

χέλας ή Μαριούτ, 115 περίπου χιλιάδες διά σκύρων ήτιον σκληρών άσβεστολιθικών τών λατομείων Μξ και 856 χιλιάδες διά συντριμμάτων άρχαιών πηλίνων άγγελίων τών λεγομένων άραβιστι Σάκφ, τών τελευταίων όμως δέν γίνεται πλέον χρήσις ώς έξαντληθέντων προ έτών.

Και έπι μέν τών οδών έντόνου κυκλοφορίας γίνεται χρήσις σκύρων βασαλιτών, έπι δέ τών δευτερευουσών οδών σκύρων άσβεστολιθικών.

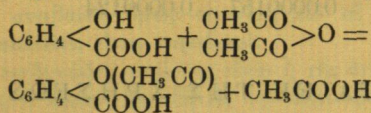
Τό μακαδάμ έν 'Αλεξανδρεία εκτελείται πάντοτε μετά θεμελιώσεως.

(Έπειτα συνέχεια)

Γ. Α. ΛΕΖΙΝΑΣ

ΕΡΕΥΝΑΙ ΕΠΙ ΤΗΣ ΑΣΠΙΡΙΝΗΣ *)

Η άσπιρίνη, ήτις άνεκαλύφθη υπό του Gerhardt 1) παρασκευάζεται δι' επιδράσεως άνυδρίτου οξείκου οξέος έπι σαλικυλικού οξέος 2).



Ο σχηματισμός ούτος της άσπιρίνης έμελετήθη 3) συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας εις 25°, 30° και 50°. Ως δεικνύουσιν οί πειραματικοί προσδιορισμοί ή αντίδρασις αύτη άκολουθεί περίπου την κινητική πορεία άντιδράσεων δευτέρου βαθμού, διότι αι ύπολογισθεΐσαι σταθεραί ταχύτητος πληροΐσι τόν τύπον:

$$\frac{\log a_t - \log(a_0 - a_t) - \log a_0 - \log(a_t - a_t)}{a_1 t} = 0.4343 K$$

Έκ δέ τών μέσων τιμών της σταθεράς ταχύτητος εις τούς 30° και 50°

$$K_{30} = 0.000246$$

$$K_{50} = 0.00115$$

συνάγεται ο συντελεστής θερμοκρασίας διά

*) Περίληψις άνακοινώσεως γενομένης έν τῷ φυσιογνωστικῷ τμήματι του Παρισίου την 3' Απριλίου 1915. Αί πειραματικά έρευναί έπι της άσπιρίνης έξετέλεσθησαν έν τῷ Χημείῳ του Έθν. Πανεπιστημίου έν συνεργασία μετά του κ. Σ Χόρς

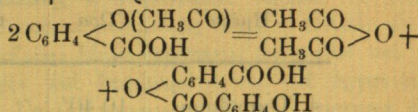
1) Gerhardt, Annalen der Chemie τ. 87 σ. 162.

2) Γερμανικόν προνόμιον οίκου Bayer 9 Φεβρουαρίου 1898.

3) Τσακαλώτος και Χόρς, La formation de l'aspirine, Bulletin de la Soc chimique 1915 (υπό δημοσιεύσειν).

10°=2,2 ήτοι σύμφωνος προς τόν κανόνα του van't Hoff, καθ' όν αύξησις της θερμοκρασίας κατά 10° επιφέρει διπλασιασμόν μέχρι τριπλασιασμού της ταχύτητος αντίδρασεως.

Η αύξησις όμως αύτη της ταχύτητος φθάνει ταχέως εις όριον, διότι άνω τών 90° ή άσπιρίνη σχάζεται, με έπαισητην ταχύτητα κατά την αντίδρασιν

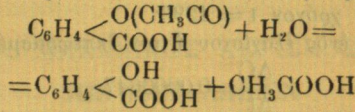


εις άνυδρίτην οξείκου οξέος και εις σαλικυλοσαλικυλικόν οξύ.

