

tation de l'acidité (avec diminution du fructose) et une augmentation du glucose, il en ressort que l'augmentation de l'acidité totale se fait aux dépens du fructose. Sous l'influence des rayons ultraviolets, le fructose s'oxyde en donnant des acides.

Il faut noter en plus que sous l'action des rayons u.v. il y a formation d'ozone.

4° L'augmentation du glucose seul, dans le cas des raisins couverts, doit être attribué à la démolition de la Cellulose, en milieu acide et à la température de 23° à 24°.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Ἐπὶ τῆς χημικοφωταυγείας ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Συμβολὴ εἰς τὴν χημικοφωταύγειαν τῆς ροδαμίνης Β καὶ ροδαμίνης 6g, ὑπὸ Δ. Σ. Βερσῆ. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Α. Χ. Βουργάζου.

Εἰσαγωγή.

Ἐὰν κατὰ τὴν διάρκειαν χημικῆς ἀντιδράσεως παρουσιασθῇ φωταύγεια, τὸ φαινόμενον ὀνομάζεται χημικοφωταύγεια καὶ διαιρεῖται¹ ὡς πρὸς τὴν ἐκπομπήν:

1^{ον}. — Εἰς τὴν ὀπτικὴν χημικοφωταύγειαν (Optical chemiluminescence) ὅπου ἡ ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία εἶναι ὁρατὴ (4000 — 7500 Å).

2^{ον}. Τὴν ὑπεριώδη χημικοφωταύγειαν (Ultrachemiluminescence) ὅπου μέγα μέρος τῆς παραγομένης ἀκτινοβολίας κεῖται εἰς τὸ ὑπεριώδες φάσμα, καὶ

3^{ον}. — Τὴν ἑνδοέρυθρον χημικοφωταύγειαν (Infrachemiluminescence) χαρακτηζομένην ὑπὸ ἐκπομπῆς κειμένης ἐν τῷ ἐνδοερυθρῷ φάσματι.

Ὡς πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ φαινομένου διακρίνομεν τὴν μακροχημικοφωταύγειαν μὲ εὐχερῶς ἀναγνωριζομένην διὰ τοῦ ὀφθαλμοῦ ἀκτινοβολίαν, καὶ τὴν μικροχημικοφωταύγειαν, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία ἀνιχνεύεται διὰ τῶν πλέον εὐαίσθητων εἰς φῶς διατάξεων (φωτοπολλαπλασιαστῶν ἢ ἀπαριθμητῶν Geiger Muller). Ἐπειδὴ ἐν τῇ παρούσῃ ἐργασίᾳ μελετῶνται περιπτώσεις ὀπτικῆς μακροφωταυγείας, θὰ ᾗτο σκόπιμον νὰ ἐξετασθῇ, ποία τις θὰ ᾗτο ἡ θεωρητικῶς δυνατὴ μεγίστη ἀπόδοσις εἰς φῶς μιᾶς τοιαύτης ἀντιδράσεως.

Πράγματι² ἐὰν 1 γραμμομόριον μιᾶς οὐσίας ἀντιδράσῃ εἰς χρόνον 1 sec μὲ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι 1 μόριον θὰ ἐκπέμψῃ 1 φωτόνιον κιτρίνου φωτός, θὰ παραχθῇ φῶς ἐντάσεως 100.000.000 Lumens ! Ἡ ἔντασις αὕτη εἶναι ἀληθῶς καταπληκτικὴ,

¹ JACK DE MENT, Fluorochemistry, 1945, σ. 622.

² E. J. BOWEN, The chemical aspects of light, Oxford 1942, σ. 171.

δυστυχῶς ὅμως τὰ μέχρι σήμερον γνωστὰ παραδείγματα χημικοφωταυγῶν ἀντιδράσεων ἀπέχουν πολὺ ἀπὸ τὸ θεωρητικῶς τεθὲν ὄριον. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς πολλὰ αἷτια, πρὸ πάντων δὲ εἰς δευτερευούσας ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν συγχρόνως χωρὶς ἐκπομπὴν φωτός.

Ἡ ὀπτική χημικοφωταύγεια τῶν ὁργανικῶν χρωμάτων.

