

Αὐτὸ εἶναι εἰς γενικὰς γραμμάς τὸ ἔργον τοῦ κ. Ξύδη. Ἐκεῖνο ποὺ λείπει ἀκόμη εἶναι ἡ συστηματικὴ ἐξέτασις τῆς σχέσεως τῆς ὑμνογραφίας μὲ τὴν βυζαντινὴν μουσικὴν, διότι οἱ ὕμνοι τῆς Ἐκκλησίας μας δὲν ἐννοοῦνται χωριστὰ ἀπὸ τὴν βυζαντινὴν μουσικὴν. Τὸ ἰδιάζον εἰς τὴν Ἐκκλησίαν μας (ὅπως ἄλλως τε καὶ εἰς τὰς ἄλλας Ἐκκλησίας), εἶναι ὅτι: Ἀρχιτεκτονικὴ, Ζωγραφικὴ καὶ ὑμνοφῶν ἀποτελοῦν ἓν σύνολον. Τοῦτο δὲν ἔχει κατανοηθῆ παρ' ἡμῶν καὶ διὰ τοῦτο παρατηρεῖται τὸ φαινόμενον τῆς ἀκαλαισθητοῦ διακοσμῆσεως τῶν Ἐκκλησιῶν μας δι' ἔργων ἰδίᾳ ζωγραφικῆς καὶ ἰδιαίτερος τῆς συνυπάρξεως μουσικῶν συστημάτων εἴτε παρεφθαρμένης ἢ κακῶς ἐκτελουμένης βυζαντινῆς μουσικῆς, εἴτε μουσικῶν συστημάτων ξένων πρὸς τὸ πνεῦμα τῆς ἑλληνικῆς παραδόσεως.

Ἡ Ἀκαδημία μας δυστυχῶς, εἴτε λόγῳ ἐλλείψεως τῶν μέσων, ἃς ὁμολογῶμεν δὲ καὶ λόγῳ ἐλλείψεως καταλλήλων ἐρευνητῶν δὲν ἔχει προαγάγει μέχρι τοῦδε καὶ τὸν κλάδον τοῦτον τῆς βυζαντινῆς μουσικῆς, ἐνῶ ξένοι Ἀκαδημαῖοι ἔχουν σχηματίσει Ἐπιτροπὰς, αἵτινες περιέρχονται τὴν Ἀνατολήν, μελετοῦν τὰ παλαιὰ βυζαντινὰ χειρόγραφα βιβλιοθηκῶν καὶ μονῶν καὶ ἐκδίδουν σοβαρὰ ἔργα ἀναφερόμενα εἰς τὴν παλαιογραφίαν τῆς βυζαντινῆς μουσικῆς, (περὶ τῶν ἐργασιῶν δὲ τῶν Ἐπιτροπῶν αὐτῶν ἔχω ἤδη πρὸ πολλοῦ ἐπιστήσει τὴν προσοχὴν τῆς Ἀκαδημίας).

Ὡς πρὸς τὸ ἔργον τὸ ἐπιτελούμενον ὑπὸ τοῦ κ. Ξύδη, τὰ μελετήματα τοῦ ὁποίου παρουσιάζω σήμερον, ἃς εὐχηθῶμεν νὰ συνεχίσῃ ὁ συγγραφεὺς τὴν προσπάθειάν του καὶ νὰ δυνηθῆ νὰ μᾶς δώσῃ συνολικὸν ἔργον περὶ τῆς αἰσθητικῆς ἀξίας τῆς ἑλληνικῆς ἐκκλησιαστικῆς ὑμνογραφίας.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΜΕΛΟΥΣ

Κωνστ. Ζέγγελη, Ἡ φυσικὴ τοῦ Ἀριστοτέλους ἐν ἀναφορᾷ πρὸς τὰ σήμερον κρατοῦντα ἐν τῇ ἐπιστήμῃ.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

AMPHIMÉTRIE. — Un procédé nouveau permettant le dosage exact des acides et des bases organiques, ὑπὸ Γ. Ν. Θώμη*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

