϊκὴν ἂν δὲν γίνουσι καὶ ἕτεροι προσδιορισμοὶ ἐπὶ τῆς τέφρας.

δ. Ὅτι δύναται νὰ προσδιορισθῇ μετὰ μεγάλης ἀκριβείας ἡ παρουσία μίγματος ἀλάτων διθειϊκῆς καὶ θειϊκῆς κινίνης ὡς καὶ δισυδροχλωρικῆς καὶ ὕδροχλωρικῆς τοιαύτης διὰ τῆς προσθήκης γνωστῆς περισεύας $\text{N}/_{10}$ ὀξέος καὶ ἐπαναπροσδιορισμοῦ, διὰ τῆς ὡς ἄνω μεθόδου, τοῦ ἐναπομείναντος ἐλευθέρου ὀξέος.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verfahren beruht darauf, dass die neutralen Salze des Chinins sich neutral gegenüber Methylrot (Indikator) verhalten, während Säuresalze gegenüber demselben Indikator sauer wirken.

Wenn wir nun eine Sauer-Chininsalzlösung mit $\text{N}/_{10}$ Lauge (Methylrot als Indikator) titrieren, dann tritt die Veränderung des Indikators gleich nach der Neutralisierung der zufällig sich in der Lösung befindlichen freien Säure, und der Hälfte der mit dem Alkaloid verbundenen Säure, ein. Falls sich in der Lösung keine freie Säure befindet, nimmt man ebensoviel Ccm $\text{N}/_{10}$ Lauge als im vorerwähnten Fall, um die andere Hälfte der mit dem Alkaloid verbundenen Säure zu bestimmen. Ist in der Lösung freie Säure vorhanden, werden in der ersten Phase desto mehr Ccm $\text{N}/_{10}$ Lauge gebraucht je mehr freie Säure sie enthält.

Wir lösen 4 gr. Chininsalz (Pulver, Tabletten oder Ampoulen) in einem Messkolben auf und füllen das ganze bis 500 Ccm an. Von dieser Lösung nehmen wir 25 Ccm in einen Erlenmeyer-Kolben, fügen 40 Ccm neutralen absoluten Alkohol bei und titrieren mit $\text{N}/_{10}$ Lauge (Methylrot als Indikator). Angenommen, dass für die Neutralisierung A Ccm $\text{N}/_{10}$ Lauge gebraucht wurden.

Folglich nehmen wir, unter denselben Bedingungen, noch weitere 25 Ccm der obenerwähnten Lösung in einen anderen Erlenmeyer, verdünnen mit der gleichen Menge Alkohol und fügen 2 A Ccm $\text{N}/_{10}$ Lauge bei. Enthält das Säuresalz des Chinins keine freie Säure, dann verhält sich die Lösung neutral gegenüber Phenolphthalein. Hat es aber anfangs freie Säure enthalten, dann ist die Lösung alkalisch (Phenolphthalein). Dieser

Alkaliüberschuss mit entsprechender Normalsäure heiss titriert, ergibt die in freiem Zustande sich befindende Säure.

Dies Verfahren gilt auch bei Vorhandensein von neutralen Salzen mineralischer Säuren.

ΙΣΤΟΡΙΑ ΜΟΥΣΙΚΗΣ. — Camille Stamaty, le maître de Saint-Saëns,
par Frank Choisy.

La vie du pianiste-compositeur grec, Camille-Marie Stamaty, n'est connue que par quelques lignes dans des dictionnaires de musique, ou encore, lorsqu'il s'agit de retracer la carrière du maître français Saint-Saëns, son élève. Stamaty est généralement représenté sous un jour assez terne, que Saint-Saëns lui-même semblait favoriser sans raison apparente. La légende s'est de la sorte accréditée qu'il s'agissait en somme, d'un honorable musicien auquel échut l'honneur de donner des leçons à une des gloires de la musique française. La vérité est cependant autre, je pense donc rendre service à l'art grec, en précisant le rôle tenu par cet artiste dans l'histoire de la musique, artiste doublé d'une nature dont la noblesse fût à la hauteur du talent.

Les documents ne manquent pas pour préciser l'odyssée de la famille Stamaty, dont l'un des représentants, le père du musicien, Constantin, entra au service diplomatique français et mourut vice-consul à Civita-Vecchia. A des renseignements de seconde main, qui m'avaient déjà servi pour essayer de retracer la carrière de Camille Stamaty, sont venus s'ajouter les recherches qu'a bien voulu me communiquer M. Sp. Pappas, précieuse contribution dont je ne puis assez le remercier.

Remontons quelque peu le cours des ans, pour chercher durant la domination turque, la Grèce autrepars que chez elle. Nous sommes à Constantinople, un des principaux foyers de l'hellénisme. Là vivaient les Stamaty, là naquit le 3 janvier 1764, Constantin Stamaty¹. Comme tant de ses compatriotes, Constantin Stamaty brûlait du feu sacré de la liberté et du désir de parfaire ses études à l'étranger. Il choisit la France pour lieu d'élection et, tout en faisant des études de médecine, s'enthousiasme pour les idées nouvelles de cette période agitée de l'histoire. Devenu citoyen français, Constantin Stamaty fut chargé de différentes missions politiques assez

¹ SPIRIDON PAPPAS: «Deux Grecs au service diplomatique français», dans le *Mes-sager d'Athènes*, 14 novembre 1931.