

2. Der Brennstoffpreis spielt bei der Gestaltung des P.S-Stunde Selbstkostenpreises eine ausschlaggebende Rolle (30 ~ 50 % mehr).

3. Der Standpunkt der Sicherstellung des Energiebedarfs im Fall auftretender Schwierigkeiten bei der Beschaffung von Rohöl soll, trotz der daran innewohnenden Unbestimmtheiten, einen interessanten Faktor für die Privatindustrie darstellen, im Allgemeinen sollte aber diese Frage enger verfolgt werden und zwar in Verbindung mit der erwünschten Lösung der Frage des einheimischen Lignits, damit die Grundlagen betreffs der zweckmässigen Kraftmaschinengattung für unsere Verhältnisse am besten passend, gesetzt werden können.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—'Επίδρασις τοῦ θειώδους ὀξέος ἐπὶ τῆς εὐαισθησίας τῆς ἀντιδράσεως ἀκετόνης*, ὑπὸ Ἰωάννου Γ. Μεγαλοικονόμου.

Ἐνεκρινώθη ὑπὸ κ. Κ. Βέη.

Ἡ παρουσία τῶν ἀνοργάνων ὀξέων ὡς γνωστὸν ἐπηρεάζει¹ τὴν εὐαισθησίαν τῆς ἀντιδράσεως ἀκετόνης ὡς καὶ τοῦ θειώδους ὀξέος καὶ δὴ ἀναλόγως τῆς ποσότητος. Ἡ ἀντίδρασις ἐκτελεῖται διὰ προσθήκης 2 κ. ἑ. ἐξεταζομένου οἴνοπνεύματος, 4 σταγόνων διαλύματος προσφάτως παρασκευασθέντος νιτροπρωσσικοῦ νατρίου 5 %, 4 σταγόνων διαλύματος καυστικοῦ νατρίου 36 Be καὶ 10 σταγόνων πυκνοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος, ὅποτε παρουσία ἀκετόνης ἐμφανίζεται ἐρυθρὰ χροιά². Οὕτω παρετηρήσαμεν, ὅτι ὅταν ὑπάρχῃ ποσότης θειώδους ὀξέος 0,4 % τότε παρακωλύεται ἡ ἀντίδρασις, ἀλλὰ ἀραιωμένου τοῦ διαλύματος τούτου διὰ καθαροῦ οἴνοπνεύματος ὡς καὶ κατὰ τὴν παραμο- νὴν ἐπὶ τινὰς ἡμέρας ἐμφανίζεται ἡ ἀντίδρασις θετικῆ ἀλλ' ἀσθενεστερά τοῦ τύπου.

Ὅταν εἰς τὸ ἐξεταζόμενον οἴνοπνευμα ἐνέχεται τοιαύτη ποσότης θειώδους ὀξέος ὥστε διὰ 10 κ. ἑ. αὐτοῦ νὰ καταναλίσκωνται 1,5 κ. ἑ. N/10 διαλύματος ἰωδίου (0,048 % SO₂) ἡ ἀντίδρασις ἐπηρεάζεται ἐλαφρῶς, εἰς μικροτέραν ὅμως ποσότητα π. χ. ὅταν διὰ 10 κ. ἑ. οἴνοπνεύματος ἀπαιτοῦνται 0,8 κ. ἑ. διαλύματος N/10 ἰωδίου ἡ ἀντίδρασις ἀκετόνης δὲν ἐπηρεάζεται αἰσθητῶς.

Παρασκευάσθη διάλυμα 10 % μετουσιωμένου οἴνοπνεύματος ἐν καθαροῦ οἴνοπνεύ- ματι ἐνέχοντι 0,35 % κατ' ὄγκον θειῶδες, καὶ εἶχομεν ἀντίδρασιν ἀκετόνης σχεδὸν ἀρνητικὴν. Ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ πρὸς ἐμφάνισιν τῆς οὕτω ἀποβαινώσεως ἀρνητι-

* JOHANN. G. MEGALOKONOMOS. — *Einwirkung der schwefligen Säure auf die Empfindlichkeit der Acetonreaktion.* (Aus der Abteilung des Chemischen Laboratoriums des Staates in Kandia. Ἐκ τοῦ ἐν Ἡρακλείῳ παραγῆματος τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους).

¹ H. MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 1903, S. 437.

² Alcools par M. LOUIS COLVET, 1911, p. 199.