Πολλὰ χρωστικὰ οὐσίαι ἐν διαλύματι ὅταν ὀξειδωθοῦν δι' ὄζοντος παρουσιάζουν αἰσθητὴν χημικοφωταύγειαν¹.

Οἱ Biswas καὶ Dhar τὸ 1928² ἐδοκίμασαν πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν 90 χρωστικὰς οὐσίας, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ 40 ἐδείκνυν ἀνιχνεύσιμον φῶς. Ἡ σχετικῶς ἐνταντικωτέρα χημικοφωταύγεια παρατηρήθη ὑπ' αὐτῶν εἰς τὴν ροδαμίνη Β εἰς μεθυλαλκοολικὸν διάλυμα. Ἡ περίπτωσις αὕτη χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην διὰ τὴν σύγκρισιν τῆς διαρκείας καὶ ἐντάσεως τῶν ἐκτελουμένων πειραμάτων χημικοφωταυγείας.

Οἱ αὐτοὶ ἐρευνηταὶ προσεπάθησαν εἰς τὰ εὑρεθέντα χημικοφωταυγῆ χρώματα, νὰ αὐξήσουν τὴν χημικοφωταύγειαν μὲ τὴν προσθήκην μιᾶς ξένης προσμίξεως εἰς τὸ χημικοφωταυγοῦν διάλυμα. Ὅλοι αἱ δοκιμασθεῖσαι οὐσίαι πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν κατατάσσονται εἰς τρεῖς κατηγορίας.

1^η Εἰς οὐσίας αἱ ὁποῖαι δὲν ἐπηρεάζουν

2^α Εἰς δρώσας ὀλίγον δυσμενῶς, καὶ

3^η Εἰς καταστρεπτικὰς ἐπὶ τοῦ φαινομένου.

Ἄξιον προσοχῆς εἶναι ὅτι εἰς οὐδεμίαν περίπτωσιν παρατηρήθη αὐξήσις τῆς φωτεινῆς ἀποδόσεως.

Σκοπὸς τῆς παρούσης ἐργασίας.

Κατόπιν πολυπληθῶν πειραμάτων μου ἐπὶ τῆς δι' ὄζοντος χημικοφωταυγείας διαφόρων χρωμάτων, παρουσιάσθησαν ἐνθαρρυντικαὶ περιπτώσεις ἐπὶ τῆς δυνατότητος αὐξήσεως τῆς χημικοφωταυγείας αὐτῶν, ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ καλλίτερον πείραμα τῶν Biswas καὶ Dhar, συνιστάμενον εἰς διάλυμα Ροδαμίνης Β εἰς μεθυλικὴν ἀλκοόλην.

Κατόπιν τούτου ἐθεωρήθη σκόπιμον νὰ μελετηθοῦν αἱ εὐνοϊκαὶ αὗται περιπτώσεις.

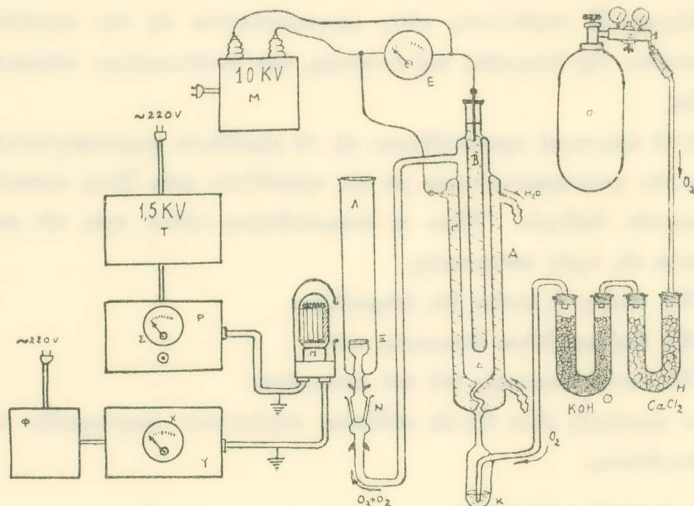
Πειραματικὸν μέρος

Διὰ τὴν παροῦσαν μελέτην κατεσκευάσθη διάταξις ἀποτελουμένη: 1^{ον} ἀπὸ τὸν

¹ JACK DE MENT, Fluorochemistry, 1945, σ. 625. E. J. BOWEN, The Chemical Aspects, 1942 σ. 173. M. DÉRIBERÉ. Les applications pratique de la luminescence 1946, σ. 3.

