

cette étude sont les suivants: Dans les plantes semées très tôt la nicotine augmente en générale des feuilles basses vers les feuilles du sommet de la plante. Dans les plantes tardives observe-t-on le contraire tandis que chez les plantes cultivées à l'époque normale la nicotine augmente des feuilles basses, vers les feuilles du milieu et baisse de nouveau vers celles du sommet de la plante.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Α. ΣΜΟΥΚ. Τὰ ἀλκαλοειδή τοῦ καπνοῦ. *Δελτίον Ἰνστιτούτου Κρασονοτιάς*, 1924.
2. ΠΙΑΤΝΙΣΚΙ. *Δελτίον Ἰνστιτούτου Κρασονοτιάς* № 38.
3. Γ. ΗΛΙΗΝ. *Δελτίον Ἰνστιτούτου Κρασονοτιάς*, 57, 1929.
4. Α. MEYER. Landw. Versuchsstationen 38, 454, 1891.
5. Α. STUTZER und GOY. Bio. Z. 56, 220, 1913.
6. Ε. CHUARD et R. MELLET. *J. suisse de Chimie et de Pharmacie* 1912.
7. S. ROSENTHALER. *Apotheker Zeitung* 44, 1433, 1929.
8. J. THERON and J. CUTLER, *South. African J. of Science*, July 8, 1924.
9. Z. STAJKOFF. *Jahrb. d. Univ. Sofia*, 1933-34.
10. G. PARIS. Le Statione Sperimentali agrarie Italiane L. III, 81, 1920.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Μέθοδος ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ αἰθυλικῆς οὔρεθάνης ἐπὶ παρουσίᾳ ἀλάτων κινίνης,* ὑπὸ Α. Α. Βασιλείου.
Ἀνεκoinώθη ὑπὸ κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

Κατὰ τὴν παρασκευὴν διαλυμάτων ὑδροχλωρικῆς κινίνης πρὸς πλήρωσιν φυσίγγων δι' ἐνδομυϊκὰς ἐνέσεις, χρησιμοποιεῖται ἡ αἰθυλικὴ οὔρεθάνη εἰς ἴσον βάρος πρὸς τὸ τοῦ ἄλατος τῆς κινίνης ἢ πρὸς τὸ ἥμισυ αὐτοῦ, ἵνα ἐπαυξήσῃ τὴν εἰς ὕδωρ διαλυτότητα αὐτῆς.

Οὔρεθάναι γενικῶς εἶναι, ὡς γνωστόν, ἐστέρες τοῦ καρβαμιδικοῦ ὀξέος, ἀμμωνιακοῦ παραγώγου τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος. Ὁ αἰθυλικὸς ἐστέρ, αἰθυλικὴ οὔρεθάνη ἢ καὶ ἀπλῶς οὔρεθάνη, κρυσταλλοῦται εἰς ἀχρόους κρυστάλλους. Εἶναι διαλυτὴ εἰς 1 μ. ὕδατος, 0,6 μ. οἰνοπνεύματος, 1 μ. αἰθέρος καὶ 1,5 μ. χλωροφορμίου. Τήκεται εἰς 50° καὶ ζεεῖ εἰς 184° ἄνευ ἀποσυνθέσεως.

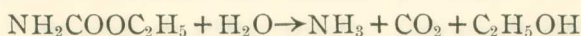
Κατὰ τὸν ἔλεγχον τῶν φυσίγγων ἐνδείκνυται εἰς τινὰς περιπτώσεις ὁ προσδιορισμὸς, ἐκτὸς τοῦ ἀλκαλοειδοῦς τῆς κινίνης, καὶ τῆς οὔρεθάνης.

Ἐνεκα τῆς μεγάλης διαλυτότητος αὐτῆς εἰς ὕδωρ ὡς καὶ εἰς τὰ διαλυτικὰ μέσα δι' ὧν ἐπιτυγχάνεται ἡ παραλαβὴ τοῦ ἀλκαλοειδοῦς τῆς κινίνης, ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτῆς διὰ διαλυτικῶν μέσων εἶναι, ἂν μὴ ἀδύνατος, λίαν δυσχερὴς καὶ ἀμφίβολος.

* Α. Α. VASSILIOU.—Verfahren zur Bestimmung des Urethans in Gegenwart von Chl.-mineralien.

Ἐν τῇ σχετικῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναγράφεται μέθοδος ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς οὐρεθάνης, εὐρισκομένης ἐν διαλύσει μετὰ ἀλάτων κινίνης, καφεΐνης καὶ ἄλλων τινῶν φαρμάκων, προταθεῖσα ὑπὸ τῶν E. Schulex καὶ Wilhemine Gervay¹.

