

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Άνιχνευσις καὶ προσδιορισμὸς ἐλευθέρου ὀξέος εἰς ὅξινα ἄλατα τῆς κινίνης, ὑπὸ *I. Φραγκούλη* καὶ *A. Βασιλείου**. Ανεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Βέη.

Συνήθως ἡ ἐν τῷ ἐμπορίῳ φερομένη κινίνη ἐλέγχεται, προκειμένου περὶ κόνεως, ώς 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 ἀντιστοιχούντος πρὸς τὸ ἄλας τῆς κινίνης ἀλκαλοειδοῦς, προσέτι δὲ διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ὀξέος καὶ τῆς σχέσεως αὐτοῦ πρὸς τὸ εύρεθνα σταθμικῶς ἀλκαλοειδές. Πλὴν τούτων καὶ τοῦ βαθμοῦ καθαρότητος κατὰ Kerner ἐπὶ τοῦ ἀποχωρισθέντος ἀλκαλοειδοῦς ἐκτελοῦνται καὶ ἔτεροι προσδιορισμοὶ ἀφορῶντες τὴν καλὴν αὐτῆς βιομηχανικὴν παρασκευήν, ώς ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος διὰ τὴν διάσπασιν τῶν σακχαροπήκτων ἐν ὑδατι θερμοκρασίας 37°, ἡ ἀνίχνευσις ἐν τῇ τέφρᾳ ἀνοργάνων ὀξέων κλπ.

Διὰ τὴν ἐξεύρεσιν τῆς σχέσεως μεταξὺ ἀλκαλοειδοῦς καὶ ὀξέος λαμβάνεται ὡς βάσις τὸ διὰ τῆς σταθμικῆς μεθόδου εύρεθνα ἀλκαλοειδές καὶ τὸ ἐπίσης διὰ σταθμικῆς μεθόδου λαμβανόμενον, προκειμένου περὶ θειεϊκῶν ἀλάτων, ἢ δι' ὀγκομετρικῆς κατὰ Volhard προκειμένου περὶ ὑδροχλωρικῶν ἀλάτων, ὅξυ.

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

Σκοπὸς ἐπομένως τῆς παρούσης ἐργασίας μας εἴναι νὰ ὑποδείξωμεν μέθοδον ἀκριβῆ καὶ ταχεῖαν προσδιορισμοῦ τῆς περισσείας τοῦ τυχὸν ὑπάρχοντος ἐλευθέρου ὀξέος ἐπιτυγχάνοντες συγχρόνως καὶ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἡνωμένου ὀξέος καὶ ἐξ αὐτοῦ τοῦ ἀντιστοίχου ἀλκαλοειδοῦς.

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

Πρώτη φάσις τῆς διασπάσεως εἴναι ἡ δέσμευσις τοῦ τυχὸν ὑπάρχοντος ἐλευθέρου ὀξέος καὶ ἐν συνεχείᾳ τοῦ ἡμίσεος τοῦ ἡνωμένου ὀξέος, ἡ μετατροπὴ δηλ.. τῆς διθεϊκῆς ἢ δισυδροχλωρικῆς τοιαύτης εἰς θειεϊκὴν ἢ ὑδροχλωρικήν.

Δευτέρα φάσις εἴναι ἡ δέσμευσις τοῦ ἑτέρου ἡμίσεος τοῦ ἡνωμένου ὀξέος διὰ συγχρόνου ἀποβολῆς τοῦ ἀλκαλοειδοῦς τῆς κινίνης.