² Journ. anorg. Chem., 173 (1928) 125.

όζονιστήρα και 2^{ον} τήν συσκευήν φωτομετρήσεως. Ὁ όζονιστήρ αποτελείται (σχ. 1) ἀπὸ τὸν σωλῆνα Α μετὰ τριπλῶν τοιχωμάτων. Εἰς τὸν χώρον Β ὑπάρχει ἀραιὸν θεικὸν όξύ, εἰς Γ διοχετεύεται ὕδωρ δικτύου πρὸς ψύξιν. Τὸ ἀραιὸν H_2SO_4 καθὼς καὶ ὁ χώρος ψύξεως Γ συνδέονται μὲ τοὺς ἀκροδέκτας δευτερεύοντος τυλίγματος μετασχηματιστοῦ Μ τάσεως 10 KV καὶ ἡλεκτροστατικοῦ βολτομέτρου Ε πρὸς παρακολούθησιν τῆς ἐφαρμοζομένης τάσεως. Διὰ τοῦ μεσαίου χώρου Δ διαβιβάζεται βραδέως όξυγόνον ἐξ όβίδος Ο μέσω βελβίδος μειωτήρος Ζ καὶ σωλῆνων Η, Θ ξηραντηρίων περιεχόντων CaCl_2 καὶ KOH . Ἡ ταχύτης τοῦ διαβιβαζομένου O_2 ἐλέγχεται δι' ἀριθμητοῦ φουσαλίδων Κ πεπληρωμένου δι' ὑγρᾶς παραφίνης. Ὁ σωλὴν ἀντιδράσεως Λ συνδέεται διὰ τινος σμιρίσματος Ν χωρὶς λίπανσιν μὲ τὴν περιγραφεῖσαν



Σχ. 1.—Συσκευή μετρήσεως τῆς χημικοφωταυγείας χρωμάτων δι' όζοντος.

συσκευήν. Εἰς τὴν θέσιν Ξ ὁ σωλὴν ἀντιδράσεως φέρει συντεταγμένην πλάκα ἀπὸ πορώδη ὕαλον, πρὸς λεπτὴν κατανομήν τοῦ όζονισθέντος O_2 ἐν τῷ δοκιμαζομένῳ ὑγρῷ.

Συσκευή φωτομετρήσεως

Τὸ κύριον ἐξάρτημα τῆς συσκευῆς αὐτῆς ἀποτελεῖ 9βάθμιος φωτοπολλαπλασιαστῆς Π μὲ εὐαίσθητον ἐπιφάνειαν S-4.

Ἡ πρὸς λειτουργίαν του ἀπαιτούμενη ἀπολύτως σταθερὰ τάσις, παρέχεται ὑπὸ συστήματος μετασχηματιστοῦ καὶ ἀνορθωτοῦ Τ 1,5 KV συνδεδεμένου ἐπιπροσθέτως μὲ ἡλεκτρονικὸν σταθεροποιητήν Ρ 3 λυχνιῶν. Ἡ διάταξις αὕτη ἐκτὸς τῆς μεγάλης σταθερότητος ἔχει ἐπὶ πλέον τὴν ιδιότητα νὰ ἐξαλείφῃ ἐκ τῆς ἡνωρωμένης τάσεως τυχὸν ὑπάρχουσιν ἐναλλασσομένην συνιστώσαν, καθὼς ἐπίσης καθιστᾷ δυνατὴν ρύθμισιν τάσεως μεταξὺ 200 καὶ 1000 V εἰς ἐπιθυμητὸν ἐκάστοτε σταθερὸν σημεῖον.

Διὰ τοῦ βολτομέτρου Σ μετράται ἡ ἐφαρμοζομένη διαφορὰ δυναμικοῦ. Τέλος ἡ τάσις διαβιβάζεται εἰς τὸν φωτοπολλαπλασιαστὴν μέσω συστήματος κατανομῆς εἰς τὰς 9 βαθμίδας (Dynode) τοῦ φωτοπολλαπλασιαστοῦ.