κῆς ἀντιδράσεως ἀκετόνης ἐφηρμόσαμεν διαφόρους μεθόδους ἐξ ὧν ἡ καταλληλοτέρα εἶναι ἡ ἐξῆς:

Εἰς 25 κ. ἐ. ἐξεταζομένου οἰνοπνεύματος προστίθεται N/10 διάλυμα ἰωδίου μέχρις ἐλαφρᾶς χρώσεως, εἶτα ἀραιὸν καυστικὸν νάτριον μέχρις ἐλαφρᾶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως καὶ εὐθὺς σταγῶν ὀξεικοῦ ὀξέος, μεθ' ὃ ἀποστάζεται μέχρι συμπληρώσεως ὄγκου 25 κ. ἐ. Ἐπὶ τοῦ ἀποστάγματος τούτου ἐγένετο ἡ ἀντίδρασις ἀκετόνης, ἀπέβη δὲ ἡ αὐτὴ πρὸς τὴν τοῦ τύπου 10% μετουσιωμένου ἐν καθαρῷ οἰνοπνεύματι παραμενουσῆς τῆς ἐρυθρᾶς χροιάς ἐπὶ τὸν αὐτὸν χρόνον καὶ εἰς τὰς δύο δοκιμάς. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχει ἡ ὡς ἄνω ποσότης ἐπιβάλλεται ἡ ἀπόσταξις, διότι ἐδοκιμάσθη εἰς μέρος τοῦ δείγματος μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ διαλύματος ἰωδίου ἡ ἀντίδρασις ἀκετόνης καὶ ἐνῶ κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος εἶχομεν τὸν αὐτὸν τόνον χροιάς ὡς πρὸς τὸν τύπον μετὰ πάροδον ὅμως ἐνὸς λεπτοῦ τῆς ὥρας ἐξασθενίζει ἡ ἔντασις τῆς χροιάς εἰς τὸν σωλήνα εἰς ὃν εἶχε προστεθῆ τὸ διάλυμα ἰωδίου. Ἡ παρουσία τοῦ ἰωδίου μέχρις ἐλαφρᾶς χρώσεως δὲν παρακωλύει τὴν ἀντίδρασιν.

Εἰς μετουσιωμένον οἰνόπνευμα διωχετεύθη θειῶδες εἰς ἀναλογίαν 1% κατ' ὄγκον καὶ ἡ ἀντίδρασις ἀκετόνης ἀπέβη ἀρνητικὴ, κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν ὅμως τῆς ὡς ἄνω μεθόδου ἡ ἀντίδρασις ἀκετόνης ἀπέβη θετικὴ ἀκριβῶς ὡς εἰς τὸν τύπον μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος πρὸ τῆς διοχετεύσεως τοῦ θειώδους. Ἐκ τοῦ μετουσιωμένου τούτου παρεσκευάσθη διάλυμα 2,5% εἰς καθαρὸν οἰνόπνευμα διὰ 10 κ. ἐ. τούτου κατηναλώθησαν 0,8 κ. ἐ. N/10 διαλύματος ἰωδίου καὶ ἐξετελέσθη ἡ ἀντίδρασις ἀκετόνης ἐπὶ τοῦ οὕτω ἐνέχοντος ἐλαχίστην περίσσειαν ἰωδίου κατ' εὐθείαν ἄνευ ἀποστάξεως ὡς καὶ εἰς τὸν πρὸς σύγκρισιν τύπον, ἀπέβη δὲ ἡ αὐτὴ εἰς ἀμφοτέρας τὰς δοκιμάς ἐξαφανιζομένης τῆς ροδίνης χροιάς μετὰ πάροδον ἐνὸς λεπτοῦ τῆς ὥρας περίπου εἰς ἀμφοτέρας τοὺς σωλήνας. Ἀλλὰ ὅταν ἐνυπάρχη ἡ αὐτὴ ποσότης θειώδους εἰς οἰνόπνευμα ἐνέχον 5% μετουσιωμένον παρατηρεῖται ἐξασθένησις τῆς χροιάς τῆς ἀντιδράσεως τῆς ἀκετόνης περὶ τὸ ἐν λεπτὸν ἀπὸ τῆς προσθήκης τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος, ἐνῶ ὁ τύπος διατηρεῖ ζωηροτέραν χροιάν. Ὅταν ὑπάρχει μικροτέρα ποσότης θειώδους ὥστε διὰ 10 κ. ἐ. νὰ καταναλίσκωνται 0,4 κ. ἐ. N/10 διαλύματος ἰωδίου τότε ἡ ἀντίδρασις δὲν παρακωλύεται ποσῶς εἰς οἰανδήποτε ἀναλογίαν μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος τοῖς % . Ἐπομένως ὅταν ὑπάρχει μεγαλύτερον ποσὸν θειώδους ἀπὸ 0,0125% κατ' ὄγκον ἐπιβάλλεται ἡ ἀπόσταξις ὡς ἄνωτέρω ἐξετέθη.