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

Ἐάν δι' ἐκάστην τῶν δύο φάσεων δαπανηθῶσιν ἵσα ποσὰ ἀλκάλεως, τότε τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλυμα δὲν περιέχει ποσὰ ἐλευθέρου ὁξέος, ἀν ὅμως ἡ πρώτη φάσις ἀπαιτήσῃ μεγαλύτερα ποσὰ ἢ ἡ δευτέρα, τότε ἐλέγχεται ἡ παρουσία ἐλευθέρου ὁξέος, παρεχομένη ὑπὸ τοῦ τύπου $\Phi_1 - \Phi_2 = A$ ἔνθα Φ_1 παριστᾶ τὰ κυβ. ἐκατοστὰ ἀλκάλεως τὰ δαπανηθέντα κατὰ τὴν πρώτην φάσιν, Φ_2 τὰ κατὰ τὴν δευτέραν καὶ Α τὰ ἀπαιτούμενα κ.ἔ. ἀλκάλεως διὰ τὴν δέσμευσιν τοῦ ὑπάρχοντος ἐλευθέρου ὁξέος. Ἀντιθέτως δὲ ἂν ἡ δευτέρα φάσις ἀπαιτήσῃ μεγαλύτερα ποσὰ ἢ ἡ πρώτη, τότε ἐλέγχεται ἡ παρουσία μίγματος ἀλατος διιθεϊκῆς ἢ δισυδροχλωρικῆς τοιαύτης μετὰ θειϊκῆς ἢ ὑδροχλωρικῆς, ὥπότε τὸ δέν τὸ ἀνήκον εἰς τὴν δισυδροχλωρικὴν ἢ διιθεϊκὴν θὰ ισοῦται μὲ 2 Φ_1 , τὸ δὲ ἀνήκον εἰς τὴν ὑδροχλωρικὴν ἢ θειϊκὴν κινίνην θὰ ισοῦται μὲ $\Phi_1 - \Phi_2$.

Ως δείκτην κατάλληλον διὰ τὸν χωρισμὸν τῶν δύο φάσεων ἐχοησιμοποιήσαμεν τὸ ἔρυθρὸν τοῦ μεθυλίου, τρεπόμενον ἐκ τοῦ ἔρυθρου πρὸς τὸ κίτρινον, εὐθὺς δέ μετατράποντα τὰ ἀλατα τῆς διιθεϊκῆς ἢ δισυδροχλωρικῆς κινίνης εἰς θειϊκὴν ἢ ὑδροχλωρικὴν τοιαύτην.

Προκειμένου περὶ ἀλάτων κινίνης εἰς κόνιν, λαμβάνομεν ὠφισμένην ποσότητα, 4-6 γρ., καὶ διαλύομεν ἐν ἀπεσταγμένῳ ὑδατὶ ἐντὸς ὄγκομετρικῆς φιάλης 500 κ.ἔ. καὶ συμπληροῦμεν μέχρι τῆς γραμμῆς. Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνομεν 25 κ.ἔ. διὰ προσοῦδος ἀκριβείας ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, προσθέτομεν 40 κ.ἔ. οἰνοπνεύματος 95° οὐδετέρου καὶ τῇ προσθήκῃ δύο σταγόνων δείκτου ἔρυθροῦ τοῦ μεθυλίου ὄγκομετροῦμεν διὰ N₁₀ διαλύματος NaOH μέχρι τοῦ σημείου τῆς μετατροπῆς τοῦ δείκτου ἐκ τοῦ ἔρυθροῦ πρὸς τὸ κίτρινον, σημειοῦμεν τὰ πρὸς τοῦτο δαπανηθέντα κ.ἔ. τοῦ N₁₀ NaOH καὶ ἀπορρίπτομεν τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης. Ἀκολούθως λαμβάνομεν ἔτερα 25 κ.ἔ. τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος, προσθέτομεν 40 κ.ἔ. οἰνοπνεύματος καὶ ἀνευ δείκτου προσθέτομεν διπλάσιον ποσὸν κ.ἔ. N₁₀ διαλυμ. NaOH τοῦ κατὰ τὴν πρώτην ὄγκομέτρησιν δαπανηθέντος. Τὸ οὕτω προκύψαν διάλυμα ἀν μὲν δὲν περιεῖχεν ἐλεύθερον δέν δέον νά ἀντιδρᾷ ἀλκαλικῶς ἔναντι τοῦ δείκτου τούτου. Τὸ ποσὸν τοῦ ὑπάρχοντος ἐν τῷ διαλύματι μας ἐλευθέρου ἀλκάλεως εἶναι ισοδύναμον πρὸς τὸ ἀρχικῶς ὑπάρχον ἐν τῷ διαλύματι ἐλεύθερον δέν, ὡς τοῦτο ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ κάτωθι σχήματος.