Les remarques découlant de notre étude sur le comportement des combinaisons offertes par un nombre d'indicateurs acides avec divers alcaloïdes

* **G. N. THOMIS**: Νέα ὀγκομετρικὴ μέθοδος ἀκριβοῦς προσδιορισμοῦ ὀργανικῶν ὀξέων καὶ βάσεων.

vis-à-vis les ions H^+ et OH^- en présence de solvants organiques immiscibles (Practica de l'Académie d'Athènes 1943, pages 158 et 331) permettaient de prévoir qu'en profitant des propriétés des combinaisons en question on pourrait créer une voie nouvelle pour la détermination exacte des acides et des bases organiques.

Des essais préliminaires avaient démontré en effet, que l'emploi de cette nouvelle forme d'indicateurs offre des avantages sérieux, puisque grâce à leur mode d'agir, l'influence fâcheuse sur le virage final, due au changement graduel du pH, est pratiquement obviée et toutes les difficultés connues en ce qui concerne l'appréciation correcte du point réel de saturation sont abolies.

Malheureusement, la guerre et ses tristes conséquences pour la Grèce ont empêché jusqu'à ce jour la publication des résultats atteints. Entre-temps nous avons eu l'occasion d'appliquer notre nouvelle technique sur un grand nombre de cas et d'en apprécier les multiples avantages offerts p.ex. dans le domaine de l'analyse pharmaceutique. Nous nous proposons donc de décrire dans ce qui suit le principe de la méthode générale mise à point et d'y joindre quelques exemples pratiques, illustrant le mode opératoire préconisé, dans l'espoir que d'autres analystes auront l'occasion d'essayer ce procédé nouveau sur de cas analogues, en utilisant les indicateurs spéciaux employés par nous ou d'autres complexes du même genre. Car il faut noter que par suite de la multitude des cas susceptibles à de solutions quasi imprévues, l'épuisement de notre sujet par un seul expérimentateur n'est pas facile. D'ailleurs, le nombre illimité des combinaisons possibles constitue un obstacle sérieux quant à l'étude systématique des propriétés des nouveaux indicateurs en question et complique énormément l'expérimentation comparative sur grande échelle, devenant ainsi prohibitif pour un chimiste dont les occupations professionnelles n'offrent guère — comme dans notre cas — le temps nécessaire pour un tel travail.

Dans ce qui suit, cette nouvelle technique c.à.d. la titration des bases et acides organiques en présence de solvants immiscibles sera mentionnée tout court par le terme «amphimétrie» et les complexes dérivant de l'union des indicateurs acides avec les alcaloïdes, par le terme «amphindicteurs».

Principe de l'amphimétrie.

Titration d'un acide organique libre ou d'une base organique combinée

avec un acide fort à l'aide d'une solution titrée de soude caustique en agitant énergiquement le liquide avec un solvant insoluble dans l'eau et en présence d'un amphindicateur, dans le premier cas, ou d'une sulfonephthaléine agissant comme amphindicateur «interne», dans le second.

A. Acides organiques libres.

Au fur et à mesure qu'on verse de la soude caustique, une quantité équivalente d'acide organique abandonne le solvant immiscible pour passer dans la couche aqueuse sous forme de sel sodique. Tant qu'il existe d'acide organique à l'état libre, l'amphindicateur reste en solution dans le solvant immiscible en lui communiquant sa teinte «acide». Une trace d'alcali en plus de la quantité nécessaire pour la neutralisation quantitative de l'acide organique provoque la décomposition immédiate de l'amphindicateur avec décoloration du solvant immiscible et coloration soudaine et simultanée de la couche aqueuse en la teinte caractéristique de la forme «basique» du colorant utilisé.

B. Bases organiques combinées à un acide fort.

Les phénomènes sont analogues à ceux décrits sous A avec seule différence que dans les cas B, la soude caustique au lieu d'attirer l'électrolyte faible vers la couche aqueuse, le repousse vers le solvant immiscible. L'amphindicateur interne se scindant aussitôt après décomposition quantitative du sel organique colore soudainement, comme dans le cas précédant, la couche aqueuse.