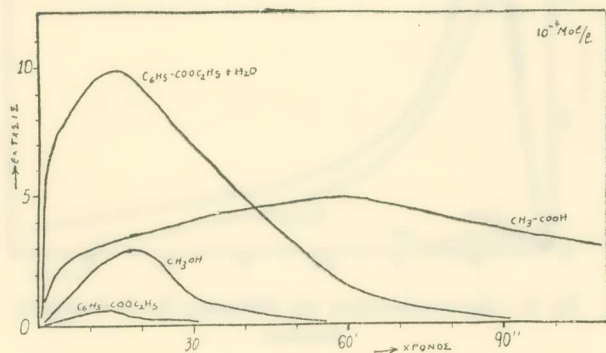
Ὁ ἐνισχυτὴς Υ' τοῦ φωτοπολλαπλασιαστοῦ εἶναι τύπου συνεχοῦς ρεύματος (balanced d-c amplifier) ἰσορροπημένος με δύο λυχνίας πεντόδους, μεγάλης κλίσεως, ἀντίστασιν εἰσόδου 22 MΩ καὶ ἰκονότητα ἐνισχύσεως ρεύματος 10^{-5} φορές.

Ἡ πηγὴ Φ τροφοδοτήσεως τοῦ ἐνισχυτοῦ διὰ συνεχοῦς ρεύματος ἐπίσης εἶναι σταθεροποιημένη διὰ σταθεροποιητῶν αἰγλῆς (RV—regulators). Τελικῶς ὁ ἐνισχυτὴς εἶναι συνδεδεμένος με μικροαμπερόμετρον X 500 μ A.

Δοκιμαὶ ρυθμίσεως.— Ὁλόκληρος ἡ περιγραφεῖσα διάταξις δοκιμάζεται διεξοδικῶς διὰ σταθερότητα καὶ γραμμικὰς ἐνδείξεις.

Παρασκευὴ διαλυμάτων

α) Διαλύματα Ροδαμίνης B* καθαρωτάτης, συγκεντρώσεως 10^{-4} Mol/L εἰς



Σχ. 2.—Ἡ χημικοφωταύγεια τῆς Ροδαμίνης B εἰς διαφόρους διαλύτας.

ἐξόχου καθαριότητος: CH_3COOH , CH_3OH , $C_6H_5COOC_2H_5$, H_2O , καὶ μίγμα $C_6H_5COOC_2H_5 - H_2O$ εἰς ἀναλογίαν 4:1.

β) διαλύματα Ροδαμίνης 6g συγκεντρ. 2×10^{-4} Mol/L εἰς $C_6H_5COOCH_3$, H_2O , C_2H_5OH , καὶ μίγμα $C_6H_5COOCH_3 - H_2O$ εἰς ἀναλογίαν 4:1.

Μετρήσεις.—Τὸ ἡλεκτρονικὸν σύστημα τίθεται εἰς ἐνέργειαν 1 ὥραν πρὸ τῶν μετρήσεων, ὥστε νὰ λάβῃ τὴν ἀπαιτουμένην προθέρμανσιν πρὸς ἐπιτυχίαν τῆς μεγίστης δυνατῆς σταθερότητος. Ἀκολούθως διεγείρεται ὁ ὀζονιστὴρ καὶ ρυθμίζεται ἡ ταχύτης τοῦ O_2 . Τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ σωλῆνος ἀντιδράσεως τὸ πρὸς μελέτην

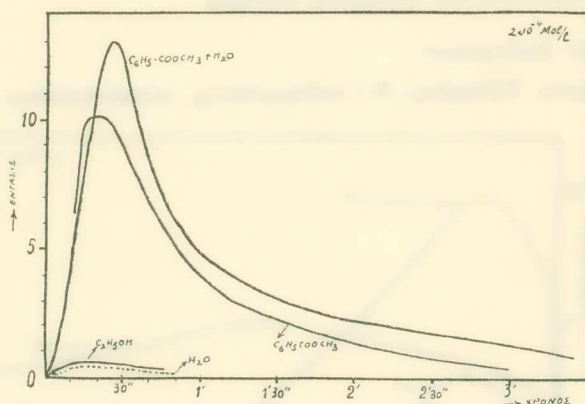
* Ἐνταῦθα ὀφείλω νὰ εὐχαριστήσω τὸν Καθηγ. Jack de Ment, Portland, Oregon, διὰ τὰς καθαρὰς χρωστικὰς οὐσίας τὰς ὁποίας εὐγενῶς μοῦ ἀπέστειλε.