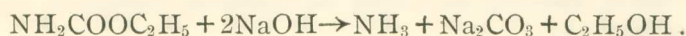
Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην προσδιορίζεται ἡ οὐρεθάνη παρουσίᾳ τῆς κινίνης διὰ διασπάσεως διὰ θειικοῦ ὀξέος, ὑπὸ καθοριζομένης ὑπὸ τῶν συγγραφέων συνθήκας, τοῦ ἐστέρος εἰς ἀμμωνίαν, διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην κατὰ τὴν ἐξίσωσιν.



Τὸ προκύπτον μετὰ τὴν τοιαύτην διάσπασιν διάλυμα, καθιστάμενον ἀσθενῶς ἀλκαλικόν, ἀποστάζεται κατὰ Kjeldahl καὶ προσδιορίζεται τὸ ποσὸν τῆς ἀμμωνίας καὶ ἐξ αὐτῆς τὸ ποσὸν τῆς οὐρεθάνης.

Ἡ μέθοδος αὕτη, κατὰ τοὺς ἰδίους συγγραφεῖς, προτείνεται καὶ ἰσχύει ὡς μικρο-μέθοδος, μὴ παρέχουσα ἀκρίβειαν διὰ ποσὰ ἐστέρος μεγαλύτερα χιλιοστῶν τινῶν τοῦ γραμμαρίου.

Ἡ αἰθυλικὴ οὐρεθάνη θερμαινομένη μετ' ἀλκαλίων διασπᾶται εἰς ἀμμωνίαν, ἀνθρακικὸν νάτριον καὶ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην κατὰ τὴν ἐξίσωσιν.



Ἡ τοιαύτη ὅμως διάσπασις τῆς οὐρεθάνης, τόσον κατὰ τὴν διὰ πυκνῶν ὀξέων ἐν θερμῷ κατεργασίαν, ὅσον καὶ κατὰ τὴν δι' ἀλκαλίων, δὲν εἶναι ποσοτικὴ ἀλλὰ φθάνει μέχρι ποσοστοῦ τινος κατὰ τι μεγαλύτερου τοῦ ἡμίσεως.

Κατὰ τὸν Svem. Politzch² κατ' ἀμφοτέρως τὰς κατεργασίας (δι' ὀξέων καὶ ἀλκαλίων) ἐν θερμῷ, διασπᾶται μόνον κατὰ τὰ 60% περίπου.

Ἐξ ἄλλου ὁ κατὰ τὴν συνήθη μέθοδον προσδιορισμὸς τοῦ N διὰ καταστροφῆς τῆς ὀργανικῆς οὐσίας καὶ εἴτα ἀποστάξεως κατὰ Kjeldahl προσκρούει εἰς τὸ γεγὸνος τῆς παρουσίας ἐτέρας ἄζωτούχου οὐσίας, τῆς κινίνης, καὶ ἐπομένως ἀπαιτεῖται ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν ἐν τῇ διαλύματι ἄζωτούχων ὀργανικῶν οὐσιῶν. Ὁ ἀποχωρισμὸς οὗτος τῆς κινίνης ἐκ τοῦ διαλύματος δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ ὡς ἐξῆς.

Ἀρχικῶς ἐξετάζεται ἡ ἀντίδρασις τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος ἔναντι ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου καὶ ἐν περιπτώσει καθ' ἣν τὸ διάλυμα εἶναι ὀξινον, (ὀξινον ἄλλας κινίνης) ἐξουδετεροῦται διὰ N/10 διαλύματος NaOH μέχρι κιτρινερύθρου χροιοῦ καὶ φέρεται μέχρις ὠρισμένου ὄγκου. Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου λαμβάνεται δι' ἀκριβοῦς σιφωνίου, ὄγκος ὑγροῦ περιέχων περίπου ἀνὰ 1-1,5 γρ. ὕδροχλωρικῆς κινίνης καὶ αἰθυλικῆς οὐρεθάνης, φέρεται ἐν ποτηρίῳ ζέσεως 100 κ. ἐ., ἀραιοῦται δι' ὕδατος εἰς ὄγκον 60 κ. ἐ.,

¹ Zeitschrift für Analytische Chem. 102, S. 275, 1935.

² Zeitschrift für Physikal. Chem. A. 145, 97, 1929.