Remarque: Il est évident que le principe exposé n'est pas applicable aux cas inverses c.à.d. titration par un acide fort d'une base organique libre ou d'un acide organique sous forme de sel alcalin, à cause de la stabilité des amphindicateurs en milieu faiblement acide (l. c.) réaction caractérisant le stade final de ce genre de titrations. Ces deux cas faisant l'objet d'une étude spéciale, que nous sommes en train de compléter, seront traités dans une prochaine communication. Toutefois, si l'on désire déterminer par voie directe une base végétale libre, nous conseillons l'application de notre procédé de titrage en milieu anhydre à l'aide d'une solution alcoolique d'HCl (*1), méthode offrant de résultats très exacts. Quant au second cas, c'est

* Practica de l'Académie d'Athènes 10, 1935 p. 231. J. Pharm. Chimie, 1936 p. 162.

à dire celui d'un acide organique combiné avec un alcali fort, la voie préférable serait la décomposition du sel par un acide minéral, l'extraction de l'acide mis en liberté par un solvant immiscible et sa titration directe par notre procédé amphimétrique. Le dosage indirect par titration de l'alcali fort combiné est aussi effectuable si l'on se sert du bleu de bromophénol comme indicateur et procède à l'extraction systématique de l'acide organique se libérant après chaque addition d'HCl, en agitant la solution avec un solvant immiscible convenable.

Préparation des amphindicateurs.

Exemple: *Thymol sulfonephthaléine - quinine*. 0.45 gr. de bleu de thymol sont dissous dans 25 cm³ d'eau par addition de 10 cm³ de NaOH 0.1 n. La solution fortement colorée en bleu est versée dans un entonnoir à robinet contenant une solution de 0.4 gr. de chlorhydrate de quinine dans 25 cm³ d'eau. Le précipité colloïdal orangé qui résulte se dissout en agitant le mélange avec 50 cm³ de chloroforme. On sépare la couche chloroformique contenant la combinaison moléculaire thymol sulfonephthaléine-quinine.

Pourtant, il faut noter qu'il n'est pas indispensable de se servir d'amphindicateurs préparés d'avance en partant, comme ci-dessus, de quantités équimoléculaires. Une trace de base végétale, soit à l'état libre soit sous forme de sel, ajoutée dans la prise au moment-même de la titration, après ou avant l'addition du dissolvant et de l'indicateur bicolore choisi, se combine immédiatement à ce dernier, l'entraînant en solution dans le solvant immiscible. Si l'on titre une base végétale par voie indirecte c.à.d. par saturation de l'acide fort combiné, il va sans dire que l'addition d'un alcaloïde auxiliaire après avoir ajouté l'indicateur convenable, devient superflue puisqu'il y a formation immédiate de l'amphindicateur «interne» désiré aux dépens d'une trace de la base même à doser.

Mode opératoire.

Acides de la série aromatique peu solubles dans l'eau.

EXEMPLE I.

Dosage de l'acide p-aminosalicylique.

Comme représentant de cette classe d'acides pouvant être dosés par amphimétrie, nous avons choisi l'acide p-aminosalicylique, agent tuberculostatique, introduit depuis quelques années en chimiothérapie et connu

sous l'abréviation PAS. Cette substance se présente à l'état d'acide libre ou plus souvent comme sel sodique, sous forme de dragées ou en solution aqueuse pour l'usage parentéral¹. L'acide libre difficilement soluble dans l'eau se dissout abondamment dans les dissolvants organiques. Par contre, le sel sodique du PAS étant insoluble dans les solvants immiscibles présente une grande solubilité dans l'eau.

Titration de l'acide libre.

Si le PAS se trouve à l'état d'acide libre, p. ex. sous forme de poudre, on en fait une solution étherée à 2 % et procède à la détermination comme il est indiqué plus bas. Si l'on désire contrôler la teneur de comprimés ou dragées en PAS, on en pulvérise 5 pièces, après avoir noté leurs poids global, puis on pèse une quantité de la poudre homogène, égale au poids de deux comprimés qu'on introduit dans un ballon jaugé de 50 cm³ et dissout l'acide p-aminosalicylique contenu dans le mélange en agitant ce dernier pendant dix minutes avec 40 cm³ d'éther. On complète alors le volume de la solution jusqu'au trait avec de l'éther, agite fortement et laisse le récipient au repos afin que les ingrédients insolubles se déposent complètement¹.