διάλυμα, καταγρφομένων τῶν ἐνδείξεων τοῦ μικροαμπερομέτρου συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Τὰ πειράματα ἐκτελοῦνται εἰς τριπλοῦν, τὰ δὲ ἀποτελέσματα δίδονται εἰς Σχ. 2, 3 ἐκ τῶν μέσων τιμῶν τῶν ἀντιστοιχῶν μετρήσεων.

² Αποτελέσματα μετρήσεων.

Χημικοφωταύγεια τῆς Ροδαμίνης Β δι' ὄζοντος.

Ἐκ τῶν καμπυλῶν τοῦ Σχ. 2 καταφαίνεται ὅτι ἡ Ροδαμίνη Β παρουσιάζει ἀσυγκρίτως μεγαλυτέραν ἀπόδοσιν εἰς φῶς διὰ τῶν προτεινομένων διαλυτικῶν μέσων, ὀξικοῦ ὀξέος καὶ μίγματος βενζοϊκοῦ αἰθυλοεστέρου + ὕδατος, ἔναντι τοῦ διαλύματος εἰς τὴν μεθυλικὴν ἀλκοόλην. Τὸ χρῶμα τῆς χημικοφωταυγείας εἶναι ἐρυθρόν* διὰ τὸ διάλυμα τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος καὶ πορτοκαλλόχρουν εἰς τὸ μῖγμα $C_6H_5COOC_2H_5 - H_2O^{**}$.



Σχ. 3.—Χημικοφωταύγεια τῆς Ροδαμίνης 6g εἰς διαφόρους διαλύτας.

Χημικοφωταύγεια τῆς Ροδαμίνης 6g δι' ὄζοντος.

Ἐκ τῶν καμπυλῶν τοῦ Σχ. 3 καταφαίνεται ὅτι ἡ χρῆσις τοῦ ἐστέρου δρᾷ εὐνοϊκῶς ἔναντι τῶν ἐν CH_3OH , H_2O διαλ. Εἰς τὸ μῖγμα βενζοϊκοῦ μεθυλεστέρου — H_2O πάλιν παρουσιάζεται βελτίωσις ἔναντι τοῦ πειράματος μὲ διάλυμα Ροδαμίνης 6g εἰς βενζοϊκὸν μεθυλεστέρα. Τὸ χρῶμα τοῦ φωτὸς ἐνταῦθα εἶναι πορτοκαλλοκίτρινον.

Συμπεράσματα.

1.—Ἡ Χημικοφωταύγεια τῆς Ροδαμίνης Β εἰς CH_3-COOH καὶ εἰς μῖγμα $C_6H_5-COOC_2H_5-H_2O$ δι' O_3 παρουσιάζεται βελτιωμένη ὡς πρὸς τὴν κβαντικὴν ἀπόδοσίν της, ἔναντι τῶν εὐνοϊκωτέρων μέχρι σήμερον γνωστῶν περιπτώσεων.

* Περὶ τὸ τέλος τοῦ πειράματος παρουσιάζεται μεταβολὴ τοῦ χρώματος μὲ ἐπικράτησιν τελικῶς μιᾶς πρασινοκυανῆς ἀμυδρᾶς λάμψεως.

** Ἡ χημικοφωταύγεια ὕδατι τοῦ διαλύματος δὲν δίδεται εἰς καμπύλην ἐν τῷ σχήματι 2, διότι εἶναι λίαν ἀμυδρά.

2.—'Η χημικοφωταύγεια τῆς Ροδαμίνης 6g εἰς μῆγμα βενζοϊκοῦ μεθυλεστέ-
ρος— H_2O παρουσιάζεται ἀνωτέρα ὅλων τῶν ἄλλων χρησιμοποιηθέντων διαλυτικῶν
μέσων.