θερμαίνεται εις 65° και μεταφέρεται ποσοτικῶς δι' ὀλίγων κ.έ. θερμοῦ ὕδατος ἐν κυρτοσταλλωτηρίῳ διαμ. 8 ἐ. μ.

Φέρεται τὸ κρυσταλλωτήριον ἐν ζέοντι ἀτμολούτρῳ, οὔτινος διακόπτεται ἀμέσως ὁ βρασμός, προστίθενται 10 κ.έκ. διαλύματος ἐνύδρου θειϊκοῦ νατρίου 15 %, καλύπτεται τὸ κρυσταλλωτήριον δι' ὕαλου ὠρολογίου καὶ ἀφίεται ἐν θερμῷ πρὸς βραδεῖαν κρυστάλλωσιν τῆς θειϊκῆς κινίνης.

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου, τῆς βραδείας κρυσταλλώσεως, ἀποχωρίζεται ἡ θειϊκὴ κινίνη εις βελονοειδεῖς κρυστάλλους, οἱ ὅποιοι καθιζάνουν βαθμηδόν. Ἄν ἡ προσθήκη τοῦ θειϊκοῦ νατρίου γίνῃ ἐν χαμηλῇ θερμοκρασίᾳ, ἢ ἐν ψυχρῷ, ἡ ἀποβαλλομένη θειϊκὴ κινίνη καταλαμβάνει ὁλόκληρον τὸν ὑγρὸν χῶρον καὶ τὸ κρυσταλλωτήριον ἀναστρεφόμενον δὲν ἀποδίδει οὐδὲ σταγόναν ὑγροῦ.

Μετὰ τὴν πλήρη καθίζησιν τῶν κρυστάλλων τῆς θειϊκῆς κινίνης (6 ὥρον περίπου) φύχεται τὸ ὑγρὸν ἐπὶ μίαν ὥραν διὰ πάγου καὶ διηθεῖται τῇ βοηθείᾳ ὑδραεραντλίας δι' ὑαλίνης συσκευῆς διηθήσεως (Glasfildertiegel $\frac{16}{3}$) ἢ, ἐν ἐλλείψει τοιούτου, διὰ ποσοτικοῦ ἡθμοῦ (C. Schleicher-Schüll N^o 589²) διαμ. 9 ἐ. μ. Πλύνεται ἡ ὕαλος ὠρολογίου, τὸ κρυσταλλωτήριον καὶ τὸ χωνευτήριον διηθήσεως ἢ ὁ ἡθμός 3-4 κ.ς δι' ὀλίγων κ.έκ. ψυχροῦ ὕδατος ἐκάστοτε, καὶ ὁ ὄγκος τοῦ ληφθέντος διηθήματος συμπληροῦται εις 100 κ.έ. (διήθημα Α).

Ἐκ τοῦ διηθήματος τούτου λαμβάνονται εις δοκιμαστικὸν σωλῆνα 5-6 κ.έ. καὶ προστίθενται σταγόνες τινὲς διαλύματος θειϊκοῦ νατρίου, ὅποτε δέον νὰ μὴν ἀποβληθῶσιν νέοι κρύσταλλοι θειϊκῆς κινίνης καὶ μετὰ πάροδον 15' λεπτῶν, ἄλλως ἐπαναλαμβάνεται ἡ ἐργασία μὲ μεγαλύτερον ποσὸν διαλύματος θειϊκοῦ νατρίου, ὥστε ἡ μετατροπὴ εις θειϊκὸν ἄλας νὰ γίνῃ πλήρης.

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἔχει ἀποχωρισθῇ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος τὸ μέγιστον μέρος τῆς κινίνης ὡς θειϊκὸν ἄλας.

Εἰς τὸ διήθημα (Α) ὑπάρχει ὁλόκληρον τὸ ποσὸν τῆς οὐρεθάνης, μικρὸν μέρος θειϊκῆς κινίνης (διαλυτότης αὐτῆς ἐν ὕδατι 1 : 800) καὶ τὰ θειϊκὰ ἄλατα τῶν λοιπῶν ἀλκαλοειδῶν τῆς κίνης (κιγchonίνης, κιγchonιδίνης κλπ.) ἅτινα παρακολουθοῦν τὰ ἄλατα τῆς κινίνης εις μικρὰ ποσά, ἀναλόγως τοῦ βαθμοῦ καθαρότητος αὐτῆς.