5 cm³ de solution limpide sont portés à l'aide d'une pipette dans un petit entonnoir à robinet. On ajoute 2-3 gouttes d'amphindicateur (bleu de thymol-quinine) et commence la titration avec de la soude caustique décimale. Après chaque addition d'alcali on bouche l'entonnoir et agite énergiquement son contenu. L'amphindicateur étant retenu en solution dans le solvant organique, tant qu'il y ait d'acide libre dans le système hétérogène, colore la couche étherée en jaune, tandis que la couche aqueuse reste incolore. Mais aussitôt la dernière trace du PAS neutralisée, le moindre excès d'alcali (fraction d'une goutte) décompose l'amphindicateur. Ainsi la thymol-sulfone phthaléine quitte soudainement la couche étherée pour passer dans la phase aqueuse sous sa forme quinonique fortement dissociée. Le point final de la titration est donc doublement indiqué d'une façon très nette par décoloration de la phase organique et par coloration simultanée de la couche aqueuse en bleu.

1 cm³ NaOH 0.1 n = 0.0153 gr. NH₂OHC₆H₃. COOH

¹ L'erreur due au volume de ceux-ci est négligeable.

Si les comprimés contiennent le sel sodique du PAS on part d'une prise égale mais au lieu d'éther on emploie de l'eau pour la dissolution du sel. Après dilution à 50 cm³ on effectue le dosage sur 5 cm³ du filtrat comme ci-dessous.

Détermination du PAS dans ses solutions injectables.

Dosage indirect d'orientation: 10 cm³ de la solution aqueuse à 20 % de p-aminosalicylate de sodium sont dilués à 100 cm³. On en prélève 5 cm³ qu'on verse dans un petit entonnoir à robinet, ajoute 10 cm³ d'éther, 2 gouttes de bleu de bromophénol (solution alcoolique à 0.2 %) et titre l'alcali combiné à l'aide d'HCl 0.1 n. Au début, la couche aqueuse est colorée en violet. Au fur et à mesure qu'on y verse de l'acide la teinte devient d'abord grisâtre et finalement jaune. En ce moment on bouche le récipient et agite fortement son contenu. Par suite de l'extraction par l'éther de l'acide organique mis en liberté, le pH de la couche aqueuse augmente faisant virer l'indicateur au violet. En versant un nouveau volume d'HCl on décompose une nouvelle quantité de p-aminosalicylate sodique avec répétitions des phénomènes ci-dessus. Ainsi donc, l'addition d'HCl 0.1 n se prolonge jusqu'à ce que la teinte de la couche aqueuse devienne et reste définitivement jaune. En ce moment, une petite partie du colorant passe dans l'éther sous sa forme lactonique non dissociée.

1 cm³ d'HCl 0.1 n = 0.0175 gr. NH₂. OH. C₆H₃ COONa.

Dosage direct: Une seconde prise de 5 cm³ est acidulée par 0.2 V d'acide sulfurique normal, V représentant le volume d'HCl 0.1 n consommé pour la titration indirecte. On extrait l'acide organique mis en liberté en agitant fortement avec 20 cm³ d'éther, on décante la couche aqueuse, lave les parois du récipient ainsi que la solution étherée avec 2 × 5 cm³ d'eau et procède au titrage amphimétrique déjà décrit.