3.—'Εκ τῆς συγκρίσεως τῆς χημικοφωταυγείας τῆς ροδαμίνης B: α) Εἰς H_2O
β) εἰς $C_6H_5-COOC_2H_5$ καὶ γ) εἰς τὸ μῆγμα αὐτῶν προκύπτει ὅτι ἐνταῦθα τὸ H_2O
παρουσιάζει 4^η δυνατὴν περίπτωσιν προμίζεων. "Ωστε πλὴν τῶν 3 περιπτώσεων
τῶν ἀναφερομένων εἰς τὰς ἐργασίας τοῦ Biswas καὶ Dhar εἶναι δυνατὴ καὶ 4^η κατη-
γορία τῶν οὐσιῶν, αἵτινες ἀξιάζουν τὴν χημικοφωταύγειαν τοῦ ὀξειδουμένου συστή-
ματος.

4.—'Εὰν μία πρόσμιξις δίδῃ ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα δι' ἓνα χημικοφω-
ταυγὲς διάλυμα (H_2O , διὰ τὸ διάλυμα τῆς Ροδαμίνης B εἰς βενζοϊκὸν αἰθυλεστέρα)
δὲν σημαίνει ὅτι εἰς ἄλλα χρώματα δρᾷ κατὰ τὸν αὐτὸν βαθμὸν (H_2O διὰ τὸ διά-
λυμα τῆς Ροδαμίνης 6g εἰς βενζοϊκὸν μεθυλεστέρα).

**ΙΑΤΡΙΚΗ.—Πειραματικαὶ ἔρευναι ἐπὶ τῆς ὄρνιθος ἀναφορικῶς πρὸς τὴν
αἰτιολογίαν τῆς ὀξείας λευχαιμίας, ὑπὸ Μιχαὴλ Δ. Πετζετάκη.** Ἀνε-
κοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Μ. Γερουλάνου.

'Η αἰτιολογία τῆς ὀξείας λευχαιμίας ἀπὸ πολλοῦ ἀπησχόλησε τοὺς κλινικοὺς
καὶ τοὺς πειραματιστάς. Ἀνεξαρτήτως τῶν διαφορῶν θεωριῶν, ἡ λοιμώδης φύσις
αὐτῆς ὑποστηρικθεῖσα ἀπὸ πολλοῦ ὑπὸ τῶν Epstein καὶ Stenberg, Gilbet καὶ
P. E. Weil καὶ ἄλλων χρήζει ἀποδείξεως. Πράγματι ἡ μικροβιακὴ προέλευσις αὐτῆς
οὐδέποτε ἐβεβαιώθη. Παρὰ τὰ εὐρήματα εἰς καλλιέργειας διαφορῶν συγγραφῶν
ἄλλοτε μὲν σταφυλοκόκκων (Roux et Lanois) πρωτέως ἢ κολιβακίλλων (Picot) ἢ
ἐνίοτε καὶ βακίλλου φυματιάσεως (Coley et Eiving) ἢ καὶ περιγραφῶν παρασίτων
ἐντὸς τῶν λευκοκυττάρων (Mannaberg, Pappenheim, Hirschfeld καὶ ἄλλων)
οὐδεὶς τῶν ἐρευνητῶν ἐτόλμησε νὰ βεβαιώσῃ τοὺς ἀνευρεθέντας μικροοργανισμοὺς
ὡς τὸν εἰδικὸν παράγοντα τῆς νόσου ταύτης, «sui-generis» κατὰ τὴν ἔκφρασιν τοῦ
De Castello. Σημειοῦμεν ἐπίσης ὅτι ἡ νόσος παρετηρήθη σπανιώτατα κατόπιν
τραυματισμοῦ (Sabrazès) ἢ κατὰ τὴν ἀνάρρωσιν μολυσματικῶν νόσων, διφθερίτιδος
ὀστρακιάς ἢ ἀνεμοευλογίας. Πρόκειται περὶ σπανιωτάτων καὶ μεμονωμένων περιστα-
τικῶν, ἅτινα οὐδόλως συμβάλλουσι διὰ τὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τῆς αἰτιολογίας
τῆς ἐν λόγω νόσου.

'Επὶ τούτοις νομίζομεν ὅτι ἡ νόσος δίδει ἀπολύτως τὴν ἐντύπωσιν λοιμώδους
νόσου. Πράγματι ἡ κλινικὴ συμπτωματολογία εἶναι βαρέας λοιμώξεως: Ἡ ἀπότομος
ἐναρξίς εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων διὰ ρίγους ἢ φρικίων, ὁ ὑψηλὸς πυρετός,