Η άποσύνθεσις αύτη της άσπιρίνης, ήτις κατά τόν Kraut 1) λαμβάνει χώραν ταχέως εις 140 - 170°, δύναται να χρησιμεΐση ως έξόχως χαρακτηριστική αντίδρασις της άσπιρίνης. Η τελείως καθαρά άσπιρίνη διαλυομένη εις οινόπνευμα και ύδωρ δέν παρέχει αντίδρασιν δι' ύπερχλωριούχου σιδήρου (ή άσθενεσάτην τοιαύτην). Αν θερμάνωμεν όμως την άσπιρίνην μέχρις έναρξσεως τήξεως και διαλύσωμεν κατόπιν αύτην, δι' ύπερχλωριούχου σιδήρου παρέχει άμέσως έντονον ίόχρουν χρῶσιν. Τέλος αν θερμάνωμεν την άσπιρίνην δλίγον τι άνω του σημείου τήξεως αύτης και προσθέσωμεν άκολούθως οινόπνευμα και ύδωρ σχηματίζεται θόλωμα λευκόν, τό όποϊον διά προσθήκης ύπερχλωριούχου σιδήρου λαμβάνει χρῶμα λευκο-ίόχρουν.

Η άποσύνθεσις αύτη της άσπιρίνης υπό της θερμότητος ξεηγει και φαινόμενά τινα έμφανιζόμενα κατά την τήξιν αύτης, ως την παρουσίαν σωματιδίων έχόντων συγκεντρικήν και έλλείψει διάταξιν ή έλικοειδή τοιαύτην, άτινα σχηματίζονται παρά τούς πρισματικούς κρυστάλλους της άσπιρίνης εις την θερμοκρασίαν της τήξεως.

Η άσπιρίνη όμως άποσυντίθεται, ως γνωστόν, επιδράσει του ύδατος κατά την εξίσωσιν:



Η άποσύνθεσις αύτη της άσπιρίνης υπό του ύδατος έμελετήθη 2) συναρτήσει του χρόνου εις την συνήθη θερμοκρασίαν ως και ή επιδρασις τών οξέων επ' αύτης. Η άποσύνθεσις αύτη εις την συνήθη θερμοκρασίαν εινε βρα-

1) Kraut, Annalen der Chemie τ. 150 σ. 9.

2) Τσακαλώτος και Χόρς, Décomposition de l'aspirine par l'eau Bulletin de la Société chimique de France τ. 15 σ. 743

δυτάτη, τὰ δ' ἰόντα (H) ἔξασκοῦσι καταλυτικήν ἐνέργειαν ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ἐπιταχύνοντα αὐτήν.

Ἐὰν ἐκ τῶν γενομένων προσδιορισμῶν ὑπολογίσωμεν τὴν σταθερὰν ταχύτητος κατὰ τὸν

τύπον τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων:

$$\frac{\log(A - a_0) - \log(A - a_n)}{t} = 0,4343K$$

λαμβάνοντες ὡς τιμὴν τοῦ μὲν $A=13,2$, τοῦ δὲ $a_0=6,6$ ἔχομεν τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα:

Ἡμέρα	Ὁρα	t	%. ἔ N 50 NaOH	Τιμαὶ K	$\frac{\Delta C}{\Delta t}$
4 Ὀκτωβρίου	10 40'	33'	6,70		
4 »	19 10	543	6,85	0,0000412	0,000294
5 »	10 48	1481	7,10	0,0000438	0,000266
5 »	17 15	1868	7,20	0,0000436	0,000258
7 »	9 40	4293	7,65	0,0000371	0,000202
8 »	10 45	5798	8,00	0,0000387	0,000239
9 »	11 13	7266	8,20	0,0000363	0,000136
10 »	18 23	9136	8,45	0,0000345	0,000133
14 »	14 54	14687	9,00	0,0000298	0,0000991
17 »	11 52	18825	9,30	0,0000272	0,0000725
26 »	14 40	31953	10,15	0,0000237	0,0000647
3 Νοεμβρίου	10 41	43234	10,90	0,0000241	0,0000665
15 »	16 20	60853	11,30	0,0000202	0,0000227
9 Δεκεμβρίου	16 50	95443	11,90	0,0000169	0,0000173
6 Ἰανουαρίου	12 2'	135475	12,40	0,0000157	0,0000124

