

mesures ont visé à fixer la fréquence du phénomène de la rosée, ainsi qu'à déterminer la quantité relative d'eau qui se condense, sous forme de rosée, pendant les nuits des divers mois à Athènes et à examiner l'influence de la hauteur du sol sur la quantité condensée.

La table I donne, le nombre des nuits de rosée à Athènes pendant chacun des mois des années 1930-1934, le nombre total des nuits de rosée pendant chaque année et en moyenne les nuits de rosée pendant les mois et l'année de cette période.

La table II indique que, en moyenne, la quantité de rosée condensée, dans les conditions ci-dessus est pendant chaque nuit de rosée, de 111,5 gr/m<sup>2</sup>. La dernière colonne de cette table donne en somme le nombre des mesures de chaque mois. La table III rédigée selon les tables I et II donne approximativement la quantité de rosée en moyenne, pendant chaque mois.

Dans le diagramme cité, nous regardons la ressemblance des courbes, de la fréquence de la rosée pendant les divers mois (I) et de la rosée moyenne quantité en gr/m<sup>2</sup> (II), pendant les mêmes mois.

Le table IV rédigée d'après 355 mesures faites pendant 71 nuits des années 1933-34 donne la quantité de la rosée condensée, en gr/m<sup>2</sup>, en moyenne et par nuit, à une hauteur du sol de 0,05, 0,25, 0,50, 0,75 et 1,00 m. Cette table montre que dans les conditions ci-dessus, la plus grande quantité de rosée se condense à la hauteur de 25 cm. de sol environ.

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Titration des alcaloïdes sans test de comparaison. Dosage exact de la Quinine\*, par G. N. Thomis.** Ἀνεκονώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Au cours de nos essais sur l'alcalimétrie de la quinine en solution chloroformique (J. de Pharm. Chim., 1932 p. 230), notre attention fut attirée par l'influence que la concentration d'eau exerçait sur l'état électrolytique de la solution et par conséquent sur le virage de l'indicateur, influence mise en évidence d'une façon quantitative par une série d'expériences en fonction de la dilution de l'acide servant de liqueur titrée.

Ayant insisté sur l'étude ultérieure du sujet, nous nous sommes rendu compte que le problème de la gradualité du virage serait résolu, du moins au point de vue théorique, si l'on effectuait le titrage en milieu anhydre. En effet, nous citons dans le mémoire en question que l'eau, augmentant la constante diélectrique des solvants, influe sur les constantes de dissoci-

\* Γ. Ν. ΘΩΜΗΣ.—Τίτλοποίησης τῶν ἀλκαλοειδῶν ἄνευ μάρτυρος παραβολῆς. Προσδιορισμὸς κινίνης.

ciation des substances dissoutes; mais en réalité les phénomènes qui entrent en jeu sont plus compliqués:

Dès le début de la titration par l'acide chlorhydrique aqueux, le liquide acquiert des propriétés de tampon, par suite de la transformation partielle de la base faible présente en chlorhydrate. La courbe de neutralisation prendra l'allure caractérisant le cas des électrolytes faibles, autrement dit, la couleur de l'indicateur passera vers la fin de la titration par toute la gamme des nuances comprises entre sa teinte acide et celle de son anion à cause de l'enrichissement très graduel du liquide en ions-hydrogènes. Dans ces conditions il est évident qu'on ne peut guère éviter la comparaison de la couleur du liquide à celle d'un test de pH donné, si l'on veut saisir le virage correspondant au point précis de la neutralisation chimique, même si l'indicateur dont on fait usage a été judicieusement choisi. Par contre en absence d'eau, la formation de mélanges agissant comme régulateurs n'étant plus concevable (puisque dans ce cas les phénomènes hydrolytiques ne se manifesteraient plus), on devrait observer au moment de la salification quantitative de la base, un saut brusque de pH par addition d'une trace d'acide en excès. La courbe titrimétrique en fonction de la  $[H^+]$  croîtrait donc en ce moment presque parallèlement à l'axe des pH et, ainsi qu'il se passe dans le cas de la neutralisation d'électrolytes forts, la couleur du liquide changerait soudainement par addition d'un excès minime d'acide.

En partant de cet ordre d'idées nous avons procédé à une série d'essais, dont les résultats ont parfaitement confirmé les points de vue théoriques résumés ci-dessus, une méthode d'une vaste application ayant été mise au point pour le dosage exact des bases alcaloïdiques *par titrage direct sans test de comparaison*.