Πρὸς πλήρη ἀπαλλαγὴν τοῦ διαλύματος (Α) ἐκ τῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλοειδῶν τούτων λαμβάνονται μετ' ἀκριβείας 30 κ.έκ. ἐν κωνικῇ φιάλῃ τῶν 100 κ.έκ. μετ' ἐσμυρισμένου πώματος, ὀξινίζονται διὰ 5 κ.έκ. ἀραιοῦ HCl καὶ τέλος προστίθενται 5 κ.έκ. διαλύματος πυριτιοβόλφραμικοῦ ὀξέος 20 %. Ἀναταράσσεται ἡ φιάλη καλῶς ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ ἥωρον ἐν θερμοκρασίᾳ 10° καὶ διηθεῖται τὸ ὑπερκείμενον ὑγρὸν διὰ ποσοτικοῦ ἡθμοῦ διαμέτρου 7 ἐ. μ. (διήθημα Β).

Σταγόνες τινὲς τοῦ διηθήματος τούτου δέον νὰ χρωματίζονται κυανὰ προ-

σθήκη κόνεως ψευδαργύρου. Ἐπίσης 2-3 κ.έ. τοῦ αὐτοῦ διαλύματος δέον νὰ παρέχων ἄρνητικὴν ἀντίδρασιν διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου τοῦ Mayer.

Ἐκ τοῦ διηθηήματος (B) λαμβάνονται ἐπακριβῶς 20-25 κ.έ. καὶ φέρονται εἰς φιάλην καταστροφῆς ὀργανικῶν οὐσιῶν προστίθενται 6 γρμ. K_2SO_4 1 γρμ. $CuSO_4$ καὶ 20 κ.έ. πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος στάγδην καὶ ὑπὸ σύγχρονον ψῆξιν, ἀφίεται τὸ ὑγρὸν ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 30' λεπτά καὶ εἶτα καταστρέφεται ἡ ὀργανικὴ οὐσία διὰ λίαν ἡπίας φλογὸς καὶ προσδιορίζεται τὸ N ἐν συσκευῇ ἀποστάξεως Kjeldahl, κατὰ τὰ γνωστά, μὲ δείκτην ὀγκομετρήσεως πορτοκαλλόχρουν τοῦ μεθυλίου καὶ N 0,4 διαλύματα.

Τὸ ποσὸν τοῦ ἀνευρισκομένου ἀζώτου πολλαπλασιαζόμενον ἐπὶ 6,3572 παρέχει τὸ ποσὸν τῆς αἰθυλικῆς οὐρεθάνης ὅπερ ὑπολογίζεται εἶτα ἐπὶ τοῦ ἀρχικῶς ληφθέντος ποσοῦ.

Ἐν τῷ κατωτέρῳ πίνακι ἐμφαίνονται τὰ ἀποτελέσματα γενομένων πειραματικῶν ἀναλύσεων διὰ τῆς περιγραφείσης μεθόδου.

Ληφθέντα ποσὰ εἰς γραμμάρια Verwendet		Βαθμὸς καθαρότητος κατὰ Kerner ὕδροχλωρικῆς κινίνης Zahl nach Kerner des verwendeten Chininchlorhydrat	Ἀντίστοιχον ποσὸν οὐρεθάνης ἐπὶ τοῖς ‰ Urethan gefunden in Proz.
Ὑδροχλωρικὴ κινίνη Chininhydrochlor. in g.	Οὐρεθάνη Urethan in g.		
0.50	0.50	4.1	99.85
0.50	0.50	6.3	100.02
0.80	0.80	5.8	100.10
1.00	0.70	6.3	99.95
1.30	1.00	5.8	100.10
1.50	1.50	4.1	100.40
2.05	1.00	6.3	100.50
2.00	—	6.3	ἵχνη (spuren)
—	2.00	—	99.92

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων ἐμφαίνεται ὅτι ἡ προτεινομένη μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ μὲ λίαν ἐκονοποιητικὰ ἀποτελέσματα καὶ ὅταν τὸ ποσὸν τῆς κινίνης εἶναι ὑπερδιπλάσιον τοῦ τῆς οὐρεθάνης.

Τὸ προκύπτον σφάλμα ἀναλύσεως κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην δὲν εἶναι μεγαλύτερον τοῦ (\pm) 0,5 %.

Ἀναγκαῖα προϋπόθεσις διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς ἀνωτέρω μεθόδου εἶναι ἡ ἀπουσία ἐτέρων ἀζωτούχων οὐσιῶν (πλὴν τῆς κινίνης καὶ οὐρεθάνης) ὡς καὶ ἀμμωνιακῶν ἀλάτων. Ὁ τοιοῦτος ἔλεγχος ἐκφεύγει τῶν ἐν τῇ παρούσῃ ἐργασίᾳ ταχθέντων σκοπῶν.

Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν δὲν ἀπαιτεῖται μεγάλη ἀκρίβεια, ὁ προσδιορισμὸς τῆς οὐρεθάνης δύναται νὰ συντομευθῇ ὡς ἑξῆς:

• Ποσὸν διαλύματος περιέχον ἀνὰ 2-2,5 γρ. ὕδροχλωρικῆς κινίνης καὶ οὐρεθάνης

φέρεται ἐν κωνικῇ φιάλῃ 200 κ.έ. καὶ ἀραιοῦται δι' ὕδατος μέχρις ὄγκου 90 κ.έ. Προστίθενται 10 κ.έ. διαλύματος ἀνθρακικοῦ νατρίου 10 %, βεβαιοῦται ἡ ἀλκαλικότης τοῦ διαλύματος διὰ σταγόνος διαλύματος φαινολοφθαλείνης, ἀνακινεῖται ἡρέμα ἡ φιάλη καὶ διηθεῖται. 25 κ.έ. τοῦ διηθήματος φέρονται ἐν κωνικῇ φιάλῃ τῶν 100 κ.έ. μετ' ἐσμυρισμένου πώματος ὀξινίζονται διὰ 10 κ.έ. ἀραιοῦ HCl , ἀνακινεῖται ἡ φιάλη καὶ θερμαίνεται ἐλαφρῶς πρὸς ἐκδίωξιν τοῦ CO_2 , προστίθενται, μετὰ τὴν ψύξιν, 5 κ.έ. διαλύματος πυριτιοβολφραμικοῦ ὀξέος καὶ κατὰ τὰ λοιπὰ συνεχίζεται ἡ ἐργασία ὡς ἀνωτέρω. Ἡ ἀκρίβεια τῆς μεθόδου ταύτης φθάνει μέχρι $(\pm) 2 \%$.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verfahren beruht darauf, dass man das Chinin in das schwer lösliche Sulfat überführt. Das Filtrat enthält nur wenig Chinin. Es wird weiter mit Kieselsulfonsäure gefällt. Im chininfreien Filtrat bestimmt man N und berechnet daraus die Menge des Urethans.

Die zu untersuchende Lösung muss gegenüber Methylrot neutral sein, sonst wird sie mit N/10 NaOH bis zur gelbroten Farbe neutralisiert. Man füllt auf ein bestimmtes Volumen auf. Aus dieser Lösung bringt man einen aliquoten Teil, der 1-1,5g Urethan enthält, in einen Erlenmeyerkolben. Man verdünnt mit Wasser auf 60 ccm und erwärmt auf 65°. Nun wird die Lösung in eine Kristallisierschale gebracht und auf einem heissen Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Man setzt tropfenweise 10 ccm einer 15 % warmen Natriumsulfatlösung zu und lässt langsam abkühlen. Es scheidet sich allmählich das schwer lösliche Chininsulfat aus. Nach etwa 6 Stunden filtriert man durch einen Glasfiltertiegel. Der Niederschlag wird mit wenigen ccm kalten Wassers ausgewaschen. Das Filtrat bringt man auf ein Volumen von 100 ccm, 30 ccm des Filtrats werden in einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen gebracht und mit 5 ccm 10 % HCl versetzt. Nach weiterem Zusatz von 5 ccm 20 % Kieselsulfonsäure schüttelt man den Erlenmeyer eine halbe Stunde lang und lässt 6 Stunden lang ruhig stehen. Das quantitativ gefällte Alkaloid wird abfiltriert. Das Filtrat enthält kein Chinin. In einem aliquoten Teil wird nach Kjeldahl N bestimmt und daraus für das ganze Filtrat das Urethan berechnet. Der Fehler der Methode beträgt, wie die Tabelle zeigt $\pm 0,5 \%$.

ΖΩΟΛΟΓΙΑ — Συμβολὴ εἰς τὴν μελέτην τῆς πανίδος τῶν Ἀραχνοειδῶν τῆς Ἑλλάδος*, ὑπὸ Χαρίλ. Χατζησαράντου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ι. Χ. Πολίτου.

Ἐκ τῶν Ἀραχνοειδῶν τῆς χώρας μας ἡ τάξις τῶν γνησίων ἀραχνῶν (Araneae) ἐθεωρεῖτο μέχρι τοῦδε ὡς ἡ κάλλιον τῶν ἄλλων μελετηθεῖσα. Κατὰ τὴν διάρκειαν

* H. HADJISSARANTOS. — Contribution à l'étude de la faune des Arachnides de la Grèce.