Γ ἡμισυ ἡνωμένου δέξιος Δ

| | | | | |
|--------------------|---|---|--------------------|---|
| A ἐλεύθερον δέξιον | B | | H ἐλεύθερον ἀλκαλι | Θ |
| E | | Z | | |

ἡμισυ ἡνωμένου δέξιος

Ἡ πρώτη φάσις παριστανομένη διὰ τῶν γραμμῶν A, B, Γ, Δ, ἔστω ὅτι ἀπήγησε 15 κ.ἔ. N₁₀ NaOH. Ἀν τὸ ἐλεύθερον δέν A B είχε τιμὴν μηδέν, τότε τὰ δαπανηθέντα 15 κ.ἔ. ἐχοησιμοποιήθησαν διὰ τὴν δέσμευσιν τοῦ ἡμισεος ἡνωμένου δέξιος Γ Δ καὶ ἐπομένως τὰ κατὰ τὴν δευτέραν ὄγκομέτρησιν προστεθέντα 15X2 κ.ἔ. ἀλκάλεως ἐδέσμευσαν τὸ ὑπόλοιπον καὶ ἵσον τῷ πρώτῳ ποσὸν τοῦ ἡνωμένου δέξιος E Z καὶ ἐν τῷ διαλύματι μας δὲν ὑπάρχει περίσσεια ἐλευθέρου ἀλκάλεως. Ἀντιθέτως, ἀν ἀρχικῶς τὸ A B είχε τιμὴν τινά, ἔστω 5, τότε ἐκ τῶν δαπανηθέντων ἀρχικῶς 15 κ.ἔ. N₁₀ NaOH μόνον τὰ 10 ἐχοησιμευσαν διὰ τὴν δέσμευσιν τοῦ ἡμισεος τοῦ ἡνωμένου δέξιος Γ Δ. καὶ ἐπομένως ἐκ τῶν κατὰ τὴν δευτέραν ὄγκομέτρησιν προστιθεμένων 15X2

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

Εἰς τὸ προκύψαν ἄλλατικὸν τότε διάλυμα προσθέτομεν σταγόνας φανολοφθαλεῖνης καὶ ὁγκομετροῦμεν αὐτὸν ἐν θερμῷ διὰ N_{10} ὅξεος μέχρις ἀποχρωματισμοῦ καὶ τὸ εὑρεθὲν ποσὸν ἀνάγομεν ἐπὶ τῆς ὅλης ληφθείσης οὐσίας.

Προκειμένου περὶ σακχαροπήκτων ἥ δισκίων, κονιοποιοῦμεν 50 τοιαῦτα, κατεργαζόμεθα τρὶς διὰ 30 κ.έ. πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, διηθοῦντες ἑκάστοτε, ἔτηραίνομεν εἴτα, διαλύομεν ἐν ὑδατὶ θερμοκρασίας 60°, φέρομεν τὸ προκύψαν διάλυμα ἐν ὁγκομετρικῇ φιάλῃ τὸν 500 κ.έ., συμπληροῦμεν μετὰ τὴν ψῦξιν μέχρι τῆς γραμμῆς, διηθοῦμεν καὶ ἐκ τοῦ διηθήματος λαμβάνομεν 25 κ.έ. ἐκτελουμένης κατὰ τὰ λοιπὰ τῆς ἐργασίας ὡς ἀνωτέρω.

*Ἐπὶ χημικῶς καθαροῦ ἄλατος διθεικῆς κινίνης Merck εὑρέθη διὰ τῆς ὡς ἃνω μεθόδου ποσὸν ὅξεος ἡνωμένου πρὸς δέκα γραμμάρια ούσίας 1,7885 γρ. ἀντιστοιχοῦν πρὸς 9,997 γρ. ἄλατος διθεικῆς κινίνης.

*Ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος ἐγένετο σταθμικὸς προσδιορισμὸς τοῦ ἄλκαλοειδοῦς καὶ δὶ’ ἀναγωγῆς τούτου εἰς ἄλας ἐπὶ 10 γρ. ούσίας εὑρέθη 9,996 γρ. διθεικῆς κινίνης.