Pour nos expériences, à la place d'acide chlorhydrique aqueux, nous nous sommes servis d'une solution décinormale de cet acide dans de l'alcool concentré. Les constantes et les propriétés en général des indicateurs en milieu non aqueux étant peu étudiées jusqu'à ce jour, nous avons dû rechercher en tâtonnant les colorants qui s'adaptent mieux dans ces nouvelles conditions électrolytiques. Pour la quinine p. ex. le *bleu de bromophénol* nous a particulièrement satisfait. En titrant par de l'acide chlorhydrique aqueux, nous étions obligés de diluer l'extrait chloroformique par un excès d'alcool, qui retenait en solution l'eau introduite durant la titration (l. c. 239); mais ainsi que Willstätter-Waldschmidt-Leitz (Ber. 54,



2988) et autres l'ont démontré, le caractère basique des amines en général est fortement diminué en présence d'alcool éthylique, leurs sels avec des acides forts en solution dans ce solvant se comportant envers la phthaléine du phénol comme de véritables acides. Si l'on fait usage des étalons de comparaison proposés dans notre mémoire précédent, on peut naturellement faire abstraction de ce fait; il devient par contre évident qu'on a tout avantage à éviter autant que possible la présence d'un excès d'alcool, d'ailleurs superflu quand on titre avec HCl alcoolique, justement afin d'accroître le caractère basique du liquide et obtenir un brusque changement de réaction au moment de la transformation quantitative de la base présente en chlorhydrate.

Le volume de la solution alcoolique titrée étant influencé par la température, nous avons effectué une longue série d'expériences afin de mettre en évidence le degré de cette influence sur les résultats titrimétriques. Ayant déterminé le coefficient de dilatation de notre solution alcool-chlorhydrique, dont nous décrivons ultérieurement le mode de préparation, en appliquant, 1° la formule des Osborne-Kelvy-Bearce (J. Franklin Inst. 175, 165), 2° celle de Gay-Lussac (à partir des densités), 3° expérimentalement en titrant des quantités constantes de quinine à des températures variables, enfin 4° directement en mesurant à l'aide d'une microburette thermostatique construite spécialement dans ce but, les variations d'un volume déterminé de notre solution en fonction de la température, nous avons trouvé en chiffres ronds une valeur moyenne de  $\alpha=0,001$ , facteur qu'on ne pourrait donc pas négliger sans commettre des erreurs considérables.

La conservation du titre de la solution HCl-alcoolique, point d'une grande importance pour le chimiste effectuant en série de dosages pareils, a de même constitué l'objet d'une étude spéciale. Deux facteurs auraient pu intervenir en ce qui concerne la stabilité de cette solution: la possibilité d'éthérisation d'une partie de l'acide chlorhydrique et la volatilité du solvant, d'où affaiblissement du titre dans le premier cas, enrichissement dans le second. La solution étant préparée à partir d'un acide de densité 1,19, donc à 37% environ d'HCl et d'alcool éthylique à 95° dans les proportions de 1:100, est d'une concentration en HCl d'environ 0,1 et en H<sub>2</sub>O d'environ 3,3. Or, des travaux de Kailan (Monatsh. f. Chem. 28,566), Cain (Zeitschr. physik. Chem., 12,751) et d'autres, il résulte que pour  $C_{HCl} < 0,66$  et  $C_{H_2O} > 0,6$ , la vitesse de réaction à la température ordinaire entre HCl et CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

peut être considérée comme égale à zéro. Par conséquent, les concentrations respectives de notre solution dépassant de beaucoup ces limites, toute éventualité de changement du titre par éthérification est exclue. C'est précisément pourquoi nous avons préféré préparer la solution alcoolique à partir d'une solution concentrée d'HCl, au lieu de faire passer du gaz chlorhydrique dans de l'alcool absolu, dont le titre en HCl devrait alors être contrôlé avant chaque titrage.

Quant à la volatilité de l'alcool, nous nous sommes enfin persuadés qu'elle n'entre point en ligne de compte si l'on prend les précautions nécessaires, le titre se conservant parfaitement pendant plusieurs mois. Sa fixation s'effectue par la soude caustique exempte de carbonates en présence de méthyle-orange, mais de préférence par de la quinine pure avec du bleu de bromophénol comme indicateur, *en notant la température exacte de la solution alcoolique au moment de la titration.*

La technique de la méthode primitive (l. c.) a été modifiée aussi en ce qui concerne l'extraction de la base. Au lieu d'opérer sur partie aliquote de l'extrait chloroformique, ce qui peut, le cas échéant, conduire à des écarts (pertes de manipulation, changements de volume dus à la température où à la qualité même du chloroforme), on titre la totalité de l'extrait en réduisant convenablement la prise de l'alcaloïde.

