

δ') Όταν η Χρυσομυκίνη ἐνίεται εἰς τὰ πειραματόζωα ταυτοχρόνως μὲ τὸν ἐνοφθαλμισμὸν αὐτῶν διὰ τοῦ ἰοῦ προστατεύει αὐτά, ἐνῶ ἐνιεμένη βραδύτερον, δηλαδή μετὰ τὴν ἐγκατάστασιν τῶν εἰδικῶν ἀλλοιώσεων, εἶναι ἀνενεργής.

ε') Ὁμοίως τὸ βιοθεραπευτικὸν τοῦτο ἀναμειγνυόμενον μετὰ τοῦ ἰοῦ καταστρέφει αὐτὸν καὶ κατὰ συνέπειαν παρεμποδίζει τὴν ἐμφάνισιν τῶν χαρακτηριστικῶν ἀλλοιώσεων τοῦ χοριοαλλαντοειδοῦς χιτῶνος τῶν ἐνοφθαλμιζομένων ἐμβρυοφόρων φῶν ὄρνιθος¹.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Χριστοδούλου Θεοφ. καὶ Ταρλατζῆς Κ., Ἡ νόσος τοῦ Aujeszky ἐν Ἑλλάδι. Δελτίον Ἑλλην. Κτην. Ἐταιρείας, ἀρ. 7, 1952.
2. Wong, S. and Coax, H., Action of Aureomycin against experimental Rickettsial and Viral infection. Annals of the New York Academy of Science. Vol. 51, 1948.
3. Beveridge, W. and Burnet, F., The Cultivation of viruses and rickettsiae in the Chick embryo. Special Report Series No 256. London 1946.

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ.—Νέα μέθοδος ποιοτικῶν προσδιορισμῶν τοῦ στοιχείου Δημητρίου*, ὑπὸ Χαράλ. Ν. Ἀντωνιάδου**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Γεωργ. Ἰωακείμογλου.

Τὴν προτεινομένην μέθοδον ποιοτικῶν προσδιορισμῶν τοῦ στοιχείου Δημητρίου — Ce^{+++} — ἀνεύρομεν κατόπιν παρατηρήσεως κατὰ τὴν διάρκειαν πειραματικῆς ἐρεῦνης ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ πρωτεϊνικοῦ ἰωδίου τοῦ ὄρου τοῦ αἵματος, κατὰ τὸν ὅποιον ἐχρησιμοποίησαμεν διάλυμα θεικοῦ δημητρίου. Ἡ ἐν λόγῳ ἔρευνα συνεχίζεται ἐν τῷ Βιοχημικῷ ἐργαστηρίῳ τοῦ Εὐαγγελισμοῦ ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ σεβαστοῦ καθηγητοῦ κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

Εἰδικώτερον παρατηρήσαμεν κατὰ τὴν ὡς ἄνω ἔρευναν ἡμῶν ἔντονον βυσινέρυθρον χροῶσιν, τὴν ὁποίαν ἐλάβομεν κατὰ τὴν προσθήκην ἀλκοολικοῦ διαλύματος Βερατρόλης — διμεθυλαιθέρος τῆς πυροκατεχίνης $C_6H_4(OCH_3)_2$ εἰς τὸ

¹ Ἡ παρούσα Ἔργασία ἐξετελέσθη ἐν τῷ Κτηνιατρικῷ Μικροβιολογικῷ Ἰνστιτούτῳ τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας.

* Ἐκ τοῦ βιοχημικοῦ ἐργαστηρίου τοῦ θεραπευτηρίου «Ὁ Εὐαγγελισμός»: Διευθυντῆς ὁ καθηγητῆς κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

** ANTONIADIS CHAR., A new qualitative method for the determination of cerium.

διάλυμα τοῦ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Ἡ χαρακτηριστικὴ αὕτη χρῶσις λαμβάνεται καὶ μὲ ἀραιότατα διαλύματα θειικοῦ δημητρίου· ὡς ἀναφέρομεν περαιτέρω ἢ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ἐγγίζει τὴν ἀραίωσιν 1 : 1.000.000, ἀφορᾷ δὲ εἰς τὸ τετρασθενὲς δημήτριον.

Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ δὲν ἀνεύρομεν ἀναφερομένην τὴν μέθοδον ταύτην· εἰς τὸ σημεῖον δὲ τοῦτο ἐκφράζω τὰς θερμοῦ μου εὐχαριστίας πρὸς τὸν σεβαστὸν μου καθηγητὴν κ. Τρ. Καραντάσην, ὁ ὁποῖος μοὶ παρέσχε τὴν σχετικὴν βιβλιογραφίαν.

Αἱ ἀναγραφόμεναι μέθοδοι ἀφοροῦν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ στοιχείου Δημητρίου ὑπὸ τὴν τρισθενῆ καὶ τετρασθενῆ μορφήν αὐτοῦ. Ἀναφέρομεν ἐνταῦθα τὰς κυριωτέρας μεθόδους ποιοτικοῦ προσδιορισμοῦ αὐτοῦ κατὰ τὰς ὁποίας γίνεται χρῆσις ὀργανικῶν ἀντιδραστηρίων.

— Μυρμικικὸν ὀξύ¹. Ἀνίχνευσις τοῦ τρισθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται ἕζημα εἰς ἰσχυρῶς ὄξινον περιβάλλον. Τοῦτο παρατηρούμενον μικροσκοπικῶς παρουσιάζει χαρακτηριστικούς κρυστάλλους.

— Τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα λαμβάνεται καὶ μὲ δξαλικὸν ὀξύ². Ἀντιδροῦν καθ' ὅμοιον τρόπον πλεῖστα κατιόντα.

— Ἡλεκτρικὸν ἀμμώνιον³ + H_2O_2 + NH_4OH . Ἀνίχνευσις τοῦ τρισθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται κρυσταλικὸν ἕζημα καὶ χρῶσις. Τὸ ἕζημα εἶναι χαρακτηριστικόν, παρατηρούμενον μικροσκοπικῶς, ἡ δὲ χρῶσις εἶναι καστανέρυθρος ἕως κιτρινῆ, ἀναλόγως τῆς ἀραιώσεως. Ἀντιδρᾷ καθ' ὅμοιον τρόπον τὸ στοιχεῖον Pr.

— 1,2,5,8 — τετραῦδροξυανθρακινόνη⁴. $(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{OH})_2$. Ἀνίχνευσις τοῦ τρισθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται ἕζημα καὶ χρῶσις. Ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς κοινὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα, λαμβάνεται δὲ κυανῆ χρῶσις. Ἡ εὐαισθησία εἶναι 1 : 435.000. Ἀντιδροῦν καθ' ὅμοιον τρόπον τὰ στοιχεῖα Nd, Pr, Zr, La, Th.

— Πυρογαλόλη⁵ (1% εἰς H_2O) + NH_4OH . Ἀνίχνευσις τοῦ τρισθενοῦς καὶ τετρασθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται ἕζημα καὶ χρῶσις. Τὸ ἕζημα ἔχει ἰώδη χοριάν, τὸ δὲ ὑπερκείμενον κυανῆν. Εὐαισθησία 1 : 714.000.

— Ὑδροχλωρικὴ μορφίνη⁶. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ (0.1—0,01% εἰς H_2O) + NH_4OH . Ἀνίχνευσις τοῦ τρισθενοῦς καὶ τετρασθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται καστανέρυθρος χρῶσις. Εὐαισθησία 1 : 500.000.

— Τρυγικὸν ἀμμώνιον⁷ (10% εἰς H_2O) + NH_4OH . Ἀνίχνευσις τοῦ τρισθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται χρῶσις εἰς τοὺς 100°C καστανῆ ἕως κιτρινῆ. Εὐαισθησία 1 : 617.000.

— Βενζιδίνη⁸. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. Ἀνίχνευσις τρισθενοῦς καὶ τετρασθε-

νοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται κυανῆ χρῶσις παρουσία NaOH . Ἀντιδροῦν ὁμοίως τὸ Mn , Co , Cu , Ag , Tl , CrO_4 . Εὐαισθησία 1 : 275.000.

— Γαλλικὸν ὄξύ⁹ (0,17 % εἰς H_2O) + NH_4OH + Na_2SO_3 . Ἀνίχνευσις τοῦ τρισθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται χρῶσις κυανῆ. Εὐαισθησία 1 : 100.000.