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων καταφαίνεται ὅτι αἱ τιμαὶ τοῦ K δὲν εἶνε σταθεραὶ ἀλλὰ συνεχῶς ἑλαττοῦνται καὶ μάλιστα ἀνωμάλως. Ἡ ἀνωμαλία αὕτη δηλοῦται καλλίτερον ἂν ὑπολογίσωμεν τὸν λόγον τῆς ἀποσυνθείσεως ἀσπιρίνης πρὸς τὴν μεταβολὴν τοῦ χρόνου $\frac{\Delta C}{\Delta t}$,

ὅστις ἀναγράφεται εἰς τὴν τελευταίαν στήλην τοῦ πίνακος.

Ὁ λόγος οὗτος διέρχεται δι' ἐνὸς λίαν ἐκπεφρασμένου ἐλαχίστου.

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = 0,000202$$

εἰς τὸν χρόνον $t = 4293$

καὶ ἔξ ἐνὸς ἐλαχίστου ἦττον ἐκπεφρασμένου

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = 0,0000647$$

εἰς τὸν χρόνον $t = 31953$

Νεώτεροι πειραματικαὶ ἔρευναὶ εὐρίσκονται ὑπὸ ἐκτέλεσιν πρὸς ἐξήγησιν τῆς ἐλαχίστης τιμῆς ταύτης ἣν λαμβάνει ἡ ταχύτης ἀποσυνθέσεως τῆς ἀσπιρίνης ὑπὸ τοῦ ὕδατος. Κατὰ τὰ πειράματα ταῦτα ἡ παρακολούθησις τῆς ἀντιδράσεως ἐκτελεῖται ἀφ' ἐνὸς μὲν ὀξυμετρικῶς καὶ ἀφ' ἑτέρου διὰ μετρήσεως τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ὕδαρῶν διαλυμάτων ἀσπιρίνης.

Δ. Ε. ΤΣΑΚΑΛΩΤΟΣ

ΤΑ ΕΚ ΤΗΣ ΧΡΗΣΕΩΣ ΠΕΠΙΕΣΜΕΝΟΥ ΑΕΡΟΣ ΕΡΓΑΤΙΚΑ ΔΥΣΤΥΧΗΜΑΤΑ

Ἡ χρῆσις πεπιεσμένου ἀέρος καὶ εἰδικῶν σιδηρῶν κιβωτῶν πρὸς ἐκτέλεσιν ἔργων ἐν ὕδατινῇ ζώνῃ ἐπεκτείνεται καθημερινῶς, καθ' ὅσον ἡ ἐργασία ἐκτελεῖται ἀσφαλῶς ἀνευ ἀπροόπτων ὑλικῶν ζημιῶν καὶ ὡς ἐκ τούτων κατατῆ πολλὰκις ὀλιγοδαπανηροτέρα πάσης ἄλλης μεθόδου μὴ μόνον ὅτι τὰ πραγματικὰ ἔξοδα εἶναι μεγαλύτερα. Τῶ ὄντι τὸ κτίσιμον τοιχωμάτων ἐν ὕδατι δι' ἐγγύσεως σιμεντοκονιάματος δίδει πάντοτε μέτρια ἀποτελέσματα, καθ' ὅσον ἡ περίσσεια τοῦ ὕδατος παρασύρει πάντως σιμέντον καὶ πτωχύνει τὸ κονίαμα διὰ τῆς μεθόδου ἄλλως τε ταύτης δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ κατασκευασθῶσι σήραγγες. Ἡ ψῆξις τοῦ ἐδάφους δίδει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, ἀλλ' εἶναι ἐκτάκτως δαπανηρὰ καὶ δὲν ἐφαρμόζεται ἢ εἰς ἐδάφη διαπερατὰ καθ' ὅλην τὴν ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας ἀπόστασιν. Τέλος ἡ παλαιὰ μέθοδος τῆς ἐξαντήσεως, πολλὰκις οἰκονομικῆ, εἶναι ἀποτελεσματικὴ μόνον ἐφ' ὅσον τὰ ἀναβλίζοντα ὕδατα δὲν ὑπερβαίνουν ὄριόν τι. Διὰ τῶν κιβωτῶν τοῦ