Ὅμοιως παρετηρήσαμεν εἰς ἀτελῶς καθαρισθὲν οἰνόπνευμα τὸ ὅποῖον ἔδιδε ἀντίδρασιν ἀκετόνης ἀσθενῶς θετικὴν ἐξαφανιζομένην ἐντὸς ἡμίσεως ἕως ἐνὸς λεπτοῦ τῆς ὥρας καὶ ἦτις ὤφειλετο εἰς παρουσίαν ἀλδεῦδῶν ὅτι κατὰ τὴν προσθήκην μιᾶς σταγόνης οἰνοπνευματικοῦ διαλύματος θειώδους 1% εἰς τὰ 2 κ. ἐ. τοῦ δείγματος ἡ ἀντίδρασις ἀποβαίνει σαφῶς ἀρνητικὴ μὴ παρουσιαζομένης ροδίνης χροιάς κατὰ τὴν προσ-

θήκην τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος. Παρατηρήθη ὅμως ἀναλόγως τοῦ βαθμοῦ καθαρότητος ἰδίως εἰς λίαν ἀτελῶς καθαρισθὲν οἰνόπνευμα ὅτι ἐνῶ κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος τὸ περιεχόμενον τοῦ σωλῆνος εἶναι κίτρινον μετὰ πάροδον ἡμίσεος λεπτοῦ περίπου προσκαμβάνει ἀσθενεστάτην ροδίνην πρὸς τὴν τέφραν χροιάν.

Ἡ προσθήκη αὕτη τῆς μιᾶς σταγόνας διαλύματος θειώδους συνιστᾶται ἰδιαίτε-
 ρως προκειμένου νὰ ἐξακριβωθοῦν μικρὰ ποσὰ ἀκετόνης ἐπὶ τοῦ πρώτου 10% ἀπο-
 στάγματος ἐνῶ ἄνευ τῆς προσθήκης ταύτης ὡς ἐκ τοῦ ἐμπλουτισμοῦ εἰς ἀλδεύδας εἰς
 τὸ πρῶτον ἀπόσταγμα ἢ ἀνίχνυσις μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος εἰς μικρὰν ποσό-
 τητα ἦτο ἀδύνατος.

Λίαν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα ἔχομεν ὅταν προηγηθῇ καθαρισμὸς τῶν
 ἀλδευδῶν διὰ τῆς ἐφαρμογῆς μεθόδου περιγραφείσης εἰς προηγουμένην ἡμῶν μελέτην¹
 καὶ εἰς τὸ πρῶτον 10% ἀπόσταγμα προστεθῇ σταγὼν τοῦ διαλύματος θειώδους
 ὀξέος 1% εἰς τὰ 2 κ. ἐ. ὁπότε δὲν ἐμφανίζεται μηδὲ ἐπ' ἐλάχιστον ροδίνη χρῶσις
 ἐφ' ὅσον δὲν ὑπάρχει ἀκετόνη παραμένοντος τοῦ περιεχομένου τοῦ σωλῆνος ἐπὶ μακρὸν
 ἀνοικτοκίτρινου χρώματος ἀπὸ τῆς προσθήκης τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος ἐνῶ εἰς λίαν ἀτελῶς
 καθαρισθὲν οἰνόπνευμα καὶ κατεργασθὲν δι' ἀντιδραστηρίου Tollens ἀλλ' ἄνευ τῆς
 σταγόνας τοῦ διαλύματος τοῦ θειώδους ἐμφανίζεται ἐνίοτε ἀσθενεστάτη ροδίνη
 χροιά ἣτις ἐξαφανίζεται ἐντὸς 5-10 δευτερολέπτων καὶ ὀφείλεται εἰς ἐλάχιστην
 ποσότητα ἀλδευδῶν.