*Ἐπίσης ἐπὶ τοῦ ίδίου διαλύματος διὰ προσθήκης ὑφ' ἡμῶν περισσείας ὅξεος N_{10} κατὰ σειράν, ἐπὶ 25 κ.έ. διαλύματος ἀνὰ 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.3, 0.2 κ.έ. εὑρέθησαν 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. περισσείας ὅξεος εὑρέθη ἡ προστεθεῖσα περισσεια διὰ τῆς ὡς ἃνω μεθόδου.

*Ἐπὶ ἄλατος ὑδροχλωρικῆς κινίνης, διὰ διαλύσεως ἐν ὑδατι, τῇ προσθήκῃ ἐν αὐτῇ περισσείας ὑδροχλωρικοῦ ὅξεος καὶ προσδιορισμοῦ τοῦ ἐναπομείναντος ἐλευθέρου ὅξεος εὑρέθη ἀντίστοιχον ἄλκαλοειδὲς ἐπὶ 10 γρ. ούσίας 10,01 σταθμικῶς δὲ 9,985.

*Ομοιοι προσδιορισμοὶ ἐγένοντο καὶ ἐπὶ σακχαροπήκτων κινίνης καὶ εὑρέθησαν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα :

*Ἐπὶ 50 σακχ. διθεικῆς 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 ὅξεν εἰς ἀμφότερα δὲν ἀνευρέθη, ἡλέγχητη ὅμως ἥ ύφ' ἡμῶν προστεθεῖσα εἰς 25 κ.έ. τῶν διαλυμάτων αὐτῶν περίσσεια 5, 4, 3 καὶ 2 κ.έ. N_{10} ὅξεος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

*Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται :

α. "Οτι εἶναι δυνατὸν διὰ τῆς προτεινομένης μεθόδου νὰ ἐλεγχθῇ καὶ προσδιορισθῇ ἀκριβέστερον καὶ ταχύτερον ἥ παρουσίᾳ ἐλευθέρου ὅξεος εἰς τὰ ἄλατα τῆς κινίνης εἰς

κόνιν, δισκία καὶ σακχαρόπηκτα, δι' ἀποφυγῆς τῶν σφαλμάτων, εἰς τὰ ὄποια ὑπόκειται ἡ σταθμικὴ μέθοδος.

β. "Οτι πλὴν τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἐλευθέρου δέξεως προσδιορίζεται καὶ τὸ ὅλικὸν τοιοῦτο καὶ διὰ τῆς ἀφαιρέσεως τοῦ ἐλευθέρου δύναται νὰ προσδιορισθῇ μετὰ πολλῆς ἀκριβείας τὸ ποσὸν τοῦ ἀντιστοιχοῦντος ἀλκαλοειδοῦς καὶ ἐξ αὐτοῦ τοῦ ἀλατος.

γ. "Οτι τὰ προστιθέμενα πρὸς νοθείαν ἀνόργανα ἀλάτα τῶν δέξεων τούτων δὲν δύνανται νὰ παρεμποδίσωσι τὴν ἀκρίβειαν τῆς ἀναλύσεως, ἐνῷ ἀντιθέτως ἡ παρουσία λίοντων, ἐπὶ παραδείγματι SO_4 , ἀνοργάνων ἀλάτων ἐν τῇ θειᾶκῃ κινίνη δυνατὸν κατὰ τὴν σταθμικὴν μέθοδον νὰ παρουσιάσῃ αὐτὴν ὡς διθειᾶκὴν ἢν δὲν γίνουν καὶ ἔτεροι προσδιορισμοὶ ἐπὶ τῆς τέφρας.

δ. "Οτι δύναται νὰ προσδιορισθῇ μετὰ μεγάλης ἀκριβείας ἡ παρουσία μίγματος ἀλάτων διθειᾶκης καὶ θειᾶκης κινίνης ὡς καὶ δισυδροχλωρικῆς καὶ ὑδροχλωρικῆς τοιαύτης διὰ τῆς προσθήκης γνωστῆς περισσείας N_{10} δέξεως καὶ ἐπαναπροσδιορισμοῦ, διὰ τῆς ὡς ἀνω μεθόδου, τοῦ ἐναπομείναντος ἐλευθέρου δέξεως.

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 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 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 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 N_{10} Lauge (Methylrot als Indikator). Angenommen, dass für die Neutralisierung A Ccm 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 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-Veccchia. 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 autrepart 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 *Messager d'Athènes*, 14 novembre 1931.