Remarque: Ce dosage peut aussi être effectué sur la prise ayant servi pour la titration indirecte par l'HCl, mais alors il faut débarrasser la couche étherée contenant le PAS de la présence gênante du bleu de bromophénol. On opère comme suit: On ajoute encore 10 cm³ d'éther, agite énergiquement, sépare la couche aqueuse, lave l'entonnoir avec un peu d'eau et commence à titrer. Après avoir ajouté 0.5 V NaOH 0.1 n (V = volume d'HCl 0.1 consommé pour la titration indirecte) on bouche le récipient et agite forte-

ment. L'indicateur en solution dans l'éther passe ainsi quantitativement avec l'aminosalicylate de sodium formé dans la couche aqueuse en lui communiquant sa teinte bleue «basique». On décante la couche inférieure à l'aide du robinet, lave avec un peu d'eau les parois intérieures de l'ampoule, ajoute 2 à 3 gouttes d'amphindicateur et achève la titration comme dans le cas précédent.

Acides de la série grasse ayant une solubilité considérable dans l'eau.

EXEMPLE II.

Dosage de l'acide iso-valérianique.

Comme exemple nous avons choisi la titration du valérianate de potassium dans un mélange pharmaceutique contenant du bromure de sodium, des extraits végétaux etc.

On prélève 5 cm³ de liquide, ajoute 2 cm³ d'HCl n, 0.5 gr de chlorure de sodium et agite fortement avec 10, 5 et 5 cm³ de CHCl₃ en recevant les extraits chloroformiques dans un petit erlenmeyer avec bouchon rodé. On y verse 2 à 3 gouttes d'amphindicateur et titre avec NaOH 0.1 n jusqu'à décoloration de la solution chloroformique et coloration simultanée de la couche aqueuse en bleu.

1 cm³ d'NaOH 0.1 n = 0.01402 gr. de C₅H₉O₂K

Alcaloïdes combinés à des acides forts.

EXEMPLE III.

Dosage de l'émétine dans ses solutions injectables.

Les ampoules du commerce contiennent l'émétine sous forme de chlorhydrate à des concentrations allant de 1 à 6%. 5 cm³ d'une solution à 4% p.ex. sont introduits dans un petit erlenmeyer avec bouchon rodé. On ajoute 10 cm³ de chloroforme et 2 gouttes d'une solution alcoolique de pourpre de bromocrésol à 0.2%. Le complexe bromocrésol - sulfone - phthaléine - émé-tine se formant immédiatement après agitation des deux couches, reste en solution dans le solvant organique en le colorant en jaune. Durant le titrage par l' NaOH 0.1 n la couche aqueuse reste incolore. Après décomposition quantitative du chlorhydrate d'émétine présent dans la prise, la moindre trace d'alcali en excès décompose l'amphindicateur interne. La couche

aqueuse, jusqu'ici incolore devient soudainement violette pendant que le solvant organique se décolore.

1 cm³ NaOH 0.1 n = 0.02403 gr. emétine B.P.

EXEMPLE IV.

Dosage du chlorhydrate de quinine sous forme de comprimés.

5 comprimés à 0.2 gr. pulvérisés finement sont traités à froid dans un ballon jaugé de 100 cm³ avec 80 cm³ d'eau. On agite fortement afin de favoriser la dissolution du chlorhydrate, complète le volume jusqu'au trait, ajoute 0,1 cm³ d'eau afin de compenser le volume des ingrédients insolubles, filtre et sur 5 cm³ du filtrat limpide on applique le titrage amphimétrique en présence de chloroforme et de bleu de xylénol ou de pourpre de bromocrésol.

1 cm³ d'NaOH 0.1 n = 0.0324 gr. de quinine

CONCLUSIONS

L'amphimétrie est une méthode très simple et d'une application générale. Par ce nouveau procédé volumétrique on peut déterminer très exactement tout acide organique, à condition que le sel sodique correspondant soit d'un caractère moins basique (hydrolyse) que celui de l'alcaloïde contenu dans l'amphindicateur qu'on se propose d'employer. En plus, il faut que la solubilité de l'acide soit plus grande dans les solvants immiscibles que dans l'eau. Si l'acide organique se trouve sous forme de sel il faut qu'il soit d'abord mis en liberté par un acide plus fort et qu'il soit extrait par un solvant immiscible afin qu'il soit titré par amphimétrie. D'autre part, ce procédé permet la titration indirecte de toutes les bases organiques, se trouvant en combinaison avec des acides forts. Les bases combinées à des acides très faibles ne peuvent pas être dosées par cette méthode, car, ainsi qu'il a été dit, les sels sodiques des acides en question (formés au cours du titrage) faisant croître le pH de la couche aqueuse au delà de 7 provoquent la décomposition prématurée des amphindicateurs.