— Τετραμεθυλοδιαμινοτριφαινυλομεθάνιον¹⁰. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Ἀνίχνευσις τοῦ δισθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται κυανοπρασίνη χρῶσις. Ἀντιδροῦν ὁμοίως τὰ Mn , Co , Ag , Tl , Th . Εὐαισθησία 1 : 330.000.

— Κυανοῦν τοῦ Μεθυλενίου¹¹. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$. Διάλυμα 0,25 % . Ἀνίχνευσις τοῦ τετρασθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται χρῶσις ἐρυθροῦδης. Εὐαισθησία 1 : 20.000.

— Βρυκίνη¹². $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ἀνίχνευσις τοῦ τετρασθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται χρῶσις ἐρυθρὰ εἰς ἰσχυρῶς ὄξινον περιβάλλον ἢ ἰώδης - καστανέρυθρος παρουσία NH_4OH . Εὐαισθησία 1 : 1.000.000.

— Ἀνθρακικὸν ὄξύ¹³, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COOH}$. Ἀλκοολικὸν διάλυμα 5 % . Ἀνίχνευσις τετρασθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται ἴζημα κυανοῦν. Ἀντιδροῦν καὶ ἄλλα κατιόντα. Εὐαισθησία 1 : 100.000.

— ο-Τολουιδίνη⁸. Κεκορσεμένον διάλυμα εἰς πυκνὸν ὄξεικον ὄξύ. Ἀνίχνευσις τοῦ τετρασθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται κυανῆ χρῶσις. Ἀντιδροῦν καὶ ἄλλα κατιόντα. Εὐαισθησία 1 : 100.000.

— Ἀρσανικικὸν νάτριον¹⁴, Διάλυμα 5 % εἰς H_2O . Φέρονται 5 κ.ε. NH_2SO_4 εἰς 45 κ.ε. ἔξισταστέου καὶ 5 κ.ε. ἀντιδραστηρίου. Λαμβάνεται ἐρυθρὰ — καστανέρυθρος χρῶσις. Ἀντιδροῦν καθ' ὅμοιον τρόπον τὰ στοιχεῖα Co , Cr , Zr .

— Θεϊκὴ στρυχνίνη¹⁵. 0,1 % εἰς πυκνὸν H_2SO_4 . Εἰς τὸ ἔξιστατέον προσθέτομεν NaOH μέχρι ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως. Ἐξατιμίζομεν μέχρι ξηροῦ. Προσθέτομεν 2 — 3 σταγόνας ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου. Λαμβάνεται κυανῆ χρῶσις. Εὐαισθησία 0.01 χιλ. γρ. ClO_2 .

— Πυροκατεχίνη¹⁶. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ἀνίχνευσις τρισθενοῦς Δημητρίου. Λαμβάνεται ἴζημα καὶ χρῶσις ἰώδης. Εὐαισθησία 1.1.000.000.

Ἡ πυροκατεχίνη, ὡς ἀναφέρομεν ἀνωτέρω, ἀντιδρᾷ εἰς ἀλκαλικὸν δι' ἀμωμίας περιβάλλον μετὰ τοῦ τρισθενοῦς Δημητρίου δίδουσα ἰώδη χρῶσιν. Δὲν ἀντιδρᾷ μὲ τὸ τετρασθενὸς Δημητρίου εἰς ὄξινον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Ἡ λαμβανομένη χρῶσις δὲν παραλαμβάνεται ἀπὸ ὀργανικοῦς διαλύτας, ὡς βενζόλιον καὶ χλωροφόρμιον.

Ὡς ἀναφέρομεν ἀνωτέρω, παρατηρήσαμεν ἔντονον χρῶσιν κατὰ τὴν προσθήκην ἀλκοολικοῦ διαλύματος βερατρόλης¹ εἰς οὐδέτερον ἢ ὄξινον περιβάλλον τε-

¹ Brenzkatechindimethyläther—E. MERCK - DARMSTADT.

τρασθενούς Δημητρίου. Ἡ λαμβανομένη χρω̄σις κυμαίνεται ἀναλόγως τῆς πυκνότητος τοῦ Ce^{IV} ἀπὸ βυσινέρυθρος — ροδόχρους.

Ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς κοινὸν δοκιμαστικὸν σωλῆνα. Ἡ χρω̄σις ἀναπτύσσεται ταχέως εἰς ὄξινον διὰ θεικοῦ ὀξέος περιβάλλον, βραδύτερον δὲ εἰς οὐδέτερον περιβάλλον. Ἡ χρω̄σις αὕτη παραλαμβάνεται ἀπὸ ὀργανικοὺς διαλύτας ὡς χλωροφόρμιον καὶ βενζόλιον. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐπιτυγχάνεται πλέον χαρακτηριστικὴ χρω̄σις, ἐπανξάνεται δὲ καὶ ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως διὰ τῆς παραλαβῆς τῆς χρώσεως εἰς μικρὰν ποσότητα διαλυτικοῦ μέσου.

Τὸ τρισθενὲς Δημήτριον, Ce^{III} , δὲν ἀντιδρᾷ μετὰ βερατρόλης εἰς ὄξινον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Εἰργάσθημεν¹ μὲ χημικῶς καθαρὰ διαλύματα τῶν κάτωθι ἀλάτων τοῦ Ce. $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, $Ce_2(C_2O_4)_3$, CeO_2 .

Ὅμοίως ἐδοκιμάσαμεν τὰ πλεῖστα τῶν συνήθων κατιόντων. Ταῦτα δὲν ἀντιδρῶν μετὰ τῆς βερατρόλης, ἡ δὲ παρουσία αὐτῶν οὐδόλως ἐπηρεάζει τὴν ἀντίδρασιν.

Τὸ γεγονός τοῦτο μετὰ τῆς μεγάλης εὐαισθησίας τῆς μεθόδου προσδίδει ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Ἡ λαμβανομένη χρω̄σις εἶναι σταθερά, παραλαμβανομένη δὲ ὑπὸ τοῦ βενζολίου παραμένει σταθερά.

Εἰς τὸ φαινόμενον τοῦτο τῆς παραλαβῆς τῆς χρώσεως παρὰ τοῦ βενζολίου καὶ τῆς σταθερότητος ταύτης στηρίζομεν τὴν μελέτην τοῦ χρωματομετρικοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ τετρασθενούς Δημητρίου. Τὸ θέμα τοῦτο ἀποτελεῖ ἤδη ἀντικείμενον ἐρεῦνης, ὡς καὶ ὁ προσδιορισμὸς ἀραιῶν διαλυμάτων βερατρόλης ὑπὸ πυκνῶν διαλυμάτων τετρασθενούς Δημητρίου.

Τεχνικὴ τῆς μεθόδου διὰ τὸν ποιοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ Δημητρίου.

Ἐκ τῆς γενομένης μελέτης προτείνομεν τὴν κατωτέρω τεχνικὴν, ἥτις δίδει τὴν μεγαλυτέραν εὐαισθησίαν.

α. Διαλύματα. Ἀλκοολικὸν δ.άλυμα βερατρόλης 5% (Ἀλκοόλη 95°)
Θεικὸν ὄξυ 50%.

β. Τεχνικὴ. Εἰς 5 κ.ἑ. ἔξεταστέου διαλύματος προσθέτομεν 0.5 κ. ἑ. διαλύματος 50% H_2SO_4 , καὶ 0.2 κ.ἑ. ἀλκοολικοῦ διαλύματος 5% βερατρόλης καὶ ἀναταράσσομεν. Παρουσία Ce^{IV} ἐμφανίζεται βυσινέρυθρος - ροδόχρους χρω̄σις.

¹ Εὐχαριστῶ θερμῶς τὸν συνάδελφον κ. Ἀ. Χατζηκακίδη διὰ τὴν παραχώρησιν μεγάλου μέρους ἐκ τῶν ὡς ἄνω οὐσιῶν.