Pour le cas de dragées, comprimés, solutions injectables de quinine p. ex., on fait une solution contenant environ 2% d'alcaloïde, on porte 5 cc de cette solution dans une ampoule de décantation de 50 cc, on ajoute 1 cc de lessive caustique à 15%, 10 cc de chloroforme et on agite fortement. On recueille la couche inférieure après clarification dans un Erlenmeyer de 100 cc, en filtrant à travers un petit tampon de coton hydrophile neutre, introduit d'avance dans le tube d'écoulement de l'entonnoir même (long de 2 à 3 cm.), on verse encore 3 cc de chloroforme qu'on recueille directement sans mélanger les deux couches, on agite de nouveau avec 10 cc de solvant qu'on réunit à l'extrait principal et on entraîne enfin les dernières quantités de chloroforme restant dans l'ampoule de décantation en les diluant par 2 à 3 cc du même solvant. On ajoute 4 gouttes d'une solution à 0,2% de bleu de bromophénol et on titre avec l'acide chlorhydrique alcoolique décinormal à l'aide d'une microburette au 50<sup>ème</sup> en tenant compte de la température<sup>1</sup>. La

<sup>1</sup> Dans ce but nous avons fait construire une microburette spéciale avec réservoir soudé et munie d'une thermomètre de précision.



couleur violacée du liquide passe vers la fin au gris-vert, virant brusquement par addition d'une trace d'HCl N/10 (0,02 cc) au jaune d'or, ne changeant plus par une nouvelle addition d'acide. Si le titre de la solution acide avait été fixé à la température du dosage on n'a qu'à multiplier les cc consommés par  $f \times 324$  afin de trouver la teneur exacte en quinine ( $f$  étant le facteur de correction de cette solution à la dite température), si non on multipliera les résultats par  $(1 + \alpha t)$  si l'on opère au-dessous de la température du titre et vice versa, on divisera par  $(1 + \alpha t)$  si la température au moment du titrage est supérieure à celle-ci ( $\alpha = 0,001$ ,  $t =$  degrés centigrades en plus ou en moins de la température du titre).

D'une façon analogue on peut doser avec une grande précision la novocaïne avec bleu de thymol comme indicateur, l'émétine avec du bleu de thymol ou de bromophénol, la strychnine avec du bleu de thymol, la  $\frac{1}{2}$  sparteïne avec du rouge neutre, l'atropine avec du bleu de thymol etc.

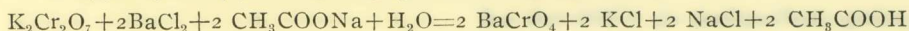
#### ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἀναχωροῦντες ἐκ παρατηρήσεων τινῶν γενομένων κατὰ τὴν ἐκπόνησιν περιγραφείσης ἤδη μεθόδου ἡμῶν ἀλκαλιμετρήσεως τῆς κινίνης ἐν χλωροφορμικῷ διαλύματι, προσέβημεν εἰς νέαν σειρὰν πειραμάτων βασιζομένων ἐπὶ θεωρητικῶν τινῶν ἀπόψεων ἀφορωσῶν εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὕδατος ἐπὶ τῆς ἠλεκτρολυτικῆς καταστάσεως τοῦ τιτλοποιουμένου ὑγροῦ. Ἀπεδείχθη ὅτι ἡ βαθμιαία μεταπτώσις τῆς χροιάς τοῦ δείκτου, ἥτις ὀφείλεται ἀφ' ἐνὸς εἰς τοὺς ἐξ ὑδρολύσεως σχηματιζομένους ρυθμιστάς, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὴν παρουσίᾳ οἰνοπνεύματος ἐπερχομένην μείωσιν τοῦ βασικοῦ χαρακτῆρος τῶν ἀμινῶν, εἶναι δυνατόν ν' ἀποφευχθῇ ἐν ἀνύδρῳ περιβάλλοντι.

Προτείνεται ὅθεν ἡ τιτλοποίησις τῶν ἀλκαλοειδῶν ἐν χλωροφορμικῷ διαλύματι δι' οἰνοπνευματικοῦ ὑδροχλωρίου παρουσίᾳ κυανοῦ βρωμοφαινόλης διὰ τὴν ἐμετίνην καὶ τὴν κινίνην, ἐφ' ἧς καὶ περιγράφεται λεπτομερῶς ἡ ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου, κυανοῦ θυμόλης διὰ τὴν νοβοκαΐνην, ἐμετίνην, στρυχνίνην, ἀτροπίνην καὶ ἐρυθροῦ οὔδε-τέρου διὰ τὸ ἡμιμόριον τῆς σπαρτεΐνης.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς διχρωμικῶν ἀλκαλίων, ὑπὸ Γ. Τσατσά\*. Ἀνεκινώθη ὑπὸ κ. Εμμ. Ἐμμανουήλ.

Ἡ ἔμμεσος αὕτη μέθοδος στηρίζεται ἐπὶ τῆς ἐξισώσεως:



δηλ. ἐπὶ τῆς ποσοτικῆς καθιζήσεως τοῦ Ba ὡς  $\text{BaCrO}_4$  παρουσίᾳ ὀξικοῦ νατρίου καὶ τῆς ἐλευθερώσεως ὀξικοῦ ὀξέος, ὅπερ δὲν διαλύει τὸ  $\text{BaCrO}_4$ . Ἡ ποσότης αὕτη τοῦ

\* G. TSATSA. — Titrimetrische Bestimmung von Bichromsauren Alkalien in neutraler Lösung.