Grâce au principe des méthodes amphimétriques le dosage devient pratiquement indépendant des facteurs physico-chimiques intervenant au cours de la neutralisation des électrolytes faibles par les électrolytes forts. Un seul amphindicateur peut convenir pour la titration d'un grand nombre d'électrolytes organiques et vice-versa, on peut utiliser avec succès différents

amphindicateurs pour doser un électrolyte faible donné. Mais il se peut aussi que les complexes mentionnés dans la présente note donnent des résultats médiocres ou qu'ils soient inutilisables pour un cas ou pour l'autre. En pareilles circonstances, vue la complexité du sujet, l'empirisme rendra de meilleurs services que la théorie. Ainsi, si le bleu de thymol-quinine laisse à désirer on essayera un autre amphindicateur, le bleu de bromothymol-strychnine p.ex. ou le bleu de xylénol-quinidine, le vert de bromocrésol-yohimbine et ainsi de suite.

Les solvants doivent aussi être convenablement choisis. Généralement l'éther et le chloroforme offrent entière satisfaction, mais ces solvants immiscibles pourraient être avantageusement remplacés, le cas échéant, par d'autres dissolvants organiques p.ex. par du tetrachlorure de carbone, du trichloréthylène, du benzène, du toluène, de l'éther du pétrole, de l'alcool amylique etc.

En résumant, les avantages offerts par l'amphimétrie et par l'emploi des amphindicateurs sont multiples. Voici les principaux d'entre eux :

- 1) Aucune influence des systèmes tampons sur le virage.
- 2) Double indication du point final du titrage.
- 3) Possibilité d'effectuer le dosage au sein de liquides fortement colorés.
- 4) Possibilité d'éliminer un indicateur ayant déjà servi à un titrage précédant, si sa présence gêne les opérations suivantes.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Περιγράφεται νέα όγκομετρική μέθοδος ακριβοῦς προσδιορισμοῦ ὀργανικῶν ὀξέων καὶ βάσεων, τῆς ὁποίας ἡ ἀρχὴ βασίζεται ἐπὶ παρατηρήσεων γενομένων κατὰ προηγούμενην μελέτην ἐπὶ τῆς συμπεριφορᾶς τῶν ὀξίνων δεικτῶν καὶ τῶν μετ' ἀλκαλοειδῶν ἐνώσεων αὐτῶν παρουσία μὴ μειγνυμένων μεθ' ὕδατος ὀργανικῶν διαλυτῶν. Τὰς νέας ταύτας συμπλόκους ἐνώσεις ὁ συγγραφεὺς ἀποκαλεῖ «ἀμφιδείκτας», τὴν δὲ παρουσία δυσμείκτων διαλυτῶν τιτλοδότησιν ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν διὰ τῆς νέας ταύτης μεθόδου, «ἀμφιμετρίαν».

Ὡς παραδείγματα πρακτικῶν ἐφαρμογῶν τῆς νέας τεχνικῆς ἀναφέρονται : ὁ προσδιορισμὸς τοῦ π-ἀμινοσαλικυλικοῦ ὀξέος ἐντὸς σακχαροπῆκτων καὶ φυσίγων, τοῦ ἰσοβαλεριανικοῦ καλίου εἰς φαρμακευτικὰ μείγματα, τῆς ὕδροχλωρικῆς ἐμετίνης ἐντὸς ἐνεσίμων διαλυμάτων καὶ τῆς ὕδροχλωρικῆς κινίνης ἐντὸς δισκίων.