Προστίθεται 1 κ.έ. βενζολίου καὶ ἀναταράσσομεν. Ἡ βενζολικὴ στοιβὰς χρώννυται ζωηρῶς πορτοκαλλόχρους

Εὐαισθησία. Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ἀνέρχεται εἰς 1 : 1.000.000.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Προτείνεται νέα μέθοδος διὰ τὸν ποιοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ τετρασθενοῦς στοιχείου Δημήτριον. Ὡς ἀντιδραστήριον χρησιμοποιεῖται ἀλκοολικὸν διάλυμα βερατρόλης 5%. Εἰς ὄξινον διὰ θεικοῦ ὀξέος περιβάλλον τὸ τετρασθενὲς Δημήτριον ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ διαλύματος τῆς βερατρόλης δίδει χαρακτηριστικὴν βυσινέρυθρον-ροδόχρουν χρωσίν. Αὕτη παραλαμβάνεται ὑπὸ ὀργανικῶν διαλυτῶν, ὡς χλωροφόρμιον καὶ βενζόλιον. Ἡ στοιβὰς τοῦ βενζολίου χρώννυται πορτοκαλλόχρους. Ἡ εὐαισθησία τῆς μεθόδου ἀνέρχεται εἰς 1 : 1.000.000. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἔχει εἰσέτι πλήρως μελετηθῆ.

Ἡ βερατρόλη οὐδόλως ἀντιδρᾷ εἰς ὄξινον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον μετὰ τοῦ τρισθενοῦς Δημητρίου.

S U M M A R Y

During the process of experimenting on the quantitative determination of protein-bound iodine, for which a solution of Cerium sulfate have been need, a characteristic color has been observed after the addition of alcoholic solution of veratrol in acid solution of Cerium sulfate.

The color-dark-cherry-rose-is given even with high dilutions of tetra-valent Cerium. This phenomenon led us to the development of the method under description, for the qualitative delection of tetra-valent Cerium.

This color is taken by organic solutes as benzene and Chloroforme. The layer of benzene takes as orange color

The tri-valent Cerium does not react with veratrol to produce a color neither in acid nor in alkaline environment.

The method is as follows:

To 5 c.c. of the under investigation fluid. 0.5 c.c. of 50% H_2SO_4 are added, and 0.2 c. c. of Alcoholic dilution of Veratrol (Ethanol 95%). After shaking, in the case of positive, reaction a dark-cherry-rose coloration appears. 1 c. c. of benzene is added, wich takes in few minutes all coloration tarning to characteristic orange color.

This method is for the first time discribed in the literature and as very

simple and exact it should prove very useful. Other elements do not react this way with veratrol.

The sensitivity of the method is up to 1 : 1.000.000.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. 2. 3. *Behrens - Kley*, Mikrochemische Analyse, 2 te Aufl: 1921, σ. 125, σ. 126, σ. 127.
 4. *Komarowsky A.*, — *Korenman I.*, Z. anal. Chem. **94**, 247, 1933. C. B. 1933, II, 3460.
 5. *Schemjakin F.*, Z. anorg. Chem. **217**, 272, 1934; C. B. 1934, II, 642.
 6. *Schemjakin F.*, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. XIV N. 3, 113, 1937.
 7. *Wirth F.*, Chem. Ztg. **37**, 773, 1913. C. B. 1913, II, 485.
 8. *Feigl F.*, Oesterr. Chem. Ztg. **22**, 124, 1919. C.B. 1919, IV, 592.
 9. *Schemjakin F.*, Zavodskaya Lab. **3**, 1090, 1934. C.B. 1935, II, 3551.
 10. *Kuhlberg L.*, Zhur. Priklad. Khim. 8, 1452, 1935 C. B. 1936, I, 4335.
 11. *Passerini L.*—*Michelotti L.*, Gazz. chim. ital. **65**, 824, 1935. C.B. 1936, I, 2595 824, 1935.
 12. *Schemjakin F.*, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. XIV, N₃, 113, 1937.
 13. *Schemjakin F.*, A. Belokon. Compt. rend. Acad. Sci. (M.R.S.S.) **18**, 275, 1938; C. B. 1938, II, 363.
 14. *Welcher Fr.*, Chemical solutions, D. van Nostrand Company, N.Y. 1945, σ. 313.
 15. *Welcher Fr.*, Chemical solutions, D. van Nostrand Company, N. Y. 1945, σ. 335.
 16. *Fernandes L.*, Gazz. chim. ital. **55**, 616, 1925. C.B. 1926, I, 986.
-