Ἐφ' ὅσον ὑπάρχει καὶ ἐλάχιστη ποσότης μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος θὰ ἔχω-
 μεν κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἐμφάνισιν ροδίνης χροιάς καὶ τοιαύτης ἐντάσεως ἀπὸ
 τῆς προσθήκης τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ μακροτέρας διαρκείας ἀναλόγως τοῦ περιεχομέ-
 νου ποσοστοῦ μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος. Οὕτω οἰνόπνευμα ἐνέχον 0,5% μετου-
 σιωμένον τοιοῦτον δίδει ἀμέσως ροδίνην χροιάν διαρκείας μέχρι ἡμίσεος λεπτοῦ τῆς
 ὥρας κατὰ τὴν περαιτέρω δὲ παραμονὴν ἐξασθενίζει βαθμιαίως (0,0062% ἀκετόνη).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gegenwart der schwefligen Säure beeinflusst je nach den Mengen, in welchen sie enthalten ist, die Empfindlichkeit der Acetonreaktion, sodass manchenmal diese Reaktion negativ ausfallen kann.

Die Reaktion wird durch Zusatz von 4 Tropfen einer frisch bereiteten Lösung, bestehend aus 5% Nitroprussidnatrium, 4 Tropfen einer Lösung von 36 Be Natronlauge und 10 Tropfen Eisessig, in 2 c. cm. des zu untersuchenden Alkohols, ausgeführt. Bei Gegenwart von Aceton tritt eine Rotfärbung auf.

In diesem Falle haben wir folgendes Verfahren, welches zur Korrektur der sich verändernden Reaktion beiträgt, angewandt.

¹ Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 12, 1937, σ. 226.

In 25 c. cm. schwefligsäurehaltigen Alkohols, wird eine Lösung von N/10 Jod bis zum leichten Überschuss zugefügt, dann mit einer verdünnten Natronlaugelösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, und schliesslich, aber rasch, durch Eintropfen von Eisessig gesäuert und auf das ursprüngliche Volum destilliert.

Das Destillat gibt die Acetonreaktion in demselben Farbton wie die schwefligsäurefreie Alkohollösung bei gleichem Acetongehalt, während die schwefligsäurehaltige Acetonlösung im Alkohol vor der Behandlung eine schwach positive bis negative Reaktion zeigte.

Bei einem Gehalt von 0,022% von Schwefeldioxyd (in Volumen berechnet) wird die Reaktion nicht wesentlich beeinträchtigt.

Wir haben ebenso bei unseren Versuchen beobachtet dass durch Versetzen mit einem Tropfen einer alkoholischen Schwefeldioxydlösung von 1%, in unvollkommen rektifiziertem Alkohol, welcher infolgedessen Aldehyde enthält, bei Ausführung der Acetonreaktion, keine Rotfärbung nach dem Zusatz von Eisessig auftritt, während in demselben Alkohol, ohne Zusatz der oben gen. 1 prozentigen alkoholischen Schwefeldioxydlösung, eine Rotfärbung, welche der Gegenwart der Aldehyde zuzuschreiben ist, auftritt.

Bei Gegenwart von grösseren Mengen von Aldehyden nimmt der Inhalt des Reagenzglases eine blassrosa bis rote Färbung an, welche nach Verlauf von einer halben Minute in grau überschlägt.

Bei Gegenwart von denaturiertem Spiritus und nach Zusatz eines Tropfens einer alkoholischen Schwefeldioxydelösung, tritt nach Zusatz von Eisessig, eine rosa- bis rote Färbung auf, welche um so länger bestehen bleibt, je grösser der Acetongehalt ist.

Bei der Durchführung der Acetonreaktion mit 2 c. cm. vom Verlauf¹ des Destillates, welches nach dem Zusatz des Tollens'schen Reagenziens¹ gewonnen wird, und welchem ein Tropfen einer alkoholischen Schwefeldioxydlösung zugefügt worden ist, tritt gleich nach Zusatz von Eisessig eine hellgelbe Färbung auf, welche bestehen bleibt, während bei Gegenwart von Spuren von Aceton eine Rosafärbung auftritt, deren Intensität und Dauer vom Acetongehalt abhängig ist.

Eine Alkoholprobe mit einem Gehalt von 0,5 denaturiertem Spiritus (0,00625% Acetongehalt) gibt auf diese Weise eine gleich auftretende Rosafärbung von der Dauer einer halben bis einer Minute, welche nach Verlauf dieser Zeit allmählich verblasst.

¹ Dieser Verlauf entspricht einer Menge ungefähr 10% des ursprünglichen Volumens vor der Destillation.

¹ *Praktika de l'Académie d'Athènes*, 12, 1937, p. 226.