Ὡς κύρια προτερήματα τῆς μεθόδου ἀναφέρονται : 1) ἡ ἀποφυγὴ τῆς ἐπὶ

τοῦ δείκτου ἐπιρροῆς τῶν σχηματιζομένων ρυθμιστικῶν μειγμάτων, 2) ἡ διπλῆ ἔνδειξις τοῦ πραγματικοῦ τέλους τῆς τιτλοδοτήσεως, 3) ἡ δυνατότης ἐκτελέσεως τοῦ προσδιορισμοῦ ἐντὸς ὑγρῶν ἰσχυρῶς κεχρωσμένων, 4) ἡ δυνατότης ἀπομακρύνσεως χρησιμοποιηθέντος ἤδη κατὰ προηγουμένην τιτλοδοτήσιν δείκτου, ἐὰν ἡ παρουσία τούτου παραβλάπτῃ τὴν περαιτέρω ἐργασίαν.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.— **Περὶ τῆς ταχύτητος ὀξειδώσεως ἀπλῶν τινῶν σακχάρων ὑπὸ τοῦ βρωμίου***, ὑπὸ **Κωνστ. Ἀσκητοπούλου** καὶ **Ἀντ. Δανοπούλου****. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ἡ ὀξειδωτικὴ ἰκανότης τοῦ βρωμίου ἐπηρεάζεται, ὡς γνωστόν, μεγάλως ἐκ τῆς ἐνεργοῦ ὀξύτητος τῶν διαλυμάτων ἐντὸς τῶν ὁποίων διενεργεῖται ἡ ὀξείδωσις. Πλεῖστα ὅσα παραδείγματα ἀναφέρει ἐν προκειμένῳ ἡ χημικὴ βιβλιογραφία, μεταξὺ τῶν ὁποίων ἀξιοσημείωτος εἶναι ἡ περίπτωσις τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, ἐνώσεως σταθερᾶς, μὴ προσβαλλομένης ὑπὸ τῶν συνήθων ὀξειδωτικῶν μέσων ἢ τοῦ βρωμίου ἐν ὀξίνῳ ἢ ἰσχυρῶς ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι, ὀξειδουμένης ὅμως ταχέως καὶ ποσοτικῶς ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου πεδίῳ¹.

Τὰ ἀνωτέρω δεδομένα, ὡς καὶ παρόμοιαι παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως ἐνώσεων τοῦ θείου ὑπὸ τοῦ βρωμίου, μὴ δημοσιευθεῖσαι εἰσέτι, ἐνεθάρρουναν ἡμᾶς εἰς τὴν μελέτην τῶν ταχυτήτων ὀξειδώσεως ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου τῶν ἀπλῶν σακχάρων εἰς διάφορα πεδία ἐνεργοῦ ὀξύτητος, μὲ τὸν ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τῆς ἀνευρέσεως ἀπλῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων ὀγκομετρίας διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀπλῶν σακχάρων ἐν μίγματι μετ' ἄλλήλων. Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο ἐπὶ τῶν σταφυλοσακχάρου, ὀπωροσακχάρου καὶ γαλακτοσακχάρου παρουσίᾳ ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος, καυστικοῦ νατρίου, οὐδετέρου ἢ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου, κατὰ μεθόδους ἀναλόγους πρὸς τὰς ὑπὸ τῆς «βρωμιομετρίας κατὰ Manchot» ὑποδεικνυμένας², χρησιμοποιουμένου ἐκάστοτε διαλύματος $N/_{10}$ βρωμίου ἐντὸς $N/_{1}$ διαλύματος βρωμιούχου καλίου. Τὸ διάλυμα τοῦτο τοῦ βρωμίου δεικνύει ἐλαχίστην

* (Ἐκ τοῦ χημικοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀνωτάτης Σχολῆς Οἰκονομικῶν καὶ Ἐμπορικῶν Ἐπιστημῶν).

** **KONST. ASKITOPOULOS und ANT. DANOPOULOS, Ueber die Geschwindigkeit der Bromoxydation einiger einfacher Zucker.**

¹ Κ. Ἀσκητοπούλου. Περὶ τοῦ ἐκ παραλλήλου προσδιορισμοῦ τῶν ὀξέων φωσφορώδους, ὑποφωσφορώδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ, Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν, τόμ. 19 (1944) 328 κέξ.

² Ztschr. f. anorg. Chemie **130**, 161 (1923).